



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0097895  
(43) 공개일자 2025년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 10/0568 (2010.01)  
 HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 4/38 (2006.01)  
 HO1M 50/417 (2021.01) HO1M 50/423 (2021.01)  
 HO1M 50/431 (2021.01) HO1M 50/446 (2021.01)  
 HO1M 50/451 (2021.01) HO1M 50/489 (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
 HO1M 10/052 (2013.01)  
 HO1M 10/0568 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7017254
- (22) 출원일자(국제) 2023년10월27일  
 심사청구일자 2025년05월26일
- (85) 번역문제출일자 2025년05월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/038993
- (87) 국제공개번호 WO 2024/095933  
 국제공개일자 2024년05월10일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2022-175127 2022년10월31일 일본(JP)
- (71) 출원인  
 데이진 가부시키키가이샤  
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 2방 4고
- (72) 발명자  
 야부우치, 나오야키  
 일본 2408501 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다이 79반 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠리츠다이가쿠 내  
 니시카와, 사토시  
 일본 5300005 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 2방 4고 데이진 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
 양영준, 오현식

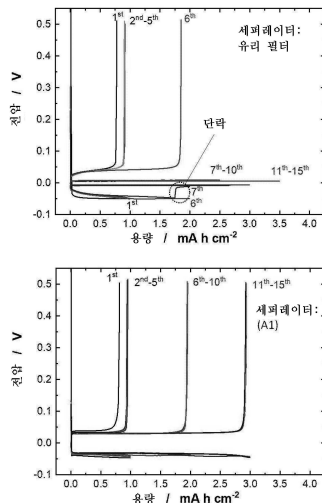
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지는, 정극과 부극과 전해액과 세퍼레이터를 구비하고, 부극이 금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하고, 전해액이 비수 용매 및 리튬염을 함유하고 리튬염 농도가 3.0mol/L 이상이고, 세퍼레이터가 폴리올레핀 미다공막과 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 마련되어 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/382* (2013.01)

*H01M 50/417* (2021.01)

*H01M 50/423* (2021.01)

*H01M 50/431* (2023.08)

*H01M 50/446* (2021.01)

*H01M 50/451* (2023.08)

*H01M 50/489* (2023.08)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

정극과,

금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하는 부극과,

비수 용매 및 리튬염을 함유하고 리튬염 농도가 3.0mol/L 이상인 전해액과,

폴리올레핀 미다공막 및 상기 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 마련되어 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층을 갖는 세퍼레이터를 구비하는,

리튬 이차 전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬염이, 술폰아미드리튬염 및 술폰이미드리튬염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부극이 금속 리튬층을 구비하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 부극이, 표면에 금속 리튬이 석출되는 집전체를 구비하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 정극이, 리튬을 전기 화학적으로 도프 및 탈도프하는 리튬 함유 활물질을 함유하는 활물질층을 구비하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 세퍼레이터가 상기 폴리올레핀 미다공막의 양면에 상기 다공질층을 갖는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전방향족 폴리아미드가 메타형 전방향족 폴리아미드를 포함하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 다공질층이 추가로 무기 입자를 함유하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 무기 입자가 금속 황산염 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 무기 입자의 평균 1차 입경이 0.3 $\mu\text{m}$  이하인, 리튬 이차 전지.

## 발명의 설명

### 기술분야

본 개시는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[0001]

### 배경 기술

- [0002] 이차 전지의 내열성을 높일 목적으로, 폴리아미드 등의 내열성 수지를 함유하는 다공질층을 마련한 세퍼레이터 및 당해 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지가 개발되고 있다.
- [0003] 예를 들어 특허문헌 1에는, 방향족 폴리아미드를 포함하는 다공성 필름을 세퍼레이터로서 사용한 리튬 이온 전지가 개시되어 있다.
- [0004] 예를 들어 특허문헌 2에는, 폴리아미드 등을 포함하는 내열층을 마련한 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지가 개시되어 있다.
- [0005] 예를 들어 특허문헌 3에는, 전방향족 폴리아미드 등을 포함하는 내열성 다공질층을 구비하는 축전 디바이스용 세퍼레이터가 개시되어 있다.
- [0006] 리튬염 농도가 높은 고염 농도 전해액이 이차 전지용으로 개발되고 있다.
- [0007] 예를 들어 특허문헌 4에는, 리튬 이미드 염과 용매의 몰비가 1:0.8 내지 1:2.0인 비수 전해액이 개시되어 있다.
- [0008] 예를 들어 특허문헌 5에는, 리튬염 1mol에 대하여 비수 용매를 3mol 이하 포함하는 전해액이 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2015-060724호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2013-222582호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2021/210318호
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2019-160723호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제2013/146714호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0010] 리튬 이차 전지는 금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하는 부극을 구비하는 이차 전지이다. 리튬 이차 전지는 이론상은 리튬 이온 이차 전지를 초과하는 에너지 밀도의 실현이 가능하다. 리튬 이차 전지에 리튬염 농도가 높은 고염 농도 전해액을 적용하면, 에너지 밀도가 높은 데다가 고염 농도 전해액의 이점을 구비한 리튬 이차 전지가 얻어진다. 단, 이 리튬 이차 전지의 실용화는, 이하의 이유로부터 곤란했다.
- [0011] 리튬 이차 전지는, 석출 반응인 충전 과정을 반복함으로써, 부극 상에, 수상으로 석출한 금속 리튬(「리튬 덴드라이트」라고 불린다.)이 발생하는 경우가 있다. 리튬 덴드라이트의 발생은, 즉 부극의 변형이며, 이차 전지의 사이클 특성을 저하시킨다. 또한, 리튬 덴드라이트가 성장하고 정극까지 달하면, 전지의 단락을 초래한다.
- [0012] 고염 농도 전해액은 일반적으로 점도가 높고, 종래 고염 농도 전해액이 침투 가능한 세퍼레이터의 종류가 한정되어 있었다. 전지의 세퍼레이터에 범용되어 있는 단층 폴리올레핀 미다공막은, 고염 농도 전해액이 침투하기 어렵고, 고염 농도 전해액을 구비하는 이차 전지의 세퍼레이터에는 부적합하다. 한편, 유리 섬유 부직포는, 구멍 직경이 비교적 크므로 고염 농도 전해액이 침투 가능하고, 고염 농도 전해액을 구비하는 이차 전지의 세퍼레이터로서 적용 가능하다.
- [0013] 그러나, 유리 섬유 부직포와 같이 구멍 직경이 비교적 큰 세퍼레이터를 사용한 경우, 전극 상에 리튬 덴드라이트가 발생하여 성장하기 쉽다. 리튬 이차 전지에 유리 섬유 부직포를 적용한 경우, 부극 상에서의 리튬 덴드라이트의 발생과 성장은 억제하기 어렵고, 사이클 특성의 저하가 현저하며, 또한 전지가 단락할 위험성이 높아진다.
- [0014] 본 개시는 상기 상황 하에 이루어졌다.

[0015] 본 개시는, 리튬 덴드라이트가 발생하기 어렵고, 사이클 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 하며, 이것을 달성하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0016] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적 수단에는, 이하의 양태가 포함된다.

[0017] <1>

[0018] 정극과,

[0019] 금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하는 부극과,

[0020] 비수 용매 및 리튬염을 함유하고 리튬염 농도가 3.0mol/L 이상인 전해액과,

[0021] 폴리올레핀 미다공막 및 상기 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 마련되어 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층을 갖는 세퍼레이터를 구비하는,

[0022] 리튬 이차 전지.

[0023] <2>

[0024] 상기 리튬염이, 술폰아미드리튬염 및 술폰이미드리튬염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, <1>에 기재된 리튬 이차 전지.

[0025] <3>

[0026] 상기 부극이 금속 리튬층을 구비하는, <1> 또는 <2>에 기재된 리튬 이차 전지.

[0027] <4>

[0028] 상기 부극이, 표면에 금속 리튬이 석출되는 집전체를 구비하는, <1> 또는 <2>에 기재된 리튬 이차 전지.

[0029] <5>

[0030] 상기 정극이, 리튬을 전기 화학적으로 도프 및 탈도프하는 리튬 함유 활물질을 함유하는 활물질층을 구비하는, <1> 내지 <4>의 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.

[0031] <6>

[0032] 상기 세퍼레이터가 상기 폴리올레핀 미다공막의 양면에 상기 다공질층을 갖는 <1> 내지 <5>의 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.

[0033] <7>

[0034] 상기 전방향족 폴리아미드가 메타형 전방향족 폴리아미드를 포함하는, <1> 내지 <6>의 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.

[0035] <8>

[0036] 상기 다공질층이 추가로 무기 입자를 함유하는, <1> 내지 <7>의 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.

[0037] <9>

[0038] 상기 무기 입자가 금속 황산염 입자를 포함하는, <8>에 기재된 리튬 이차 전지.

[0039] <10>

[0040] 상기 무기 입자의 평균 1차 입경이 0.3 $\mu$ m 이하인, <8> 또는 <9>에 기재된 리튬 이차 전지.

**발명의 효과**

[0041] 본 개시에 따르면, 리튬 덴드라이트가 발생하기 어렵고, 사이클 특성이 우수한 리튬 이차 전지가 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0042] 도 1은 참고예 1 및 참고예 2의 2전극식 셀의 충방전 곡선이다.

도 2는 참고예 2, 참고예 3 및 참고예 4의 2전극식 셀의 충방전 곡선이다.

도 3은 참고예 2, 참고예 3 및 참고예 4의 2전극식 셀의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 2전극식 셀의 충방전 곡선이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 2전극식 셀의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 2 및 비교예 2의 2전극식 셀의 충방전 곡선이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 2의 2전극식 셀의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시예 3 및 비교예 3의 2전극식 셀의 충방전 곡선과 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하에, 본 개시의 실시 형태에 대해서 설명한다. 이들의 설명 및 실시예는 실시 형태를 예시하는 것이며, 실시 형태의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0044] 본 개시에 있어서 「A 및/또는 B」는, 「A 및 B 중 적어도 하나」와 동의이다. 즉, 「A 및/또는 B」는 A만이어도 되고, B만이어도 되고, A 및 B의 조합이어도 된다고 하는 의미이다.
- [0045] 본 개시에 있어서 「내지」를 사용해서 나타내진 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다.
- [0046] 본 개시 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재된 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또한, 본 개시 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0047] 본 개시에 있어서 「공정」이라는 단어는, 독립된 공정뿐만 아니고, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0048] 본 개시에 있어서 실시 형태를 도면을 참조하여 설명하는 경우, 당해 실시 형태의 구성은 도면에 도시된 구성에 한정되지 않는다.
- [0049] 본 개시에 있어서 조성물 중의 각 성분의 양에 대해서 언급하는 경우, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수종 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수종의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0050] 본 개시에 있어서 각 성분에 해당하는 입자는 복수종 포함하고 있어도 된다. 조성물 중에 각 성분에 해당하는 입자가 복수종 존재하는 경우, 각 성분의 입경은, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수종의 입자의 혼합물에 관한 값을 의미한다.
- [0051] 본 개시에 있어서, MD(Machine Direction)란, 장척상으로 제조되는 폴리올레핀 미다공막 및 세퍼레이터에 있어서 장척 방향을 의미하고, TD(Transverse Direction)란, 폴리올레핀 미다공막 및 세퍼레이터의 면 방향에 있어서 MD에 직교하는 방향을 의미한다. 본 개시에 있어서, TD를 「폭 방향」이라고도 한다.
- [0052] 본 개시에 있어서, 세퍼레이터를 구성하는 각 층의 적층 관계에 대해서 「상」 및 「하」로 표현하는 경우, 폴리올레핀 미다공막에 대하여 보다 가까운 층에 대해서 「하」라고 하며, 폴리올레핀 미다공막에 대하여보다 먼 층에 대해서 「상」이라고 한다.
- [0053] <리튬 이차 전지>
- [0054] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 정극과 부극과 전해액과 세퍼레이터를 구비한다.
- [0055] 본 개시의 리튬 이차 전지가 구비하는 부극은, 금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하는 부극이다.
- [0056] 본 개시의 리튬 이차 전지가 구비하는 전해액은, 비수 용매 및 리튬염을 함유하고, 리튬염 농도가 3.0mol/L 이상의 전해액이다.
- [0057] 본 개시의 리튬 이차 전지가 구비하는 세퍼레이터는, 폴리올레핀 미다공막과, 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 마련되어 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층을 갖는 세퍼레이터이다. 이하, 당해 세퍼레이터를 「세퍼레이터 (A)」라고도 하고, 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층을 「다공질층 (A)」라고도 한다.

