



등록특허 10-2271546



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월01일
(11) 등록번호 10-2271546
(24) 등록일자 2021년06월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7022253
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월06일
심사청구일자 2020년01월13일
- (85) 번역문제출일자 2016년08월16일
- (65) 공개번호 10-2016-0121535
- (43) 공개일자 2016년10월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/054048
- (87) 국제공개번호 WO 2015/125712
국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-028206 2014년02월18일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020130064820 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 죠오구 신카와 2조메 27반 1고
- (72) 발명자
구라카네, 고스케
일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스
가데나카 3-초메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부
시키가이샤 내
무라카미, 치카라
일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스
가데나카 3-초메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부
시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 적층 다공질 필름 및 비수 전해액 이차 전지

(57) 요 약

폴리올레핀을 포함하는 다공질층의 적어도 편면에, 내열성 재료를 포함하는 다공질층이 적층된 적층 다공질 필름이며, 하기 식 (I)을 만족하는 적층 다공질 필름.

$$0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40 \quad (I)$$

 α : 적층 다공질 필름의 막 저항값($\Omega \cdot \text{cm}^2$) β : 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피값(cc/m^3)

(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

오쿠가와, 다카히로

일본 7920015 에히메켄 니이하마시 오에초 1방 1고
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

스즈키, 유타카

일본 3003294 이바라끼정 츠꾸바시 기따하라 6 스
미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

오제키, 도모아키

일본 7920015 에히메켄 니이하마시 오에초 1방 1고
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀을 포함하는 다공질층의 적어도 편면에, 내열성 재료를 포함하는 다공질층이 적층된 적층 다공질 필름이며, 하기 식 (I)을 만족하는 적층 다공질 필름.

$$0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40 \quad (I)$$

α : 적층 다공질 필름의 막 저항값($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

β : 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피값(cc/m^2)

여기서, 상기 α 가 0.25 내지 $2.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이고, 상기 β 가 0.5 내지 $20\text{cc}/\text{m}^2$ 임.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 식 (I-2)를 만족하는 적층 다공질 필름.

$$4.90 \geq 0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40 \quad (I-2)$$

α : 적층 다공질 필름의 막 저항값($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

β : 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피값(cc/m^2)

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 내열성 재료가 결합제와 필러를 포함하는 것인 적층 다공질 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 필러의 중량 비율이, 결합제와 필러의 합계 100중량%당 20 내지 99중량%인 적층 다공질 필름.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 적층 다공질 필름에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 전지의 파손, 예를 들어 못 찌르기 시험으로 대표되는 이물의 관통에 의해 내부 단락이 발생했을 때에, 대전류가 흘러 전지가 심하게 발열한다.

[0003]

그로 인해, 비수 전해액 이차 전지에는 일정 이상의 발열을 방지하는 기능이 요구되고 있다. 그러한 기능을 갖는 비수 전해액 이차 전지로서, 셋다운 기능을 갖는 세퍼레이터를 포함하는 전지가 알려져 있다. 셋다운 기능이란, 이상 발열 시에, 세퍼레이터에 의해 정-부극간의 이온의 통과를 차단하는 기능이다. 이 기능에 의해, 가

일층의 발열을 방지할 수 있다.

[0004] 셧다운 기능을 갖는 세퍼레이터로서는, 이상 발열 시에 용융되는 재질을 포함하는 다공질 필름을 들 수 있다. 해당 세퍼레이터를 갖는 전지는, 이상 발열 시에 상기 다공질 필름이 용융되어 무공화(無孔化)됨으로써, 이온의 통과를 차단하여, 가일층의 발열을 억제할 수 있다.

[0005] 이러한 셧다운 기능을 갖는 세퍼레이터로서는 예를 들어, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이 사용된다. 해당 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는, 전지의 이상 발열 시에는, 약 80 내지 180°C에서 용융되어 무공화됨으로써 이온의 통과를 차단함으로써, 가일층의 발열을 억제한다. 그러나, 발열이 심한 경우 등에는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터가 수축이나 파막되거나 함으로써, 정극과 부극이 직접 접촉하여 단락을 일으킬 우려가 있다. 이와 같이, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 형상 안정성이 불충분하여, 단락에 의한 이상 발열을 억제할 수 없는 경우가 있었다.

[0006] 고온에서의 형상 안정성이 우수한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 몇 가지 제안되어 있다. 그 중 하나로서, 미립자와 필러를 포함하는 내열층과, 폴리올레핀을 주체로 하는 다공질 필름이 적층되어 있는 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 제안되어 있다(예를 들어, 특허문현 1 내지 3 참조). 이 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 형상 안정성이 우수하여, 단락에 의한 이상 발열을 억제하는 것이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 제2004-227972호 공보

(특허문현 0002) 일본 특허 출원 제2012-532397호 공보

(특허문현 0003) 일본 특허 출원 제2006-155745호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 근년 비수 전해액 이차 전지는 대형화에 수반하여 전지 용량이 증대되는 경향이 있다. 따라서, 비수 전해액 이차 전지는 전지 용량이 증대되는 경우에 있어서, 못 찌르기 시험으로 대표되는 이물의 관통에 의해 발생하는 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것이 요망된다.

[0009] 본 발명의 목적은, 전지 용량이 증대된 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 못 찌르기 시험으로 대표되는 이물의 관통에 의해 발생하는 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것으로 할 수 있는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직한 적층 다공질 필름을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 이르렀다.

[0011] 즉 본 발명은 <1> 내지 <5>의 발명에 관한 것이다.

[0012] <1> 폴리올레핀을 포함하는 다공질층의 적어도 편면에, 내열성 재료를 포함하는 다공질층이 적층된 적층 다공질 필름이며, 하기 식 (I)을 만족하는 적층 다공질 필름.

$$0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40 \quad (I)$$

[0014] α : 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0015] β : 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2)

[0016] <2> 하기 식 (I-2)를 만족하는 <1>에 기재된 적층 다공질 필름.

$$4. 90 \geq 0. 1136 \times \alpha + 0. 0819 \times \beta + 3. 8034 \geq 4. 40$$

(I - 2)

[0017]

α : 적층 다공질 필름의 막 저항값($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

β : 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피값(cc/m^3)

[0020]

<3> 적층 다공질 필름의 막 저항 α 가 0.25 내지 $5.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 인 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 적층 다공질 필름.

[0021]

<4> 내열성 재료가 결합제와 필러를 포함하는 것인 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 적층 다공질 필름.

[0022]

<5> 필러의 중량 비율이, 결합제와 필러의 합계 100중량%당 20 내지 99중량%인 상기 <4>에 기재된 적층 다공질 필름.

[0023]

<6> 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

발명의 효과

[0024]

본 발명에 따르면, 전지 용량이 큰 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것으로 할 수 있는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직한 적층 다공질 필름이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 당해 형태로 제한되는 것은 아니며, 그의 요지의 범위 내에 있어서, 자유롭게 다양하게 변형하여 실시 가능하다.

[0026]

본 발명의 적층 다공질 필름은 폴리올레핀을 포함하는 다공질층(이하, 「A층」이라고 칭하는 경우가 있음)과, 내열성 재료를 포함하는 다공질층(이하, 「B층」이라고 칭하는 경우가 있음)이 적층된 다공질 필름이다. 또한, A층은 전지가 심하게 발열했을 때 용융되어 무공화됨으로써, 적층 다공질 필름에 셋다운의 기능을 부여한다. 또한, B층은 셋다운이 발생하는 고온에 있어서의 내열성을 갖고 있으므로, B층을 갖는 적층 다공질 필름은 고온에서도 형상 안정성이 우수하다.

[0027]

상기 A층과 B층은 순서대로 적층되어 있으면 3층 이상이어도 된다. 예를 들어, A층의 양면에 B층이 형성되어 있어도 된다.

[0028]

또한, A층의 양면에 B층을 형성하는 경우, B층은 각각이 상이한 내열성 재료를 포함하고 있을 수도 있다.

[0029]

(폴리올레핀을 포함하는 다공질층(A층))

[0030]

본 발명의 적층 다공질 필름에 있어서의 A층에 대하여 설명한다. A층은 폴리올레핀을 포함하는 다공질층이다. 폴리올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이들 폴리올레핀은 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0031]

상기 폴리올레핀 중에서도, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량 폴리에틸렌이 바람직하다.

[0032]

A층에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은, 통상 A층 전체의 50부피%를 초과하고, 바람직하게는 70부피% 이상이며, 보다 바람직하게는 90부피% 이상이며, 더욱 바람직하게는 95부피% 이상이다.

[0033]

A층에는 A층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하고 있을 수도 있다.

