



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106193
(43) 공개일자 2017년09월20일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 2/166 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0016232(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2017년02월06일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2016-0087266
원출원일자 2016년07월11일
심사청구일자 2016년07월11일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2016-048541 2016년03월11일 일본(JP)
(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고</p> <p>(72) 발명자
오가타, 도시히코
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
스가데나카 3쵸메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부
시킴가이샤 내</p> <p>무라카미, 치카라
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
스가데나카 3쵸메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부
시킴가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 이석재</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 다공질층

(57) 요약

[과제] 사이클 특성이 우수한 비수 전해액 이차 전지용의 다공질층 등을 제공한다.

[해결수단] 비수 전해액 이차 전지용 다공질층은 무기 필러와, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하고, 무기 필러 및 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 무기 필러의 함유량이 50중량% 이상이며, 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유량이 45몰% 이상이다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2016-126600 2016년06월27일 일본(JP)

JP-P-2016-127005 2016년06월27일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 필러와, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층에 있어서,

상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 상기 무기 필러의 함유량이 50중량% 이상이며,

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

(여기서, α 형 결정의 함유량은 상기 다공질층의 ^{19}F -NMR 스펙트럼에 있어서의, -76ppm 부근에서 관측되는 ($\alpha/2$)의 과형 분리 및 -95ppm 부근에서 관측되는 $\{(\alpha/2)+\beta\}$ 의 과형 분리로부터 산출됨)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상, 83몰% 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 상기 무기 필러의 함유량이 70중량% 이상, 99중량% 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴 공중합체 또는 이들의 혼합물인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량이 30만 이상, 300만 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 필러가 규소(Si) 및/또는 규소 화합물을 포함하고,

상기 무기 필러에 있어서의 규소(Si)의 함유량이 상기 무기 필러의 총중량에 대하여 2000ppm 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

청구항 7

폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 적층체.

청구항 8

폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 설퍼레이터.

청구항 9

정극 시트 또는 부극 시트와, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 전극.

청구항 10

정극, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 부재.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공질층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지(이하, 「비수 이차 전지」라고도 칭함)는 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지를 탑재하는 기기에서는 충전기나 전지 팩에 다종류의 전기적 보호 회로를 설치하여, 전지를 정상적이며 안전하게 작동시키는 대책을 실시하고 있지만, 예를 들어 이들 보호 회로의 고장이나 오작동에 의해, 리튬 이온 전지가 계속해서 충전되면, 발열을 수반하는 정부극 표면에서의 전해액의 산화 환원 분해나, 정극 활물질의 분해에 의한 산소 방출, 나아가 부극에 있어서의 금속 리튬의 석출이 일어나, 최종적으로 열폭주 상태에 빠짐으로써, 경우에 따라 전지의 발화나 파열을 야기할 위험이 있다.

[0004] 이러한 위험한 열폭주 상태에 이르기 전에 전지를 안전하게 정지시키기 위해서, 현재 대부분의 리튬 이온 전지에는, 어떠한 문제로 인해 전지 내부 온도가 상승하면, 약 130℃ 내지 140℃에서 다공질 기재에 개방되어 있는 세공이 폐색되는 셋 다운 기능을 갖는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재가 세퍼레이터로서 사용되고 있다. 전지 내부 온도 상승 시에 당해 기능이 발현함으로써, 세퍼레이터를 투과하는 이온을 차단하여, 전지를 안전하게 정지시킬 수 있다.

[0005] 한편, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재는 전극과의 접촉성이 나쁘기 때문에, 전지 용량의 저하나 사이클 특성의 저하를 야기할 우려가 있어, 상기 다공질 기재의 전극과의 접촉성을 개선할 목적으로, 상기 다공질 기재의 적어도 한 면에, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 세퍼레이터, 및 그 표면에 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 전극의 개발이 진행되고 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 내열성 입자로서 무기 입자를 함유하고, 바인더 수지로서 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층을 다공질막(다공질막) 표면에 적층하여 이루어지는 세퍼레이터가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-123996호 공보(2008년 5월 29일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상술한 종래의 다공질층을 구비하는 비수 이차 전지는 그 사이클 특성이 충분하지 않았다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 비수 전해액 이차 전지, 특히 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는, 무기 필러와 폴리

불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층에 있어서, 당해 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정형에 착안하여, 당해 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의 α 형 결정 및 β 형 결정이 차지하는 비율을 특정한 범위로 함으로써, 상기 다공질층을 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지를 구성하는 부재로서 이용할 수 있음을 알아내어, 본 발명에 상도하였다.

[0010] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [11]에 나타내는 발명을 포함한다.

[0011] [1] 무기 필러와, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층에 있어서,

[0012] 상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 상기 무기 필러의 함유량이 50중량% 이상이며,

[0013] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상인, 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

[0014] (여기서, α 형 결정의 함유량은 상기 다공질층의 ^{19}F -NMR 스펙트럼에 있어서의, -76ppm 부근에서 관측되는 (α / 2)의 과형 분리 및 -95ppm 부근에서 관측되는 $\{(\alpha/2)+\beta\}$ 의 과형 분리로부터 산출됨)

[0015] [2] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상, 83몰% 이하인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용의 절연성 다공질층.

[0016] [3] 상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 상기 무기 필러의 함유량이 70중량% 이상, 99중량% 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

[0017] [4] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴 공중합체 또는 이들의 혼합물인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

[0018] [5] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량이 30만 이상, 300만 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

[0019] [6] 상기 무기 필러가 규소(Si) 및/또는 규소 화합물을 포함하고,

[0020] 상기 무기 필러에 있어서의 규소(Si)의 함유량이 상기 무기 필러의 총중량에 대하여 2000ppm 이하인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층.

[0021] [7] 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 적층체.

[0022] [8] 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

[0023] [9] 정극 시트 또는 부극 시트와, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 적어도 한쪽의 면에 적층된, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 전극.

[0024] [10] 정극, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 부재.