- [0058] 다공질층 (A)는 전방향족 폴리아미드를 함유한다. 전방향족 폴리아미드에는 극성기가 많이 포함되어 있고, 고염 농도 전해액과 높은 친화성을 나타낸다고 추측된다. 따라서, 다공질층 (A)를 갖는 세퍼레이터 (A)에는 고염 농도 전해액이 침투한다.
- [0059] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 세퍼레이터 (A)를 구비함으로써, 고염 농도 전해액을 채용하는 것이 가능하다.
- [0060] 세퍼레이터 (A)의 폴리올레핀 미다공막 및 다공질층 (A)는, 유리 섬유 부직포에 비하여, 구멍 직경이 작고 또한 구멍 직경의 균일성이 높은 막 및 층이다. 즉, 세퍼레이터 (A)는 유리 섬유 부직포에 비하여, 다공질 구조가 치밀하다. 치밀한 다공질 구조를 갖는 세퍼레이터 (A)가 대향하는 부극에 있어서는, 리튬 덴드라이트가 발생하기 어렵다.
- [0061] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 세퍼레이터 (A)를 구비함으로써, 리튬 덴드라이트가 발생하기 어렵고, 사이클 특성이 우수하다.
- [0062] 이하, 본 개시의 리튬 이차 전지가 구비하는 구성을 상세히 설명한다.
- [0063] [정극]
- [0064] 정극은, 예를 들어 집전체와, 집전체의 편면 또는 양면에 배치된 정극 활물질층을 구비한다.
- [0065] 정극의 집전체로서는 금속박이 바람직하다. 금속박으로서, 알루미늄박, 티타늄박, 스테인리스박 등을 들 수 있다. 정극의 집전체 두께는 5 $\mu\text{m}$  내지 20 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0066] 정극 활물질층은, 정극 활물질과 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 정극 활물질층은, 더욱 도전 보조제를 포함해도 된다.
- [0067] 정극 활물질로서, 리튬을 전기 화학적으로 도프 및 탈도프하는 리튬 함유 활물질이 바람직하다. 리튬 함유 활물질로서, 리튬 함유 전이 금속 산화물 및 금속 인산염을 들 수 있다. 리튬 함유 전이 금속 산화물 및 금속 인산염으로서,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0068] 수지로서, 폴리불화비닐리덴계 수지, 알긴산염 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0069] 도전 보조제로서, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0070] [부극]
- [0071] 부극은 금속 리튬의 용해 석출에 의해 작동하는 부극이다. 부극은 하기의 형태 (1) 및 형태 (2)의 어느 것이 바람직하다.
- [0072] 형태 (1): 금속 리튬층을 구비하는 부극.
- [0073] 형태 (2): 표면에 금속 리튬이 석출되는 집전체를 구비하는 부극.
- [0074] -형태 (1)-
- [0075] 형태 (1)의 부극은, 예를 들어 집전체와, 집전체의 편면 또는 양면에 배치된 금속 리튬층을 구비한다.
- [0076] 형태 (1)에 있어서의 집전체로서는 금속박이 바람직하다. 금속박으로서, 구리박, 은박, 스테인리스박, 팔라듐박 등을 들 수 있다. 형태 (1)에 있어서의 집전체로서는 구리박이 바람직하다. 형태 (1)에 있어서의 집전체의 두께는 3 $\mu\text{m}$  내지 20 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0077] 형태 (1)에 있어서의 금속 리튬층은, 리튬 단체의 층이다. 금속 리튬층의 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  내지 100 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 금속 리튬층으로서, 시판 중인 금속 리튬박이 사용 가능하다. 금속 리튬층은 증착법으로 집전체 상에 형성해도 된다.
- [0078] -형태 (2)-

- [0079] 형태 (2)의 부극은, 집전체 상에 미리 부극 활물질층을 마련하는 것을 요하지 않는다. 형태 (2)를 채용한 리튬 이차 전지에 있어서는, 충전 시에, 정극의 리튬 함유 활물질로부터 탈도프된 리튬 이온이 부극 집전체 상에 금속 리튬으로서 석출한다.
- [0080] 형태 (2)에 있어서의 집전체로서는 금속박이 바람직하다. 금속박으로서, 구리박, 은박, 스테인리스박, 팔라듐 박 등을 들 수 있다. 형태 (2)에 있어서의 집전체로서는 구리박이 바람직하다. 형태 (2)에 있어서의 집전체의 두께는 3 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m가 바람직하다.
- [0081] 형태 (2)의 부극은, 형태 (1)의 부극에 비하여 얇게, 전지의 에너지 밀도를 높이는 관점에서 유리하다.
- [0082] [전해액]
- [0083] 전해액은 비수 용매 및 리튬염을 함유하고, 리튬염 농도가 3.0mol/L 이상이다. 전해액에 리튬염이 복수 종류 포함되는 경우, 전해액에 포함되는 복수 종류의 리튬염 합계 농도가 3.0mol/L 이상이다.
- [0084] 리튬염 농도가 높은 고염 농도 전해액이 특징적인 용액 구조를 갖는 것이 보고되고 있다(Y. Yamada, et al., J. Am. Chem. Soc., 136, 5039-5046, 2014). 이 용액 구조의 특징은, 모든 용매 분자가 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)에 배위하고, 미배위의 용매 분자가 없는 것, 그래도 Li<sup>+</sup>의 안정 용매화 상태인 4배위가 미달이므로, 리튬염의 상대 음이온이 Li<sup>+</sup>에 배위하는 것이다.
- [0085] 상기의 용액 구조를 갖는 고염 농도 전해액은, 전기 화학적인 고도의 안정성, 휘발성 및 연소성의 저하, 전위 창 확장의 확장, 정극 활물질 중의 전이 금속의 용출 억제 등의 특성을 나타낸다.
- [0086] 전해액의 리튬염 농도는, 고염 농도 전해액의 특성을 실현하는 관점에서, 3.0mol/L 이상이고, 5.0mol/L 이상이 바람직하고, 5.3mol/L 이상이 보다 바람직하다.
- [0087] 전해액의 리튬염 농도는, 전해액의 점도를 억제하는 관점에서, 10.0mol/L 이하가 바람직하고, 7.0mol/L 이하가 보다 바람직하고, 6.0mol/L 이하가 더욱 바람직하다.
- [0088] 전해액의 리튬염 농도는, 고염 농도 전해액의 특성 실현과 점도 억제를 양립하는 관점에서, 3.0mol/L 내지 7.0mol/L가 바람직하고, 5.0mol/L 내지 6.0mol/L가 보다 바람직하다.
- [0089] 비수 용매로서, 리튬 이차 전지에 사용되는 공지된 모든 비수 용매를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 그 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 환상 에스테르; 아세트산메틸 등의 쇄상 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 에틸메틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴, 메톡시프로피오니트릴의 니트릴류; 트리에틸아민 등의 아민류; 메탄올 등의 알코올류; 아세톤 등의 케톤류; 불소 함유 알칸; 디메틸술폭시드; 술포란; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0090] 비수 용매로서, 비교적 점도가 낮은 용매인, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 그 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트가 바람직하고, 디메틸카르보네이트가 보다 바람직하다. 비교적 점도가 낮은 용매를 사용한 전해액은, 리튬염을 고농도에서 함유해도 점도가 비교적 낮게, 세퍼레이터에의 침투성이 높다.
- [0091] 리튬염으로서, 리튬 이차 전지에 사용되는 공지된 모든 리튬염을 들 수 있다. 구체적으로는, Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(별명 「LiFSA」 또는 「LiFSI」), Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(별명 「LiTFSA」 또는 「LiTFSI」), Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(별명 「LiBETA」 또는 「LiBETI」), Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)N, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)N, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)N 등의 술포아미드리튬염 및 술포이미드리튬염; Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C 등의 술포 메이트 리튬염; LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub> 등의 술포산 리튬염; LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0092] 리튬염으로서, 부피가 큰 음이온을 함유하고 해리가 용이하고 전기 화학적으로 안정됨으로써 이차 전지가 사이클 특성이 우수한 관점에서, 술포아미드리튬염 및 술포이미드리튬염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 구체적으로는, Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(별명 「LiFSA」 또는 「LiFSI」), Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(별명 「LiTFSA」

또는 「LiTFSI」),  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (별명 「LiBETA」 또는 「LiBETI」),  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}$  등이 바람직하다.