[0034]

A층은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 비수 전해액 이차 전지에 사용한 경우에, 전해액으로의 용해를 방지하는 점에서, 중량 평균 분자량이 1×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하고, A층에 포함되는 폴리올레핀의 중량 평균 분자량이 상기 소정의 범위인 것이 바람직하다.

[0035]

A층의 두께는 통상 4 내지 $50\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 5 내지 $30\mu\text{m}$ 이다. 두께가 $5\mu\text{m}$ 미만이면 적층 다공질 필름의 강도가 불충분해질 우려가 있고, $50\mu\text{m}$ 을 초과하면, 적층 다공질 필름의 두께가 두꺼워져, 전지의 용량(즉, 부피 에너지 밀도)이 작아질 우려가 있다.

- [0036] A층의 공극률은 통상 20 내지 80부피%이며, 바람직하게는 30 내지 70부피%이다.
- [0037] 공극률이 20부피% 미만에서는 전해액의 유지량이 적어질 우려가 있고, 80부피%를 초과하면 셋다운이 발생하는 고온에 있어서의 무공화가 불충분해지는, 즉 전지가 심하게 발열했을 때에 전류를 차단할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0038] A층의 구멍 직경은 적층 다공질 필름을 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로 했을 때 우수한 이온 투과성을 가지며, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지하는 점에서, $3\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0039] A층은 그의 내부에 연결된 세공을 갖는 구조이며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면에 기체나 액체가 투과 가능하다. 그 투과율은 통상 투기도로 표시된다. A층의 투기도는 통상 30 내지 1000sec/100cc이며, 바람직하게는 50 내지 800sec/100cc이다.
- [0040] A층의 평량은 통상 4 내지 $15\text{g}/\text{m}^2$ 이며, 바람직하게는 5 내지 $12\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 평량이 $4\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면 적층 다공질 필름의 강도가 불충분해질 우려가 있고, $15\text{g}/\text{m}^2$ 를 초과하면, 적층 다공질 필름의 두께가 두꺼워져, 전지의 용량이 작아질 우려가 있다.
- [0041] A층의 제조는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열 가소성 수지에 가소제를 첨가하여 필름 성형한 후, 해당 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법이나, 일본 특허 공개 (평)7-304110호 공보에 기재된 바와 같이, 공지의 방법에 의해 제조한 열 가소성 수지를 포함하는 필름을 사용하여, 해당 필름의 구조적으로 약한 비결정 부분을 선택적으로 연신하여 미세 구멍을 형성하는 방법을 들 수 있다. 예를 들어, A층이, 중량 평균 분자량이 100만을 초과하는 고분자량 폴리에틸렌과 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되는 경우에는 제조 비용의 관점에서, 이하의 각 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0042] (a) 고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻음.
- [0043] (b) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여 시트를 성형함.
- [0044] (c) 공정 (b)에서 얻어진 시트 중으로부터 무기 충전제를 제거함.
- [0045] (d) 공정 (c)에서 얻어진 시트를 연신하여 A층을 얻음.
- [0046] 을 포함하는 방법이다.
- [0047] (내열성 재료를 포함하는 다공질층(B층))
- [0048] 이어서, 본 발명의 적층 다공질 필름에 있어서의 B층에 대하여 설명한다. B층은 내열성 재료를 포함하는 다공질층이다. B층은, 내열성 재료를 포함하는 다공질층으로써, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면에 기체나 액체가 투과 가능하고, 또한, 적층 다공질 필름에 고온에 있어서의 형상 안정성을 부여하는 것이 가능하다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 내열성 재료란, A층이 용융되는 온도(예를 들어, A층이 폴리에틸렌을 포함하는 경우는 약 130°C)에 있어서, 용융 또는 열 분해되지 않는 재료로 정의된다.
- [0050] B층에 있어서의 내열성 재료 성분의 비율은, 통상 B층의 고형분 전체의 50부피%를 초과하고, 바람직하게는 70부피% 이상이며, 보다 바람직하게는 90부피% 이상이며, 더욱 바람직하게는 95부피% 이상이다. 내열성 재료로서는, 예를 들어 내열 수지나, 결합제와 필러를 포함하는 내열성 조성물을 들 수 있다.
- [0051] 내열 수지로서는, 예를 들어 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르에테르케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드를 들 수 있다. 이들 내열 수지는 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 내열 수지 중에서도, 내열성을 보다 높이는 점에서, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드가 바람직하고, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드가 보다 바람직하다. 또한 보다 바람직하게는, 방향족 폴리아미드(예를 들어, 파라 배향 방향족 폴리아미드, 메타 배향 방향족 폴리아미드), 방향족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드이미드 등의 질소 함유 방향족 중합체이다. 질소 함유 방향족 중합체로서, 특히 바람직하게는 방향족 폴리아미드이며, 그 중에서도 제조가 용이한 점에서, 특히 바람직하게는, 파라 배향 방향족 폴리아미드(이하, 「파라아라미드」라고 칭하는 경우가 있음)이다.

- [0053] 파라아라미드는, 파라 배향 방향족 디아민과 파라 배향 방향족 디카르복실산 할라이드의 축합 중합에 의해 얻어지는 것이며, 아미드 결합이 방향족화의 파라 위치 또는 그것에 준한 배향 위치(예를 들어, 4,4'-비페닐렌, 1,5-나프탈렌, 2,6-나프탈렌 등과 같은 반대 방향으로 동축 또는 평행하게 연장되는 배향 위치)에서 결합되는 반복 단위로 실질적으로 이루어지는 것이다. 파라아라미드로서는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드 테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산 아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로-파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등의 파라 배향형 또는 파라 배향형에 준한 구조를 갖는 파라아라미드를 들 수 있다.
- [0054] 방향족 폴리이미드로서는, 방향족의 2산 무수물과 디아민의 축중합으로 제조되는 전방향족 폴리이미드가 바람직하다. 2산 무수물로서는, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 디아민으로서는, 예를 들어 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 벤조페논디아민, 3,3'-메틸렌디아닐린, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,5'-나프탈렌디아민을 들 수 있다.
- [0055] 방향족 폴리아미드이미드로서는, 방향족 디카르복실산 및 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 이들의 축합 중합으로부터 얻어지는 것, 방향족 2산 무수물 및 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 이들의 축합 중합으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산으로서는, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산을 들 수 있다. 또한 방향족 2산 무수물로서는, 예를 들어 무수 트리멜리트산을 들 수 있다. 방향족 디이소시아네이트로서는, 예를 들어 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 오르토트릴란디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0056] 내열성 재료가 내열 수지일 때, B층은, B층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 필러를 포함하고 있을 수도 있다. 필러로서는, 내열성 조성물에 있어서의 필러로서 후술하는 것과 동일한 것을 들 수 있고, 후술하는 필러 중에서도, 고온에 있어서의 형상 안정성을 보다 높이는 점에서, 무기 산화물의 필러가 바람직하고, 그 중에서도 α -알루미나가 보다 바람직하다.
- [0057] 결합제와 필러를 포함하는 내열성 조성물에 있어서, 결합제는 필러끼리, 및 A층과 필러를 결착시키는 성능을 갖고, 전지의 전해액에 대하여 불용이며, 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정된 중합체가 바람직하다. 또한, 결합제는 수용성의 중합체일 수도 있고, 비수용성의 중합체일 수도 있다. 결합제로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리텐이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지, 불화비닐리텐-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용접이나 유리 전이 온도가 180°C 이상인 수지, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 중합체를 들 수 있다. 이들 결합제는 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 중합체 중에서도, 수용성의 중합체는 프로세스나 환경 부하의 관점에서 바람직하고, 수용성의 중합체 중에서도 카르복시알킬셀룰로오스, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스, 전분, 폴리비닐알코올, 알긴산나트륨이 바람직하고, 셀룰로오스에테르가 보다 바람직하다.
- [0059] 셀룰로오스에테르로서는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0060] 그 중에서도, 화학적, 열적인 안정성이 우수한 CMC, HEC가 바람직하고, CMC가 보다 바람직하다.
- [0061] 필러로서는, 유기 또는 무기의 필러를 사용할 수 있다. 유기의 필러로서는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단독 혹은 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌-육불화프로필렌 공중합체, 사불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리렌플루오라이드 등의 불소계 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메타크릴레이트 등을 포함하는 미립자를 들 수 있다. 또한, 무기의 필러로서는, 탄산칼

슘, 탈크, 클레이, 카울린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미나, 마이카, 제올라이트, 유리 등을 포함하는 미립자를 들 수 있다.

[0062] 또한, 상기 필러의 수화물과 같은, 상기 필러와 유사한 물질을 사용할 수도 있다. 이들 필러는 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0063] 상기 필러 중에서도 화학 안정성, 고온에 있어서의 형상 안정성을 보다 높이는 점에서, 무기 산화물의 필러가 바람직하고, 그 중에서도 α -알루미나가 보다 바람직하다.

