



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월18일
 (11) 등록번호 10-1909134
 (24) 등록일자 2018년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0025242
- (22) 출원일자 2018년03월02일
 심사청구일자 2018년03월02일
- (65) 공개번호 10-2018-0101259
- (43) 공개일자 2018년09월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2017-041083 2017년03월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020160094846 A*
 JP2014053260 A*
 JP2016100816 A
 JP2011204593 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 죠오구 신카와 2조메 27반 1고
- (72) 발명자
 구라카네, 고스케
 일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
 스가데나카 3초메 1번 98고 스미또모 가가꾸 가부
 시키가이샤 내
 무라카미, 치카라
 일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
 스가데나카 3초메 1번 98고 스미또모 가가꾸 가부
 시키가이샤 내
- (74) 대리인
 양영준, 조성신, 이규연, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 **비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터**

(57) 요 약

사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 실현한다. 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 주사형 프로브 현미경에서 측정한 폴리올레핀 다공질 필름의 $10\mu\text{m}$ 사방의 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이상 $115.5\mu\text{m}^2$ 이하이다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서,

상기 폴리올레핀 다공질 필름에 있어서 주사형 프로브 현미경에서 측정한 $10\mu\text{m}$ 사방의 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이상 $115.5\mu\text{m}^2$ ² 이하이고, 상기 평균 최표면적은 주사형 프로브 현미경의 프로브에 의해 폴리올레핀 다공질 필름의 표면의 요철을 주사함으로써 측정된 폴리올레핀 다공질 필름의 수지 부분의 면적인, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비하는, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 절연성 다공질층은 방향족 폴리아미드를 포함하는, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 4

정극과, 제1항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는, 비수전해액 이차 전지용 부재.

청구항 5

제1항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하는, 비수전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수전해액 이차 전지용 부재 및 비수전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

리튬 이차 전지 등의 비수전해액 이차 전지는, 현재, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 및 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지 또는 차량 탑재용 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003]

이러한 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 특허문헌 1에 기재된 것과 같은 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-130900호 공보(1999년 5월 18일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 상술한 바와 같은 종래 기술은, 충방전 사이클을 반복하면 초기의 방전 용량을 유지할 수 없게 되는 경 우가 있었다. 즉, 상술한 바와 같이 종래 기술은, 사이클 특성이 충분하지 않아, 개선의 여지가 있었다.

[0006] 본 발명의 일 형태는, 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지 용 세퍼레이터를 실현할 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 다공질 필름의 최표면적을 특정한 범위로 함으로써, 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 처음으로 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 상기 폴리올레핀 다공질 필름에 있어서 주사형 프로브 현미경에서 측정한 $10\mu\text{m}$ 사방의 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이상 $115.5\mu\text{m}^2$ 이하이다.

[0009] 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비한다.

[0010] 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 부재는, 정극과, 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어진다.

[0011] 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지는, 본 발명의 일 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 형태에 의하면, 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공할 수 있다는 효과를 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 일 실시 형태에 대하여 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 이하에 설명하는 각 구성으로 한정되는 것은 아니며, 특히 청구 범위에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0014] [1. 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터]

[0015] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 상기 폴리올레핀 다공질 필름에 있어서 주사형 프로브 현미경에서 측정한 $10\mu\text{m}$ 사방의 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이상 $115.5\mu\text{m}^2$ 이하이다.

[0016] 또한, 본 명세서에 있어서, 폴리올레핀 다공질 필름을 단순히 다공질 필름이라 하는 경우가 있다. 또한, 다공질 필름의 MD(Machine Direction)란, 다공질 필름의 제조 시의 반송 방향을 의도하고 있다. 또한, 다공질 필름의 TD(Transverse Direction)란, 다공질 필름의 MD에 수직인 방향을 의도하고 있다.