- [0093] 전해액으로서, 비수 용매가 디메틸카르보네이트이며, 술폰아미드리튬염 및 술폰이미드리튬염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염을 함유하고, 리튬염 농도가 3.0mol/L 내지 7.0mol/L인 전해액이 바람직하다. 여기서 리튬염 농도는, 5.0mol/L 내지 6.0mol/L가 보다 바람직하다.
- [0094] 전해액은 첨가제를 포함해도 된다. 첨가제로서, 비닐렌카르보네이트, 프로판술포, tert-부틸벤젠, 플루오로에틸렌카르보네이트, 리튬비스(옥살레이트)보레이트, 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 트라이소프로폭시보록신, 술폰란, 하이드로플루오로에테르, 아세트산비닐 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0095] [세퍼레이터 (A)]
- [0096] 세퍼레이터 (A)는 폴리올레핀 미다공막과, 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 마련된 다공질층 (A)를 갖는다. 다공질층 (A)는 전방향족 폴리아미드를 함유하는 다공질층이다. 다공질층 (A)는, 폴리올레핀 미다공막의 편면 또는 양면에 있어서, 세퍼레이터의 최외층인 것이 바람직하다.
- [0097] 세퍼레이터 (A)의 실시 형태로서, 하기의 형태 (a) 내지 (c)를 들 수 있다.
- [0098] 형태 (a): 폴리올레핀 미다공막의 양면에 다공질층 (A)를 갖는 세퍼레이터. 당해 세퍼레이터에 있어서 한쪽 면의 다공질층 (A)와 다른 쪽 면의 다공질층 (A)는, 성분 및/또는 조성에 있어서 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0099] 형태 (b): 폴리올레핀 미다공막의 한쪽 면에 다공질층 (A)를 갖고, 폴리올레핀 미다공막의 다른 쪽 면에 다른 다공질층(즉, 전방향족 폴리아미드를 함유하지 않는 다공질층)을 갖는 세퍼레이터. 다른 다공질층으로서, 예를 들어 정극과 세퍼레이터 (A)와의 접착을 목적으로 한 접착층을 들 수 있다.
- [0100] 형태 (c): 폴리올레핀 미다공막의 한쪽 면에 다공질층 (A)를 갖고, 폴리올레핀 미다공막의 다른 쪽 면에 층을 갖지 않는(즉, 폴리올레핀 미다공막의 표면이 노출하고 있다.) 세퍼레이터.
- [0101] 세퍼레이터 (A)는 고염 농도 전해액의 침투성이 보다 우수한 관점에서, 형태 (a)인 것이 바람직하다.
- [0102] 세퍼레이터 (A)는 세퍼레이터 전체의 두께를 억제해서 에너지 밀도의 보다 높은 이차 전지를 얻는 관점에서, 형태 (c)인 것이 바람직하다.
- [0103] 이하, 세퍼레이터 (A)가 갖는 폴리올레핀 미다공막 및 다공질층 (A)의 상세를 설명한다.
- [0104] -폴리올레핀 미다공막-
- [0105] 본 개시에 있어서 폴리올레핀 미다공막이란, 폴리올레핀을 함유하는 미다공막을 의미한다. 본 개시에 있어서 미다공막이란, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능해진 막을 의미한다.
- [0106] 폴리올레핀 미다공막으로서, 전지 세퍼레이터에 사용되는 공지된 모든 폴리올레핀 미다공막을 들 수 있다. 폴리올레핀 미다공막은, 셋 다운 기능을 발현하는 관점에서, 폴리에틸렌을 함유하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막은, 고온에 노출되었을 때에 용이하게 파막하지 않는 내열성을 구비하는 관점에서, 폴리프로필렌을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0107] 폴리올레핀 미다공막은, 셋 다운 기능과, 고온에 노출되었을 때에 용이하게 파막하지 않는 내열성을 구비하는 관점에서, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 폴리올레핀 미다공막으로서, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 1개의 층에 혼재하고 있는 미다공막을 들 수 있다. 이 미다공막은, 셋 다운 기능과 내열성의 양립이라고 하는 관점에서, 95질량% 이상의 폴리에틸렌과 5질량% 이하의 폴리프로필렌을 혼합해서 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 셋 다운 기능과 내열성의 양립이라고 하는 관점에서, 2층 이상의 적층 구조를 구비하고, 적어도 1층이 폴리에틸렌을 함유하고, 적어도 1층이 폴리프로필렌을 함유하는 구조의 폴리올레핀 미다공막도 바람직하다.
- [0108] 폴리올레핀 미다공막의 실시 형태의 일례로서, 주성분이 폴리에틸렌인 폴리에틸렌 미다공막을 들 수 있다. 폴리에틸렌 미다공막은, 전체의 질량에 차지하는 폴리에틸렌의 질량이 95질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0109] 폴리올레핀 미다공막에 포함되는 폴리올레핀으로서, 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 내지 500만의 폴리올레핀이

바람직하다. 폴리올레핀의 Mw가 10만 이상이면 미다공막에 충분한 역학 특성을 부여할 수 있다. 폴리올레핀의 Mw가 500만 이하이면, 미다공막의 섯 다운 특성이 양호하고, 미다공막의 성형이 하기 쉽다.

- [0110] 폴리올레핀의 Mw는, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)에 의해 측정된, 폴리스티렌 환산의 분자량이다. 미다공막으로부터 추출한 폴리올레핀 또는 미다공막의 형성에 사용하는 폴리올레핀을 시료로 해서 측정한다.
- [0111] 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서, 용융한 폴리올레핀을 T다이로부터 압출해서 시트화하고, 이것을 결정화 처리한 후에 연신하고, 이어서 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법: 유동 파라핀 등의 가소제와 함께 용융한 폴리올레핀을 T다이로부터 압출하고, 이것을 냉각해서 시트화하고, 연신한 후, 가소제를 추출해 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법; 등을 들 수 있다.
- [0112] 폴리올레핀 미다공막의 표면에는, 다공질층 (A)를 형성하기 위한 도공액과의 습윤성을 향상시킬 목적으로, 폴리올레핀 미다공막의 성질을 손상시키지 않는 범위에서, 각종 표면 처리를 실시해도 된다. 표면 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 화염 처리, 자외선 조사 처리 등을 들 수 있다.
- [0113] -폴리올레핀 미다공막의 특성-
- [0114] 폴리올레핀 미다공막의 두께는, 세퍼레이터의 제조 수율 및 전지의 제조 수율의 관점에서, 3 $\mu$ m 이상이 바람직하고, 5 $\mu$ m 이상이 보다 바람직하고, 6 $\mu$ m 이상이 더욱 바람직하다.
- [0115] 폴리올레핀 미다공막의 두께는, 전지의 에너지 밀도를 높이는 관점에서, 25 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 20 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 15 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0116] 폴리올레핀 미다공막의 두께( $\mu$ m)는, 접촉식의 두께계로 10cm사방 내의 20점을 측정하고, 이것을 평균한 값이다.
- [0117] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 전지의 단락을 억제하는 관점에서, 20초/100mL 이상이 바람직하고, 30초/100mL 이상이 보다 바람직하고, 50초/100mL 이상이 더욱 바람직하다.
- [0118] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 이온 투과성의 관점에서, 200초/100mL 이하가 바람직하고, 180초/100mL 이하가 보다 바람직하고, 160초/100mL 이하가 더욱 바람직하다.
- [0119] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값은, JIS P8117:2009에 따라, 걸리식 덴소미터를 사용하여 측정해서 구한다.
- [0120] 폴리올레핀 미다공막의 공공률은, 적절한 막 저항이나 섯 다운 기능을 얻는 관점에서, 20% 내지 60%가 바람직하고, 30% 내지 50%이 보다 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막의 공공률  $\epsilon$ (%)은, 하기의 식에 의해 구한다.
- [0121] 
$$\epsilon = \{1 - W_s / (d_s \cdot t)\} \times 100$$
- [0122] 여기에,  $W_s$ 는 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량(g/m<sup>2</sup>),  $d_s$ 는 폴리올레핀 미다공막의 진밀도(g/cm<sup>3</sup>),  $t$ 는 폴리올레핀 미다공막의 두께( $\mu$ m)이다. 단위 면적당 중량이란, 단위 면적당 질량이다.
- [0123] 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경은, 이온 투과성과 전지의 단락 억제를 양립하는 관점에서, 15nm 내지 100nm가 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경은, 펄 포모미터(CFP-1500-A, PMI사)를 사용하여, ASTM E1294-89에 따라서 측정한다.
- [0124] 폴리올레핀 미다공막의 바람직한 형태로서, 폴리올레핀 미다공막의 공공 벽면 일부 또는 전부를 전방향족 폴리아미드가 피복하고 있는 형태를 들 수 있다. 당해 형태의 폴리올레핀 미다공막에는 고염 농도 전해액이 침투하기 쉽다.
- [0125] 폴리올레핀 미다공막의 바람직한 형태로서, 폴리올레핀 미다공막의 구멍 안에, 섬유상의 전방향족 폴리아미드가 포함되어 있는 형태를 들 수 있다. 당해 형태의 폴리올레핀 미다공막에는 고염 농도 전해액이 침투하기 쉽다.
- [0126] 폴리올레핀 미다공막에의 고염 농도 전해액의 침투성의 관점에서, 적어도 폴리올레핀 미다공막의 표면에 가까운 영역의 구멍 안에 섬유상의 전방향족 폴리아미드가 포함되어 있는 것이 바람직하고, 폴리올레핀 미다공막의 전체의 구멍 안에 섬유상의 전방향족 폴리아미드가 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0127] 전방향족 폴리아미드가 미세한 섬유상이므로 폴리올레핀 미다공막의 미세 구멍을 폐색하지 않고, 따라서 폴리올레핀 미다공막의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하다.
- [0128] 섬유상의 전방향족 폴리아미드를 구성하는 전방향족 폴리아미드의 상세 및 바람직한 형태는, 다공질층 (A)에 포함되는 전방향족 폴리아미드(후술한다.)와 마찬가지로이다.