[0025] [11] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 다공질층을 포함하는, 비수 전해액 이차 전지.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지를 구성하는 부재로서 적절하게 이용할 수 있다는 효과를 발휘한다. 또한, 본 발명에 따른 적층체는 상기 다공질층을 포함하고 있어, 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지를 구성하는 부재로서 적절하게 이용할 수 있다는 효과를 발휘한다. 또한, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터, 비수 이차 전지용 전극, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지도 상기 다공질층을 포함하고 있어, 사이클 특성이 우수하다는 효과를 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명의 일 실시 형태에 대해서 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니며, 특허 청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상, B 이하」를 의미한다. 또한, 「중량」과 「질량」이라는 기재는 동일한 의미를 나타내며, 「중량%」와 「질량%」라는 기재도 동일한 의미를 나타낸다.
- [0028] [실시 형태 1: 다공질층]
- [0029] 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 다공질층(이하, 간단히 다공질층이라고도 칭함)은 무기 필러와, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 다공질층이며, 상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대한 상기 무기 필러의 함유량이 50중량% 이상이며, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상인 것을 특징으로 한다. 여기서, α 형 결정의 함유량은 상기 다공질층의 ^{19}F -NMR 스펙트럼에 있어서의, -76ppm 부근에서 관측되는 ($\alpha/2$)의 파형 분리 및 -95ppm 부근에서 관측되는 $\{(\alpha/2)+\beta\}$ 의 파형 분리로부터 산출된다.
- [0030] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 다공질층은 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지 전극을 구성하는 부재로서 사용되는 다공질층이다.
- [0031] 본 발명에 따른 다공질층은 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF계 수지)를 포함한다. 다공질층은 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층이다. 또한, 본 발명에 따른 다공질층이 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용되는 경우, 상기 다공질층은 당해 세퍼레이터의 최외층으로서, 전극과 접촉하는 층이 될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공질층이 비수 이차 전지용 전극을 구성하는 부재로서 사용되는 경우, 상기 다공질층은 당해 전극의 최외층으로서, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 접촉하는 층이 될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 다공질층에 있어서의 PVDF계 수지의 함유량은 다공질층 전체의 질량에 대하여 3질량% 이상, 50질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이상, 30질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 PVDF계 수지의 함유량이 3질량% 이상인 것은 필러간의 밀착성을 향상시키는 관점, 즉 상기 다공질층으로부터의 필러의 탈락 방지의 관점에서 바람직하고, 상기 PVDF계 수지의 함유량이 50질량% 이하인 것은 전지 특성(특히 이온 투과 저항) 및 내열성의 관점에서 바람직하다.
- [0033] PVDF계 수지로서는, 예를 들어 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴); 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체); 이들의 혼합물;을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있고, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. PVDF계 수지는 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0034] PVDF계 수지는 그 구성 단위로서 불화비닐리덴이 통상 85몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상 포함되어 있다. 불화비닐리덴이 85몰% 이상 포함되어 있으면, 전지 제조 시의 가압이나 가열을 견딜 수 있는 기계적 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.
- [0035] 또한, 다공질층은, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 서로 다른 2종류의 PVDF계 수지(하기 제1 수지와 제2 수지)를 함유하는 형태도 바람직하다.
- [0036] · 제1 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%를 초과하고, 1.5몰% 이하인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 불화비닐리덴 단독 중합체(헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%).
- [0037] · 제2 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 1.5몰%를 초과하는 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체.
- [0038] 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비해 전극과의 접촉성이 향상된다. 또한, 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비해, 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 다른 층(예를 들어, 다공질 기재층)과의 접촉성이 향상되고, 이들 층간의 박리력이 향상된다. 제1 수지와 제2 수지의 혼합비(질량비, 제1 수지:제2 수지)는 15:85 내지 85:15

의 범위가 바람직하다.

- [0039] PVDF계 수지는 중량 평균 분자량이 30만 내지 300만의 범위인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30만 이상이면, 다공질층이 전극과의 접촉 처리를 견딜 수 있는 역학 물성을 확보할 수 있어, 충분한 접착성이 얻어지는 경향이 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 300만 이하이면, 도공 성형할 때의 도공액의 점도가 너무 높아지지 않아 성형성이 우수한 경향이 있다. 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 30만 내지 200만의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50만 내지 150만의 범위이다.
- [0040] PVDF계 수지의 피브릴 직경은 상기 다공질층을 포함하는 비수 이차 전지의 사이클 특성의 관점에서, 10nm 내지 1000nm의 범위인 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 따른 다공질층은 PVDF계 수지 이외의 다른 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 수지로서는, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐 니트릴류의 단독 중합체 또는 공중합체; 폴리에틸렌옥사이드나 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류; 등을 들 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 다공질층은 무기 필러를 포함하고, 그 함유량은 상기 무기 필러 및 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 총중량에 대하여 50중량% 이상이다. 상기 무기 필러의 함유량은 70중량% 이상, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 90중량% 이상, 98중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 무기 필러의 함유량이 50질량% 이상인 것이 내열성의 관점에서 바람직하고, 상기 무기 필러의 함유량이 99질량% 이하인 것이 필러간의 밀착성의 관점에서 바람직하다. 무기 필러를 함유함으로써, 상기 다공질층을 포함하는 세퍼레이터의 미끄럼성이나 내열성을 향상시킬 수 있다. 무기 필러로서는, 비수 전해액에 안정적이고 또한 전기 화학적으로 안정된 무기 필러라면 특별히 한정되지 않는다. 전지의 안전성을 확보하는 관점에서는, 내열 온도가 150℃ 이상인 필러가 바람직하다.
- [0043] 무기 필러로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물 및 그의 수화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물; 등을 들 수 있다. 난연성 부여 등의 전지 안전성 향상의 관점에서, 금속 수산화물, 금속 산화물의 수화물, 탄산염이 바람직하고, 절연성 및 내산화성의 관점에서 금속 산화물이 바람직하다.
- [0044] 또한, 상기 무기 필러는 규소(Si) 및/또는 규소 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기 필러가 규소(Si) 및/또는 규소 화합물을 함유하는 무기 필러인 경우에는, 상기 무기 필러에 포함되는 규소(Si)의 함유량이 상기 무기 필러의 총중량에 대하여 2000ppm 이하인 것이 바람직하고, 0.01ppm 이상, 1000ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1ppm 이상, 500ppm 이하인 것 더욱 바람직하다. 상기 Si 함유량이 상기 무기 필러의 총중량에 대하여 2000ppm을 초과하면, 무기 필러와 폴리불화비닐리덴계 수지와 밀착성이 저하될 우려가 있고, 결과적으로 전지 특성이 저하될 우려가 있다.
- [0045] 또한, 상기 무기 필러는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0046] 상기 무기 필러의 부피 평균 입자 직경은 양호한 접착성과 미끄럼성의 확보 및 적층체의 성형성의 관점에서, 0.01 μ m 내지 10 μ m의 범위인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서는 0.05 μ m 이상이 보다 바람직하고, 0.1 μ m 이상이 더욱 바람직하다. 그 상한값으로서는 5 μ m 이하가 보다 바람직하고, 1 μ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0047] 상기 무기 필러의 형상은 임의이며, 특별히 한정되지 않는다. 상기 무기 필러의 형상은 입자 형상일 수 있고, 예를 들어 구 형상, 타원 형상, 판 형상, 봉 형상, 부정 형상 중 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서, 상기 무기 필러는 판 형상의 입자나, 응집되지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0048] 필러는 다공질층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것인데, 필러가 판 형상의 입자나 응집되지 않은 1차 입자인 경우에는, 필러에 의해 다공질층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 다공질층과 전극과의 접착성이 보다 양호해진다.
- [0049] 본 발명에 따른 다공질층에 있어서의 평균 막 두께는 전극과의 접착성 및 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5 μ m 내지 10 μ m의 범위인 것이 바람직하고, 1 μ m 내지 5 μ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 따른 다공질층은 이온 투과성의 관점에서 충분히 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공공률(空孔率)이 30% 내지 60%의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 다공질층은 평균 구멍 직

경이 20nm 내지 100nm의 범위인 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 다공질층에 있어서의 표면 조도는 10점 평균 조도(Rz)로, 0.8 μ m 내지 8.0 μ m의 범위가 바람직하고, 0.9 μ m 내지 6.0 μ m의 범위가 보다 바람직하고, 1.0 μ m 내지 3.0 μ m의 범위가 더욱 바람직하다. 10점 평균 조도(Rz)는 JIS B 0601-1994(또는 JIS B 0601-2001의 Rzjis)에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, Rz는 고사카 갱규쇼사 제조의 ET4000을 사용하여, 측정 길이 1.25mm, 측정 속도 0.1mm/초, 온습도 25℃/50% RH의 조건에서 측정되는 값이다.

