



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131361
(43) 공개일자 2024년08월30일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/434</i> (2021.01) <i>C01B 33/159</i> (2006.01)
 <i>H01M 50/403</i> (2021.01) <i>H01M 50/443</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/451</i> (2021.01) <i>H01M 50/454</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/434</i> (2023.08)
 <i>C01B 33/159</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7023025
 (22) 출원일자(국제) 2022년11월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년07월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043931
 (87) 국제공개번호 WO 2023/127375
 국제공개일자 2023년07월06일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-212291 2021년12월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코</p> <p>(72) 발명자
 오와다, 히로토
 일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
 마츠무라, 가즈유키
 일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 박보현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재 및 그 제조 방법, 이차 전지 세퍼레이터, 그리고 이차 전지

(57) 요약

표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다.) 및 $R^2SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 서로 동일 또는 다른 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)를 갖고, 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경이, 0.01 내지 0.5 μm 이고, 원형도가, 0.8 내지 1.0인 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재를 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/443 (2023.08)

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 50/454 (2023.08)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

야기누마, 아츠시

일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 실리
콘 덴시 차이료 기쥬츠 켄큐쇼 내

사카츠메, 요시테루

일본 1000005 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
4반 1고 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 혼샤
내

모리모토, 유키오

일본 1000005 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
4반 1고 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 혼샤
내

명세서

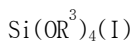
청구범위

청구항 1

표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다.) 및 $R^2SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 서로 동일 또는 다른 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)를 갖고, 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경이, 0.01 내지 0.5 μm 이고, 원형도가, 0.8 내지 1.0인 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재.

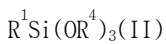
청구항 2

제1항에 기재된 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 제조 방법이며, 하기 식 (I)



(식 중, R^3 은, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)

로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 염기성 물질의 존재 하에서 친수성 유기 용매와 물의 혼합액 중에서 가수 분해·축합함으로써, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 얻은 후, 상기 친수성 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액에, 하기 식 (II)



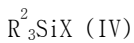
(식 중, R^1 은, 상기와 동일하고, R^4 는, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)

로 표시되는 3 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하여 상기 친수성 구상 실리카 입자의 표면을 처리함으로써, 상기 친수성 구상 실리카 입자의 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 상기와 동일하다.)를 도입한 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 조제하고, 이어서, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액으로부터 상기 친수성 유기 용매와 물의 일부를 제거하여 농축함으로써, 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻은 후, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액에, 하기 식 (III)



(식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)

으로 표시되는 실라잔 화합물, 하기 식 (IV)



(식 중, R^2 는, 상기와 동일하고, X는, OH기 또는 가수 분해성 기이다.)

로 표시되는 1 관능성 실란 화합물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하여, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 표면을 처리하여 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 표면에 $R^2SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)를 도입함으로써, 제2 표면 처리 구상 실리카 입자로서 표면 처리 구상 실리카 입자를 얻는 공정을 포함하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 제조 방법.

청구항 3

기재와, 해당 기재의 표면 위 또는 해당 기재가 갖는 공공 내부에 형성된 제1항에 기재된 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 피막을 갖는 이차 전지 세퍼레이터이며, 상기 기재 1 cm^2 당 상기 표면 처리 구상 실리카 입자의

양이, 0.07 내지 0.29mg인 이차 전지 세퍼레이터.

청구항 4

제3항에 있어서,

기재가 부직포인 이차 전지 세퍼레이터.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 기재된 이차 전지 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재 및 그 제조 방법, 이차 전지 세퍼레이터, 그리고 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 전자 기기의 코드리스화에 수반하여, 고성능 이차 전지의 개발이 적극적으로 진행되고 있어, 충전함으로써 몇번이나 이용할 수 있는 이차 전지는, 다양한 디바이스에 사용되고 있다. 이차 전지의 예로서는, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬 이온 전지 등을 들 수 있다.

[0003] 이차 전지는, 항상 전해질 용액에 침지된 2개의 전극, 즉, 애노드와 캐소드를 갖고, 또한 그것들을 분리하는 세퍼레이터를 적층한 구조를 갖는다. 이차 전지의 종류는, 사용되는 전극 재료, 전해질, 세퍼레이터에 의해 각각 최적화되는데, 그 중에서 세퍼레이터는, 애노드와 캐소드를 구조적으로 분리할 뿐만 아니라, 내부 단락을 피하기 위해, 양쪽의 전극을 전기적으로 절연하는 능력을 갖고 있어야 한다. 또한, 세퍼레이터는, 애노드, 캐소드 사이의 전기 화학 반응을 행하기 위해, 이온을 투과시키는 능력을 가질 필요가 있다.

[0004] 근년, 전지의 에너지 밀도를 향상시키는 대치가 활발하여, 세퍼레이터는, 이온을 투과시키는 능력을 크게 하기 위해, 내부 저항을 가능한 한 낮게 할 필요가 있다. 또한, 세퍼레이터에는, 그러한 높은 이온 투과성을 갖는 것이 요구됨과 동시에, 적용되는 디바이스의 면에서, 박화도 추구된다.

[0005] 이러한 세퍼레이터에 요구되는 능력을 감안하여, 부직포를 베이스로 한 세퍼레이터가 개발되고 있다.

[0006] 부직포 세퍼레이터는, 일반적으로 사용되는 폴리올레핀계 세퍼레이터에 비하여, 열에 강하고, 또한 공공률이 높다는 점에서, 높은 전류 밀도가 얻어진다. 이 이점은, 이차 전지에는 극히 유효한 것이다. 그러나, 그러한 공공률의 높음으로부터, 미(微)단락이나, 장기 충방전 사이클을 반복하는 환경에 있어서, 단락이 야기되는 경우가 있다.

[0007] 이러한 점에서, 부직포 세퍼레이터에는, 높은 이온 투과 능력을 손상시키지 않고, 또한 단락을 방지하는 성능이 요구되고 있다. 양쪽의 성능을 충족하는 기술로서는, 공공률을 적절하게 제어하는 방법이 있지만, 공공의 사이즈가 다양한 부직포는, 그 공공의 사이즈에 따라서 공공률을 적절하게 컨트롤 할 필요가 있다.

[0008] 또한, 리튬 이온 전지에 있어서는, 연소를 방지하는 것도 중요하다. 특히, 박화한 라미네이트 타입의 리튬 이온 전지에서는, 개개의 전지 유닛이 인접하고 있어, 단락이나 과열에 의해 발화하여, 연소가 크게 확산될 우려가 있다. 과열 또는 손상에 의한 전지의 화재를 방지하기 위해서는, 발화한 경우에도, 애노드와 캐소드가, 각각 전기적으로 절연된 상태를 유지하고 있을 필요가 있다. 그 때문에, 세퍼레이터에는, 만에 하나 발화한 경우에도, 연소 소실되지 않고 절연을 유지한 상태로 잔존하는 능력이 요구된다.

[0009] 내열성을 갖는 세퍼레이터로서, 특허문헌 1에는, 폴리올레핀계 수지 다공 필름에 다양한 필러가 도포된 구조를 갖는 것이 제안되어 있다. 그러나, 필름의 내열성에 관한 기재는 있지만, 연소에 대한 내성은 다루고 있지 않다.

[0010] 또한, 특허문헌 2에는, 폴리프로필렌 필름에 산화티타늄 등의 무기 구상 입자가 도포된 필름이 제안되어 있다. 이 필름을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 입자를 도포함으로써, 내부 단락을 피할 수 있다는 기재는 있지만, 연소나 내열성에 관한 기재는 없다.