- [0129] -다공질층 (A)-
- [0130] 본 개시에 있어서 다공질층이란, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 층이다.
- [0131] 다공질층 (A)는 전방향족 폴리아미드를 함유한다. 전방향족 폴리아미드란, 주쇄가 벤젠환과 아미드 결합 만으로 구성되고 있는 폴리아미드를 의미한다. 단, 전방향족 폴리아미드에는 소량의 지방족 단량체가 공중합 되어 있어도 된다. 전방향족 폴리아미드는 아라미드라고도 불린다.
- [0132] 전방향족 폴리아미드는 메타형 전방향족 폴리아미드여도 되고, 파라형 전방향족 폴리아미드여도 되고, 메타형 전방향족 폴리아미드와 파라형 전방향족 폴리아미드의 혼합물이어도 된다.
- [0133] 전방향족 폴리아미드는 다공질층 (A)의 형성 시에 폴리올레핀 미다공막의 공공 안으로 들어가기 쉬운 관점에서, 유연성이 높은 폴리머인 것이 바람직하다. 이 관점에서, 전방향족 폴리아미드는, 파라형 전방향족 폴리아미드보다 메타형 전방향족 폴리아미드가 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막의 공공 벽면에 전방향족 폴리아미드(예를 들어 메타형 전방향족 폴리아미드)가 부착되어 있거나, 또는 섬유상의 전방향족 폴리아미드(예를 들어 섬유상의 메타형 전방향족 폴리아미드)가 구멍 안에 포함되는 것으로, 고염 농도 전해액이 폴리올레핀 미다공막에 침투하기 쉽다.
- [0134] 전방향족 폴리아미드는, 다공질층 (A)의 형성 시에 폴리올레핀 미다공막의 공공 안으로 들어가기 쉬운 관점에서, 메타형 전방향족 폴리아미드인 것이 바람직하고, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드가 특히 바람직하다.
- [0135] 다공질층 (A)에 포함되는 전방향족 폴리아미드의 함유량은, 다공질층 (A)에 포함되는 전체 수지량에 대하여, 85질량% 내지 100질량%가 바람직하고, 90질량% 내지 100질량%가 보다 바람직하고, 95질량% 내지 100질량%가 더욱 바람직하고, 100질량%가 특히 바람직하다.
- [0136] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 전방향족 폴리아미드의 종류 및/또는 함유량과, 다른 쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 전방향족 폴리아미드의 종류 및/또는 함유량은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0137] 다공질층 (A)는 전방향족 폴리아미드 이외의 기타 수지를 함유해도 된다. 기타 수지로서, 폴리아미드이미드, 폴리-N-비닐아세트아미드, 폴리아크릴아미드, 공중합 폴리에테르폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리불화비닐리텐계 수지, 아크릴계 수지, 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체, 비닐리트릴 화합물(아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등)의 단독 중합체 또는 공중합체, 카복시메틸셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에테르(폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등), 폴리술폰, 폴리케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0138] 다공질층 (A)에 포함되는 기타 수지의 함유량은, 다공질층 (A)에 포함되는 전체 수지량에 대하여, 0질량% 내지 15질량%가 바람직하고, 0질량% 내지 10질량%가 보다 바람직하고, 0질량% 내지 5질량%가 더욱 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다. 다공질층 (A)는 전방향족 폴리아미드 이외의 기타 수지를 함유하지 않는 것이 이상적이다.
- [0139] 다공질층 (A)는, 당해 층의 내열성 및 다공질화의 관점에서, 무기 입자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0140] 무기 입자로서, 금속 황산염 입자, 금속 수산화물 입자, 금속 산화물 입자, 금속 탄산염 입자, 금속 질화물 입자, 금속 불화물 입자, 점토 광물 입자 등을 들 수 있다. 무기 입자는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0141] 금속 황산염 입자를 구성하는 금속 황산염으로서, 황산바륨, 황산스트론튬, 황산칼슘, 황산칼슘2수화물, 명반, 자로사이트 등을 들 수 있다.
- [0142] 금속 수산화물 입자를 구성하는 금속 수산화물로서, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화세륨, 수산화니켈 등을 들 수 있다.
- [0143] 금속 산화물 입자를 구성하는 금속 산화물로서, 티타늄산바륨( $BaTiO_3$ ), 산화마그네슘, 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 베마이트(알루미늄1수화물), 티타니아( $TiO_2$ ), 실리카( $SiO_2$ ), 지르코니아( $ZrO_2$ ), 산화아연 등을 들 수 있다.
- [0144] 금속 탄산염 입자를 구성하는 금속 탄산염으로서, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다.

- [0145] 금속 질화물 입자를 구성하는 금속 질화물로서, 질화 마그네슘, 질화알루미늄, 질화 칼슘, 질화티타늄 등을 들 수 있다.
- [0146] 금속 불화물 입자를 구성하는 금속 불화물로서, 불화 마그네슘, 불화칼슘 등을 들 수 있다.
- [0147] 점토 광물 입자를 구성하는 점토 광물로서, 규산칼슘, 인산칼슘, 아파타이트, 탈크 등을 들 수 있다.
- [0148] 무기 입자는 실란 커플링제 등에 의해 표면 수식된 무기 입자여도 된다.
- [0149] 무기 입자로서, 전해액 또는 전해질을 분해하기 어렵고, 따라서 전지 내부에서 가스 발생을 일으키기 어려운 관점에서, 금속 황산염 입자가 바람직하고, 황산바륨 입자가 보다 바람직하다.
- [0150] 무기 입자로서 금속 황산염 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자 전체에 차지하는 금속 황산염 입자의 양은, 전지 내부에서의 가스 발생을 억제하는 관점에서, 80질량% 이상이 바람직하고, 85질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100질량%가 가장 바람직하다.
- [0151] 무기 입자로서 황산바륨 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자 전체에 차지하는 황산바륨 입자의 양은, 전지 내부에서의 가스 발생을 억제하는 관점에서, 80질량% 이상이 바람직하고, 85질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100질량%가 가장 바람직하다.
- [0152] 무기 입자로서, 전기 화학적인 안정성이 높은 관점에서, 산화마그네슘 입자, 수산화마그네슘 입자, 탄산마그네슘 입자, 질화 마그네슘 입자, 불화 마그네슘 입자 등의 마그네슘 화합물 입자가 바람직하고, 산화마그네슘 입자 및 수산화마그네슘 입자 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0153] 무기 입자로서 마그네슘 화합물 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자 전체에 차지하는 마그네슘 화합물 입자의 양은, 전기 화학적인 안정성이 높은 관점에서, 80질량% 이상이 바람직하고, 85질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100질량%가 가장 바람직하다.
- [0154] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자의 종류 및/또는 함유량과, 다른 쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자의 종류 및/또는 함유량은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0155] 무기 입자의 입자 형상에 한정은 없고, 구상, 판상, 바늘상, 부정 형상의 어느 것이어도 된다. 무기 입자는, 전지의 단락 억제의 관점 및 균일성이 높은 치밀한 다공질층을 형성하는 관점에서, 구상 또는 판상의 입자인 것과, 응집하지 않고 있는 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0156] 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자의 평균 1차 입경은, 당해 층의 다공질화의 관점 및 균일성이 높은 치밀한 다공질층을 형성하는 관점에서, 0.3 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 0.2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 0.03 $\mu\text{m}$  이상 0.15 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.
- [0157] 무기 입자로서 금속 황산염 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 금속 황산염 입자의 평균 1차 입경은, 당해 층의 다공질화의 관점 및 균일성이 높은 치밀한 다공질층을 형성하는 관점에서, 0.3 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 0.2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 0.03 $\mu\text{m}$  이상 0.15 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.
- [0158] 무기 입자로서 황산바륨 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 황산바륨 입자의 평균 1차 입경은, 당해 층의 다공질화의 관점 및 균일성이 높은 치밀한 다공질층을 형성하는 관점에서, 0.3 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 0.2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 0.03 $\mu\text{m}$  이상 0.15 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.
- [0159] 무기 입자로서 마그네슘 화합물 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)에 포함되는 마그네슘 화합물 입자의 평균 1차 입경은, 당해 층의 다공질화의 관점 및 균일성이 높은 치밀한 다공질층을 형성하는 관점에서, 0.3 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 0.2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 0.03 $\mu\text{m}$  이상 0.15 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.
- [0160] 다공질층에 포함되는 무기 입자의 평균 1차 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰에 있어서 무작위에 선택한 무기 입자 100개의 긴 직경을 측정하고, 100개의 긴 직경을 평균하는 것으로 구한다. SEM 관찰에 제공하는 시료는, 다공질층을 형성하는 재료인 무기 입자, 또는 세퍼레이터의 다공질층으로부터 추출한 무기 입자이다. 세퍼레이터의 다공질층으로부터 무기 입자를 추출하는 방법에 제한은 없다. 당해 방법은, 예를 들어 세퍼

레이터로부터 박리한 다공질층을, 수지를 용해하는 유기 용제에 침지해서 유기 용제에서 수지를 용해시켜 무기 입자를 추출하는 방법; 세퍼레이터로부터 박리한 다공질층을 800℃ 정도로 가열해서 수지를 소실시켜서 무기 입자를 추출하는 방법; 등이다.

- [0161] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자의 평균 1차 입경과, 다른 쪽의 다공질층 (A)에 포함되는 무기 입자의 평균 1차 입경은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0162] 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 무기 입자의 체적 비율은, 10체적% 이상 90체적% 이하가 바람직하고, 20체적% 이상 80체적% 이하가 보다 바람직하고, 30체적% 이상 75체적% 이하가 더욱 바람직하다. 본 개시에 있어서 다공질층의 고형분 체적이란, 다공질층의 공공을 제외한 체적을 의미한다.
- [0163] 무기 입자로서 금속 황산염 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 금속 황산염 입자의 체적 비율은, 10체적% 이상 90체적% 이하가 바람직하고, 20체적% 이상 80체적% 이하가 보다 바람직하고, 30체적% 이상 75체적% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0164] 무기 입자로서 황산바륨 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 황산바륨 입자의 체적 비율은, 10체적% 이상 90체적% 이하가 바람직하고, 20체적% 이상 80체적% 이하가 보다 바람직하고, 30체적% 이상 75체적% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0165] 무기 입자로서 마그네슘 화합물 입자를 사용하는 경우, 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 마그네슘 화합물 입자의 체적 비율은, 10체적% 이상 90체적% 이하가 바람직하고, 20체적% 이상 80체적% 이하가 보다 바람직하고, 30체적% 이상 75체적% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0166] 다공질층의 고형분 체적에 차지하는 무기 입자의 체적 비율  $V$ (체적%)는, 하기의 식에 의해 구한다.
- [0167]  $V = \{ (X_a/D_a) / (X_a/D_a + X_b/D_b + X_c/D_c + \dots + X_n/D_n) \} \times 100$
- [0168] 여기에, 다공질층의 구성 재료 중, 무기 입자가  $a$ 이고, 기타 구성 재료가  $b, c, \dots, n$ 이고, 소정 면적의 다공질층에 포함되는 각 구성 재료의 질량이  $X_a, X_b, X_c, \dots, X_n(g)$ 이고, 각 구성 재료의 진밀도가  $D_a, D_b, D_c, \dots, D_n(g/cm^3)$ 이다.
- [0169] 상기의 식에 대입하는  $X_a$  등은, 소정 면적의 다공질층의 형성에 사용하는 구성 재료의 질량( $g$ ), 또는 소정 면적의 다공질층으로부터 추출한 구성 재료의 질량( $g$ )이다.
- [0170] 상기의 식에 대입하는  $D_a$  등은, 다공질층의 형성에 사용하는 구성 재료의 진밀도( $g/cm^3$ ), 또는 다공질층으로부터 추출한 구성 재료의 진밀도( $g/cm^3$ )이다.
- [0171] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 무기 입자의 체적 비율과, 다른 쪽의 다공질층 (A)의 고형분 체적에 차지하는 무기 입자의 체적 비율은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0172] 다공질층 (A)는 유기 필러를 포함해도 된다. 유기 필러로서, 가교 폴리(메트)아크릴산, 가교 폴리(메트)아크릴산에스테르, 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 벨라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자를 포함하는 입자; 폴리스폰, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 고분자를 포함하는 입자; 등을 들 수 있다. 「(메트)아크릴」라는 표기는 「아크릴」 및 「메타크릴」의 어느 것이어도 되는 것을 의미한다.
- [0173] 유기 필러를 구성하는 수지는, 상기의 예시 재료의, 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체) 또는 가교체여도 된다. 유기 필러는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0174] 다공질층 (A)는 계면 활성제 등의 분산제, 습윤제, 소포제, pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 분산제는 다공질층 (A)를 형성하기 위한 도공액에, 분산성, 도공성 또는 보존 안정성을 향상시킬 목적으로 첨가된다. 습윤제, 소포제, pH 조정제는 다공질층 (A)를 형성하기 위한 도공액에, 예를 들어 폴리올레핀 미다공막과의 친숙도를 좋게 할 목적, 도공액으로의 에어 물림을 억제할 목적, 또는 pH 조정의 목적으로 첨가된다.
- [0175] -다공질층 (A)의 특성-
- [0176] 다공질층 (A)의 두께는, 전지를 제조할 때의 핸들링성의 관점에서, 편면 0.1 $\mu m$  이상이 바람직하고, 편면 0.5 $\mu m$

이상이 보다 바람직하고, 편면 1.0 $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다.