[0052] 본 발명에 따른 다공질층에 있어서의 동마찰 계수는 0.1 내지 0.6이 바람직하고, 0.1 내지 0.4가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.3이 더욱 바람직하다. 동마찰 계수는 JIS K 7125에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, 본 발명에 있어서의 동마찰 계수는 헤이돈사 제조의 표면성 측정기를 사용하여 측정되는 값이다.

[0053] <PVDF계 수지의 결정형>

[0054] 본 발명에 따른 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지에 있어서, α 형 결정 및 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의 α 형 결정의 함유량은 45몰% 이상이며, 바람직하게는 46몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 90몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 83몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 75몰% 이하이다. 바꿔 말하면, 바람직하게는 46몰% 이상, 90몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상, 83몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상, 75몰% 이하이다. 상기 α 형 결정의 함유량이 상술한 범위임으로써, 상기 다공질층은 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지, 특히 비수 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 전극을 구성하는 부재로서 이용될 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 다공질층이 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지를 구성하는 부재로서 이용될 수 있는 이유로서는, 이하에 나타내는 이유가 생각된다.

[0056] 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 충방전 시에 발생하는 발열에 의해, 충방전을 반복하는 경우에는, 비수 전해액 이차 전지 내의 온도가 고온이 된다. 통상, 비수 전해액 이차 전지용 부재로서의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층에 있어서는, 융점이 α 형 결정보다 낮은 β 형 결정이 많이 포함되어 있어, 충방전을 반복하는 경우에 발생하는 고온에 의해, 비수 전해액 이차 전지의 부재인 다공질층에 포함되는 바인더 수지(PVDF계 수지)가 소성 변형됨으로써, 다공질층 내부의 구조 변형 및 다공질층에 있어서의 공극의 폐색 등이 일어나, 결과적으로, 다공질층의 이온 투과율이 저하되고, 상기 다공질층을 부재로 하는 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성(충방전 사이클 후의 레이트 특성)이 저하될 우려가 있다.

[0057] 한편, 본 발명에 따른 다공질층에 있어서는, β 형 결정의 PVDF계 수지보다 내열성이 우수한(융점이 높은) α 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율이, 일반의 비수 전해액 이차 전지용 부재로서의 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층에 있어서의 α 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율보다 많다. 따라서, 본 발명에 따른 다공질층을 비수 전해액 이차 전지용 부재로서 사용함으로써, 충방전을 반복하는 경우에 발생하는 고온에 의해 야기될 수 있는 바인더 수지(PVDF계 수지)의 소성 변형을 억제할 수 있다고 생각된다. 그 결과, 본 발명에 따른 다공질층은 충방전을 반복하는 경우에 있어서도, 그 이온 투과성은 저하되지 않고, 상기 다공질층을 부재로 하는 비수 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 후의 레이트 특성도 저하되지 않아, 당해 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성이 향상된다고 생각된다.

[0058] α 형 결정의 PVDF계 수지는 PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 중의 분자쇄에 있는 1개의 주쇄 탄소 원자에 결합하는 불소 원자(또는 수소 원자)에 대하여, 한쪽의 인접하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자(또는 불소 원자)가 트랜스의 위치에 존재하고, 또한 다른 한쪽(반대측)에 인접하는 탄소 원자에 결합하는 수소 원자(또는 불소 원자)가 고슈(gauche)의 위치(60°의 위치)에 존재하여, 그 입체 구조의 연쇄가 2개 이상 연속되는

[0059] [수학식 1]

[0060] (TGT $\overline{\text{G}}$ 형 구조)

[0061] 인 것을 특징으로 하는 것으로서, 분자쇄가

[0062] [수학식 2]

[0063] TGT $\overline{\text{G}}$

- [0064] 형태로 C-F₂, C-H₂ 결합의 쌍극자 능률이 분자쇄에 수직인 방향과 평행한 방향으로 각각 성분을 갖고 있다.
- [0065] α형 결정의 PVDF계 수지는 ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 있어서, -95ppm 부근, -78ppm 부근에 특징적인 피크를 갖는다. 또한, α형 결정의 PVDF계 수지는 IR 스펙트럼에 있어서, 1212cm⁻¹ 부근, 1183cm⁻¹ 부근 및 765cm⁻¹ 부근에 특징적인 피크(특성 흡수)를 갖고, 분말 X선 회절 분석에 있어서, 2θ=17.7° 부근, 18.3° 부근 및 19.9° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.
- [0066] β형 결정의 PVDF계 수지는 PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 중의 분자쇄의 1개의 주쇄 탄소에 인접하는 탄소 원자에 결합한 불소 원자와 수소 원자가 각각 트랜스의 입체 배치(TT형 구조), 즉 인접하는 탄소 원자에 결합하는 불소 원자와 수소 원자가 탄소-탄소 결합의 방향에서 보아 180°의 위치에 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0067] β형 결정의 PVDF계 수지는 PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 전체가 TT형 구조를 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 골격의 일부가 TT형 구조를 갖고, 또한 적어도 4개의 연속되는 PVDF 단량체 단위의 유닛에 있어서 상기 TT형 구조의 분자쇄를 갖는 것이어도 된다. 어떠한 경우든 TT형 구조의 부분이 TT형의 주쇄를 구성하는 탄소-탄소 결합은 평면 지그재그 구조를 갖고, C-F₂, C-H₂ 결합의 쌍극자 능률이 분자쇄에 수직인 방향의 성분을 갖고 있다.
- [0068] β형 결정의 PVDF계 수지는 ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 있어서, -95ppm 부근에 특징적인 피크를 갖는다. 또한, β형 결정의 PVDF계 수지는 IR 스펙트럼에 있어서, 1274cm⁻¹ 부근, 1163cm⁻¹ 부근 및 840cm⁻¹ 부근에 특징적인 피크(특성 흡수)를 갖고, 분말 X선 회절 분석에 있어서, 2θ=21° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.
- [0069] <PVDF계 수지에 있어서의 α형 결정, β형 결정의 함유율의 산출 방법>
- [0070] 본 발명에 따른 다공질층에 있어서의, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유율 및 β형 결정의 함유율은 상기 다공질층으로부터 얻어지는 ¹⁹F-NMR 스펙트럼으로부터 산출될 수 있다. 구체적인 산출 방법은, 예를 들어 이하와 같다.
- [0071] (1) PVDF계 수지를 함유하는 다공질층에 대하여, 이하의 조건에서 ¹⁹F-NMR 스펙트럼을 측정한다.
- [0072] 측정 조건
- [0073] 측정 장치: Bruker Biospin사 제조 AVANCE400
- [0074] 측정 방법: 싱글 펄스법
- [0075] 관측 핵: ¹⁹F
- [0076] 스펙트럼 폭: 200kHz
- [0077] 펄스폭: 3.0s(90° 펄스)
- [0078] 펄스 반복 시간: 10.0s
- [0079] 기준 물질: C₆F₆(외부 기준: -163.0ppm)
- [0080] 온도: 22℃
- [0081] 시료 회전수: 24kHz
- [0082] (2) (1)에서 얻어진 ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 있어서의 -78ppm 부근의 스펙트럼의 적분값을 산출하여, α/2 양으로 한다.
- [0083] (3) (2)와 마찬가지로, (1)에서 얻어진 ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 있어서의 -95ppm 부근의 스펙트럼의 적분값을 산출하여, {(α/2)+β} 양으로 한다.
- [0084] (4) (2) 및 (3)에서 얻어진 적분값으로부터, 이하의 식 (1)에서, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의 α형 결정의 함유율(α비라고도 칭함)을 산출한다.