[0011] 어느 것에 있어서도, 부직포에 비교하면, 전류 밀도의 점에서 차가 있고, 높은 전류 밀도 하에 있어서도 단락을 방지하며, 또한 연소가 발생한 경우에도 절연을 유지하는 것은 곤란한 것으로 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-173283호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2018-538164호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 장기 충방전 사이클에 있어서 전지 특성을 손상시키지 않고, 또한 연소가 발생한 경우에도 절연을 유지하는 것이 가능한 이차 전지를 부여하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

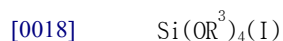
과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 특정한 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함하는 코팅재가, 세퍼레이터에 도포함으로써, 장기 충방전 사이클에 있어서도 전지 특성을 손상시키지 않고, 연소가 발생한 경우에도 절연을 유지하는 것이 가능한 이차 전지를 실현할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0015] 즉, 본 발명은

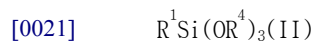
[0016] 1. 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다.) 및 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 서로 동일 또는 다른 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)를 갖고, 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경이 0.01 내지 $0.5\mu m$ 이고, 원형도가 0.8 내지 1.0인 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재,

[0017] 2. 1 기재의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 제조 방법이며, 하기 식 (I)



[0019] (식 중, R^3 은, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)

[0020] 로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 염기성 물질의 존재 하에서 친수성 유기 용매와 물의 혼합액 중에서 가수 분해·축합함으로써, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 얻은 후, 상기 친수성 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액에, 하기 식 (II)



[0022] (식 중, R^1 은, 상기와 동일하고, R^4 는, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)

[0023] 로 표시되는 3 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하여, 상기 친수성 구상 실리카 입자의 표면을 처리함으로써, 상기 친수성 구상 실리카 입자의 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 상기와 동일하다.)를 도입한 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 조제하고, 이어서, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 분산액으로부터 상기 친수성 유기 용매와 물의 일부를 제거하여 농축함으로써, 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻은 후, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액에, 하기 식 (III)

- [0024] $R^2_3SiNHSiR^2_3(III)$
- [0025] (식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)
- [0026] 으로 표시되는 실라잔 화합물, 하기 식 (IV)
- [0027] R^2_3SiX (IV)
- [0028] (식 중, R^2 는, 상기와 동일하고, X는, OH기 또는 가수 분해성 기이다.)
- [0029] 로 표시되는 1 관능성 실란 화합물 또는 이들의 혼합물을 첨가하여, 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 표면을 처리하여 상기 제1 표면 처리 구상 실리카 입자의 표면에 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)를 도입함으로써, 제2 표면 처리 구상 실리카 입자로서 표면 처리 구상 실리카 입자를 얻는 공정을 포함하는 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 제조 방법,
- [0030] 3. 기재와, 해당 기재의 표면 위 또는 해당 기재가 갖는 공공 내부에 형성된 1 기재의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 피막을 갖는 이차 전지 세퍼레이터이며, 상기 기재 $1cm^2$ 당 상기 표면 처리 구상 실리카 입자의 양이, 0.07 내지 0.29mg인 이차 전지 세퍼레이터,
- [0031] 4. 기재가 부직포인 3 기재의 이차 전지 세퍼레이터,
- [0032] 5. 3 또는 4 기재의 이차 전지 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지
- [0033] 를 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르면, 특정한 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함하는 코팅재를, 이차 전지 세퍼레이터에 도포함으로써, 장기 충방전 사이클에 있어서의 전지 특성을 개선하고, 또한 발화한 경우, 세퍼레이터의 연소를 방지하고, 연소 후의 상태에 있어서도 애노드와 캐소드를 전기적으로 분리하여 절연을 유지하는 것이 가능하기 때문에, 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0036] 본 발명에 관한 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재는, 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위 및 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위를 갖고, 소정의 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경 및 소정의 원형도를 갖는 표면 처리 구상 실리카 입자를 포함한다.
- [0037] [표면 처리 구상 실리카 입자]
- [0038] 본 발명에서 사용되는 표면 처리 구상 실리카 입자는, 분산성이 우수하기 때문에, 세퍼레이터 기재 위의 균일한 도포가 가능해진다. 또한, 본 발명에서 사용되는 표면 처리 구상 실리카 입자는, 세퍼레이터 기재의 공공 내에 침입함으로써, 도포면에 응집한 입자의 퇴적에 의한 세퍼레이터 막 두께의 현저한 증가를 억제할 수 있다. 세퍼레이터의 두께를 증대시키지 않는 것은, 내부 전기 저항의 문제나, 적용되는 디바이스의 요구 때문에 극히 중요하다.
- [0039] [1] 표면 처리제
- [0040] 실리카 입자 표면의 상기 $R^1SiO_{3/2}$ 단위 및 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위는, 하기 식 (II)로 표시되는 3 관능성 실란 화합물, 그 의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물과, 하기 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물, 하기 식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물, 이것들의 가수 분해물, 그 축합물 또는 이것들의 혼합물이, 실리카 표면에 결합함으로써 형성할 수 있다.
- [0041] $R^1Si(OR^4)_3(II)$

- [0042] $R_3^2SiNHSiR_3^2(III)$
- [0043] $R_3^2SiX(IV)$
- [0044] 상기 R^1 은, 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 6, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가 탄화수소기이다.
- [0045] R^1 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, n-헥실기 등의 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필기이고, 특히 바람직하게는, 메틸기, 에틸기이다. 또한, 이것들의 1가 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자, 바람직하게는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0046] 상기 R^2 는, 서로 동일 또는 이종인 치환 또는 비치환된 탄소 원자수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 4, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가 탄화수소기이다.
- [0047] R^2 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸기 등의 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서 바람직하게는, 메틸, 에틸, 프로필기이고, 특히 바람직하게는, 메틸기, 에틸기이다. 또한, 이들 1가 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자, 바람직하게는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0048] 상기 식 (II) 중, R^4 는, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 3, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가 탄화수소기이다.
- [0049] R^4 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸기 등의 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서 바람직하게는, 메틸, 에틸, 프로필기이고, 특히 바람직하게는, 메틸기, 에틸기이다.
- [0050] 상기 식 (IV) 중, X는, OH기 또는 가수 분해성 기이다.
- [0051] X의 가수 분해성 기의 구체예로서는, 예를 들어 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자, 메톡시, 에톡시기 등의 알콕시기, 디메틸아미노, 디에틸아미노기 등의 아미노기, 아세톡시기 등의 아실옥시기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는, 알콕시기, 아미노기이고, 특히 바람직하게는, 메톡시기, 에톡시기이다.
- [0052] 상기 식 (II)로 나타내지는 3 관능성 실란 화합물로서는, 예를 들어 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 헥사데카플루오로데실트리메톡시실란 등의 트리알콕시실란 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란이고, 보다 바람직하게는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 또는 이것들의 부분 가수 분해(축합) 생성물이다.
- [0053] 상기 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물로서는, 예를 들어 헥사메틸디실라잔, 헥사에틸디실라잔 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 헥사메틸디실라잔이다.
- [0054] 상기 식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물로서는, 예를 들어 트리메틸실라놀, 트리에틸실라놀 등의 모노실라놀 화합물; 트리메틸클로로실란, 트리에틸클로로실란 등의 모노클로로실란; 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란 등의 모노알콕시실란; 트리메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디에틸아민 등의 모노 아미노실란; 트리메틸아세톡시실란 등의 모노아실옥시실란 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 트리메틸실라놀, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸실릴디에틸아민이고, 특히 바람직하게는, 트리메틸실라놀, 트리메틸메톡시실란이다.
- [0055] [2] 실리카 입자
- [0056] 합성 실리카 입자는, 그 제법에 따라 연소법 실리카, 폭연법 실리카, 습식 실리카, 졸겔법 실리카(소위 Stoeber 법)로 크게 구별된다. 이들 중, 특히, 졸겔법에 의한 실리카는, 단분산성이 우수하고, 형상도 구상이고, 입경

도 폭넓게 컨트롤 가능하고, 또한 실리카 핵 내부가 다공성이 되기 때문에, 전해질에 침지된 상태에 있어서 이온의 이동성을 저해하지 않는다는 점 등에서, 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재로서 적합하다.