[0064] 또한, 필러는 B층의 이온 투과성을 확보하기에 충분한 정도의 구멍을 형성할 수 있는 것이 바람직하다.

[0065] 필러의 중량 비율은 결합제와 필러의 합계 100중량%당, 통상 20 내지 99중량%이며, 바람직하게는 60 내지 99중량%이다. 필러의 중량 비율이, 상기 특정한 범위임으로써, 이온 투과성과, 분말 탈락의 어려움의 벨런스가 우수한 적층 다공질 필름이 얻어진다. 분말 탈락이란, 적층 다공질 필름으로부터 필러가 박리되는 현상이다.

[0066] B층에는, B층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 내열성 재료 이외의 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 그러한 성분으로서, 예를 들어 분산제, 가소제, pH제조제를 들 수 있다.

[0067] B층의 두께는, 통상 1 내지 $25\mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 5 내지 $20\mu\text{m}$ 이하의 범위이다. 두께가 $1\mu\text{m}$ 미만이면 사고 등에 의해 해당 전지의 발열이 발생했을 때에 A층의 열 수축에 끝까지 저항할 수 없어 세퍼레이터가 수축될 우려가 있고, $25\mu\text{m}$ 를 초과하면, 적층 다공질 필름의 두께가 두꺼워져, 전지의 용량이 작아질 우려가 있다.

[0068] 또한, B층이 A층의 양면에 형성되는 경우, B층의 두께는 양면의 합계 두께로 한다.

[0069] B층을 A층의 편면에 형성시키는 방법으로서는, A층과 B층을 따로따로 제조하여 각각을 적층하는 방법, A층의 편면에, 내열성 재료를 함유하는 도공액을 도공하여 B층을 형성하는 방법 등을 들 수 있지만, 보다 간편한 점에서 후자의 방법이 바람직하다.

[0070] A층의 편면에, 내열성 재료를 함유하는 도공액을 도공하여 B층을 형성하는 방법으로서, 내열성 재료로서 내열수지를 사용하는 경우에는, 예를 들어 이하의 각 공정을 포함하는 방법(이하, 「방법 1」이라고 칭하는 경우가 있음)을 들 수 있다.

[0071] (a) 내열 수지가 극성 유기 용매에 용해된 극성 유기 용매 용액, 또는 내열 수지가 용해된 극성 유기 용매 용액에 필러가 분산된 슬러리를 제조한다.

[0072] (b) 해당 극성 유기 용매 또는 해당 슬러리를 A층의 편면에 도공하여, 도공막을 형성한다.

[0073] (c) 가습, 용매 제거 혹은 내열 수지를 용해하지 않는 용매에의 침지 등의 수단으로, 상기 도공막으로부터 내열수지를 석출시키고, 필요에 따라 건조한다.

[0074] 극성 유기 용매에 있어서, 내열 수지가 방향족 폴리아미드(아라미드)인 경우에는 극성 유기 용매로서는, 극성 아미드계 용매 또는 극성 요소계 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-페롤리돈(NMP), 테트라메틸우레아를 들 수 있다.

[0075] 내열 수지로서 파라아라미드를 사용하는 경우, 파라아라미드의 용매로의 용해성을 개선할 목적으로, 파라아라미드 중합 시에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물을 첨가하는 것이 바람직하다. 구체예로서는, 염화리튬 또는 염화칼슘을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 염화물의 중합계에의 첨가량은, 축중합으로 생성되는 아미드기 1.0몰당 0.5 내지 6.0몰의 범위가 바람직하고, 1.0 내지 4.0몰의 범위가 더욱 바람직하다. 염화물이 0.5몰 미만에서는, 생성되는 파라아라미드의 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, 6.0몰을 초과하면 실질적으로 염화물의 용매에의 용해도를 초과하므로 바람직하지 않은 경우가 있다. 일반적으로는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물이 2중량% 미만에서는, 파라아라미드의 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, 10중량%를 초과해서는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물이 극성 아미드계 용매 또는 극성 요소계 용매 등의 극성 유기 용매에 용해되지 않는 경우가 있다.

[0076] 내열 수지가 방향족 폴리아미드인 경우에는, 방향족 폴리아미드를 용해시키는 극성 유기 용매로서는, 아라미드를 용해시키는 용매로서 예시한 것 이외에, 디메틸솔포사이드, 크레졸 및 o-클로로페놀 등을 적절하게 사용할 수 있다.

[0077] A층의 편면에, 내열성 재료를 함유하는 도공액을 도공하여 B층을 형성하는 방법으로서, 내열성 재료로서 내열성

조성물을 사용하는 경우에는, 예를 들어 이하의 각 공정을 포함하는 방법(이하, 「방법 2」라고 칭하는 경우가 있음)을 들 수 있다.

[0078] (a) 결합체, 필러 및 매체를 포함하는 슬러리를 제조한다.

[0079] (b) 해당 슬러리를 A층의 편면에 도공하여, 도공막을 형성한다.

[0080] (c) 매체를 제거한다.

[0081] 매체(용매 또는 분산매)로서는, 내열성 재료의 성분을 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산시킬 수 있는 매체이면 된다. 구체적으로는, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판을 등의 알코올류, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 단독 또는 상용하는 범위에서 복수 혼합하는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 프로세스나 환경 부하의 관점에서, 매체의 80중량% 이상이 물인 것이 바람직하고, 물만이 보다 바람직하다.

[0082] 매체로서 물을 포함하는 경우, 슬러리를 A층 위에 도포하기 전에, 미리 A층에 친수화 처리를 행하는 것이 바람직하다. A층을 친수화 처리함으로써, 보다 도포성이 향상되어, 보다 균질한 B층을 얻을 수 있다. 이 친수화 처리는, 특히 매체 중의 물의 농도가 높을 때에 유효하다.

[0083] A층의 친수화 처리는 어떠한 방법이어도 되며, 구체적으로는 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.

[0084] 여기서, 코로나 처리는, 비교적 단시간에 A층을 친수화할 수 있는 것 외에, 코로나 방전에 의한 폴리올레핀의 개질이 A층의 표면 근방에만 한정되어, A층 내부의 성질을 변화시키지 않고, 높은 도공성을 확보할 수 있다는 이점이 있다.

[0085] A층 위에 도포한 슬러리로부터의 매체의 제거는 건조에 의한 방법이 일반적이다. 해당 매체에 용해되고, 게다가 사용한 수지를 용해시키지 않는 용매를 준비하고, 도포 후이며 건조 전의 막을 해당 용매 중에 침지하여 해당 매체를 해당 용매로 치환하여 수지를 석출시키고, 매체를 제거하고, 용매를 건조에 의해 제거할 수도 있다. 또한, 슬러리액을 A층 위에 도포한 경우, 매체 또는 용매의 건조 온도는, A층의 투기도를 변화시키지 않는 온도가 바람직하다.

[0086] 또한, 슬러리액에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들어 계면 활성제, pH 조정제, 분산제, 가소제를 첨가할 수 있다.

[0087] 방법 1 및 방법 2에 있어서, 극성 유기 용매 또는 슬러리를 A층에 도포하는 방법은, 균일하게 웨트 코팅할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없고, 종래 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 모세관 코팅법, 스픈 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 바 코터법, 그라비아 코터법, 다이 코터법 등을 채용할 수 있다. 형성되는 B층의 두께는, 극성 유기 용매 용액 또는 슬러리의 도포 량, 극성 유기 용매 용액 또는 슬러리 중의 결합체의 농도, 슬러리에 있어서는 필러의 결합체에 대한 비를 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 지지체로서는, 수지제의 필름, 금속제의 벨트, 드럼 등을 사용할 수 있다.

[0088] 방법 1 및 방법 2에 있어서, 극성 유기 용매 또는 슬러리를 얻는 방법으로서는, 균질한 극성 유기 용매 용액 또는 슬러리를 얻을 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 특히 슬러리의 경우에는, 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등의 방법이 바람직하고, 보다 균일하게 분산시키는 것이 용이하이다는 점에서, 고압 분산법이 보다 바람직하다. 그 때의 혼합 순서도, 침전물이 발생하는 등 특별한 문제가 없는 한, 특별히 한정되지 않는다.

[0089] (적층 다공질 필름)

[0090] 본 발명의 적층 다공질 필름은, 폴리올레핀을 포함하는 다공질층의 적어도 편면에, 내열성 재료를 포함하는 다공질층이 적층된 적층 다공질 필름이며, 하기 식 (I)을 만족하는 적층 다공질 필름이다. 바람직하게는 하기 식 (I-2)를 만족하는 적층 다공질 필름이다.

$$0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40 \quad (I)$$

$$4.90 \geq 0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \geq 4.40$$

(I-2)

[0092] α : 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0093] β : 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2)

[0094] 상기 식 (I)을 만족하는 적층 다공질 필름을, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지는, 못 찌르기 시험에서의 50% 파괴 전압이 4.40V 이상이며, 전지 용량이 큰 경우에도 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것이 된다. 이 이유로서, 이하를 생각할 수 있다.