- [0085] α 비(물%) = $[(-78\text{ppm 부근의 적분값}) \times 2 / \{ (-95\text{ppm 부근의 적분값}) - (-78\text{ppm 부근의 적분값}) \}] \times 100$ (1)
- [0086] (5) (4)에서 얻어진 α 비의 값으로부터, 이하의 식 (2)에서, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의 β 형 결정의 함유율(β 비라고도 칭함)을 산출한다.
- [0087] β 비(물%) = $100(\text{몰}\%) - \alpha$ 비(물%) (2)
- [0088] [다공질층의 제조 방법]
- [0089] 본 발명에 따른 다공질층은, 예를 들어 후술하는 본 발명에 따른 적층체, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 이차 전지용 전극의 제조 방법과 마찬가지로의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0090] [실시 형태 2, 3, 4: 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 전극]
- [0091] 본 발명의 실시 형태 2, 3 및 4로서, 본 발명에 따른 적층체, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터(비수 이차 전지용 세퍼레이터라고도 칭함) 및 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 전극(비수 이차 전지용 전극이라고도 칭함)에 대해서 이하에 설명한다.
- [0092] 본 발명에 따른 적층체는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 전극은 정극 시트 또는 부극 시트와, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0093] 이하에, 본 발명에 따른 적층체 및 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 다공질 기재, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 전극을 구성하는 정극 시트 및 부극 시트, 및 본 발명에 따른 적층체, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 이차 전지용 전극의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0094] <다공질 기재>
- [0095] 본 발명의 적층체 또는 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서의 다공질 기재는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질이며 또한 막 형상의 기재(폴리올레핀계 다공질 기재)이면 되며, 미다공막인 것이 바람직하다. 즉, 다공질 기재는 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 가져, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체나 액체가 투과 가능한 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름인 것이 바람직하다. 다공질 기재는 1개의 층으로 형성되는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다.
- [0096] 다공질 기재에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은 다공질 기재 전체의 통상 50부피% 이상이며, 90부피% 이상인 것이 바람직하고, 95부피% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재의 폴리올레핀 성분에는, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 의 범위인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 다공질 기재의 폴리올레핀 성분으로서 특히 중량 평균 분자량 100만 이상의 폴리올레핀 성분이 포함됨으로써, 다공질 기재 및 적층체 및 비수 이차 전지용 세퍼레이터 전체의 강도가 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0097] 폴리올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합해서 이루어지는 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 다공질 기재는 이들 폴리올레핀을 1종류 포함하는 층 및 /또는 이들 폴리올레핀의 2종류 이상을 포함하는 층이다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 기재는 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것도 무방하다.
- [0098] 다공질 기재의 투기도는 통상 길이 값으로 30초/100cc 내지 500초/100cc의 범위이며, 바람직하게는 50초/100cc 내지 300초/100cc의 범위이다. 다공질 기재가 상기 범위의 투기도를 가지면, 다공질 기재가 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용된 경우에, 당해 세퍼레이터는 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0099] 다공질 기재의 막 두께는 적층체 또는 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 적층수를 감안해서 적절히 결정된다. 특히 다공질 기재의 편면(또는 양면)에 다공질층을 형성하는 경우에 있어서, 다공질 기재의 막 두께는 4 μm 내지 40 μm 의 범위가 바람직하고, 7 μm 내지 30 μm 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0100] 다공질 기재의 단위 면적당 중량은 적층체의 강도, 막 두께, 취급성 및 중량, 나아가 비수 이차 전지의 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있는

점에서, 통상 4g/m^2 내지 20g/m^2 의 범위이며, 5g/m^2 내지 12g/m^2 의 범위가 바람직하다.

- [0101] 이러한 다공질 기재로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2013-14017호 공보에 기재된 다공질 폴리올레핀층, 일본 특허 공개 제2012-54229호 공보에 기재된 폴리올레핀 다공막, 및 일본 특허 공개 제2014-040580호 공보에 기재된 폴리올레핀 기재 다공질 필름 등을 적절하게 이용할 수 있다.
- [0102] 다공질 기재의 제조 방법에 대해서도, 공지된 방법을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본 특허 공개 평7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 가소제를 첨가해서 필름 성형한 후, 당해 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0103] 구체적으로는, 예를 들어 다공질 기재가 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 공정 (1) 내지 (4)를 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0104] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5중량부 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100중량부 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0105] (2) 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정,
- [0106] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 내로부터 무기 충전제를 제거하는 공정,
- [0107] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신하는 공정.
- [0108] 기타, 상술한 각 특허문헌에 기재된 방법을 이용해도 된다.
- [0109] 또한 다공질 기재에 대해서는, 상술한 특성을 갖는 시판품을 사용해도 된다.
- [0110] 또한 다공질 기재에는, 다공질층을 형성하기 전에, 즉 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재에 친수화 처리를 실시해서 됨으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그로 인해, 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는, 구체적으로는, 예를 들어 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질 기재를 친수화할 수 있을 뿐 아니라, 친수화가 다공질 기재의 표면 근방에만 한정되어, 다공질 기재의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.
- [0111] 다공질 기재는 필요에 따라, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층 이외에, 별도의 다공질층을 포함하고 있어도 된다. 당해 별도의 다공질층으로서, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 다공질층을 들 수 있다. 구체적인 별도의 다공질층으로서, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층과 동일한 조성의 다공질층을 들 수 있다.
- [0112] <정극 시트>
- [0113] 정극 시트는 통상 비수 전해액 이차 전지의 정극 또는 당해 정극의 부재로서 사용될 수 있는 시트이며, 정극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비한다. 또한, 상기 활물질층은 도전 보조제를 더 포함해도 된다.
- [0114] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 함유 전이 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.
- [0115] 정극에 있어서의 바인더 수지로서는, 예를 들어 PVDF계 수지 등을 들 수 있다.
- [0116] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0117] 정극에 있어서의 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 알루미늄 박, 티타늄 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다.
- [0118] <부극 시트>
- [0119] 부극 시트는 비수 전해액 이차 전지의 부극 또는 당해 부극의 부재로서 사용될 수 있는 시트이며, 부극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비한다. 또한, 상기 활물질층은 도전 보

조제를 더 포함해도 된다.