- [0057] [3] 표면 처리 실리카 입자의 제조 방법
- [0058] 이하에, 졸겔법에 의한 표면 처리 구상 실리카 입자의 바람직한 제조 방법의 일례를 설명한다.
- [0059] 본 발명에서 사용되는 표면 처리 구상 실리카 입자는, 예를 들어
- [0060] 공정 (A1): 친수성 실리카 입자의 합성 공정,
- [0061] 공정 (A2): 3 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정,
- [0062] 공정 (A3): 농축 공정,
- [0063] 공정 (A4): 1 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0064] 즉, 본 발명에서 사용되는 표면 처리 구상 실리카 입자의 제조 방법은,
- [0065] 공정 (A1): 하기 식 (I)
- [0066] $Si(OR^3)_4(I)$
- [0067] (식 중, R^3 은, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다.)
- [0068] 로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 염기성 물질의 존재 하에서 친수성 유기 용매와 물의 혼합액 중에서 가수 분해·축합함으로써, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 얻는 공정과,
- [0070] 공정 (A2): 상기 친수성 실리카 입자의 혼합 용매 분산액에, 하기 식 (II)
- [0071] $R^1Si(OR^4)_3(II)$
- [0072] (식 중, R^1 및 R^4 는, 상기와 동일하다.)
- [0073] 로 표시되는 3 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하여 상기 친수성 실리카 입자의 표면을 처리함으로써, 상기 친수성 실리카 입자의 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 상기와 동일하다.)를 도입하여, 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 얻는 공정과,
- [0074] 공정 (A3): 상기 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 분산액으로부터 상기 친수성 유기 용매와 물의 일부를 제거하여 농축함으로써, 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻는 공정과,
- [0075] 공정 (A4): 상기 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액에, 하기 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물, 하기 식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물 또는 이것들의 혼합물
- [0076] $R^2_3SiNHSiR^2_3(III)$
- [0077] $R^2_3SiX(IV)$
- [0078] (식 중, R^2 및 X 는, 상기와 동일하다.)
- [0079] 를 첨가하여, 상기 제1 표면 처리 실리카 입자의 표면을 더 처리하여 상기 제1 표면 처리 실리카 입자의 표면에 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)를 도입하여 제2 표면 처리 실리카 입자를 얻는 공정을 갖는다.
- [0080] 이하, 공정 (A1) 내지 (A4)의 각 공정을, 순서에 따라 설명한다.
- [0081] [3-1] 공정 (A1): 친수성 실리카 입자의 합성 공정

- [0082] 본 공정에서는, 식 (I):
- [0083] $\text{Si}(\text{OR}^3)_4(\text{I})$
- [0084] 로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해(축합) 생성물 또는 이것들의 혼합물을 염기성 물질의 존재 하에서 친수성 유기 용매와 물의 혼합액 중에서 가수 분해·축합함으로써 친수성 실리카 입자 혼합 용매 분산액을 얻는다.
- [0085] 식 (I) 중, R^3 은, 서로 동일 또는 이종의 탄소 원자수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 4, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가 탄화수소기이다.
- [0086] R^3 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸기 등의 알킬기; 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기이다.
- [0087] 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물로서는, 예를 들어 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라n-프로폭시실란, 테트라n-부톡시실란 등의 테트라알콕시실란; 테트라페녹시실란 등의 테트라아릴옥시실란 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라n-프로폭시실란, 테트라n-부톡시실란이고, 보다 바람직하게는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란이다.
- [0088] 또한, 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물의 부분 가수 분해 축합 생성물로서는, 예를 들어 메틸실리케이트, 에틸실리케이트 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 친수성 유기 용매로서는, 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물과, 이 부분 가수 분해 축합 생성물과, 물을 용해하는 것이면 특별히 제한되지는 않고, 예를 들어 알코올류; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 아세트산셀로솔브 등의 셀로솔브류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는, 알코올류, 셀로솔브류이고, 보다 바람직하게는 알코올류이다.
- [0090] 이 알코올류로서는, 하기 식 (V)
- [0091] R^5OH (V)
- [0092] 로 표시되는 알코올을 들 수 있다.
- [0093] 상기 식 (V) 중, R^5 는, 탄소 원자수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 4, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가 탄화수소기이다.
- [0094] R^5 의 1가 탄화수소기의 구체예로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸기 등의 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필기이고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기이다.
- [0095] 상기 식 (V)로 표시되는 알코올로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 등을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는, 메탄올, 에탄올이다.
- [0096] 알코올의 탄소 원자수가 증가하면, 생성되는 실리카 입자의 입자경이 커지는 경향이 있다. 따라서, 목적으로 하는 소입경 실리카 입자를 얻기 위해서는 메탄올이 바람직하다.
- [0097] 또한, 상기 염기성 물질로서는, 암모니아, 디메틸아민, 디에틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서 바람직하게는, 암모니아, 디에틸아민이고, 보다 바람직하게는 암모니아이다. 이들 염기성 물질은, 소요량을 물에 용해한 후, 얻어진 수용액(염기성)을 상기 친수성 유기 용매와 혼합하면 된다.
- [0098] 이때 사용되는 물의 양은, 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 축합 생성물 또는 이것들의 혼합물의 히드로카르빌옥시기의 합계1몰에 대하여 0.5 내지 5몰이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6 내지 2몰이고, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1몰이다.
- [0099] 물에 대한 친수성 유기 용매의 물 비율은, 질량비로 0.5 내지 10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 9이

고, 더욱 바람직하게는 5 내지 8이다. 친수성 유기 용매의 양이 많을수록 원하는 소입경 실리카 입자가 된다.