[0095] 본 발명자들은, 후술하는 대로 적층 다공질 필름을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 비수 전해액 이차 전지의 내부 단락에 대한 안전성에 대하여 검토한 결과, 못 찌르기 시험에서의 50% 파괴 전압이, 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 및 B층에 포함되는 내열성 재료의 부피 평량(즉, 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2))과, 각각 상관성이 있는 것을 알아냈다.

[0096] 먼저, 50% 파괴 전압과 적층 다공질 필름의 막 저항의 상관성을 하기 식 (II)로 표시된다. 적층 다공질 필름의 막 저항이 클수록, 내부 단락되었을 때에 전류가 흐르기 어려워진다.

$$50\% \text{파괴 전압} = 0.1136 \times \alpha + 3.941 \quad (\text{II})$$

[0097] α : 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0099] 계속해서, 50% 파괴 전압과 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피와의 상관성을 하기 식 (III)으로 표시된다. 내열성 재료의 부피가 클수록, 내부 단락되었을 때에 전류가 흐르기 어려워진다.

$$50\% \text{파괴 전압} = 0.0819 \times \beta + 3.899 \quad (\text{III})$$

[0101] β : 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2)

[0102] 나아가, 상기 식 (II) 및 (III)으로부터, 50% 파괴 전압은 하기 식 (IV)로서 표시될 수 있다.

$$50\% \text{파괴 전압} = 0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + \gamma \quad (\text{IV})$$

[0104] α : 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0105] β : 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2)

[0106] γ : 상수

[0107] 상기 식 (IV) 중의 상수 γ 는, 후술하는 50% 파괴 전압의 실측값, 및 α 및 β 의 각 실측값으로부터, 3.8034로 산출된다. 이 상수 γ 의 산출 결과로부터 상기 식 (IV)로부터 하기 식 (V)가 도출된다.

$$50\% \text{파괴 전압} = 0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034 \quad (V)$$

[0109] α : 적층 다공질 필름의 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0110] β : 내열성 재료를 포함하는 다공질총 1m^2 당 포함되는 내열성 재료의 부피(cc/m^2)

[0111] 그리고, 본 발명의 적층 다공질 필름은, 상기 식 (V)의 우변으로부터 산출되는 값이 4.40 이상, 결국은 상기 식 (I)을 만족하는 것인 점에서, 당해 필름을, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지의 50% 파괴 전압은 4.40V 이상이 되어, 당해 비수 전해액 이차 전지는, 전지 전압이 4.40V 이상으로 커, 전지 용량이 큰 경우에도 내부 단락이 발생했을 때의 이상 발열이 억제되어, 결국은 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것이 된다.

[0112] 적층 다공질 필름의 막 저항은 전지 특성(이온 투과성, 부하 특성)의 관점에서, 통상 0.25 내지 $5.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이며, $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 막 저항이 $0.25\Omega \cdot \text{cm}^2$ 미만이면 이온 투과성은 우수하지만, 미소 단락이 발생할 위험성이 높아질 우려가 있고, $2.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 초과하면, 양호한 이온 투과성을 얻지 못하여, 전지 특성이 저하될 우려가 있고, $5.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 초과하면 보다 현저하게 전지 특성이 저하될 우려가 있다. 막 저항을 크게 하기 위해서는, 예를 들어 A층 및 B층의, 혹은 A층 또는 B층의 어느 한쪽의 두께를 두껍게 하거나, 공극률을 낮추면 되며, 막 저항을 작게 하기 위해서는 A층 및 B층의, 혹은 A층 또는 B층의 어느 한

쪽의 두께를 얇게 하거나, 공극률을 높이면 된다.

[0113] 적층 다공질 필름의 B층에 포함되는 내열성 재료의 부피 평량(즉, 내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m³당 포함되는 내열성 재료의 부피)은 가열 시의 안정성 및 전지 특성의 관점에서, 통상 0.5 내지 20cc/m³이며, 바람직하게는 1cc/m³ 이상이며, 보다 바람직하게는 5cc/m³ 이상이다. 또한, 바람직하게는 15cc/m³ 이하이고, 보다 바람직하게는 10cc/m³ 이하이다. 또한, 바람직하게는 1 내지 10cc/m³이다. 부피 평량이 0.5cc/m³ 미만이면 적층 다공질 필름이 가열되었을 때에 파막되기 쉬워질 우려가 있고, 20cc/m³를 초과하면, 적층 다공질 필름의 두께가 두꺼워져, 전지의 용량이 작아질 우려가 있다. 5cc/m³ 이상이면 적층 다공질 필름이 가열되었을 때에 파막되기 쉬워질 우려가 충분히 낮아지고, 15cc/m³ 이하이면 적층 다공질 필름의 두께가 충분히 얇아, 전지의 용량이 작아질 우려가 낮아진다. 부피 평량을 크게 하기 위해서는, 예를 들어 B층 형성용 슬러리의 고형분 농도를 높이거나, 도공 시의 토출량을 높이면 되며, 부피 평량을 작게 하기 위해서는, 예를 들어 B층 형성용 슬러리의 고형분 농도를 낮추거나, 도공 시의 토출량을 낮추면 된다.

[0114] 또한, B층이 A층의 양면에 형성되는 경우, 부피 평량은 양면의 합계값으로 한다.

[0115] 적층 다공질 필름 전체(A층+B층)의 두께는, 통상 5 내지 75μm이며, 바람직하게는 10 내지 50μm이다. 적층 다공질 필름 전체의 두께가 5μm 미만이면 적층 다공질 필름이 파막되기 쉬워질 우려가 있고, 50μm를 초과하면, 적층 다공질 필름의 두께가 두꺼워져, 전지의 용량(부피 에너지 밀도)이 작아질 우려가 있고, 75μm를 초과하면, 보다 현저하게 전지의 용량이 작아질 우려가 있다.

[0116] 적층 다공질 필름의 투기도는, 통상 50 내지 2000sec/100cc, 바람직하게는 70 내지 1000sec/100cc이다. 투기도가 2000sec/100cc를 초과하면, 전지 특성(이온 투과성, 부하 특성)을 손상시킬 우려가 있다.

[0117] 본 발명의 적층 다공질 필름에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, A층과 B층 이외의, 예를 들어 접착층, 보호층 등의 다공질층이 포함되어 있을 수도 있다.

[0118] (비수 전해액 이차 전지)

[0119] 이어서, 본 발명의 비수 전해액 이차 전지에 대하여 설명한다. 본 발명의 비수 전해액 이차 전지는, 본 발명의 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 포함한다. 비수 전해액 이차 전지는 정극과, 부극과, 해당 정극과 해당 부극의 대향면 사이에 끼워진 세퍼레이터와, 비수 전해액을 구비한다. 이하에, 본 발명의 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 당해 전지가 리튬 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지인 경우를 예로 하여, 각 구성 요소에 대하여 설명하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 비수 전해액으로서는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, 저급 지방족 카르복실산리튬염, LiAlCl₄ 등 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 리튬염으로서, 이들 중에서도 불소를 포함하는 LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ 및 LiC(CF₃SO₂)₃으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0121] 비수 전해액으로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, Y-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물 또는 상기한 물질에 불소기를 도입한 것을 사용할 수 있지만, 통상은 이들 중에 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

[0122] 이들 중에서도 카르보네이트류를 포함하는 것이 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트, 또는 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합물이 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합물로서는, 작동 온도 범위가 넓으며, 또한 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에도 난분해성이라는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합물이 바람직하다.

[0123] 정극은, 통상 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 합체를 집전체 위에 담지한 것을 사용한다. 구체적으

로는, 해당 정극 활물질로서, 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료를 포함하고, 도전제로서 탄소질 재료를 포함하고, 결합제로서 열 가소성 수지 등을 포함하는 것을 사용할 수 있다. 해당 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료로서는, V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종 포함하는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 평균 방전 전위가 높다는 점에서, 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의 α -NaFeO₂형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬 망간 스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.

[0124] 리튬 복합 산화물은 다양한 금속 원소를 포함할 수도 있고, 특히 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 금속 원소의 몰수와 니켈산리튬 중의 Ni의 몰수의 합에 대하여, 상기의 적어도 1종의 금속 원소가 0.1 내지 20몰%이도록 해당 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클성이 향상되므로 바람직하다.