- [0120] 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬과의 합금; 등을 들 수 있다.
- [0121] 부극에 있어서의 바인더 수지로서는, 예를 들어 PVDF계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 본 발명의 비수 이차 전지에 있어서는, 부극 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용한 경우에도, 부극에 대하여 충분한 접착성을 확보할 수 있다.
- [0122] 부극에 있어서의 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0123] 부극에 있어서의 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 구리 박, 니켈 박, 스테인리스 박 등을 들 수 있다. 또한, 상기 부극 대신에, 금속 리튬 박을 부극으로서 사용해도 된다.
- [0124] <적층체, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법>
- [0125] 본 발명의 실시 형태 2, 3에 관한 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고 다양한 방법을 들 수 있다.
- [0126] 예를 들어, 다공질 기재가 되는 폴리올레핀계 수지 미다공막의 표면 상에, 이하에 나타내는 공정 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 공정을 사용하여, 무기 필러 및 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 형성한다. 공정 (2) 및 (3)의 경우에 있어서는, 다공질층을 석출시킨 후에 또한 건조시켜, 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 또한, 공정 (1) 내지 (3)에서의 도공액은 무기 필러가 분산되어 있고, 또한 PVDF계 수지가 용해되어 있는 상태인 것이 바람직하다.
- [0127] (1) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지의 미립자를 포함하는 도공액을, 다공질 기재 상에 도공하고, 상기 도공액 내의 용매(분산매)를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 공정.
- [0128] (2) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지를 포함하는 도공액을, 상기 다공질 기재의 표면에 도공한 후, 그 다공질 기재를 상기 PVDF계 수지에 대하여 빈용매인 석출 용매에 침지함으로써, 상기 무기 필러 및 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0129] (3) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지를 포함하는 도공액을, 상기 다공질 기재의 표면에 도공한 후, 저비점 유기산을 사용하여, 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 무기 필러 및 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0130] 상기 도공액에 있어서의 용매(분산매)는 다공질 기재에 악영향을 미치지 않고, PVDF계 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산하고, 상기 필러를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤 및 물을 들 수 있다.
- [0131] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고 또한 도공액에 포함되는 PVDF계 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X라고도 칭함)를 사용할 수 있다. 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 기재를 상기 용매 X에 침지하여, 다공질 기재 상 또는 지지체 상의 도막 내의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시킴으로써, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 석출 용매로서는, 예를 들어 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 상기 공정 (3)에서, 저비점 유기산으로서, 예를 들어 과라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 사용할 수 있다.
- [0133] 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)은 전극과의 접착성 및 이온 투과성의 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 통상 고휘분으로 0.5 내지 20g/m^2 인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m^2 인 것이 보다 바람직하고, 0.5g/m^2 내지 1.5g/m^2 의 범위인 것이 더 바람직하다. 즉, 얻어지는 적층체 및 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서의 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)이 상술한 범위가 되도록, 상기 다공질 기재 상에 도포하는 상기 도공액의 양을 조절하는 것이 바람직하다.
- [0134] 또한, 상기 적층체에 내열층 등의 다른 층을 더 적층하는 경우에는, 다공질층을 구성하는 수지 대신에 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외에는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써, 내열층을 적층시

킬 수 있다.

- [0135] 본 실시 형태에서는, 상기 공정 (1) 내지 (3)에서, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시킨 용액 중의 수지량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층 1제곱미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 부피를 조절할 수 있다.
- [0136] 또한, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시키는 용매량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층의 공극률, 평균 세공 직경을 조절할 수 있다.
- [0137] <비수 전해액 이차 전지용 전극의 제조 방법>
- [0138] 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고 다양한 방법을 들 수 있다. 또한, 공정 (1) 내지 (3)에서의 도공액은 무기 필러가 분산되어 있고, 또한 PVDF계 수지가 용해되어 있는 상태인 것이 바람직하다.
- [0139] 예를 들어, 상기에서 언급한 본 발명의 실시 형태 2, 3에 관한 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법에 있어서, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재 대신에, 상기에서 언급한 정극 시트 또는 부극 시트를 사용하는 방법을 들 수 있다. 구체적인 방법으로서, (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 공정을 사용하여, 무기 필러 및 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 형성한다. 공정 (2) 및 (3)의 경우에 있어서는, 다공질층을 석출시킨 후에 또한 건조시켜, 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다.
- [0140] (1) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지의 미립자를 포함하는 도공액을, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 표면에 도공하고, 상기 도공액 내의 용매를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 공정.
- [0141] (2) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 표면에 도공한 후, 그 정극 시트 또는 부극 시트를 상기 PVDF계 수지에 대하여 빈용매인 석출 용매에 침지함으로써, 상기 무기 필러 및 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0142] (3) 상기 다공질층을 형성하는 무기 필러 및 PVDF계 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 표면에 도공한 후, 저비점 유기산을 사용하여, 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 무기 필러 및 상기 PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0143] 상기 도공액에 있어서의 용매(분산매)는 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트, 즉 전극의 성능에 악영향을 미치지 않고, PVDF계 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산하고, 상기 필러를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤 및 물을 들 수 있다.
- [0144] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고, 또한 도공액에 포함되는 PVDF계 수지를 용해하지 않는 다른 용매(용매 X)를 사용할 수 있다. 도공액이 도포되어 도막이 형성된 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트를 상기 용매 X에 침지하여, 상기 정극 시트 상 또는 상기 부극 시트 상 또는 지지체 상의 도막 내의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시킴으로써, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 석출 용매로서는, 예를 들어 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 공정 (3)에서, 저비점 유기산으로서, 예를 들어 파라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 사용할 수 있다.
- [0146] 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)은 전극 시트와의 접착성 및 이온 투과성의 관점에서, 상기 정극 시트 또는 상기 부극 시트의 편면에 있어서 통상 고휘분으로 0.5 내지 20/m²인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10 /m²인 것이 보다 바람직하고, 0.5g/m² 내지 1.5g/m²의 범위인 것이 더 바람직하다. 즉, 얻어지는 비수 전해액 이차 전지용 전극에 있어서의 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)이 상술한 범위가 되도록, 상기 정극 시트 상 또는 상기 부극 시트 상에 도포하는 상기 도공액의 양을 조절하는 것이 바람직하다.
- [0147] 또한, 상기 비수 전해액 이차 전지용 전극에, 내열층 등의 다른 층을 더 적층하는 경우에는, 다공질층을 구성하는 수지 대신에 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외에는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써, 내열층을 적층시킬 수 있다.
- [0148] 본 실시 형태에서는, 상기 공정 (1) 내지 (3)에서, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시킨 용액 내의 수지량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층 1제곱미터당에 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 부

피를 조정할 수 있다.