- [0100] 염기성 물질의 양은, 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 축합 생성물 또는 이것들의 혼합물의 히드로카르빌옥시기의 합계 1몰에 대하여 0.01 내지 2몰이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.5몰이고, 더욱 바람직하게는 0.04 내지 0.12몰이다. 염기성 물질의 양이 적을수록 원하는 소입경 실리카 입자가 되기 쉽고, 많으면 대입경 실리카 입자가 되는 경우가 있다.
- [0101] 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물 등의 가수 분해 및 축합은, 주지의 방법, 즉, 염기성 물질을 포함하는 친수성 유기 용매와 물의 혼합물 중에, 상기 식 (I)로 표시되는 4 관능성 실란 화합물 등을 첨가함으로써 행해진다. 반응 조건도 주지의 조건에서 행할 수 있고, 통상, 10 내지 80°C 정도에서 1 내지 20시간 정도가 바람직하다.
- [0102] 본 공정 (A1)에서 얻어지는 친수성 실리카 입자 혼합 용매 분산액 중의 실리카 입자의 농도는, 일반적으로 3 내지 15질량%이고, 바람직하게는 5 내지 10질량%이다.
- [0103] [3-2] 공정 (A2): 3 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0104] 본 공정에서는, 공정 (A1)에 있어서 얻어진 친수성 실리카 입자 혼합 용매 분산액에, 하기 식 (II)
- [0105] $R^1Si(OR^4)_3(II)$
- [0106] 로 표시되는 3 관능성 실란 화합물, 그의 부분 가수 분해 생성물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하고, 이에 의해 친수성 실리카 입자 표면을 처리함으로써, 상기 친수성 실리카 입자의 표면에 $R^1SiO_{3/2}$ 단위(식 중, R^1 은, 상기와 동일하다.)를 도입하여, 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 분산액을 얻는다.
- [0107] 본 공정 (A2)는 다음 공정인 농축 공정 (A3)에 있어서 실리카 입자의 응집을 억제하기 위해 불가결하다. 이 응집을 억제할 수 없으면, 얻어지는 실리카계 분체의 개개 입자는, 1차 입자경을 유지할 수 없기 때문에, 그 결과로서, 세퍼레이터 상에 도포했을 때, 실리카 입자끼리의 응집이나 치우침이 발생하는 경우가 있다.
- [0108] 상기 식 (II) 중의 R^1 , R^4 , 및 식 (II)로 표시되는 3 관능성 실란 화합물의 구체에 등은, 실리카 미립자의 표면 처리제에 대하여 설명한 것과 동일하다.
- [0109] 상기 식 (II)로 표시되는 3 관능성 실란 화합물의 첨가량은, 친수성 실리카 입자의 Si 원자 1몰당, 바람직하게는 0.001 내지 1몰이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.1몰, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.05몰이다. 이 첨가량이 0.001몰 이상이면, 분산성이 좋아진다. 또한, 상기 첨가량이 1몰 이하이면, 실리카 입자의 응집이 발생하지도 않는다. 반응 조건은, 10 내지 80°C 정도에서 1 내지 20시간 정도가 바람직하다.
- [0110] 본 공정 (A2)에서 얻어지는 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 분산액 중의 해당 실리카 입자의 농도는, 통상 3질량% 이상 15질량% 미만이고, 바람직하게는 5 내지 10질량%이다. 이러한 농도가 3질량% 이상이면, 생산성이 향상되고, 15질량% 미만이면 실리카 입자의 응집이 발생하지도 않는다.
- [0111] [3-3] 공정 (A3) 농축 공정
- [0112] 본 공정에서는, 공정 (A2)에서 얻어진 제1 표면 처리 실리카 입자 혼합 용매 분산액으로부터 친수성 유기 용매와 물의 일부를 제거하고, 농축함으로써, 원하는 대로 농축된 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻는다. 이때, 소수성 유기 용매를 미리, 혹은 공정 중에 첨가해도 된다.
- [0113] 소수성 용매로서는, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매 등이 바람직하다. 구체적으로는, 톨루엔, 크실렌; 메틸에틸 케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 메틸이소부틸케톤이다. 친수성 유기 용매와 물의 일부를 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 증류 제거, 감압 증류 제거 등을 들 수 있다. 이때의 조건은, 10 내지 150°C 정도에서 1 내지 20시간 정도가 바람직하다.
- [0114] 얻어지는 농축 분산액은, 실리카 입자 농도가 15 내지 40질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 35질량%이고, 더욱 바람직하게는 25 내지 30질량%이다. 상기 실리카 입자 농도가 15질량% 이상이면, 후공정의 표면 처리가 잘 되고, 40질량% 이하이면 실리카 입자의 응집이 발생하지도 않는다.
- [0115] 본 공정 (A3)은 다음 공정 (A4)에 있어서 표면 처리제로서 사용되는 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물 및

식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물이, 알코올이나 물과 반응하여 표면 처리가 불충분해지고, 그 후에 건조를 행할 때에 응집을 발생시켜, 얻어지는 실리카 분체가 1차 입자경을 유지할 수 없다는 문제를 억제하기 위해 불가결하다.

- [0116] [3-4] 공정 (A4): 1 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0117] 본 공정에서는, 공정 (A3)에서 얻어진 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액에, 하기 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물, 하기 식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물 또는 이것들의 혼합물을 첨가하여, 상기 제1 표면 처리 실리카 입자 표면을 더 표면 처리함으로써, 상기 제1 표면 처리 실리카 입자의 표면에 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(식 중, R^2 는, 상기와 동일하다.)를 도입하여 제2 표면 처리 실리카 입자를 얻는다.
- [0118] $R^2_3SiNHSiR^2_3$ (III)
- [0119] R^2_3SiX (IV)
- [0120] 이 공정에서는, 상기의 처리에 의해, 제1 표면 처리 실리카 입자의 표면에 잔존하는 실라놀기를 트리오르가노실릴화하는 형태로 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위가 표면에 도입된다.
- [0121] 상기 식 중의 R^2 , X, 식 (III)으로 표시되는 실라잔 화합물 및 식 (IV)로 표시되는 1 관능성 실란 화합물의 구체에 등은, 실리카 미립자의 표면 처리제에 대하여 설명한 것과 동일하다.
- [0122] 상기 실라잔 화합물, 1 관능성 실란 화합물의 사용량은, 친수성 실리카 입자의 Si 원자 1몰에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 0.5몰이고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.4몰, 특히 바람직하게는 0.25 내지 0.35몰이다. 이 사용량이 0.1몰 이상이면, 분산성이 양호해진다. 또한, 상기 사용량이 0.5몰 이하이면 경제적으로 유리하다. 반응 조건은, 10 내지 150℃ 정도에서 1 내지 20시간 정도가 바람직하다.
- [0123] 얻어진 상기 표면 처리 구상 실리카 입자는, 그대로 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재로서 사용할 수 있지만, 표면 처리 구상 실리카 입자와 용제를 적량 혼합하고 분산시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 표면 처리 구상 실리카 입자는, 분산성이 우수하고, 용매에 혼합한 상태에서도 높은 분산 상태를 유지하기 때문에, 세퍼레이터 기재에의 도포를 용이하게 할 뿐만 아니라 균일하게 도포할 수 있다.
- [0124] 당해 혼합 공정을 행하기 전에, 미리 표면 처리 구상 실리카 입자의 탈수 처리를 행하는 것이 바람직하고, 탈수 처리는, 가열에 의해 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 160 내지 260℃의 온도로, 상압 또는 감압 하에서 12시간 이상 건조시키는 탈수 처리 공정을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0125] 본 발명에서 사용되는 표면 처리 구상 실리카 입자는, 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경(50% 누적 직경)이 0.01 내지 0.5 μ m이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.4 μ m이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.35 μ m이다. 또한, 체적 기준 입도 분포에 있어서의 메디안 직경의 측정 방법은, 후술하는 바와 같다.
- [0126] 본 발명에서 사용되는 표면 처리 실리카 입자의 형상은, 구상이다. 본 발명에 있어서, 구상이란, 원형도가 0.8 내지 1.0인 것을 말한다. 원형도는, 바람직하게는 0.8 내지 0.95이다. 또한, 원형도의 측정 방법은, 후술하는 바와 같다.
- [0127] [이차 전지 세퍼레이터용 코팅제]
- [0128] [1] 표면 처리 구상 실리카 입자
- [0129] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제는, 상기 표면 처리 구상 실리카 입자를 함유한다. 표면 처리 구상 실리카 입자의 함유량은, 코팅제 전량에 대하여 바람직하게는 1 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 2 내지 40질량%이다.
- [0130] [2] 용매
- [0131] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제에는, 표면 처리 구상 실리카 입자를 코팅제 중에 분산시키기 위해 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 용매로서는, 알코올류, 에스테르류, 카르보네이트류, 케톤류, 락톤류, 에테르류, 술폭시드류, 아미드류 등을 사

용할 수 있다.