[0125] 결합제로서는, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열 가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열 가소성 수지를 들 수 있다.

[0126] 도전제로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 도전제로서, 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0127] 부극으로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 사용할 수 있다. 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료, 정극보다도 낮은 전위에서 리튬 이온의 도핑·탈도핑을 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물을 들 수 있다. 탄소질 재료로서, 전위 평탄성이 높고, 또한 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우 큰 에너지 밀도가 얻어진다는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 바람직하다.

[0128] 부극 집전체로서는, Cu, Ni, 스테인리스 등을 사용할 수 있지만, 특히 리튬 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어려우며, 또한 박막으로 가공하기 쉽다는 점에서 Cu가 바람직하다. 해당 부극 집전체에 부극 활물질을 포함하는 합제를 담지시키는 방법으로서는, 가압 성형하는 방법 또는 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 집전체 위에 도포 견조 후 프레스하거나 하여 압착하는 방법을 들 수 있다.

[0129] 또한, 본 발명의 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 페이퍼형, 코인형, 원통형, 각형 등의 어느 것인 든 좋다.

[0130] 본 발명의 적층 다공질 필름은 전지, 특히 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 바람직하다. 본 발명의 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지는, 전지 용량이 증대된 경우에도 못 찌르기에 의해 내부 단락이 발생했을 때의 이상 발열이 억제되어, 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 비수 전해액 이차 전지이다.

[0131] 또한 본 발명의 비수 전해액 이차 전지는 과충전 특성, 내충격 특성 등의 안전성이나, 부하 특성 등의 전지 특성도 우수하다고 기대된다.

[0132] [실시예]

[0133] 이하에 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0134] 또한, 적층 다공질 필름의 물성 등을 이하의 방법으로 측정했다.

[0135] (1) 두께(단위: μm):

[0136] 적층 다공질 필름의 두께(전체 두께)는 가부시키가이샤 미츠토요제의 고정밀도 디지털 측장기로 측정했다. 적층 다공질 필름을 1변의 길이 8cm의 정사각형으로 자르고, 그 범위에서 5점 측정을 행하여, 그들의 평균값으로부터 두께를 구했다.

[0137] 또한, A층의 두께(A층 두께)는 상기와 마찬가지의 방법으로 측정하여 구했다. B층의 두께(B층 두께)는 적층 다공질 필름의 두께로부터 A층 두께를 차감하여 구했다.

[0138] (2) 내열성 재료의 부피 평량(β , 단위: cc/m^3):

[0139] 적층 다공질 필름으로부터, 1변의 길이 0.08m의 정사각형의 샘플을 잘라내고, 잘라낸 샘플의 중량 $W(\text{g})$ 를 측정

했다. 마찬가지로, 폴리올레핀 다공질 필름(A층)으로부터, 1번의 길이 0.08m의 정사각형의 샘플을 잘라내고, 잘라낸 샘플의 중량 $W_a(g)$ 를 측정했다. 그리고, W로부터 W_a 를 차감하여 B층의 중량 $W_b(g)(=W-W_a)$ 을 산출했다. 계속해서, 산출한 B층의 중량 $W_b(g)$ 를, 내열성 재료의 진비중 $D(g/cc)$ 와, 잘라낸 적층 다공질 필름의 면적 $S(m^2)(=0.08 \times 0.08)$ 로 나누어, 내열성 재료의 부피 평량(내열성 재료를 포함하는 다공질층 1m²당 포함되는 내열성 재료의 부피($=W_b/(D \times S)$)을 산출했다.

[0140] (3) 투기도(단위: sec/100cc)

[0141] JIS P8117에 준거하여, 아사히 세이코(주) 오肯식 디지털 투기도 시험기로 측정했다.

[0142] (4) 적층 다공질 필름의 막 저항(α , 단위: $\Omega \cdot cm^2$)

[0143] 적층 다공질 필름으로부터, 측정용 샘플로서 직경 17mm의 원 형상의 측정용 샘플 6매와, 직경 15mm의 원 형상의 측정용 샘플 24매를 잘라냈다. 또한, 2032형 코인셀의 부재(상부 덮개, 하부 덮개, 개스킷, 스페이서(직경 15.5mm, 두께 0.5mm의 원 형상의 스페이서)×2매, 웨이브 와셔)(호센사로부터 구입)를 준비했다.

[0144] 먼저, 아르곤 가스를 충전하고, 노점 온도를 -80°C 이하로 한 글로브 박스 내에서, 하부 덮개 위에, 하부 덮개 층부터 순서대로 스페이서, 측정용 샘플, 스페이서를 적재했다.

[0145] 스페이서 사이에 배치하는 측정용 샘플의 매수는 2매, 5매, 8매로 하고, 측정용 샘플을 상기 각 매수 배치한 셀을 2개씩 제작했다. 또한, 각 셀에 있어서, 복수매의 측정 샘플 중, 1매는 직경 17mm의 원 형상의 측정용 샘플로 하고, 나머지는 직경 15mm의 원 형상의 측정용 샘플로 했다. 그리고, 직경 17mm의 원 형상의 측정용 샘플을 고정하도록 개스킷을 놓고, 스페이서 위에 웨이브 와셔를 설치했다. 계속해서, 웨이브 와셔를 설치한 셀에, LiPF₆에 에틸렌카르보네이트(EC), 디메틸카르보네이트(DMC) 및 에틸메틸카르보네이트(EMC)의 혼합 용매(EC/DMC/EMC=30/35/35[부피비])를 배합한 농도 1M의 전해액(기시다 가가쿠 가부시키가이샤제)을 주액했다. 주액 후, 셀을 약 -80kPa의 압력으로 10분간 정착하고, 측정용 샘플에 전해액을 함침시켰다. 그 후, 셀에 상부 덮개를 씌우고, 코인셀 코오킹기로 밀폐하여 샘플 셀을 얻었다.

[0146] 얻어진 샘플 셀을 25°C의 항온조 내에 넣고, 24시간 방치한 후, 교류 임피던스 측정 장치를 사용하여 진폭 5mV, 주파수 1MHz 내지 10kHz의 범위에서 해당 셀의 저항을 측정했다. 측정된 셀의 저항 성분의 값(허축(虛軸)의 값이 0일 때의 실축(實軸)의 값)을, 셀에 배치한 적층 다공질 필름의 매수에 대하여 플롯하고, 이 플롯을 선형 근사하여 기울기를 구했다. 이 기울기에 스페이서의 면적($1.88cm^2(=1.55cm/2)^2 \times \pi$)을 곱하여 얻어지는 값을, 적층 다공질 필름의 막 저항의 값($\Omega \cdot cm^2$)으로 했다.

[0147] (5) 못 찌르기 시험(50% 파괴 전압 단위: V)

[0148] 원통형의 리튬 이온 이차 전지 10개에 대하여, 각각 소정의 시험 전압까지 충전한 후, 전지의 중심부에 대하여, 2.77mmΦ의 못을 1mm/sec의 속도로 관통시켜 못 찌르기 시험을 실시하고, 당해 전압에 있어서의 안전성의 양부(良否) 판정을 행했다. 이 양부 판정에 있어서, 이상 발열이 있는 경우를 ×, 이상 발열이 억제된 경우를 ○로 표시 판정했다. 리튬 이온 이차 전지 10개의 못 찌르기 시험은, 이하의 수순으로 행했다.

[0149] (a) 리튬 이온 이차 전지 1개에 대하여, 어느 시험 전압에서 못 찌르기 시험을 실시했다.

[0150] (b) 다른 리튬 이차 전지 1개에 대하여, (a)의 못 찌르기 시험에서의 판정이 ○인 경우는 (a)의 못 찌르기 시험에서의 시험 전압보다 0.05V 높은 시험 전압에서, 동 판정이 ×인 경우는 (a)의 못 찌르기 시험에서의 시험 전압보다 0.05V 낮은 시험 전압에서 못 찌르기 시험을 실시했다.

[0151] (c) 또 다른 리튬 이차 전지 1개에 대하여, (b)에서의 못 찌르기 시험에서의 판정이 ○인 경우는 (b)의 못 찌르기 시험에서의 시험 전압보다 0.05V 높은 시험 전압에서, 동 판정이 ×인 경우는 (b)의 못 찌르기 시험에서의 시험 전압보다 0.05V 낮은 시험 전압에서 못 찌르기 시험을 실시했다.

[0152] (d) 나머지 리튬 이온 이차 전지 7개에 대하여, 순차적으로 (c)와 마찬가지로 하여 시험 전압을 설정하고, 못 찌르기 시험을 실시했다. 또한, 못 찌르기 시험은, 원통형의 리튬 이온 이차 전지 10개에 대하여 각각 행했다. 또한, (a)의 못 찌르기 시험에서의 시험 전압(첫회의 시험 전압)은 3.8 내지 4.4V 사이의 임의의 전압을 선정했다.