- [0149] 또한, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시키는 용매량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층의 공극률, 평균 세공 직경을 조정할 수 있다.
- [0150] <PVDF계 수지의 결정형의 제어 방법>
- [0151] 또한, 본 발명에 관한, 적층체, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 이차 전지용 전극은 상술한 방법에서의 건조 조건(건조 온도, 건조 시의 풍속 및 풍향 등) 및/또는 석출 온도(PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출 용매 또는 저비점 유기산을 사용해서 석출시키는 경우의 석출 온도)를 조절함으로써, 얻어지는 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의 결정형을 제어해서 제조된다. 구체적으로는, 상기 PVDF계 수지에 있어서, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상이 되도록, 상기 건조 조건 및 상기 석출 온도를 조절하여, 본 발명에 관한, 적층체, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 이차 전지용 전극을 제조할 수 있다.
- [0152] 상기 PVDF계 수지에 있어서, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α 형 결정의 함유량을 45몰% 이상으로 하기 위한 상기 건조 조건 및 상기 석출 온도는 상기 다공질층의 제조 방법, 사용하는 용매(분산매), 석출 용매 및 저비점 유기산의 종류 등에 따라 적절히 변경될 수 있다.
- [0153] 상기 공정 (1)과 같은 석출 용매를 사용하지 않고, 간단히 도공액을 건조시키는 경우에는, 상기 건조 조건은 도공액에 있어서의, 용매, PVDF계 수지의 농도 및 포함되는 무기 필러의 양, 및 도공액의 도공량 등에 따라 적절히 변경될 수 있다. 상술한 공정 (1)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 건조 온도는 40℃ 내지 100℃인 것이 바람직하고, 건조 시에 있어서의 열풍의 풍향은 도공액을 도공한 다공질 기재 또는 전극 시트에 대하여 수직 방향인 것이 바람직하고, 풍속은 0.4m/s 내지 40m/s인 것이 바람직하다. 구체적으로는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서 N-메틸피롤리돈, PVDF계 수지를 1.0질량%, 무기 필러로서 알루미늄을 9.0질량% 포함하는 도공액을 도포하는 경우에는, 상기 건조 조건을 건조 온도: 40℃ 내지 100℃로 하고, 건조 시에 있어서의 열풍의 풍향: 도공액을 도공한 다공질 기재 또는 전극 시트에 대하여 수직 방향으로 하고, 풍속: 0.4m/s 내지 40m/s로 하는 것이 바람직하다.
- [0154] 또한, 상술한 공정 (2)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 석출 온도는 10℃ 내지 60℃인 것이 바람직하고, 건조 온도는 40℃ 내지 100℃인 것이 바람직하다. 구체적으로는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서 N-메틸피롤리돈을 사용하고, 석출 용매로서 이소프로필알코올을 사용하고, 상술한 공정 (2)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 석출 온도는 10℃ 내지 60℃로 하고, 건조 온도는 40℃ 내지 100℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0155] [실시 형태 5, 6: 비수 전해액 이차 전지용 부재, 비수 전해액 이차 전지]
- [0156] 본 발명의 실시 형태 5 및 6으로서, 비수 전해액 이차 전지용 부재(「비수 이차 전지용 부재」라고도 칭함) 및 비수 전해액 이차 전지에 대해서 이하에 설명한다.
- [0157] 본 발명의 비수 이차 전지용 부재는 정극, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 비수 이차 전지는 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 비수 이차 전지는, 예를 들어 리튬의 도핑·탈도핑에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극과, 본 발명의 다공질층과, 다공질 기재와, 부극이 이 순서대로 적층되어 이루어지는 비수 이차 전지 부재를 구비하는 리튬 이온 이차 전지이다. 이하, 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명한다. 또한, 다공질층 이외의 비수 이차 전지의 구성 요소는 하기 설명의 구성 요소에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 본 발명의 비수 이차 전지는 정극과, 부극과, 본 발명의 다공질층을 구비하고 있으면 되고, 기타 구성은 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 비수 이차 전지는 바람직하게는 다공질 기재를 더 구비한다. 본 발명의 비수 이차 전지는 통상 부극과 정극이, 본 발명의 다공질층 및 다공질 기재를 포함하는 상술한 적층체를 개재해서 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 이차 전지는 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지인 것이 바람직하다. 또한 도핑이란, 흡장, 담지, 흡착 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 의미한다. 상술한 본 발명에 따른 적층체를 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용함으로써 제조된 비수 이차 전지는 세퍼레이터의 취급성이 우수하므로, 제조 수율이 높다.
- [0159] 비수 이차 전지용 부재에 있어서의 정극으로서, 통상, 상기에서 언급한 정극 시트를 사용할 수 있다.
- [0160] 비수 이차 전지의 정극으로서, 상기에서 언급한 정극 시트, 또는 정극 시트 상에 본 발명의 실시 형태 1에 관

한 다공질층이 적층하여 이루어지는 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극을 사용할 수 있다.

[0161] 비수 이차 전지용 부재에 있어서의 부극으로서, 통상 상기에서 언급한 부극 시트를 사용할 수 있다.

[0162] 비수 이차 전지의 부극으로서, 상기에서 언급한 부극 시트, 또는 부극 시트 상에 본 발명의 실시 형태 1에 관한 다공질층이 적층하여 이루어지는 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극을 사용할 수 있다.

[0163] 전해액은 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다. 리튬염으로서, 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 들 수 있다.

[0164] 비수계 용매로서, 비수 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되는 용매가 모두 포함되고, 예를 들어 혼합 용매(에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30)에 한정되는 것은 아니다. 비수계 용매로서, 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 그의 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 환상 에스테르; 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 혼합해서 사용해도 된다.

[0165] 전해액으로서, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트를 부피비(환상 카르보네이트/쇄상 카르보네이트) 20/80 내지 40/60(보다 바람직하게는 30/70)으로 혼합한 용매에, 리튬염을 0.5M 내지 1.5M 용해한 것이 적합하다.

[0166] 외장재로서는, 금속 캔이나 알루미늄 적층 필름제 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있다.

[0167] 비수 이차 전지는, 예를 들어 정극 시트와 부극 시트의 사이에, 세퍼레이터로서 상술한 적층체를 배치한 비수 이차 전지용 부재에, 전해액을 함침시켜서 외장재(예를 들어 알루미늄 적층 필름제 팩)에 수용하고, 상기 외장재의 위로부터 상기 비수 이차 전지용 부재를 프레스함으로써 제조할 수 있다.

[0168] 또한, 당해 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체는 전극과 겹침으로써 접착할 수 있다. 따라서, 전지 제조에 있어서 상기 프레스는 필수적인 공정이 아니지만, 전극과 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체와의 접착성을 높이기 위해서는, 프레스를 행하는 것이 바람직하다. 또한 전극과 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체와의 접착성을 높이기 위해서, 프레스는 가열하면서 프레스(열 프레스)하는 것이 바람직하다.

[0169] 정극 시트와 부극 시트의 사이에 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체를 배치하는 방식은 정극 시트, 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체, 부극 시트를 이 순서대로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극 시트, 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체, 부극 시트, 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체를 이 순서대로 겹쳐서, 길이 방향으로 권회하는 방식이어도 된다.