[0017] <폴리올레핀 다공질 필름>

[0018] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하고, 바람직하게는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함한다. 다공질 필름은, 그 내부로 연결된 세공을 다수 갖고 있으며, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 및 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다. 상기 다공질 필름은, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 후술하는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 기재가 될 수 있다. 다공질 필름은, 전지가 발열하였을 때에 용융되어 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 무구멍화함으로써, 당해 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 셋 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다.

[0019] 여기서, 「폴리올레핀 다공질 필름」이란, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름이다. 또한, 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는」이란, 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이, 다공질 필름을 구성하는 재료 전체의 50체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 95체적% 이상

인 것을 의미한다.

[0020] 상기 다공질 필름의 주성분인 폴리올레핀계 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 열가소성 수지인, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 및/또는 1-헥센 등의 단량체가 중합되어 이루어지는 단독 중합체 및 공중합체를 들 수 있다. 즉, 단독 중합체로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐 등, 공중합체로서는 에틸렌-프로필렌 공중합체 등을 들 수 있다. 다공질 필름은, 이들의 폴리올레핀계 수지를 단독으로 포함하는 층 또는 이들 폴리올레핀계 수지의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셧 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하고, 특히 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 필름은 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것도 무방하다.

[0021] 폴리에틸렌으로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- α -올레핀 공중합체) 및 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 이 중, 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하고, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 의 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 특히, 폴리올레핀계 수지에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 다공질 필름 및 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

[0022] 상기 다공질 필름에 있어서는, 주사형 프로브 현미경(SPM)으로 측정한 $10\mu\text{m}$ 사방의 평균 최표면적이, $105.5\mu\text{m}^2$ 이상 $115.5\mu\text{m}^2$ 이하이다. 평균 최표면적은, $106\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $108\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 평균 최표면적은, $115\mu\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하고, $113\mu\text{m}^2$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0023] 본 명세서에 있어서, 최표면적이란, 주사형 프로브 현미경의 프로브에 의해 덧그려져서 측정된 다공질 필름의 표면적이다. 최표면적은, 다공질 필름의 최표면으로부터 약 $0.4\mu\text{m}$ 의 깊이까지의 수지 부분의 면적을 나타내고 있다. 최표면적은, 주사형 프로브 현미경, 특히 원자간력 현미경(AFM)의 콘택트 모드를 사용하여, 다공질 필름 표면의 $10\mu\text{m}$ 사방을 주사함으로써 측정할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 평균 최표면적이란, 다공질 필름의 임의의 4군데에 대하여 최표면적을 측정한 평균값을 의미한다.

[0024] 여기서, 다공질 필름의 표면이 평탄한 경우에는, $10\mu\text{m}$ 사방의 최표면적은 단순하게 $100\mu\text{m}^2$ 가 된다. 한편, $10\mu\text{m}$ 사방의 최표면적은 $100\mu\text{m}^2$ 를 초과하는 경우에는, 다공질 필름의 표면에 요철이 존재하는 것을 나타낸다. 즉, 이 경우, 요철을 덧그리는 만큼, 최표면적이 $100\mu\text{m}^2$ 보다 커진다. 그리고, 이 최표면적은, 이하에 설명한 바와 같이, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 접촉 면적에 영향을 미친다고 추측된다. 그 때문에, 본 발명자들은, 단순한 요철의 높이 또는 깊이가 아니라, 요철을 덧그려서 얻어지는 최표면적에 착안하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0025] 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이상이면, 다공질 필름의 표면이 평탄한 경우에 비해, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 접촉 면적이 커진다. 그 때문에, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 밀착성이 양호하다. 그 때문에, 충방전 사이클 시에 전극 합재층의 팽창 및 수축이 반복해서 발생했다고 해도, 그 영향에 의해 정극과 부극의 사이 또는 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 사이의 위치 어긋남이 발생하기 어려워, 사이클 특성이 우수한 경향이 있다. 또한, 평균 최표면적이 $115.5\mu\text{m}^2$ 이하이면, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 접촉 면적이 적절하게 억제된다. 그 때문에, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 사용되는 수지의, 전극 합재와 접촉하는 면에 있어서의 산화에 의한 열화가 발생하기 어렵다. 또한, 이 경우, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 계면에 충분한 양의 전해액이 공급되기 쉽기 때문에, 리튬의 석출이 억제된다. 그 결과, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 성능의 저하를 방지할 수 있기 때문에, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0026] 다공질 필름의 두께는, 4 내지 $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 5 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름의 두께가 $4\mu\text{m}$ 이상이면 전지의 내부 단락을 충분히 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 다공질 필름의 두께가 $40\mu\text{m}$ 이하이면, 비수전해액 이차 전지의 대형화를 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0027] 다공질 필름의 단위 면적당 중량은, 전지의 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지 $20\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 5 내지 $12\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.