[0177] 다공질층 (A)의 두께는, 이온 투과성 및 전지의 에너지 밀도를 높이는 관점에서, 편면 10.0 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 편면 8.0 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 편면 6.0 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.

[0178] 다공질층 (A)의 두께는, 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 양면의 합계로서, 1.0 $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 2.0 $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 3.0 $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하고, 20.0 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 16.0 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 12.0 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.

[0179] 다공질층 (A)의 두께(폴리올레핀 미다공막의 양면 합계,  $\mu\text{m}$ )는, 세퍼레이터 (A)의 두께( $\mu\text{m}$ )로부터 폴리올레핀 미다공막의 두께( $\mu\text{m}$ )를 감산한 값이다.

[0180] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)의 두께와 다른 쪽의 다공질층 (A)의 두께의 차( $\mu\text{m}$ )는 작을수록 바람직하고, 양면 합계의 두께( $\mu\text{m}$ )의 20% 이하인 것이 바람직하다.

[0181] 다공질층 (A)의 단위 면적당 질량은, 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 편면에 있는 경우도 양면에 있는 경우도, 전지를 제조할 때의 핸들링성 관점에서, 양면의 합계로서 1.0g/ $\text{m}^2$  이상이 바람직하고, 2.0g/ $\text{m}^2$  이상이 보다 바람직하고, 3.0g/ $\text{m}^2$  이상이 더욱 바람직하다.

[0182] 다공질층 (A)의 단위 면적당 질량은, 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 편면에 있는 경우도 양면에 있는 경우도, 이온 투과성 및 전지의 에너지 밀도 관점에서, 양면의 합계로서 30.0g/ $\text{m}^2$  이하가 바람직하고, 20.0g/ $\text{m}^2$  이하가 보다 바람직하고, 10.0g/ $\text{m}^2$  이하가 더욱 바람직하다.

[0183] 다공질층 (A)가 폴리올레핀 미다공막의 양면에 있는 경우, 한쪽의 다공질층 (A)의 단위 면적당 질량과, 다른 쪽의 다공질층 (A)의 단위 면적당 질량과의 차(g/ $\text{m}^2$ )은, 세퍼레이터의 컬을 억제하는 관점 또는 전지의 사이클 특성을 양호하게 하는 관점에서, 작을수록 바람직하고, 양면의 합계량(g/ $\text{m}^2$ )의 20% 이하인 것이 바람직하다.

[0184] 다공질층 (A)의 공공률은, 이온 투과성의 관점에서, 30% 이상이 바람직하고, 35% 이상이 보다 바람직하고, 40% 이상이 더욱 바람직하다.

[0185] 다공질층 (A)의 공공률은, 다공질층 (A)의 역학적 강도의 관점에서, 80% 이하가 바람직하고, 70% 이하가 보다 바람직하고, 60% 이하가 더욱 바람직하다.

[0186] 다공질층의 공공률  $\varepsilon$  (%)은, 하기의 식에 의해 구한다.

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{d_i}}{t} \right) \times 100$$

[0187] 여기에, 다공질층의 구성 재료 1, 구성 재료 2, 구성 재료 3, ..., 구성 재료 $n$ 에 대해서, 각 구성 재료의 단위 면적당 질량이  $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$ (g/ $\text{cm}^2$ )이고, 각 구성 재료의 진밀도가  $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ (g/ $\text{cm}^3$ )이고, 다공질층의 두께가  $t$ (cm)이다.

[0189] [세퍼레이터 (A)의 특성]

[0190] 세퍼레이터 (A)의 두께는, 기계적 강도의 관점에서, 5 $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 10 $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 15 $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다.

[0191] 세퍼레이터 (A)의 두께는, 전지의 에너지 밀도를 높이는 관점에서, 30 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 25 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 20 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.

[0192] 세퍼레이터 (A)의 두께( $\mu\text{m}$ )는, 접착식의 두께계로 10cm 사방 내의 20점을 측정하고, 이것을 평균한 값이다.

[0193] 세퍼레이터 (A)의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 전지의 단락을 억제하는 관점에서, 40초/100mL 이상이 바람직하고, 50초/100mL 이상이 보다 바람직하고, 60초/100mL 이상이 더욱 바람직하다.

[0194] 세퍼레이터 (A)의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 이온 투과성의 관점에서, 200초/100mL 이하가 바람직하고, 180초/100mL 이하가 보다 바람직하고, 160초/100mL 이하가 더욱 바람직하다.

[0195] 세퍼레이터의 걸리값은, JIS P8117:2009에 따라, 걸리식 텐소미터를 사용하여 측정해서 구한다.

- [0196] [세퍼레이터 (A)의 제조 방법]
- [0197] 세퍼레이터 (A)는, 예를 들어 폴리올레핀 미다공막 상에 다공질층 (A)를 습식 도공법 또는 건식 도공법으로 형성함으로써 제조할 수 있다. 본 개시에 있어서, 습식 도공법이란, 도공층을 응고액 중에서 고화시키는 방법이며, 건식 도공법이란, 도공층을 건조시켜서 고화시키는 방법이다. 이하에, 습식 도공법의 실시 형태 예를 설명한다.
- [0198] 습식 도공법은, 다공질층을 형성하기 위한 도공액을 폴리올레핀 미다공막 상에 도공하고, 응고액에 침지해서 도공층을 고화시키고, 응고액으로부터 끌어올려 수세 및 건조를 행하는 방법이다.
- [0199] 다공질층 (A)를 형성하기 위한 도공액은, 전방향족 폴리아미드를 용매에 용해시켜서 제작한다. 도공액에는, 필요에 따라, 전방향족 폴리아미드 이외의 기타 성분을 용해 또는 분산시킨다.
- [0200] 도공액의 조제에 사용하는 용매는, 전방향족 폴리아미드를 용해하는 용매(이하, 「양용매」라고도 한다.)를 포함한다. 양용매로서, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매를 들 수 있다.
- [0201] 도공액의 조제에 사용하는 용매는, 양호한 다공질 구조를 갖는 다공질층을 형성하는 관점에서, 상분리를 유발시키는 상분리제를 포함하고 있어도 된다. 따라서, 도공액의 조제에 사용하는 용매는, 양용매와 상분리제와의 혼합 용매여도 된다. 상분리제는 도공에 적절한 점도를 확보할 수 있는 범위의 양으로 양용매와 혼합하는 것이 바람직하다. 상분리제로서, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0202] 도공액의 조제에 사용하는 용매가 양용매와 상분리제와의 혼합 용매인 경우, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 양용매를 60질량% 이상 포함하고, 상분리제를 5질량% 내지 40질량% 포함하는 혼합 용매가 바람직하다.
- [0203] 도공액의 수지 농도는, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 1질량% 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 도공액의 무기 입자 농도는, 양호한 다공질 구조를 형성하는 관점에서, 0.5질량% 내지 50질량%인 것이 바람직하다.
- [0204] 도공액은 계면 활성제 등의 분산제, 습윤제, 소포제, pH 조정제 등을 함유하고 있어도 된다. 이들의 첨가제는, 이차 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정해서 전지내 반응을 저해하지 않는 것이면, 다공질층에 잔존하는 것이어도 된다.
- [0205] 폴리올레핀 미다공막에의 도공액의 도공 수단으로서, 메이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 롤 코터, 그라비아 코터 등을 들 수 있다. 다공질층을 폴리올레핀 미다공막의 양면에 형성하는 경우, 도공액을 양면 동시에 폴리올레핀 미다공막에 도공하는 것이 생산성의 관점에서 바람직하다.
- [0206] 도공층의 고화는, 도공층을 형성한 폴리올레핀 미다공막을 응고액에 침지하고, 도공층에 있어서 상분리를 유발하면서 수지를 고화시키는 것으로 행해진다. 이에 의해, 폴리올레핀 미다공막과 다공질층과 로 이루어지는 적층체를 얻는다.
- [0207] 응고액은 도공액의 조제에 사용한 양용매 및 상분리제와, 물을 포함하는 것이 일반적이다. 양용매와 상분리제의 혼합비는, 도공액의 조제에 사용한 혼합 용매의 혼합비에 맞추는 것이 생산상 바람직하다. 응고액 중의 물의 함유량은 40질량% 내지 90질량%인 것이, 다공질 구조의 형성 및 생산성의 관점에서 바람직하다. 응고액의 온도는, 예를 들어 20℃ 내지 50℃이다.
- [0208] 응고액 중에서 도공층을 고화시킨 후, 적층체를 응고액으로부터 인양하고, 수세한다. 수세함으로써, 적층체로부터 응고액을 제거한다. 또한, 건조시킴으로써, 적층체로부터 물을 제거한다. 수세는, 예를 들어 적층체를 수욕 중에서 반송 함으로써 행한다. 건조는, 예를 들어 적층체를 고온 환경 중에서 반송하는 것, 적층체에 바람을 쐬는 것, 적층체를 히트 롤에 접촉시킴으로써 행한다. 건조 온도는 40℃ 내지 80℃가 바람직하다.
- [0209] 세퍼레이터 (A)는, 건식 도공법으로도 제조할 수 있다. 건식 도공법은, 도공액을 폴리올레핀 미다공막에 도공하고, 도공층을 건조시켜서 용매를 휘발 제거함으로써, 다공질층을 폴리올레핀 미다공막 상에 형성하는 방법이다.
- [0210] 세퍼레이터 (A)는, 다공질층 (A)를 독립된 시트로서 제작하고, 다공질층 (A)를 폴리올레핀 미다공막에 겹치고, 열압착 또는 접착제에 의해 복합화하는 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 다공질층 (A)를 독립된 시트로서 제작하는 방법으로서, 상술한 습식 도공법 또는 건식 도공법을 적용하고, 박리 시트 상에 다공질층을 형성하는

방법을 들 수 있다.