- [0133] 알코올류로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등을 들 수 있다. 에스테르류로서는, 예를 들어 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 아세트산부틸 등을 들 수 있다. 카르보네이트류로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등을 들 수 있다. 케톤류로서는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤, 디에틸케톤 등을 들 수 있다. 락톤류로서는, 예를 들어 γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 에테르류로서는, 예를 들어 트리메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸에테르, 2-에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 술폰시드류로서는, 예를 들어 디메틸술폰시드 등을 들 수 있다. 아미드류로서는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류가 바람직하다.
- [0134] 용매를 사용하는 경우, 그 함유량은, 코팅제 전량에 대하여 바람직하게는 10 내지 80질량%이고, 보다 바람직하게는 20 내지 70질량%이다.
- [0135] [3] 결합제
- [0136] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제에는, 상기 표면 처리 구상 실리카 입자를 세퍼레이터 기재에 결합시키기 위해, 결합제를 첨가해도 된다.
- [0137] 결합제로서는, 불화비닐리덴(VDF)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체, 불화비닐리덴(VDF)과 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체, 불화비닐리덴(VDF)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)과 퍼플루오로메틸비닐에테르(PFMV)과 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 공중합체 등의 불화비닐리덴 공중합체의 수지; 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소계의 수지; 불소 고무; 스티렌-부타디엔고무(SBR), 에틸렌-프로필렌고무(EPDM); 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 폴리머; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등의 다당류; 폴리이미드 수지; 실리콘 수지 등을 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 불화비닐리덴 공중합체 수지가 바람직하다.
- [0138] 결합제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 바람직하게는 1 내지 20질량%이고, 보다 바람직하게는 2 내지 10질량%이다.
- [0139] [4] 코팅제의 제조 방법
- [0140] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제는, 상기 공정 (A1) 내지 (A4)를 포함하는 방법 등에 의해 제조된 표면 처리 실리카 입자를 필요에 따라 용매, 결합제 등과 통상법에 따라서 혼합하고, 탈포 처리 등을 하여 얻을 수 있다.
- [0141] [세퍼레이터]
- [0142] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제를 세퍼레이터 기재에 도포하는 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 바 코팅법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 오프셋 인쇄법, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0143] 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅제를 세퍼레이터 기재의 편면 또는 양면에 도포, 또는 함침시킨 후, 건조시키고, 여분의 용제를 제거함으로써, 기재 표면 위, 및 기재가 공공을 갖는 경우에는 이 공공 내부에 코팅제의 피막을 형성할 수 있다. 이에 의해, 표면 처리 구상 실리카 입자를 세퍼레이터 기재 표면 또는 공공 내부에 결합시킨 세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0144] 세퍼레이터의 기재로서는, 통상 이차 전지에 사용되고 있는 것이면 특별히 제한되지는 않지만, 그 중에서도 부식포를 적합하게 사용할 수 있다. 부식포로서는, 섬유 직경이 0.1 내지 5 μ m(예를 들어, 0.1 μ m, 1 μ m, 5 μ m 등)인 것 등을 들 수 있고, 다양한 공법에 따라 다르지만, 본 발명에 있어서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0145] 또한, 섬유로서, 셀룰로오스 섬유, 펄프 섬유, 탄소 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 아라미드 섬유, 비닐론 섬유, 폴리아미드 섬유 등을 들 수 있고, 내연소성의 점에서, 아라미드 섬유가 바람직하고, 연소 방지 효과가 보다 높은 것이 된다.
- [0146] 기재의 두께는, 바람직하게는 30 μ m 이하이고, 보다 바람직하게는 20 μ m 이하이다. 하한값은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 1 μ m 이상이다.

- [0147] 부직포는, 본 발명의 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재를 도포하기 전에 미리 탈수 처리를 행하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 130 내지 260℃, 특히 140 내지 200℃의 온도로, 상압 또는 감압 하에서 12시간 이상 건조시키는 탈수 처리 공정을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0148] 상기 표면 처리 구상 실리카 입자의 세퍼레이터 기재에 대한 도포량은, 0.07 내지 0.29mg/cm²이고, 0.11 내지 0.29mg/cm²이 바람직하다. 0.07mg/cm² 미만이면, 얻어지는 이차 전지 세퍼레이터가 장기 충방전 사이클에 있어서의 전지 특성 및 난연성이 떨어지는 것이 되고, 0.29mg/cm²을 초과하면, 세퍼레이터 막 두께가 증대하여, 내부 전기 저항이 증대하는 문제가 발생한다.
- [0149] 얻어지는 세퍼레이터의 두께는, 바람직하게는 30μm 이하이고, 보다 바람직하게는 25μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 24μm 이하이다. 하한값은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 1μm 이상이다.
- [0150] [이차 전지]
- [0151] 본 발명의 코팅재가 도포된 세퍼레이터가 사용되는 이차 전지로서는, 특별히 제한되지는 않지만, 정극 및 부극의 전극과, 이것들 전극 사이에 삽입되는 세퍼레이터와, 비수전해질을 구비하는 것이 바람직하고, 리튬 이온 이차 전지가 보다 바람직하다.
- [0152] [1] 정극
- [0153] 정극재에는, 정극 재료로서, 정극 활물질, 도전제, 결합제, 점도 조정제 등이 포함된다. 정극 활물질은, 리튬 또는 리튬을 함유하는 화합물이면 되고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0154] 리튬을 함유하는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 리튬을 함유하는 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에너지 밀도를 높게 하기 위해서는, Li_pMetO₂를 주체로 하는 리튬 복합 산화물이 바람직하다. 또한, Met는, 코발트, 니켈, 철 및 망간 중 적어도 1종이 바람직하고, p는, 통상, 0.05 ≤ p ≤ 1.10의 범위 내의 값이다. 이러한 리튬 복합 산화물의 구체예로서는, 층 구조를 갖는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiFeO₂, Li_qNi_rCo_{1-r}O₂(식 중, q 및 r의 값은, 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상, 0 < q < 1, 0.7 < r ≤ 1이다.), LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, 스피넬 구조의 LiMn₂O₄, 사방정 LiMnO₂ 등을 들 수 있다. 또한, 고전압 대응형으로서 치환 스피넬 망간 화합물로서 LiMet_sMn_{1-s}O₄(0 < s < 1)도 사용되고 있고, 이 경우의 Met는 티타늄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등을 들 수 있다.
- [0155] 리튬 복합 산화물은, 예를 들어 리튬의 탄산염, 질산염, 산화물 또는 수산화물과, 전이 금속의 탄산염, 질산염, 산화물 또는 수산화물을 원하는 조성에 따라서 분쇄 혼합하고, 산소 분위기 중에서 600 내지 1,000℃의 범위 내의 온도에서 소성함으로써 조제할 수 있다.
- [0156] [2] 부극
- [0157] 부극재에는, 부극 재료로서, 부극 활물질, 도전제, 결합제, 점도 조정제 등이 포함된다. 부극 활물질은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0158] 부극 활물질의 구체예로서는, 예를 들어 난흑연화성 탄소, 이(易)흑연화성 탄소, 흑연(그래파이트), 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 탄소 섬유, 활성탄 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 금속 원소 및 반금속 원소에서 선택되는 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 재료도 들 수 있다.
- [0159] 도전제로서는, Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si 등의 금속 분말이나 금속 섬유, 또는 천연 흑연, 인조 흑연, 각종 코크스 분말, 메소페이즈 탄소, 기상 성장 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, PAN계 탄소 섬유, 각종 수지 소성체 등의 흑연 등을 사용할 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0160] 결합제로서는, 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리불화비닐리덴(PVDF) 수지, 스티렌-부타디엔고무(SBR) 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0161] 점도 조정제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산소다, 그 외의 아크릴계 폴리머 혹은 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