- [0028] 다공질 필름의 투기도는, 걸리값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0029] 다공질 필름의 공극률은, 20 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셧 다운)할 수 있다.
- [0030] 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은, $0.3\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.14\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 전극을 구성하는 입자의 들어감을, 보다 방지할 수 있다.
- [0031] <다공질 필름의 제조 방법>
- [0032] 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리올레핀계 수지와 첨가제를 용융 혼련하고, 압출함으로써 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 연신, 세정 및 건조하는 방법을 들 수 있다.
- [0033] 구체적으로는, 이하에 나타내는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0034] (A) 폴리올레핀계 수지와, 첨가제를 혼련기에 첨가하고 용융 혼련하여, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0035] (B) 상기 공정(A)에서 얻어진 용융한 폴리올레핀 수지 조성물을 압출기의 T 다이로부터 압출하고, 냉각시키면서 시트 형상으로 성형함으로써, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0036] (C) 상기 공정(B)에서 얻어진 상기 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 연신하는 공정,
- [0037] (D) 상기 공정(C)에서 연신된 폴리올레핀 수지 조성물을, 세정액을 사용하여 세정하는 공정,
- [0038] (E) 상기 공정(D)에서 세정된 폴리올레핀 수지 조성물을, 건조 및/또는 열 고정함으로써, 폴리올레핀 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0039] 공정(A)에 있어서, 폴리올레핀계 수지의 사용량은, 얻어지는 폴리올레핀 수지 조성물의 중량을 100중량%로 한 경우, 6중량% 내지 45중량%인 것이 바람직하고, 9중량% 내지 36중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 공정(A)에 있어서의, 상기 첨가제로서는, 프탈산디옥틸 등의 프탈산에스테르류, 올레일알코올 등의 불포화 고급 알코올, 스테아릴알코올 등의 포화 고급 알코올, 파라핀 왁스 등의 저분자량의 폴리올레핀계 수지, 석유 수지, 및 유동 파라핀 등을 들 수 있다. 상기 석유 수지로서는, 이소프렌, 펜텐 및 펜타디엔 등의 C5 석유 유분이 주원료에 중합된 지방족 탄화수소 수지; 인덴, 비닐톨루엔 및 메틸스티렌 등의 C9 석유 유분이 주원료에 중합된 방향족 탄화수소 수지; 그들의 공중합 수지; 상기 수지를 수소화한 지환족 포화 탄화수소 수지; 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. 석유 수지는, 바람직하게는 지환족 포화 탄화수소 수지이다. 이들 첨가제는 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.
- [0041] 공정(A)에서는, 상기 첨가제로서, 상온(대략 25°C)에서 고체인 첨가제(i)와, 상온에서 액상인 첨가제(ii)를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 첨가제(i)로서는, 석유 수지가 바람직하고, 그 중에서도, 연화점이 90°C 내지 125°C인 지방족 탄화수소 수지, 및 연화점이 90°C 내지 125°C인 지환족 포화 탄화수소 수지가 바람직하고, 당해 지환족 포화 탄화수소 수지가 보다 바람직하다. 첨가제(i)의 사용량은, 얻어지는 폴리올레핀 수지 조성물의 중량을 100중량%로 한 경우, 0.5중량% 내지 40중량%인 것이 바람직하고, 1중량% 내지 30중량%인 것이 보다 바람직하다. 첨가제(ii)로서는 구멍 형성제로서 기능하는 유동 파라핀이 바람직하다. 유동 파라핀의 사용량은, 얻어지는 폴리올레핀 수지 조성물의 중량을 100중량%로 한 경우, 50중량% 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 60중량% 내지 85중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 공정(A)에서는, 상용 가능한 상태에서, 폴리올레핀계 수지와, 첨가제를, 분산 혼합한다. 첨가제(i)와 폴리올레핀계 수지를 혼련한 후에, 계속해서, 첨가제(ii)를 첨가하여, 추가로 혼련하는 것이 바람직하다. 여기서, 첨가제(ii)를 첨가할 때의 혼련기 내부의 온도는, 바람직하게는 160°C 이상 210°C 이하이고, 보다 바람직하게는 183°C 이상 195°C 이하이다. 상기 첨가제(ii)를 첨가할 때의 혼련기 내부의 온도가 낮으면, 분산 균일성이 성기게 되기 때문에, 상기 세퍼레이터의 최표면적은 작아지는 경향이 있다. 한편, 상기 첨가제(ii)를 첨가할 때의 혼련기 내부의 온도가 높으면, 분산 균일성이 치밀해지기 때문에, 상기 세퍼레이터의 최표면적은 커지는 경향이 있다.