[0153] 이 시험 결과를 사용하여, 「JIS K 7211 경질 플라스틱의 낙추 충격 시험 방법 통칙」에 기재되어 있는 방법을 따라, 50% 파괴 전압을 산출했다. 산출된 50% 파괴 전압은, 못 찌르기에 의해 내부 단락이 발생했을 때에 이

상 발열이 억제되는 비수 전해액 이차 전지의 전지 전압을 의미하고, 못 찌르기에 의해 내부 단락이 발생했을 때의 비수 전해액 이차 전지의 전지 전압이, 이 50% 파괴 전압 이하일 때, 이상 발열이 억제된다. 50% 파괴 전압은 하기의 식으로 표시된다.

$$V_{50} = V_I + d \left[\sum (i \cdot n_i) / N \pm 1/2 \right]$$

V_{50} : 50% 파괴 전압

V_I : 전압 수준 (i)이 0일 때의 시험 전압(시험 전압에 있어서, ○와 ×가 공존하는 전압이며, 또한 ×의 수가 많은 전압)

d : 시험 전압을 상하시키는 경우의 전압 간격(V)

i : VI일 때를 0으로 하고, 1씩 증감하는 전압 수준($i = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$)(예를 들어, $d=0.05V$ 일 때, VI로부터 $0.05V$ 높인 경우에는 $i=1, 0.05V$ 낮춘 경우에는 $i=-1$ 이 됨)

n_i : 각 전압 수준에서의 못 찌르기 시험에 있어서 ○가 된 (또는 ×가 된) 전지의 수

N : 당해 전지의 모든 못 찌르기 시험에 있어서 ○가 된 (또는 ×가 된) 전지의 총 수($N = \sum n_i$)

(○가 된 전지의 수(총 수), 혹은 ×가 된 전지의 수(총 수)의 어느 것을 사용할지는, 당해 전지의 전체 못 찌르기 시험에서 수가 많은 쪽의 결과를 사용한다. 또한 동수의 경우에는 어느 쪽을 사용해도 됨)

$\pm 1/2$: n_i 및 N 으로서, ○가 된 전지의 수(총 수)를 사용한 경우는 $+1/2$, ×가 된 전지의 수(총 수)를 사용한 경우는 $-1/2$

[0163] (비)교예 1)

<B층 형성용 슬러리의 제작>

순수: 이소프로필알코올의 중량비가 90:10인 매체에 고형분 농도가 28중량%가 되도록 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)(1110(다이셀 파인켐 가부시키가이샤제), 진비중: $1.6g/cm^3$)와 알루미나 분말(AKP3000(스미토모 가가쿠 가부시키가이샤제), 진비중: $4.0g/cm^3$)을 3:100의 중량비로 첨가, 혼합하여, 고압 분산에 의해 B층 형성용 슬러리를 제조했다.

<A층의 제조>

고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032(티코나 가부시키가이샤제))을 70중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115(낫본 세이로 가부시키가이샤제)) 30중량%, 이 고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010(시바 스페셜티 케미컬즈 가부시키가이샤제)) 0.4중량부, 산화 방지제(P168(시바 스페셜티 케미컬즈 가부시키가이샤제)) 0.1중량부, 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하고, 전체 부피에 대하여 38부피%가 되도록 평균 입경 $0.1\mu m$ 의 탄산칼슘(마루오칼슘 가부시키가이샤제)을 더 첨가하고, 이들을 분말인 상태로 헨렐 막서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 했다. 해당 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 $150^\circ C$ 인 한 쪽의 롤로 압연하여 시트를 제작했다. 마찬가지의 방법으로 압연 시의 드로우비를 바꾼 시트를 제작하고, 이들 2매의 시트를 $130^\circ C$ 에서 열 압착시켜 적층 시트로 했다. 이 시트를 염산 수용액(염산 $4mol/L$, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속하여 $105^\circ C$ 에서 임의의 배율로 연신하여, 소정 두께의 폴리올레핀 다공질 필름(A층)을 얻었다.

[0168] <적층 다공질 필름의 제조>

그라비아 도공기를 사용하여, 코로나 처리를 행한 A층의 편면에 직접 B층 형성용 슬러리를 도포하고, 건조했다. 이에 의해 A층의 편면에 B층이 적층되어 이루어지는 소정 두께의 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0169] (비)교예 2, 3, 5, 6, 9)

A층 두께, B층 두께 및 전체 두께를 표 1에 나타내는 대로 한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지의 조작을 하여, A층의 편면에 B층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하

여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0172] (비교예 4)

그라비아 도공기를 사용하여, 코로나 처리를 행한 A층의 양면에 직접 B층 형성용 슬러리를 도포하고, 건조한 것 이외는, 비교예 1과 마찬가지의 조작을 하여, A층의 양면에 B층이 적층되어 이루어지는 소정 두께의 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0174] (비교예 7, 8)

A층 두께, B층 두께 및 전체 두께를 표 1에 나타내는 대로 한 것 이외에는, 비교예 4와 마찬가지의 조작을 하여, A층의 양면에 B층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0176] (실시예 1)

A층을 시판되고 있는 폴리올레핀 다공질 필름으로 하고, A층 두께, B층 두께 및 전체 두께를 표 1에 나타내는 대로 한 것 이외에는, 비교예 4와 마찬가지의 조작을 하여, A층의 양면에 B층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0178] (비교예 10)

[0179] <파라아라미드의 합성>

교반 날개, 온도계, 질소 유입관 및 분체 첨가구를 갖는 3리터의 세퍼러블 플라스크를 사용하여, 파라아라미드(폴리(파라페닐렌테레프탈아미드))의 제조를 행했다. 충분히 건조한 상기 플라스크에, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 2200g을 투입하고, 이어서, 200°C에서 2시간 진공 건조한 염화칼슘 분말 151.07g을 첨가했다. 이것을 100°C로 승온하여 염화칼슘을 NMP에 완전히 용해했다. 이 염화칼슘 용해액을 실온으로 되돌려, 파라페닐렌디아민 68.23g을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 20°C ± 2°C로 유지한 채, 테레프탈산디클로라이드 124.97g을 10분 할하여 약 5분 간격으로 첨가했다. 그 후도 교반하면서, 용액을 20°C ± 2°C로 유지한 채 1시간 숙성하여, 파라아라미드 농도가 6중량%인 파라아라미드 용액을 얻었다.

[0181] <B층 형성용 슬러리의 제작>

얻어진 파라아라미드 용액 100g에 NMP 243g을 첨가하고, 60분간 교반하여, 파라아라미드 농도가 1.75중량%인 파라아라미드 용액을 얻었다. 한편, 알루미나 분말(알루미나 C(닛본 에어로실 가부시키가이샤제), 진비중: 3.2g/cm³) 6g과, 알루미나 분말(어드밴스드 알루미나 AA-03(스미토모 가가쿠 가부시키가이샤제), 진비중: 4.0g/cm³) 6g을 혼합하여, 알루미나 분말 혼합물 12g을 얻었다. 그리고, 파라아라미드 농도가 1.75중량%인 파라아라미드 용액에, 알루미나 분말 혼합물 12g을 혼합하고, 240분간 교반하여, 알루미나 분말 함유 파라아라미드 용액을 얻고, 또한, 이 알루미나 분말 함유 파라아라미드 용액을 1000메쉬의 금망으로 여과했다. 그 후, 여과액에 산화칼슘 0.73g을 첨가하고, 240분 교반하여 중화를 행하고, 감압 하에서 탈포하여, B층 형성용 슬러리를 얻었다.

[0183] <A층의 제조>

[0184] 비교예 1과 마찬가지의 조작을 하여, 소정 두께의 폴리올레핀 다공질 필름(A층)을 얻었다.

[0185] <적층 다공질 필름의 제조>

[0186] A층의 롤(폭 300mm, 길이 300m)을 권출기에 설치하고, A층을 인출하면서, A층의 편면에 상기 B층 형성용 슬러리를 도포하여, 연속적으로 적층 다공질 필름을 얻었다.

[0187] 상세하게는, 우선 인출된 A층의 하면에 NMP를 마이크로그라비아 코터로 도포하고, 상면에 상기 B층 형성용 슬러리를 바 코터로 소정 두께로 도포했다. 이어서, 도공 후의 A층을 항온 항습조 내(온도 50°C, 상대 습도 70%)

를 통과시켜, 도공막으로부터 파라아라미드를 석출시켰다. 계속해서, 이 필름을, 수세 장치(이온 교환수가 10 리터/분으로 주입되어, 내부에 채워진 이온 교환수가, 상기 주입 속도와 동일 속도로 이온 교환수가 배출되는 조 내에 가이드 롤을 세트한 구조의 장치)에 통과시켜, A층으로부터 NMP 및 염화칼슘을 제거했다.