- [0162] 정극재 중의 각 성분의 바람직한 함유량(고형분 질량%)은, 정극 활물질 90 내지 98질량%, 도전재 0.5 내지 5.0질량%, 결합제 0.5 내지 5.0질량%, 점도 조정제 0 내지 3.0질량%이다.
- [0163] 부극재 중의 각 성분의 바람직한 함유량(고형분 질량%)은, 부극 활물질 75 내지 98질량%, 도전재 1 내지 20질량%, 결합제 1 내지 20질량%, 점도 조정제 0질량% 내지 3.0질량%이다.
- [0164] [3] 비수전해질
- [0165] 비수 전해질로서는, 예를 들어 경금속염을 들 수 있다. 경금속염에는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등의 알칼리 금속염; 마그네슘염, 칼슘염 등의 알칼리토류 금속염; 알루미늄염 등이 있고, 목적에 따라서 1종 또는 복수종이 선택된다.
- [0166] 예를 들어, 리튬염의 구체예로서는, LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$, $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$, LiCF_3 , LiAlCl_4 , $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ 등을 들 수 있고, 이들 중에 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0167] 리튬염을 포함하는 비수 전해액을 사용하는 경우, 전해액의 비수 용매로서는, 비수 전해액으로서 사용할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 일반적으로, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤 등의 비프로톤성 고유전율 용매; 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸프로필카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 솔포란, 메틸솔포란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 메틸아세테이트 등의 아세트산 에스테르류, 프로피온산에스테르류 등의 비프로톤성 저점도 용매 등을 들 수 있다. 이들 비프로톤성 고유전율 용매와 비프로톤성 저점도 용매를 적당한 혼합비로 병용하는 것이 바람직하다.
- [0168] 또한, 이미다졸륨, 암모늄, 및 피리디늄형의 양이온을 사용한 이온 액체를 사용할 수 있다. 상대 음이온은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 들 수 있다. 이온 액체는, 전술한 비수 전해액 용매와 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.
- [0169] 고체 전해질이나 겔 전해질로 하는 경우에는, 유리계 무기 고체 전해질, 폴리에테르 겔, 실리콘 겔, 실리콘폴리에테르 겔, 아크릴 겔, 실리콘아크릴 겔, 아크릴로니트릴 겔, 폴리(비닐리덴플루오라이드) 등을 고분자 재료로서 함유하는 것이 가능하다. 또한, 이것들은 미리 중합되어 있어도 되고, 주액 후 중합해도 된다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용 가능하다.
- [0170] 또한, 비수 전해액 중에는, 필요에 따라서, 각종 첨가제를 첨가해도 된다. 예를 들어, 사이클 수명 향상을 목적으로 한 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 4-비닐에틸렌카르보네이트 등이나, 과충전 방지를 목적으로 한 비페닐, 알킬비페닐, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, 디페닐에테르, 벤조푸란 등이나, 탈산이나 탈수를 목적으로 한, 이산화탄소 가스 등의 각종 카르보네이트 화합물, 각종 카르복실산 무수물, 각종 질소 함유 및 황 함유 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물의 일부를 불소 치환한 것도 적합하게 사용된다.
- [0171] 비수전해질 이차 전지는, 상기 전지 구성을 밀봉하는 배터리 케이스를 구비하고 있고, 형상은 임의이고, 특별히 제한은 없다. 일반적으로는, 코인 형상으로 편칭한 전극과 세퍼레이터를 적층한 코인 타입, 전극 시트와 세퍼레이터를 스파이럴 형상으로 권회한 각형 또는 원통형 등의 전지를 들 수 있다.
- [0172] **실시예**
- [0173] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 하기의 실시예는, 본 발명을 전혀 제한하는 것은 아니다.
- [0174] [1] 표면 처리 실리카 입자의 합성 및 평가
- [0175] [합성예 1]
- [0176] · 공정 (S1): 친수성 실리카 입자의 합성 공정
- [0177] 교반기, 적하 깔때기, 온도계를 구비한 3리터의 유리제 반응기에, 메탄올 989.5g, 물 135.5g, 28질량% 암모니아수 66.5g을 넣어 혼합하였다. 이 용액을 35℃가 되도록 조정하고, 교반하면서 테트라메톡시실란 436.5g(2.87

물)을 6시간에 걸쳐 적하하였다. 이 적하가 종료된 후에도, 0.5시간 더 교반을 계속하여 가수 분해를 행함으로써, 친수성 실리카 입자의 현탁액을 얻었다.

- [0178] · 공정 (S2): 3 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0179] 상기 공정(S1)에서 얻어진 현탁액에, 25℃에서, 메틸트리메톡시실란 4.4g(0.03몰)을 0.5시간에 걸쳐 적하하고, 적하 후에도 12시간 교반을 계속하고, 실리카 입자 표면을 처리함으로써, 제1 표면 처리 실리카 입자 분산액을 얻었다.
- [0180] · 공정 (S3): 농축 공정
- [0181] 이어서, 유리제 반응기에 에스테르 어댑터와 냉각관을 설치하고, 전 공정에서 얻어진 분산액을 60 내지 70℃로 가열하여 메탄올과 물의 혼합물 1,021g을 증류 제거하고, 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻었다. 이때, 농축 분산액 중의 실리카 입자 함유량은, 28질량%였다.
- [0182] · 공정 (S4): 1 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0183] 전 공정에서 얻어진 농축 분산액에, 25℃에서, 헥사메틸디실라잔 138.4g(0.86몰)을 첨가한 후, 이 분산액을 50 내지 60℃로 가열하고, 9시간 반응시킴으로써, 분산액 중의 실리카 입자를 트리메틸실릴화하였다. 이어서, 이 분산액 중의 용매를 130℃, 감압 하(6,650Pa)에서 증류 제거함으로써, 제2 표면 처리 실리카 입자 [1] 을 186g 얻었다.
- [0184] [합성예 2]
- [0185] 공정 (S1)에서 메탄올, 물 및 28질량% 암모니아수의 양을 메탄올 1,045.7g, 물 112.6g, 28질량% 암모니아수 33.2g로 대체한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여, 표면 처리 실리카 입자 [2] 를 188g 얻었다.
- [0186] [합성예 3]
- [0187] · 공정 (S1): 친수성 실리카 입자의 합성 공정
- [0188] 교반기, 적하 깔때기, 온도계를 구비한 3리터의 유리제 반응기에, 메탄올 623.7g, 물 41.4g, 28질량% 암모니아수 49.8g을 넣고 혼합하였다. 이 용액을 35℃에서 조정하고, 교반하면서 테트라메톡시실란 1,163.7g 및 5.4질량% 암모니아수 418.1g을 동시에 첨가 개시하고, 전자는 6시간, 그리고 후자는 4시간에 걸쳐 적하하였다. 테트라메톡시실란 적하 후에도 0.5시간 교반을 계속하고, 가수 분해를 행하고, 친수성 실리카 입자의 현탁액을 얻었다.
- [0189] · 공정 (S2): 3 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0190] 상기 공정 (S1)에서 얻어진 현탁액에, 25℃에서, 메틸트리메톡시실란 11.6g(테트라메톡시실란에 대하여 몰비로 0.01상당량)을 0.5시간에 걸쳐 적하하고, 적하 후에도 12시간 교반하여, 제1 표면 처리 실리카 입자를 얻었다.
- [0191] · 공정 (S3): 농축 공정
- [0192] 이어서, 유리제 반응기에 에스테르 어댑터와 냉각관을 설치하고, 전 공정에서 얻어진 분산액에 메틸이소부틸케톤 1,440g을 첨가한 후, 80 내지 110℃로 가열하고 메탄올과 물의 혼합물을 7시간에 걸쳐 증류 제거하고, 제1 표면 처리 실리카 입자의 혼합 용매 농축 분산액을 얻었다.
- [0193] · 공정 (S4): 1 관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리 공정
- [0194] 전 공정에서 얻어진 농축 분산액에, 25℃에서, 헥사메틸디실라잔 357.6g을 첨가하고, 120℃에서 가열하고, 3시간 반응시켜, 실리카 입자를 트리메틸실릴화하였다. 그 후, 용매를 감압 하에서 증류 제거하여 제2 표면 처리 실리카 입자 [3] 을 472g 얻었다.
- [0195] [합성예 4]
- [0196] 공정 (S1)에 있어서, 테트라메톡시실란의 가수 분해 온도를 27℃로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로의 조작을 행하여, 표면 처리 실리카 입자 [4] 를 469g 얻었다.
- [0197] [합성예 5]
- [0198] 공정 (S1)에 있어서, 테트라메톡시실란의 가수 분해 온도를 20℃로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로의 조작을 행하여, 표면 처리 실리카 입자 [5] 를 461g 얻었다.