- [0211] [리튬 이차 전지의 형상 및 제조 방법]
- [0212] 리튬 이차 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형, 파우치형 등의 어느 것이어도 된다.
- [0213] 리튬 이차 전지의 외장재로서, 금속 캔, 알루미늄 라미네이트 필름제 팩 등을 들 수 있다.
- [0214] 리튬 이차 전지는, 예를 들어 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 배치한 적층체를 제조하는 공정; 적층체 및 전해액을 외장재에 수용하고, 적층체에 전해액을 침투시키는 공정; 외장재 내를 진공 상태로 하고, 외장재를 밀봉하는 공정;을 거쳐서 제조된다.
- [0215] 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 배치한 적층체를 제조할 때에 있어서, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은, 정극, 세퍼레이터, 부극을 이 순으로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순으로 겹쳐서, 길이 방향으로 권회하는 방식이어도 된다.
- [0216] 리튬 이차 전지의 실시 형태의 일례는, 원통형 금속 캔 중에, 정극과 세퍼레이터와 부극이 권회되는 적층체와, 전해액을 구비한다.
- [0217] 실시예
- [0218] 이하에 실시예를 들어, 본 개시의 리튬 이차 전지를 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 수순 등은, 본 개시의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 개시의 리튬 이차 전지의 범위는, 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어서는 안된다.
- [0219] <측정 방법, 평가 방법>
- [0220] 실시예 및 비교예에 적용한 측정 방법 및 평가 방법은, 이하와 같다.
- [0221] [폴리올레핀 미다공막 및 세퍼레이터의 두께]
- [0222] 폴리올레핀 미다공막 및 세퍼레이터의 두께( $\mu\text{m}$ )는, 접촉식의 두께계(가부시키가이샤 미츠토요, LITEMATIC VL-50S)에서 10cm 사방 내의 20점을 측정하고, 이것을 평균하는 것으로 구했다. 측정 단자에는 구의 반경 10mm의 구면 측정자(가부시키가이샤 미츠토요)를 사용하여, 측정 중에 0.19N의 하중이 인가되도록 조정했다.
- [0223] [다공질층의 두께]
- [0224] 다공질층의 두께(양면 합계,  $\mu\text{m}$ )는 세퍼레이터의 두께( $\mu\text{m}$ )로부터 폴리올레핀 미다공막의 두께( $\mu\text{m}$ )를 감산해서 구했다.
- [0225] [폴리올레핀 미다공막의 공공률]
- [0226] 폴리올레핀 미다공막의 공공률  $\varepsilon$  (%)은, 하기의 식에 의해 구했다.
- [0227] 
$$\varepsilon = \{1 - W_s / (d_s \cdot t)\} \times 100$$
- [0228] 여기에,  $W_s$ 는 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량( $\text{g}/\text{m}^2$ ),  $d_s$ 는 폴리올레핀 미다공막의 진밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $t$ 는 폴리올레핀 미다공막의 두께( $\mu\text{m}$ )이다.
- [0229] [폴리올레핀 미다공막의 걸리값]
- [0230] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값(초/100mL)은 JIS P8117:2009에 따라, 걸리식 덴소미터(도요 세이키샤, G-B2C)를 사용하여 측정했다.
- [0231] [무기 입자의 평균 1차 입경]
- [0232] 무기 입자의 평균 1차 입경은, 다공질층의 형성에 사용하는 무기 입자를 시료로 해서 SEM 관찰을 행하여, 무작위로 선택한 무기 입자 100개의 긴 직경을 측정하고, 100개의 긴 직경을 평균하여 구했다.
- [0233] [무기 입자의 체적 비율]
- [0234] 다공질층의 고흡분 체적에 차지하는 무기 입자의 체적 비율 V(체적%)는 하기의 식에 의해 구했다.
- [0235] 
$$V = \{(X_a/D_a) / (X_a/D_a + X_b/D_b + X_c/D_c + \dots + X_n/D_n)\} \times 100$$
- [0236] 여기에, 다공질층의 구성 재료 중, 무기 입자가 a이고, 기타 구성 재료가 b, c, ..., n이고, 소정 면적의 다공질

층에 포함되는 각 구성 재료의 질량이  $X_a, X_b, X_c, \dots, X_n(g)$ 이고, 각 구성 재료의 진밀도가  $D_a, D_b, D_c, \dots, D_n(g/cm^3)$ 이다. 상기의 식에 대입하는  $X_a$  등은, 소정 면적의 다공질층의 형성에 사용하는 구성 재료의 질량(g)이다. 상기의 식에 대입하는  $D_a$  등은, 다공질층의 형성에 사용하는 구성 재료의 진밀도( $g/cm^3$ )이다.

[0237] 표 1 내지 표 4 및 도 1 내지 도 8에 기재한 약칭은, 이하의 화학 물질을 의미한다.

[0238] DMC 디메틸카르보네이트

[0239] EC 에틸렌카르보네이트

[0240] FEC 플루오로에틸렌카르보네이트

[0241] LiFSA  $Li(FSO_2)_2N$

[0242] PP 폴리프로필렌

[0243] <세퍼레이터(A)의 제조>

[0244] 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를, 수지 농도가 4.0질량%가 되도록 디메틸아세트아미드(DMAc)에 용해하고, 더욱 황산바륨 입자(평균 1차 입경  $0.05\mu m$ )를 교반 혼합하고, 도공액 (1)을 얻었다.

[0245] 메이어 바에 도공액 (1)을 적량 얹고, 폴리에틸렌 미다공막(두께  $7\mu m$ , 공공률 37%, 걸리값 123초/100mL)의 양면에 도공액 (1)을 도공했다. 그 때, 폴리에틸렌 미다공막의 표리의 도공량이 등량이 되도록 도공했다. 이것을, 응고액(DMAc:물=50:50[질량비]), 액온  $40^\circ C$ 에 침지하고 도공층을 고화시키고, 이어서 수온  $40^\circ C$ 의 수세조에서 세정하고, 건조시켰다. 이와 같이 해서, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 이 세퍼레이터에 있어서, 다공질층의 평균 두께는 양면 합계로  $4\mu m$ 이고, 다공질층의 고형분 체적에 차지하는 황산바륨 입자의 체적 비율은 71체적%였다. 이하, 이 세퍼레이터를 「세퍼레이터 (A1)」이라고 한다.

[0246] <리튬 이차 전지의 제조>

[0247] [참고예 1 내지 4]

[0248] 참고예 1 내지 4의 2전극식 셀을 각각 제조했다. 이들 2전극식 셀의 형태는 표 1과 같다.

표 1

		참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4
실험용 정극		구리박 / 금속 리튬박	구리박 / 금속 리튬박	구리박 / 금속 리튬박	구리박 / 금속 리튬박
부극		구리박	구리박	구리박	구리박
전해액	비수 용매	DMC	DMC	EC:DMC 용량비 3:7	EC:DMC 용량비 3:7 +2%FEC
	리튬염	LiFSA	LiFSA	$LiPF_6$	$LiPF_6$
	리튬염 농도	$5.7mol/L$	$5.7mol/L$	$1.0mol/L$	$1.0mol/L$
세퍼레이터		유리 섬유 부직포	세퍼레이터 (A1)	세퍼레이터 (A1)	세퍼레이터 (A1)

[0249]

[0250] 정극은 실험용 형태이며, 시판 중인 구리박과 시판 중인 금속 리튬박과의 적층체이다.

[0251] 부극은 시판 중인 구리박이다.

[0252] 참고예 1 및 참고예 2에 있어서의 전해액은, 리튬염과 비수 용매의 몰비가,  $LiFSA:DMC=1:1.1$ 이다.

[0253] 참고예 1에 있어서의 세퍼레이터는, 시판 중인 유리 섬유 부직포(GB-100R, 애드반텍제)이며, 평균 두께  $380\mu m$ , 공공률 84%이다.

[0254] 참고예 2 내지 4에 있어서의 세퍼레이터는, 세퍼레이터 (A1)이다.

- [0255] 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하였다.
- [0256] 구리박을 직경 18mm의 원형으로 잘라냈다. 금속 리튬박을 직경 1mm의 원형으로 잘라냈다. 세퍼레이터를 직경 15mm의 원형으로 잘라내고, 세퍼레이터에 전해액을 침투시켰다. 전기 화학 측정용 셀(TJ-AC, 니폰 톱셀) 내에 부극과 세퍼레이터와 정극(금속 리튬박 및 구리박)을 겹쳐서 수용하고, 원반형의 2전극식 셀을 조립했다.
- [0257] 참고예 1 및 참고예 2의 2전극식 셀에 하기의 조건에서 충방전을 행하였다.
- [0258] · 시험 온도: 실온
- [0259] · 전류 밀도:  $0.5\text{mAcm}^{-2}$
- [0260] · 용량: 1 내지 5사이클째;  $1\text{mAhcm}^{-2}$ , 6 내지 10 사이클째;  $2\text{mAhcm}^{-2}$ , 11 내지 15사이클째 ;  $3\text{mAhcm}^{-2}$
- [0261] · 전압 범위: -0.5V 내지 0.5V
- [0262] 참고예 1 및 참고예 2의 2전극식 셀의 충방전 곡선을 도 1에 나타낸다.
- [0263] 참고예 1의 2전극식 셀은 7사이클째에 단락했다. 참고예 1의 2전극식 셀의 단락은, 전극 상에서의 리튬 덴드라이트의 발생 및 성장에 의한 것이었다.
- [0264] 참고예 2의 2전극식 셀은 15사이클째까지 지장없이 충방전했다.
- [0265] 참고예 2, 참고예 3 및 참고예 4의 2전극식 셀에 하기의 조건에서 충방전을 행하였다.
- [0266] · 시험 온도: 실온
- [0267] · 전류 밀도:  $0.5\text{mAcm}^{-2}$
- [0268] · 용량:  $3\text{mAhcm}^{-2}$
- [0269] · 전압 범위: -0.5V 내지 0.5V
- [0270] · 사이클수: 참고예 2; 67사이클, 참고예 3 및 참고예 4; 100 사이클
- [0271] 참고예 2, 참고예 3 및 참고예 4의 2전극식 셀의 충방전 곡선을 도 2에 나타낸다.
- [0272] 참고예 2, 참고예 3 및 참고예 4의 2전극식 셀의 사이클 특성을 도 3에 나타낸다.
- [0273] 도 3에서 알 수 있듯이, 참고예 2의 2전극식 셀은, 초기로부터 용량이 안정되고 있어, 또한 사이클 특성이 우수하다.
- [0274] [실시예 1, 비교예 1]
- [0275] 실시예 1 및 비교예 1의 2전극식 셀을 각각 제조했다. 이들 2전극식 셀의 형태는 표 2와 같다.

표 2

		실시에 1	비교예 1
정극	활물질	$\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$	$\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$
	집전체	알루미늄박	알루미늄박
부극	금속 리튬염	금속 리튬박	금속 리튬박
	집전체	구리박	구리박
전해액	비수 용매	DMC	EC:DMC 용량비 3:7
	리튬염	LiFSA	$\text{LiPF}_6$
	리튬염 농도	5.7mol/L	1.0mol/L
세퍼레이터		세퍼레이터(A1)	PP 미다공막

[0276]

[0277]

정극은 하기와 같이 제작했다. 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하여, 제조한 정극을 2전극식 셀의 제조까지 아르곤 가스 분위기 중에 보관했다.

[0278]

니켈산리튬( $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ )의 분말 80질량부, 아세틸렌 블랙 10질량부, 폴리불화비닐리덴 10질량부 및 적량의 N-메틸-2-피롤리돈을 유발과 막자로 혼합하고, 정극용 슬러리를 제작했다. 정극용 슬러리를 알루미늄박의 편면에 도포하고, 건조 후 프레스하여, 정극 활물질층을 편면에 갖는 정극을 얻었다.

[0279]

부극은 금속 리튬박이다.