[0170] 상술한 설명에서는, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 부재, 비수 이차 전지의 제조 방법으로서, 다공질 기재 상에 다공질층을 형성한 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체를 제조하고, 당해 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체를 사이에 두도록 정극 시트 및 부극 시트를 겹침으로써, 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체와 전극을 포함하는 비수 이차 전지용 부재를 제조하는 방법을 나타냈다. 그러나, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 부재 및 비수 이차 전지의 제조 방법은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0171] 예를 들어, 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 부재 및 비수 이차 전지의 제조 방법으로서, 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지를 용해시킨 용액을, 정극 시트 또는 부극 시트의 적어도 한쪽의 면 상에 도포함으로써, 다공질층을 형성하는, 즉 전극으로서, 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극을 사용하는 형태이어도 된다. 그리고, 다공질 기재를 사이에 두도록 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극인 정극 및 부극 시트를 겹치거나, 정극 시트 및 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극인 부극을 겹치거나, 또는, 양쪽 모두 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극인 정극 및 부극을 겹쳐서, 열 프레스함으로써, 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서의 본 발명에 따른 적층체와 전극을 포함하는 비수 이차 전지용 부재를 제조한다. 이때, 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 전극에 있어서는, 다공질층이 다공질 기재와 대향하도록 배치하면 된다. 이에 의해, 전극, 다공질층, 다공질 기재, (다공질층), 전극이 이 순서대로 적층된 비수 이차 전지용 부재를 제조할 수 있다. 그 결과, 얻어지는 비

수 이차 전지는 전극과 다공질 기재와의 사이에 α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상인 PVDF계 수지 및 무기 필러를 포함하는 다공질층이 배치된 비수 이차 전지가 제조될 수 있다.

- [0172] 본 발명의 비수 이차 전지는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 적층된, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α 형 결정의 함유량이 45몰% 이상인 PVDF계 수지 및 무기 필러를 포함하는 다공질층을 포함하는 적층체를 세퍼레이터로서 포함하고 있으므로, 사이클 특성이 우수하다.
- [0173] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 서로 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0174] [실시예]
- [0175] [각종 측정 방법]
- [0176] 이하의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 얻어진 적층체에 대해서, α 비의 산출 및 사이클 특성 시험을 하기 방법으로 실시하였다.
- [0177] (1) α 비 산출법
- [0178] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층체에 있어서의 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의 α 형 결정과 β 형 결정과의 합계의 함유량에 대한, α 형 결정의 몰비(%)를 α 비(%)라 하고, 이하의 (1) 내지 (4)에 나타내는 방법으로 그 α 비를 측정하였다.
- [0179] (1) 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 적층체를 약 $2\text{cm} \times 5\text{cm}$ 의 크기로 잘라내어, 이하의 측정 조건 하에서 ^{19}F -NMR 스펙트럼을 측정하였다.
- [0180] 측정 조건
- [0181] 측정 장치: Bruker Biospin사 제조 AVANCE400
- [0182] 측정 방법: 싱글 펄스법
- [0183] 관측 핵: ^{19}F
- [0184] 스펙트럼 폭: 200kHz
- [0185] 펄스폭: 3.0s(90° 펄스)
- [0186] 펄스 반복 시간: 10.0s
- [0187] 기준 물질: C_6F_6 (외부 기준: -163.0ppm)
- [0188] 온도: 22℃
- [0189] 시료 회전수: 24kHz
- [0190] (2) (1)에서 얻어진 ^{19}F -NMR 스펙트럼에 있어서의 -78ppm 부근의 스펙트럼의 적분값을 산출하여, $\alpha/2$ 양으로 하였다.
- [0191] (3) (2)와 마찬가지로, (1)에서 얻어진 ^{19}F -NMR 스펙트럼에 있어서의 -95ppm 부근의 스펙트럼의 적분값을 산출하여, $\{(\alpha/2)+\beta\}$ 양으로 하였다.
- [0192] (4) (2) 및 (3)에서 얻어진 적분값으로부터, 이하의 식 (1)에서, α 형 결정과 β 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의 α 형 결정의 함유율을 산출하였다.
- [0193] α 비(몰%) = $[(\text{-78ppm 부근의 적분값}) \times 2 / \{(\text{-95ppm 부근의 적분값}) - (\text{-78ppm 부근의 적분값})\}] \times 100$ (1)
- [0194] (2) 사이클 특성 시험
- [0195] 이하의 실시예 1 내지 5, 비교예 1에서 얻어진 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 이하의 방법으로, 50 사이클째

의 IR 드롭을 측정하고, 그 사이클 특성의 평가를 행하였다.

- [0196] 충방전 사이클을 거치지 않은 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 함, 이하도 마찬가지로 함)을 1 사이클로 하여, 4 사이클의 초기 충방전을 행하였다.
- [0197] 계속해서, 55℃에서, 충전 전류값; 1C, 방전 전류값; 1C의 정전류로 충방전을 행하는 것을 1 사이클로 하여, 50 사이클의 충방전을 행하였다. 그리고, 이하의 식 (3)에 따라서 50 사이클째의 방전 개시부터 10초 후에 있어서의 비수 이차 전지의 저장값을 50 사이클째의 IR 드롭으로서 산출하였다.
- [0198] 50 사이클째의 IR 드롭(Ω)=(50 사이클째의 방전 전 전압-50 사이클째의 방전 개시부터 10초 후의 전압)/50 사이클째의 방전 전류 (3)
- [0199] [실시예 1]
- [0200] [다공질층, 적층체의 제작]
- [0201] PVDF계 수지(가부시킴이샤 쿠레하 제조; 상품명 「L#9305」, 중량 평균 분자량: 1,000,000)를, 고형분이 10질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에, 65℃에서 30분간에 걸쳐 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 바인더 용액으로서 사용하였다. 필러로서, 알루미늄 미립자(스미토모 가가꾸 가부시킴이샤 제조; 상품명 「AKP3000」, 규소의 함유량: 5ppm)를 사용하였다. 상기 알루미늄 미립자, 바인더 용액 및 용매(N-메틸-2-피롤리돈)를 하기 비율이 되도록 혼합하였다. 즉, 상기 알루미늄 미립자 90중량부에 대하여 PVDF계 수지가 10중량부가 되도록, 바인더 용액을 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 10중량%가 되도록 용매를 혼합함으로써 분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 분산액을 자전·공전 믹서(가부시킴이샤 신키 제조; 상품명 「아와토리 렌타로」)로 실온 하에서, 2000rpm, 30초간의 조건에서 2회 교반·혼합하였다. 얻어진 혼합액을 도공액으로 하여, 다공질 기재로서의 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 40℃, 풍속 0.5m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 다공질층(1)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체(1)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 적층체(1)에 있어서의 다공질층(1)의 α 비를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0202] [비수 전해액 이차 전지의 제조]
- [0203] 적층체(1)를 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용하여, 이하의 방법으로, 비수 전해액 이차 전지(1)를 제작하였다.
- [0204] <정극의 제작>
- [0205] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전재/PVDF(중량비 92/5/3)을 알루미늄 박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 정극 시트를 사용하여, 정극을 제작하였다. 상기 정극 시트를, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄 박을 잘라내어 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 58 μ m, 밀도는 2.50g/cm³였다.
- [0206] <부극의 제작>
- [0207] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리 박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 부극 시트를 사용하여, 부극을 제작하였다. 상기 부극 시트를, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리 박을 잘라내어 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 49 μ m, 밀도는 1.40g/cm³였다.
- [0208] <비수 전해액 이차 전지의 조립>
- [0209] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서의 적층체(1) 및 부극을 이 순서대로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재(1)를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면(主面)의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.
- [0210] 계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에

넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을 0.22mL 넣었다. 상기 비수 전해액은 농도 1.0몰/리터의 LiPF_6 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25℃의 전해액을 사용하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지(1)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해, 비수 전해액 이차 전지(1)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0211] [실시예 2]

[0212] PVDF계 수지(가부시끼가이샤 아르케마 제조; 상품명 「LBG」, 중량 평균 분자량: 590,000)를 사용하고, 필러로서 알루미늄 미립자(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조; 상품명 「AES-12」, 규소의 함유량: 190ppm)를 사용하여, 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 30중량%가 되도록 용매를 혼합하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 도공액을 제조하였다. 얻어진 도공액을, 다공질 기재로서의 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μm , 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μm) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 60℃, 풍속 1m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 다공질층(2)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체(2)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 적층체(2)에 있어서의 다공질층(2)의 α 비를 측정하였다.

[0213] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수 전해액 이차 전지용 부재(2) 및 비수 전해액 이차 전지(2)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해 비수 전해액 이차 전지(2)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0214] [실시예 3]

[0215] PVDF계 수지(가부시끼가이샤 아르케마 제조; 상품명 「LBG」, 중량 평균 분자량: 590,000)를 사용하여, 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 30중량%가 되도록 용매를 혼합하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 도공액을 제조하였다. 얻어진 도공액을, 다공질 기재로서의 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μm , 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μm) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 60℃, 풍속 2m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 다공질층(3)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체(3)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 적층체(3)에 있어서의 다공질층(3)의 α 비를 측정하였다.

[0216] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수 전해액 이차 전지용 부재(3) 및 비수 전해액 이차 전지(3)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해 비수 전해액 이차 전지(3)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0217] [실시예 4]

[0218] PVDF계 수지(Solvey 가부시끼가이샤 제조; 상품명 「Solef#31508」)를 사용하여, 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 30중량%가 되도록 용매를 혼합하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 도공액을 제조하였다. 얻어진 도공액을, 다공질 기재로서의 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μm , 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μm) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 60℃, 풍속 20m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 다공질층(4)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체(4)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 적층체(4)에 있어서의 다공질층(4)의 α 비를 측정하였다.

[0219] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수 전해액 이차 전지용 부재(4) 및 비수 전해액 이차 전지(4)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해 비수 전해액 이차 전지(4)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0220] [실시예 5]

[0221] PVDF계 수지(Solvey 가부시끼가이샤 제조; 상품명 「Solef#31508」)를 고형분이 10질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에 65℃에서 30분간 걸쳐 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 바인더 용액으로서 사용하였다. 필러로서, 알루미늄 미립자(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조; 상품명 「AKP3000」, 규소의 함유량: 5ppm)를 사용하였다. 상기 알루미늄 미립자, 바인더 용액 및 용매(N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤)를 하기 비율이 되도록 혼합하였다. 즉, 상기 알루미늄 미립자 90중량부에 대하여 PVDF계 수지가 10중량부가 되도록, 바인더 용액을 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 30중량%, 용매를

N-메틸-2-피롤리돈 50중량부에 대하여 아세톤이 20중량부가 되도록 혼합함으로써 분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 분산액을 자전·공전 믹서(가부시키가이샤 신키 제조; 상품명 「아와토리 렌타로」)로 실온 하에서, 2000rpm, 30초간의 조건에서 2회 교반·혼합하였다. 얻어진 혼합액을 도공액으로 하여, 다공질 기재로서의 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 60℃, 풍속 20m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 다공질층(5)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체(5)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 적층체(5)에 있어서의 다공질층(5)의 α 비를 측정하였다.

[0222] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수 전해액 이차 전지용 부재(5) 및 비수 전해액 이차 전지(5)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해 비수 전해액 이차 전지(5)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0223] [비교예 1]

[0224] [다공질층, 적층체의 제작]

[0225] PVDF계 수지(가부시키가이샤 쿠레하 제조; 상품명 「W#9300」, 중량 평균 분자량: 1,000,000)를, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액(고형분 비율 15질량%) 6중량부와, N-메틸-2-피롤리돈: 10중량부를 용기에 넣고, 균일하게 용해될 때까지 실온에서 교반하였다. 이 용액에 내열성 미립자인 알루미늄 나노입자(스미토모 가가꾸 가부시키가이샤 제조; 상품명 「AKP3000」, 규소의 함유량: 5ppm) 30중량부를 4회로 나누어서 첨가하고, 자전·공전 믹서(가부시키가이샤 신키 제조; 상품명 「아와토리 렌타로」)로 실온 하에서, 2000rpm, 30초의 조건에서 2회 교반·혼합하였다. 얻어진 혼합액을 도공액으로 하여, 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 상에 닥터 블레이드법에 의해 도공액 중의 고형분이 1평방미터당 5g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체를, 40℃, 풍속 0.2m/s로 건조시켜서, 상기 다공질 기재 상에 비교용 다공질층(1)을 형성하여, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 비교용 적층체(1)를 얻었다. 상술한 방법에 의해, 비교용 적층체(1)에 있어서의 비교용 다공질층(1)의 α 비를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0226] [비수 전해액 이차 전지의 제조]

[0227] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서, 적층체(1) 대신에 비교용 적층체(1)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교용 비수 전해액 이차 전지용 부재(1) 및 비교용 비수 전해액 이차 전지(1)를 제작하였다. 상술한 방법에 의해 비교용 비수 전해액 이차 전지(1)의 50 사이클째의 IR 드롭을 측정하여, 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	α 비	50 사이클째의 IR 드롭
실시예 1	46%	1.4 Ω
실시예 2	70%	1.5 Ω
실시예 3	74%	1.5 Ω
실시예 4	83%	1.8 Ω
실시예 5	86%	2.1 Ω
비교예 1	32%	3.6 Ω

[0228]

[0229] [결론]

[0230] 표 1의 결과로부터, 무기 필러 및 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층을, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 전극의 부재로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지에 있어서, PVDF계 수지의 α 비가 45몰% 이상인 비수 전해액 이차 전지(실시예 1 내지 5)는 α 비가 45몰% 미만인 비수 전해액 이차 전지(비교예 1)보다, 50 사이클째의 IR 드롭이 작고, 전지 충방전 사이클에 수반하는 전지 내부 저항의 증가를 낮게 억제할 수 있다는 관점에서, 사이클 특성이 보다 우수한 것으로 나타났다.

산업상 이용가능성

[0231] 본 발명에 따른 다공질층은 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지의 제조에 적절하게 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 적층체, 비수 이차 전지용 세퍼레이터, 비수 이차 전지용 전극 및 비수 이차 전지용 부재는 비수 이차 전지의 제조 분야에 있어서 광범위하게 이용할 수 있다.