- [0199] [비교 합성에 1]
- [0200] 교반기와 온도계를 구비한 0.3리터의 유리제 반응기에, 폭연법 실리카(상품명: S0-C1, 애드마텍사제) 100g을 투입하고, 순수 1g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 60℃에서 10시간 더 교반하였다. 이어서, 25℃까지 냉각한 후, 헥사메틸디실라잔 2g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 또한 24시간 교반하였다. 120℃로 승온하고, 질소 가스를 통기하면서 잔존 원료 및 생성된 암모니아를 제거하여, 표면 처리 실리카 입자 [6] 을 100g 얻었다.
- [0201] [비교 합성에 2]
- [0202] 교반기와 온도계를 구비한 0.3리터의 유리제 반응기에 폭연법 실리카(상품명: S0-C1, 애드마텍사제) 100g을 투입하고, 순수 1g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 60℃에서 10시간 더 교반하였다. 이어서, 25℃까지 냉각한 후, 메틸트리메톡시실란 1g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 24시간 더 교반하였다. 다음으로, 헥사메틸디실라잔 2g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 24시간 더 교반하였다. 120℃로 승온하고, 질소 가스를 통기하면서 잔존 원료 및 생성된 암모니아를 제거하여, 표면 처리 실리카 입자 [7] 을 101g 얻었다.
- [0203] [비교 합성에 3]
- [0204] 공정 (S4)에 있어서, 헥사메틸디실라잔을 첨가하지 않고, 이 분산액 중의 용매를 130℃, 감압 하(6,650Pa)에서 증류 제거한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 표면 처리 실리카 입자 [8] 을 179g 얻었다.
- [0205] [비교 합성에 4]
- [0206] 교반기와 온도계를 구비한 0.3리터의 유리제 반응기에, 기상법에 의해 제조된 BET 비표면적 50m²/g의 실리카 분말 100g을 투입하고, 순수 1g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 60℃에서 10시간 더 교반하였다. 이어서, 25℃까지 냉각한 후, 헥사메틸디실라잔 2g을 교반 하에서 첨가하고, 밀폐 후, 또한 24시간 교반하였다. 120℃로 승온하고, 질소 가스를 통기하면서 잔존 원료 및 생성된 암모니아를 제거하고, 표면 처리 실리카 입자 [9] 를 100g 얻었다.
- [0207] 합성에 1 내지 5 및 비교 합성에 1 내지 4에서 얻어진 표면 처리 실리카 입자(표면 처리 실리카 입자 [1] 내지 [9])에 대해서, 하기의 방법에 따라서 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0208] [입자경]
- [0209] 메탄올에 표면 처리 실리카 입자를 0.5질량%가 되도록 첨가하고, 10분간 초음파에 처리함으로써, 해당 입자를 분산시키고, 동적 광산란법/레이저 도플러법 나노 트랙 입도 분포 측정 장치(상품명: UPA-EX150, 닛키소(주)제)에 의해 체적 기준의 입도 분포를 측정하고, 그 입도 분포에 있어서의 메디안 직경(50% 누적 직경)을 산출하였다.
- [0210] [형상 관찰]
- [0211] 전자 현미경(상품명: S-4700형, 배율: 10만배, (주)히타치 세이사쿠쇼제)에 의해 관찰을 행하고, 형상을 확인하였다. 입자를 2차원에 투영했을 때의 원형도가 0.8 내지 1의 범위에 있는 것을 「구상」, 그 이외를 「부정형」으로 하였다. 여기서 원형도란, (입자를 2차원 투영했을 때의 도형의 면적과 동등한 진원의 주위 길이)/(입자를 2차원 투영했을 때의 도형의 면적의 주위 길이)를 의미하고, 1차 입자 100개를 측정하고 평균한 값을 사용하였다.

표 1

	합성에 1	합성에 2	합성에 3	합성에 4	합성에 5	비교 합성에 1	비교 합성에 2	비교 합성에 3	비교 합성에 4
입자경 (nm)	52	11	115	240	302	300	300	5340	340
형상	구상	구상	구상	구상	구상	구상	부정형	부정형	부정형
원형도	0.86	0.92	0.90	0.81	0.83	0.80	0.65	-	-

[0212]

- [0213] [2] 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재의 제조
- [0214] [실시에 1-1 내지 1-5, 비교예 1-1 내지 1-4]
- [0215] 상기 합성에 1 내지 5, 비교 합성에 1 내지 4에서 얻어진 표면 처리 실리카 입자(2질량%, 5질량%, 10질량%, 20질량%, 30질량%), 결합제로서 VDF-HFP 공중합체(KYNAR(등록 상표) 2851, ARKEMA사제)를 5질량%, 및 용매로서 NMP를 혼합 후, 회전식 포취기에서 2,000rpm으로 5분간 탈포 처리하여, 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재를 얻었다.
- [0216] [3] 이차 전지 세퍼레이터의 제조 및 평가
- [0217] [실시에 2-1 내지 2-15, 비교예 2-1 내지 2-31]
- [0218] 10×10cm² 사이즈로 컷한 부직포(두께 15 μ m의 아라미드 섬유 부직포를 미리 150℃로 12시간 가열하여 탈수시킨 것)의 편면에, 상기에서 얻어진 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재를 표 2, 3에 나타내는 도포량으로 도포하고, 스퀴지로 여분량을 긁어낸 후에, 150℃의 오븐에서 12시간 건조시켜, 이차 전지 세퍼레이터를 얻었다. 또한, 1cm² 표면 처리 실리카 입자의 도포량은, 도포 건조 전후의 세퍼레이터의 질량으로부터 산출하였다.
- [0219] 얻어진 이차 전지 세퍼레이터의 두께, 연소 테스트 시험 결과, 리튬 이온 전지 특성을 표 2, 3에 나타낸다. 또한, 부직포에 코팅재를 도포하고 있지 않은 이차 전지 세퍼레이터의 결과를 비교예 2-31에 나타냈다.
- [0220] [세퍼레이터의 두께]
- [0221] 얻어진 이차 전지 세퍼레이터의 두께를 시크네스 게이지로 측정하였다. 두께가 24 μ m 이하인 경우에는 ○, 24 μ m를 초과하고 30 μ m 이하인 경우에는 △, 30 μ m를 초과하는 경우에는 ×로 하였다.
- [0222] [연소 테스트]
- [0223] 얻어진 이차 전지 세퍼레이터를 3.5×6.5cm 사이즈로 컷하고, 길이 방향(6.5cm 방향)의 양단부를 2개의 스텐드에 의해 평행하면서도 세퍼레이터가 느슨함 없는 형상을 유지하는 형태로 고정하였다. 세퍼레이터의 중앙 하부로부터 착화시키고, 소화될 때까지 방치한 후의 세퍼레이터를 눈으로 보아 확인하고, 형상을 유지하고 있는 것을 ○, 형상을 유지할 수 없어 분리된 것을 ×로 하였다.
- [0224] [전지 특성 시험]
- [0225] 하기 수순에 따라 제조한 리튬 이온 이차 전지에 대하여 전지 특성을 평가하였다.
- [0226] (정극 재료)
- [0227] 정극 활성 물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 금속판에 적층 접착시키고, 정극 활성 물질이 없는 금속부에 추출 전극(탭)을 전기 용착하여 정극 재료를 형성하였다. 세퍼레이터에 밀착시키지 않는 배면측은, 폴리이미드 테이프를 전체 면에 첩부하여, 전기 절연을 강구하였다.
- [0228] (부극 재료)
- [0229] 부극 활성 물질로서 그래파이트를 금속판에 적층 접착시키고, 부극 활성 물질을 도포하고 있지 않은 금속부에 추출 전극(탭)을 전기 용착하여 부극 재료를 형성하였다. 세퍼레이터에 밀착시키지 않는 배면측은 폴리이미드 테이프를 전체면에 첩부하여, 전기 절연을 강구하였다.
- [0230] (리튬 이온 전지 각 부재의 적층)
- [0231] 폴리올레핀막 구비 알루미늄 필름을, 폴리올레핀막을 상면으로 한 상태로 배치하고, 부극 재료, 상기에서 얻어진 이차 전지 세퍼레이터, 정극 재료의 순으로 적층시킨, 적층체를 울리지 않은 부분의 알루미늄 필름을 꺾어 구부러, 외장 밀봉하는 구조로 하였다.
- [0232] 또한, 세퍼레이터는, 코팅재 도포면이 정극을 향하도록 배치하였다.
- [0233] (알루미늄 필름 단부면의 열 용착)
- [0234] 알루미늄 필름의 단부면을 각각 180℃에서 가열 가압하여, 압착 밀봉시켰다. 이때, 추출 전극이 나와 있지 않은 단부면만 압착을 행하지 않고, 개방시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 감압 하 130℃의 온도에서 12시간 건조시켰다.