[0280]

실시에 1에 있어서의 전해액은 리튬염과 비수 용매의 몰비가, LiFSA:DMC=1:1.1이다.

[0281]

실시에 1에 있어서의 세퍼레이터는 세퍼레이터 (A1)이다.

[0282]

비교예 1에 있어서의 세퍼레이터는 시판 중인 폴리프로필렌 미다공막이며, 평균 두께 25 $\mu\text{m}$ , 공공률 55%이다.

[0283]

이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하였다.

[0284]

정극을 직경 10mm의 원형으로 잘라냈다. 부극용의 금속 리튬박을 직경 12mm의 원형으로 잘라냈다. 세퍼레이터를 직경 15mm의 원형으로 잘라내고, 세퍼레이터에 전해액을 침투시켰다. 전기 화학 측정용 셀(TJ-AC, 니폰 톱 셀) 내에 부극과 세퍼레이터와 정극을 겹쳐서 수용하고, 원반형의 2전극식 셀을 조립했다.

[0285]

실시에 1 및 비교예 1의 2전극식 셀에 하기의 조건에서 충방전을 행하였다.

[0286]

· 시험 온도: 실온

[0287]

· 충방전 레이트: 50mA $\text{g}^{-1}$

[0288]

· 전압 범위: 2.5V 내지 4.5V

[0289]

· 사이클수: 실시에 1; 200 사이클, 비교예 1; 100 사이클

[0290]

실시에 1 및 비교예 1의 2전극식 셀의 충방전 곡선을 도 4에 나타낸다.

[0291]

실시에 1 및 비교예 1의 2전극식 셀의 사이클 특성을 도 5에 나타낸다.

[0292]

도 5에서 알 수 있듯이, 실시에 1의 2전극식 셀은, 비교예 1의 2전극식 셀보다, 사이클 특성이 우수하다.

[0293]

[실시에 2, 비교예 2]

[0294]

실시에 2 및 비교예 2의 2전극식 셀을 각각 제조했다. 이들 2전극식 셀의 형태는 표 3과 같다.

표 3

		실시예 2	비교예 2
정극	활물질	$\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$
	집전체	알루미늄박	알루미늄박
부극	금속 리튬염	금속 리튬박	금속 리튬박
	집전체	구리박	구리박
전해액	비수 용매	DMC	EC:DMC 용량비 3:7
	리튬염	LiFSA	$\text{LiPF}_6$
	리튬염 농도	5.7 mol/L	1.0 mol/L
세퍼레이터		세퍼레이터 (A1)	PP 미다공막

[0295]

[0296] 정극은 하기와 같이 제작했다. 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하고, 제조한 정극을 2전극식 셀의 제조까지 아르곤 가스 분위기 중에 보관했다.

[0297] 니오븀 도프 몰리브덴산 리튬( $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ )의 분말 80질량부, 아세틸렌 블랙 10질량부, 폴리불화비닐리덴 10질량부 및 적량의 N-메틸-2-피롤리돈을 유발과 막자로 혼합하고, 정극용 슬러리를 제작했다. 정극용 슬러리를 알루미늄박의 편면에 도포하고, 건조 후 프레스하고, 정극 활물질층을 편면에 갖는 정극을 얻었다.

[0298] 부극은 금속 리튬박이다.

[0299] 실시예 2에 있어서의 전해액은, 리튬염과 비수 용매의 몰비가 LiFSA:DMC=1:1.1이다.

[0300] 실시예 2에 있어서의 세퍼레이터는 세퍼레이터 (A1)이다.

[0301] 비교예 2에 있어서의 세퍼레이터는, 시판 중인 폴리프로필렌 미다공막이며, 평균 두께 25 $\mu\text{m}$ , 공공률 55%이다.

[0302] 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하였다.

[0303] 정극을 직경 10mm의 원형으로 잘라냈다. 부극용의 금속 리튬박을 직경 12mm의 원형으로 잘라냈다. 세퍼레이터를 직경 15mm의 원형으로 잘라내고, 세퍼레이터에 전해액을 침투시켰다. 전기 화학 측정용 셀(TJ-AC, 니폰 톱 셀) 내에 부극과 세퍼레이터와 정극을 겹쳐서 수용하고, 원반형의 2전극식 셀을 조립했다.

[0304] 실시예 2 및 비교예 2의 2전극식 셀에 하기의 조건에서 충방전을 행하였다.

[0305] · 시험 온도: 실온

[0306] · 충방전 레이트: 50mA $\text{g}^{-1}$

[0307] · 전압 범위: 1.5V 내지 4.8V

[0308] · 사이클수: 40사이클

[0309] 실시예 2 및 비교예 2의 2전극식 셀의 충방전 곡선을 도 6에 나타낸다. 실시예 2 및 비교예 2의 2전극식 셀의 사이클 특성을 도 7에 나타낸다.

[0310] 도 7에서 알 수 있듯이, 실시예 2의 2전극식 셀은, 비교예 2의 2전극식 셀보다, 사이클 특성이 우수하다.

[0311] [실시예 3, 비교예 3]

[0312] 실시예 3 및 비교예 3의 2전극식 셀을 각각 제조했다. 이들 2전극식 셀의 형태는 표 4와 같다.

표 4

		실시예 3	비교예 3
정극	활물질	$\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$	$\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$
	집전체	알루미늄박	알루미늄박
부극	금속 리튬염	금속 리튬박	금속 리튬박
	집전체	구리박	구리박
전해액	비수 용매	DMC	EC:DMC 용량비3:7
	리튬염	LiFSA	LiPF <sub>6</sub>
	리튬염 농도	5.7mol/L	1.0mol/L
세퍼레이터		세퍼레이터(A1)	유리 섬유 부직포

[0313]

[0314] 정극은 하기와 같이 제작했다. 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하고, 제조한 정극을 2전극식 셀의 제조까지 아르곤 가스 분위기 중에 보관했다.

[0315] 티타늄 도프 바나듐산 리튬( $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ )의 분말 80질량부, 아세틸렌 블랙10질량부, 폴리불화비닐리덴 10질량부 및 적량의 N-메틸-2-피롤리돈을 유발과 막자로 혼합하고, 정극용 슬러리를 제작했다. 정극용 슬러리를 알루미늄박의 편면에 도포하고, 건조 후 프레스하고, 정극 활물질층을 편면에 갖는 정극을 얻었다.

[0316] 부극은 금속 리튬박이다.

[0317] 실시예 3에 있어서의 전해액은 리튬염과 비수 용매의 몰비가 LiFSA:DMC=1:1.1이다.

[0318] 실시예 3에 있어서의 세퍼레이터는, 세퍼레이터 (A1)이다.

[0319] 비교예 3에 있어서의 세퍼레이터는, 시판 중인 유리 섬유 부직포(GB-100R, 애드반택제)이며, 평균 두께 380 $\mu\text{m}$ , 공공률 84%이다.

[0320] 이하의 처리를 모두 아르곤 가스 분위기 중에서 행하였다.

[0321] 정극을 직경 10mm의 원형으로 잘라냈다. 부극용의 금속 리튬박을 직경 12mm의 원형으로 잘라냈다. 세퍼레이터를 직경 15mm의 원형으로 잘라내고, 세퍼레이터에 전해액을 침투시켰다. 전기 화학 측정용 셀(TJ-AC, 니폰 톱셀) 내에 부극과 세퍼레이터와 정극을 겹쳐서 수용하고, 원반형의 2전극식 셀을 조립했다.

[0322] 실시예 3 및 비교예 3의 2전극식 셀에 하기의 조건에서 충방전을 행하였다.

[0323] · 시험 온도: 실온

[0324] · 충방전 레이트: 10mAg<sup>-1</sup> 또는 30mAg<sup>-1</sup>

[0325] · 전압 범위: 1.2V 내지 4.3V

[0326] · 사이클수: 실시예 3; 150 사이클, 비교예 3; 50 사이클

[0327] 실시예 3 및 비교예 3의 2전극식 셀의 충방전 곡선과 사이클 특성도 도 8에 나타낸다.

[0328] 도 8에서 알 수 있듯이, 실시예 3의 2전극식 셀은, 비교예 3의 2전극식 셀보다, 사이클 특성이 우수하다.

[0329] 충방전 레이트 30mAg<sup>-1</sup>의 충방전 시험에 있어서, 비교예 3의 2전극식 셀은 20 사이클을 지나서 방전 용량이 명백하게 저하되었으므로, 50사이클로 충방전을 종료했다. 이 후, 셀을 분해해서 전해액을 추출하고 관찰한바, 전해액이 녹색으로 물들어 있었다. 충방전 사이에 정극 활물질로부터 바나듐이 용출한 것으로 추측되었다.

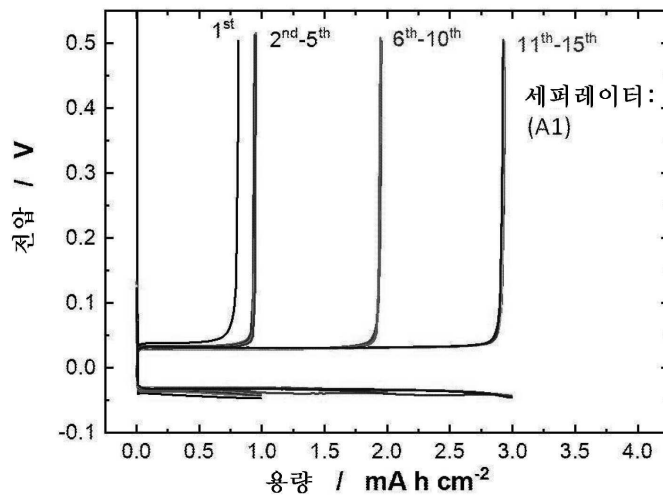
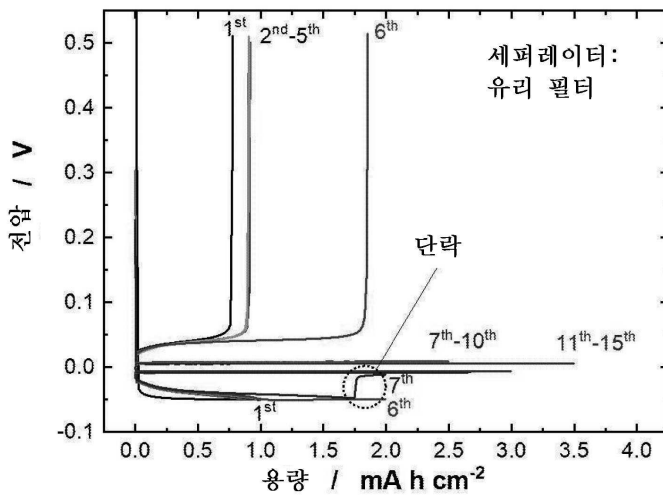
[0330] 충방전 레이트  $30\text{mA g}^{-1}$ 의 충방전 시험의 후, 실시예 3의 셀을 분해해서 전해액을 추출하고 관찰한바, 전해액의 착색은 확인되지 않았다. 실시예 3의 2전극식 셀에 있어서는, 고염 농도 전해액을 사용한 것에 의해, 정극 활물질 중의 전이 금속이 용출하지 않았다고 추측된다.