[0188] 그 후, 세정된 A층에 양기 드라이어로 열풍을 보내면서, 열 롤(직경 1m, 표면 온도 70°C, 메타아라미드 포의 캔버스로 덮여 있음)을 통하여 수분을 건조 제거했다. 이에 의해 A층의 편면에 B층이 적층되어 이루어지는 소정 두께의 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다.

[0189] 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0190] (비교예 11)

[0191] 먼저, 비교예 10과 마찬가지의 조작을 하여, A층의 편면에 B층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름을 얻었다. 계속해서, 얻어진 적층 다공질 필름의 A층의 면에, 비교예 1과 마찬가지의 조작을 하여 B층을 형성하여, A층의 양면에 B층이 적층되며, 한쪽의 B층이 파라아라미드를 포함하는 층이며, 다른 한쪽의 B층이 CMC를 포함하는 층인 적층 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 A층의 양면에 B층이 적층된 적층 다공질 필름에 대하여, 상기한 방법으로 측정한 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 적층 다공질 필름에 대하여, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0192] (참고예 1)

[0193] 비교예 4에 있어서의 B층(내열층: 양면, 결합제 CMC)의 두께를 증가시킴으로써 전체 두께를 50μm로 했을 때의 막 저항(α)을 어렵잖아, 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출했다.

[0194] B층(내열층)의 막 두께를 T_B , 부피 평량을 β 로 하면 내열층의 막 두께당 부피 평량 F 는, 다음 식으로 표시된다.

$$F = \beta / T_B$$

[0195] [0196] 마찬가지의 적층 구성을 갖는 비교예 4, 7 및 8의, T_B 및 β 로부터 산출한 F 는 이하와 같이 된다.

[0197] 비교예 4: $F=0.470 \text{cc/m}^2/\mu\text{m}$

[0198] 비교예 7: $F=0.479 \text{cc/m}^2/\mu\text{m}$

[0199] 비교예 8: $F=0.473 \text{cc/m}^2/\mu\text{m}$

[0200] 상기 3점의 평균값 $F_{ave.}$ 는 $0.474 \text{cc/m}^2/\mu\text{m}$ 이 되었다.

[0201] 2개의 실험 결과의 막 저항차를 $\Delta \alpha$, B층의 부피 평량차를 $\Delta \beta$ 로 하면, B층의 부피 평량당 막 저항값 U 는, 다음 식으로 표시된다.

$$U = \Delta \alpha / \Delta \beta$$

[0202] [0203] 마찬가지의 적층 구성을 갖는 비교예 4, 7 및 8의, α 및 β 의 차로부터 산출한 U 는 이하와 같이 된다.

[0204] 비교예 4와 비교예 7의 차: $U=0.081 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{m}^3/\text{cc}$

[0205] 비교예 4와 비교예 8의 차: $U=0.101 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{m}^3/\text{cc}$

[0206] 비교예 7과 비교예 8의 차: $U=0.072 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{m}^3/\text{cc}$

[0207] 상기 3점의 평균값 $U_{ave.}$ 는 $0.085 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{m}^3/\text{cc}$ 가 되었다.

[0208] 비교예 4의 전체 막 두께는 $26.3 \mu\text{m}$ 이기 때문에, 전체 두께 $50 \mu\text{m}$ 의 세퍼레이터를 얻기 위해서는 $23.7 \mu\text{m}$ 의 B층의 추가가 필요하다. $23.7 \mu\text{m}$ 의 B층을 추가한 경우의 부피 평량의 증가분은, 상기한 결과로부터 $23.7 \mu\text{m} \times F_{ave.} = 23.7 \mu\text{m} \times 0.474 \text{cc/m}^2/\mu\text{m} = 11.23 \text{cc/m}^3$ 로 산출된다.

[0209] 비교예 4에서 얻어진 세퍼레이터에 내열층을 더 적층하여 $50 \mu\text{m}$ 로 했을 때의 막 저항은, 상기 결과로부터 $U_{ave.} \times 11.23 \text{cc/m}^3 + 1.02 \Omega \cdot \text{cm}^2 = 0.085 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{m}^3/\text{cc} \times 11.23 \text{cc/m}^3 + 1.02 \Omega \cdot \text{cm}^2 = 1.97 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 산출된다.

- [0210] 따라서, 막 저항(α)이 $1.97\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이며, 부피 평량(β)이 $4.28\text{cc}/\text{m}^3+11.23\text{cc}/\text{m}^3=15.51\text{cc}/\text{m}^3$ 인 적층 다공질 필름의 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값은 5.30으로 산출된다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0211] (참고예 2)
- [0212] 실시예 1에 있어서의 B층(내열층: 양면, 결합제 CMC)의 두께를 증가시킴으로써 막 저항(α)을 $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 했을 때의 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값을 산출했다.
- [0213] 실시예 1에 있어서의 막 저항(α)은 $1.60\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이기 때문에, 막 저항(α)이 $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 인 세퍼레이터를 얻기 위해 서는 $0.4\Omega \cdot \text{cm}^2$ 분의 막 저항의 상승이 필요하다. $0.4\Omega \cdot \text{cm}^2$ 분의 막 저항 상승은, 상기 Uave.를 사용함으로써, $0.4\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{Uave.} = 4.71\text{cc}/\text{m}^3$ 의 B층 부피 평량에 의해 얻어지면 산출된다.
- [0214] $4.71\text{cc}/\text{m}^3$ 의 부피 평량을 추가했을 때의 막 두께 증加分은, 상기 Fave.를 사용함으로써, $4.71\text{cc}/\text{m}^3/\text{Fave.} = 9.9\mu\text{m}$ 로 산출된다. 즉, 전체 두께는 $30.2\mu\text{m} + 9.9\mu\text{m} = 40.1\mu\text{m}$ 로 산출된다.
- [0215] 막 저항(α)이 $2.00\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이며, 부피 평량(β)이 $6.35\text{cc}/\text{m}^3+4.71\text{cc}/\text{m}^3=11.06\text{cc}/\text{m}^3$ 인 적층 다공질 필름의 「 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값은 4.94로 산출된다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

내열성 조성물	결합제 필러	적층 구성 ^{*1}	적층 두께 ^{*2}		전체 두께 ^{*3} 막 적층(α)	부피 평방(β) ^{*4}	특기도 sec/100cc	적층 대공질 산출 결과 ^{*5}
			μm	μm		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	cc/m^2	
비교 예 1	CMC	알루미나 A _층 /B _층	15.7	38	19.5	0.91	1.06	108 4.04
비교 예 2	CMC	알루미나 A _층 /B _층	17.0	36	20.6	2.35	1.10	595 4.21
비교 예 3	CMC	알루미나 A _층 /B _층	14.4	40	18.4	0.46	1.05	45 3.99
비교 예 4	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	17.2	9.1	26.3	1.02	4.28	127 4.27
비교 예 5	CMC	알루미나 A _층 /B _층	15.4	2.4	17.8	0.93	1.04	112 3.99
비교 예 6	CMC	알루미나 A _층 /B _층	15.8	6.0	21.8	0.95	2.72	114 4.13
비교 예 7	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	16.6	5.1	21.7	0.88	2.46	117 4.10
비교 예 8	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	16.8	7.9	24.7	0.97	3.74	111 4.22
비교 예 9	CMC	알루미나 A _층 /B _층	12.7	3.7	16.4	1.05	1.81	245 4.07
비교 예 10	파라아라미드	알루미나 A _층 /B _층	15.8	3.3	19.1	1.06	1.17	204 4.02
비교 예 11	파라아라미드 /CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	16.1	9.9	26.0	1.30	4.21	256 4.30
실증 예 1	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	18.5	11.7	30.2	1.60	6.35	393 4.51
참고 예 1	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	17.2	32.8	50.0	1.97	15.51	— 5.30
참고 예 2	CMC	알루미나 B _층 /A _층 /B _층	18.5	21.6	40.1	2.00	11.06	— 4.94

*1 A_층/B_층: A_층의 양면에 B_층이 적층되어 있고, B_층/A_층/B_층: A_층의 양면에 B_층이 적층되어 있다.
 *2 A_층의 양면에 B_층이 적층되어 있는 경우, B_층 두께는 양면의 합계 두께.
 *3 전체 두께: A_층 두께+B_층 두께.
 *4 A_층의 양면에 B_층이 적층되어 있는 경우, 부피 평방은 양면의 평균값.
 *5 산출 결과는 $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 로 산출된 값.