[0235] (전해액의 붓입)

[0236] 건조 후의 상기 적층체에는, 건조 N₂로 충전된 글로브 박스 내에서, 압착을 행하지 않은 단부면으로부터 전해액을 주입하였다. 전해액은, LiPF₆ 1몰/L[에틸렌카르보네이트:탄산에틸렌(1:1 체적%)] 용액을 사용하였다.

[0237] 그 후, 글로브 박스 내에서 진공 가열 라미네이터로 해방부를 용착시켜, 리튬 이온 전지를 얻었다.

[0238] 상기에 따라 얻어진 리튬 이온 전지에 대해서, 예비 충방전(화성 처리)을 행하고, 그 후, 30℃ 항온조 중에서, 0.2cA의 전류값으로 4.1V까지 충전하고, 그 후, 전류값이 0.02cA가 될 때까지 4.1V의 정전압에서 충전하였다. 충전 후, 0.2cA의 전류값으로 2.7V까지 방전하는 것을 반복하여 행하였다. 초기 용량을 100%로 한 경우의 충방전 500 사이클 후의 전지 용량을 구하고, 유지율을 산출하였다. 유지율이 85% 이상을 ○, 80% 이상을 △, 80% 미만을 ×로 하였다.

표 2

	코팅계	표면 처리 실리카 입자	실리카 입자 도포량 (mg/cm ²)	세퍼레이터 두께 (μm)	연소 테스트	전지 특성 500사이클
비교예 2-1	실시예 1-1	합성예1	0.03	16○	×	65%×
실시예 2-1			0.07	16○	○	83%△
실시예 2-2			0.14	18○	○	85%○
실시예 2-3			0.29	21○	○	86%○
비교예 2-2			0.43	26△	○	79%×
비교예 2-3	실시예 1-2	합성예2	0.03	16○	×	65%×
실시예 2-4			0.07	16○	○	83%△
실시예 2-5			0.14	17○	○	85%○
실시예 2-6			0.29	19○	○	86%○
비교예 2-4			0.43	26△	○	79%×
비교예 2-5	실시예 1-3	합성예3	0.03	16○	×	65%×
실시예 2-7			0.07	17○	○	83%△
실시예 2-8			0.14	19○	○	85%○
실시예 2-9			0.29	22○	○	86%○
비교예 2-6			0.43	28△	○	79%×
비교예 2-7	실시예 1-4	합성예4	0.03	16○	×	65%×
실시예2-10			0.07	18○	○	83%△
실시예2-11			0.14	20○	○	85%○
실시예2-12			0.29	22○	○	86%○
비교예 2-8			0.43	29△	○	79%×
비교예 2-9	실시예 1-5	합성예5	0.03	16○	×	65%×
실시예2-13			0.07	18○	○	83%△
실시예2-14			0.14	20○	○	85%○
실시예2-15			0.29	23○	○	86%○
비교예2-10			0.43	29△	○	79%×

[0239]

표 3

	코팅재	표면 처리 실리카 입자	실리카 입자 도포량 (mg/cm ²)	세퍼레이터 두께 (μm)	연소 테스트	전지 특성 500사이클
비교예 2-11	비교예 1-1	비교 합성예1	0.03	16○	×	65%×
비교예 2-12			0.07	22○	○	79%×
비교예 2-13			0.14	25△	○	78%×
비교예 2-14			0.29	29△	○	72%×
비교예 2-15			0.43	42×	○	70%×
비교예 2-16	비교예 1-2	비교 합성예2	0.03	16○	×	65%×
비교예 2-17			0.07	25△	○	79%×
비교예 2-18			0.14	29△	○	78%×
비교예 2-19			0.29	33×	○	72%×
비교예 2-20			0.43	42×	○	70%×
비교예 2-21	비교예 1-3	비교 합성예3	0.03	18○	×	65%×
비교예 2-22			0.07	29△	○	79%×
비교예 2-23			0.14	35×	○	78%×
비교예 2-24			0.29	44×	○	72%×
비교예 2-25			0.43	52×	○	70%×
비교예 2-26	비교예 1-4	비교 합성예4	0.03	19○	×	65%×
비교예 2-27			0.07	31×	○	79%×
비교예 2-28			0.14	54×	○	78%×
비교예 2-29			0.29	75×	○	72%×
비교예 2-30			0.43	82×	○	70%×
비교예 2-31	-	-	-	15○	×	79%×

[0240]

[0241]

표 2에 나타내는 바와 같이, 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재로서 합성예 1 내지 5의 표면 처리 구상 실리카 입자를 사용한 경우에는, 도포량이 0.07 내지 0.29mg/cm²의 범위에 있어서, 세퍼레이터의 두께, 연소 테스트, 전지 특성 모두 양호한 결과였다(실시예 2-1 내지 2-15).

[0242]

한편, 도포량이 적은 0.03mg/cm²와 도포량이 많은 0.43mg/cm²의 조건에 있어서는, 전지 특성 시험 결과에 있어서, 충방전 500 사이클 후의 전지 용량 유지율이 불충분한 결과가 되었다. 또한, 도포량이 적은 0.03mg/cm²의 조건에 있어서, 연소 테스트의 결과가 불충분한 것이었다.

[0243]

도포량이 적은 0.03mg/cm²의 조건에 있어서는, 표면 처리 구상 실리카 입자의 효과가 충분하지 않아, 단락이 발생했다고 생각된다. 한편, 도포량이 많은 0.43mg/cm²의 조건에 있어서는, 내부 저항 증대에 의한 전지 특성의 열화가 일어났다고 생각된다.

[0244]

표 3에 나타내는 바와 같이, 이차 전지 세퍼레이터용 코팅재로서 비교 합성예 1 내지 4의 표면 처리 실리카 입자를 사용한 경우에는, 세퍼레이터의 총 두께가 증대하기 쉬운 경향이 있고, 또한, 전지 특성도 떨어졌다. 이들 실리카 입자는, 응집하기 쉽기 때문에, 세퍼레이터 도포 시에 막 두께가 증대하여, 내부 저항 증대에 의한 전지 특성의 저하가 발생했다고 생각된다.

[0245]

또한, 비교예 2-31에 나타내는 바와 같이, 실리카 입자를 도포하고 있지 않은 세퍼레이터는, 전지 특성 시험에서 불충분한 결과가 되었다. 이것은 단락이 발생했기 때문이라고 생각된다. 또한, 연소 테스트에 있어서도 부적합한 결과였다