[0331] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특히 출원 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특히 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이고 또한 개개로 기재된 경우와 동일 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 도입된다.

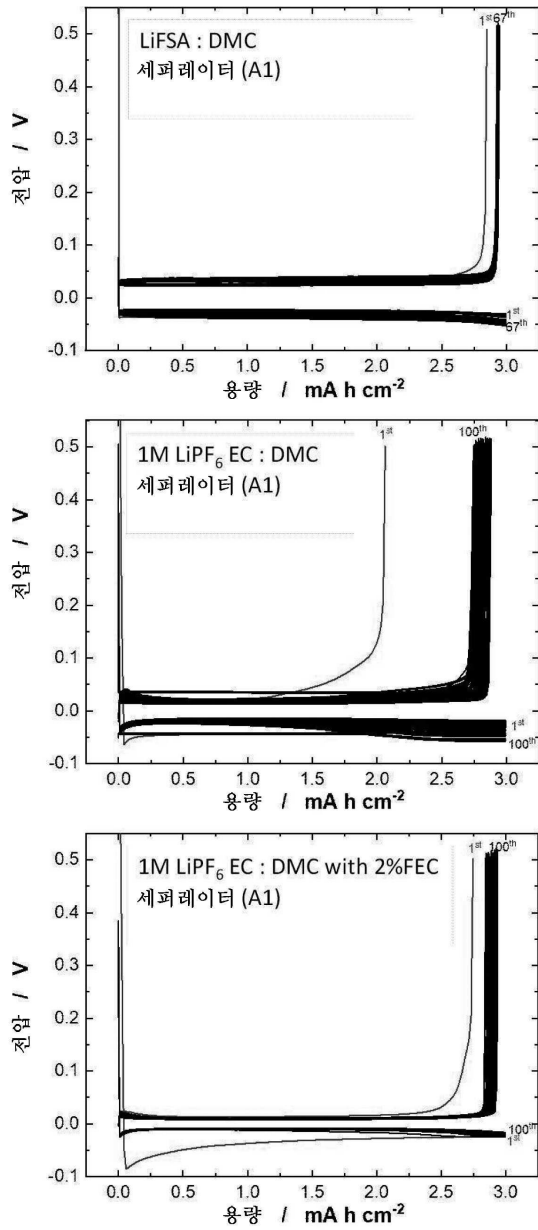
[0332] 2022년 10월 31일에 출원된 일본 출원 번호 제2022-175127호의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

**도면**

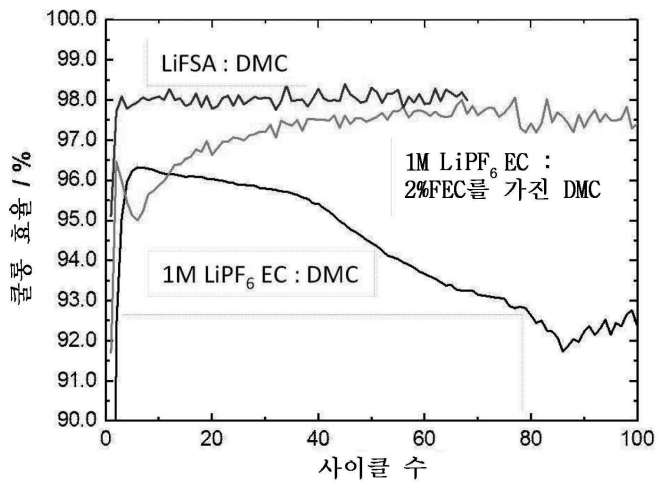
**도면1**



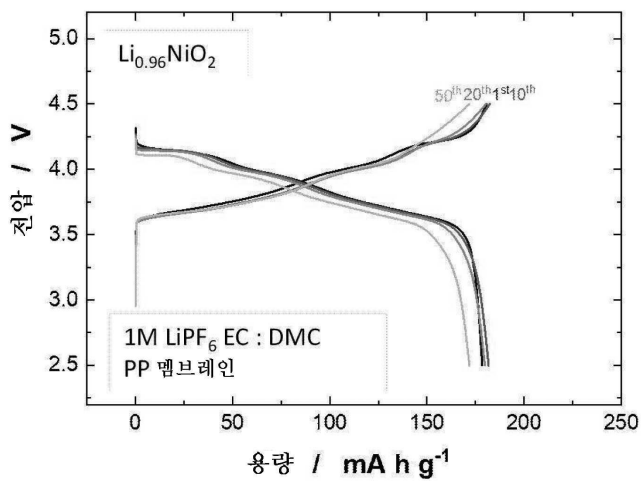
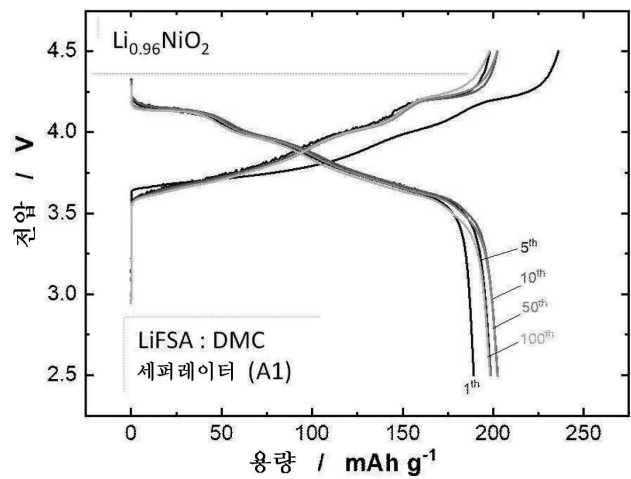
도면2



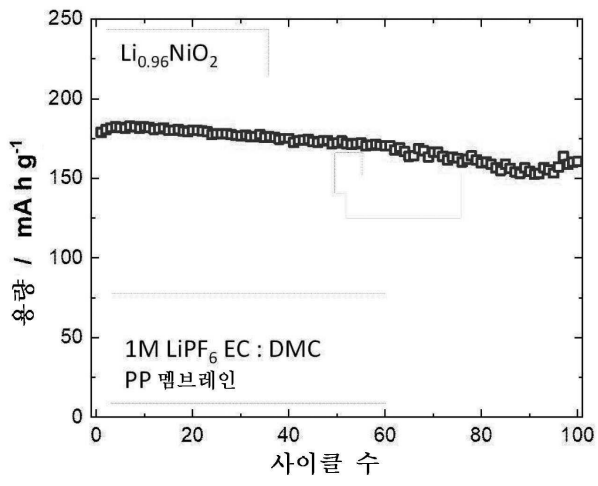
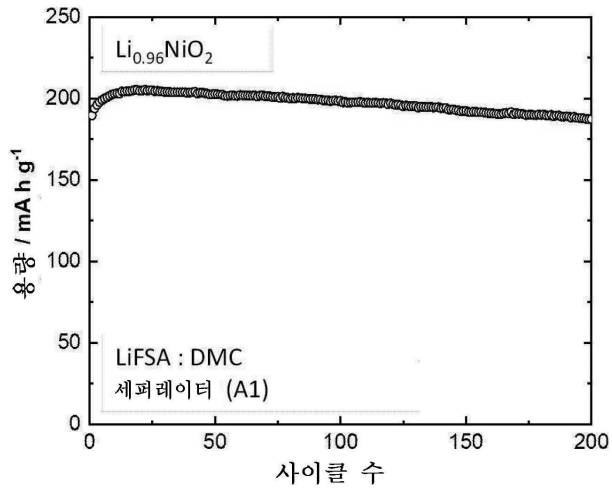
도면3



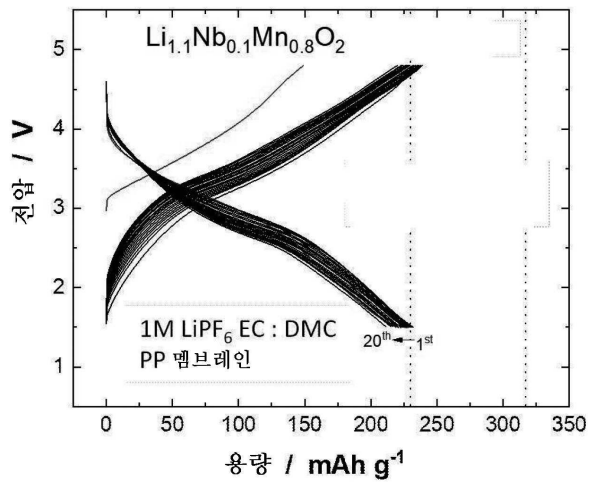
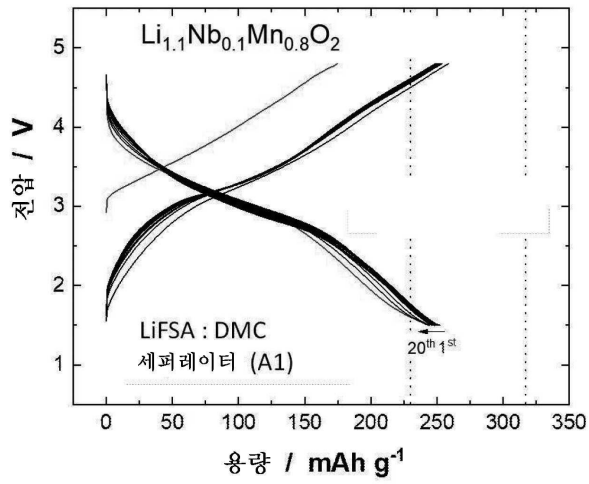
도면4



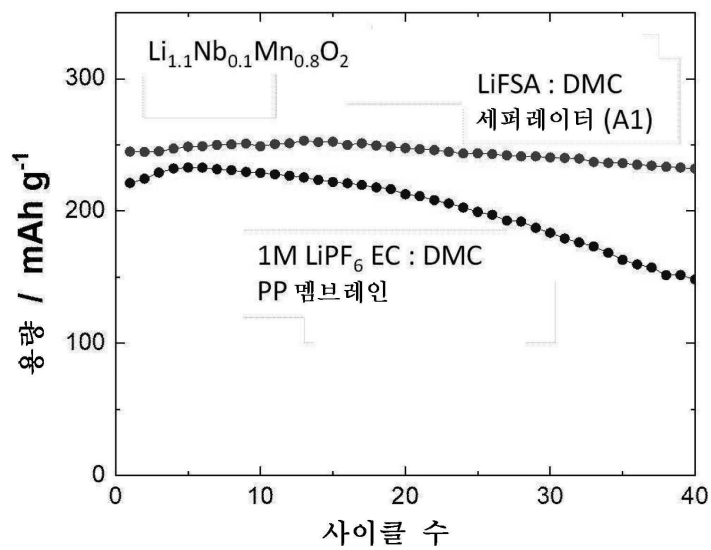
도면5



도면6



도면7



도면8