[0216]

(못 찌르기) 시험

[0217]

<정극의 제작>

[0218]

정극 활물질, 도전제, 결합제 1, 결합제 2, 물을 사용하여, 정극 활물질(셀 시드 C-10N(닛본 가가쿠 고교 가부시키가이샤제), LiCoO₂, 진비중 4.8g/cm³): 도전제(아세틸렌 블랙(덴키 가가쿠 고교 가부시키가이샤), 진비중 2.2g/cm³): 결합제 1(PTFE31-JR(미츠이·듀퐁 플루오로 케미컬 가부시키가이샤 가부시키가이샤제), 진비중 2.2g/cm³): 결합제 2(셀로겐 4H(다이이치 고교 세야쿠 가부시키가이샤제), 진비중 1.4g/cm³)의 혼합 비율이, 92:2.7:4.55:0.75(중량비)의 조성이 되도록 각각 청량했다. 혼련기에, 일정량의 물을 넣고, 결합제 2를 용해한 후, 정극 활물질, 도전제, 결합제 1을 첨가하여 혼련하여, 점도가 2700±1000cp가 되도록, 다시 물을 첨가하고 조정하여, 정극합제를 얻었다. 해당 정극합제를 정극 집전체 시트인 두께 20μm이고 공극이 없는 알루미늄박의 양면의 소정 부분에 도포, 건조 후, 롤 프레스에 의해 도포막의 두께가 140μm(겉보기 밀도 3.5g/cm³)가 될 때까

지 압연하여, 폭을 54mm로 한 정극을 얻었다.

[0220] <부극의 제작>

부극 활물질 1, 부극 활물질 2, 결합제, 물을 사용하여, 부극 활물질 1(BF15SP(가부시키가이샤 주에츠 고쿠엔 고교쇼제), 진비중 2.2g/cm³): 부극 활물질 2(CG-R-A(니혼 고쿠엔 쇼지 가부시키가이샤제), 진비중 2.2g/cm³): 결합제(셀로겐 4H(다이이치 고교 세야쿠 가부시키가이샤제), 진비중: 1.4g/cm³)의 혼합 비율이, 58.8:39.2:2(중량비)의 조성이 되도록 각각 청량했다. 혼련기에, 일정량의 물을 넣고, 결합제를 용해한 후, 부극 활물질 1 및 부극 활물질 2를 첨가하고 혼련하여, 점도가 2100±500cp가 되도록, 다시 물을 첨가하고 조정하여, 부극합제를 얻었다. 해당 부극합제를 부극 집전체 시트인 두께 12μm이고 공극이 없는 구리박의 양면의 소정 부분에 도포, 건조 후, 롤 프레스에 의해 도포막의 두께가 140μm(겉보기 밀도 1.45g/cm³)가 될 때까지 압연하여, 폭을 56mm로 한 부극을 얻었다.

[0221] <리튬 이온 이차 전지의 제조>

상기 비교예 1 내지 11에 있어서의 적층 다공질 필름(폭 60mm, 길이 700mm)을 세퍼레이터로서 사용하고, 또한, 정극 템(알루미늄)을 용접한 상기 정극(폭 54mm, 길이 560mm), 부극 템(니켈)을 용접한 상기 부극(폭 56mm, 길이 600mm)을 사용하여, 정극, 적층 다공질 필름, 부극의 순서대로 적층하여 권회했다. 얻어진 전극군을 18650 원통 전지용의 전지 캔에 넣고, 탁상 선반에서 네킹을 행하고, 부극 템의 캔 바닥 용접과 정극 템의 덮개 용접을 한 후, 진공 건조를 행했다. 그 후, 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스 내에서 카르보네이트계 용제에, LiPF₆염을 1.3mol/L 함유하는 비수 전해질(기시다 가가쿠 가부시키가이샤제, 비중: 1.21g/cm³) 5g(정극, 부극 및 적층 다공질 필름에 있어서의 공극의 합계 부피의 1.1배에 상당)을 전지 캔 내에 주액하고, 코오킹기로 밀폐하여, 리튬 이온 이차 전지(18650 원통 전지)를 얻었다. 얻어진 원통형의 리튬 이온 이차 전지에 대하여, 상기한 방법으로 못 찌르기 시험을 행하여, 50% 파괴 전압을 산출한 결과를 표 2에 나타낸다.

[0222] (사이클 시험)

[0223] <비수 전해액 이차 전지의 제작>

[0224] (정극의 제작)

정극 활물질인 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 90중량부에, 아세틸렌 블랙 6중량부 및 폴리불화비닐리덴(가부시키가이샤 쿠레 하제) 4중량부를 첨가하고 혼합하여 얻은 혼합물을, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를, 정극 집전체인 알루미늄박의 일부에 균일하게 도포하여 건조시킨 후, 프레스기에 의해 두께 80μm로 압연했다. 계속해서, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 압연된 알루미늄박을 잘라내어 정극으로 했다. 정극 활물질층의 밀도는 2.50g/cm³이었다.

[0225] (부극의 제작)

부극 활물질인 흑연 분말 98중량부에, 중점제 및 결착제인 카르복시메틸셀룰로오스의 수용액 100중량부(카르복시메틸셀룰로오스의 농도; 1중량%) 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 애멀전 1중량부를 첨가하고 혼합하여, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를, 부극 집전체인 두께 20μm의 압연 구리박의 일부에 도포하여 건조시킨 후, 프레스기에 의해 두께 80μm로 압연했다. 계속해서, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm이고 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 압연된 압연 구리박을 잘라내어 부극으로 했다. 부극 활물질층의 밀도는 1.40g/cm³이었다.

[0226] (비수 전해액 이차 전지의 제작)

라미네이트 파우치 내에서, 적층 다공질 필름의 B층과 정극의 정극 활물질층이 접하도록 하며, 또한, 적층 다공질 필름의 A층(양면의 경우에는 B층)과 부극의 부극 활물질층이 접하도록 하고, 상기 정극, 적층 다공질 필름 및 부극을 이 순으로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면(主面)의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹쳐 지도록) 정극 및 부극을 배치했다.

계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수 전해액은, 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(부피비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆을 1mol/L이 되도록

용해하여 제조했다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지를 제작했다.

[0233] <사이클 시험>

[0234] 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 25°C에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 함, 이하도 마찬가지)의 정전류 충방전을 1사이클로 하여, 4사이클의 초기 충방전을 행했다.

[0235] 계속해서, 25°C에서 전압 범위; 4.2 내지 2.7V, 전류값; 1.0C의 정전류 충방전을 1사이클로 하여, 100사이클의 충방전을 행했다.

[0236] 상기 100사이클의 충방전에 있어서의 1사이클째의 충방전(즉, 4사이클의 초기 충방전을 행하고, 계속해서 행한 1사이클째의 충방전)에서의 방전 용량(즉, 충전 상태로부터 방전했을 때에 취출할 수 있는 전기량)을 기준으로 하고, 하기 식에 기초하여, 기준으로 하는 방전 용량(1사이클째 방전 용량)에 대한 상기 100사이클의 충방전에 있어서의 100사이클째의 충방전에서의 방전 용량(100사이클째 방전 용량)의 비율을 용량 유지율(%)로서 산출했다.

[0237] 용량 유지율=(100사이클째 방전 용량/1사이클째 방전 용량)×100

[0238] 산출된 용량 유지율이 50% 이상인 경우를 ○, 50% 미만인 경우를 ×로서 판정했다.

[0239] 상기한 사이클 시험은, 비교예 2, 비교예 11 및 실시예 1에서 얻어진 적층 다공질 필름을 각각 사용하여 제작한 각 비수 전해액 이차 전지에 대하여 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	50% 파괴 전압 (V)	사이클 시험
비교예 1	4.04	—
비교예 2	4.21	×
비교예 3	4.00	—
비교예 4	4.23	—
비교예 5	4.01	—
비교예 6	4.12	—
비교예 7	4.05	—
비교예 8	4.14	—
비교예 9	4.04	—
비교예 10	4.02	—
비교예 11	4.35	○
실시예 1	4.47	○

[0240]

[0241] 전지의 부피 에너지 밀도의 관점에서, 세퍼레이터 막 두께는 $50\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 전지 특성의 관점에서, 세퍼레이터의 막 저항은 $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 이상의 결과로부터, $0.1136 \times \alpha + 0.0819 \times \beta + 3.8034$ 」의 값이 4.40 내지 4.90이 되는 영역에서, 내부 단락에 대한 안전성(못 찌르기 안전성), 전지 특성, 전지의 부피 에너지 밀도 모두를 만족하는 세퍼레이터가 얻어지는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0242] 본 발명에 따르면, 전지 용량이 큰 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 내부 단락에 대한 안전성이 우수한 것으로 할 수 있는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직한 적층 다공질 필름 및 이 적층 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지를 얻을 수 있다.