- [0044] 공정(A)에 있어서, 혼련기 출구의 수지압은, 바람직하게는 5.0MPa 이상 8.5MPa 미만이고, 보다 바람직하게는 6.0MPa 이상 8.0MPa 미만이다. 상기 수지압이 낮은 경우, 폴리올레핀계 수지와 첨가제와의 분산 균일성이 성기게 되고, 그 결과, 세퍼레이터의 최표면적은 작아지는 경향이 있다. 또한, 상기 수지압이 높은 경우에는, 폴리올레핀계 수지와 첨가제와의 분산 균일성이 치밀해지고, 그 결과, 상기 세퍼레이터의 최표면적은 커지는 경향이 있다.
- [0045] 공정(B)에 있어서의 냉각에는, 냉풍 또는 냉각수 등의 냉매에 접촉시키는 방법, 또는 냉각 룰에 접촉시키는 방법 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 냉각 룰에 접촉시키는 방법을 사용한다. 냉각에 의해, 용융된 폴리올레핀 수지 조성물이 마이크로상 분리를 일으키고, 마이크로상이 고정화된다. 마이크로상의 구조는, 냉각 온도 및 냉각 속도의 영향을 받는다. 냉각 온도를 높이거나 또는 냉각 속도를 늦추면, 마이크로상 구조가 성기게 되고, 세퍼레이터 최표면적은 작아지는 경향이 있다. 한편, 냉각 온도를 낮추거나 또는 냉각 속도를 빠르게 하면, 마이크로상 구조가 치밀해지고, 세퍼레이터 최표면적은 커지는 경향이 있다.
- [0046] 냉각 룰의 온도는, 0°C 이상 60°C 미만이 바람직하고, 20°C 이상 60°C 미만이 보다 바람직하다.
- [0047] 공정(C)에 있어서, 상기 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 연신은, 시판되고 있는 연신 장치를 사용할 수 있다.
- [0048] 공정(C)에 있어서, 상기 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, MD 방향으로 연신할 때의 연신 배율은, 3.0 내지 7.0배인 것이 바람직하고, 4.5 내지 6.5배인 것이 보다 바람직하다. 또한, MD 방향으로 연신할 때, 상기 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 온도는, 130°C 이하인 것이 바람직하고, 100 내지 130°C인 것이 보다 바람직하다. 연신은 MD 방향으로만 행해도 되고, TD 방향으로만 행해도 되며, MD 방향과 TD 방향의 양쪽 방향으로 행해도 된다. MD 방향과 TD 방향의 양쪽 방향으로 연신하는 방법으로서는, MD 방향으로 연신한 후, 이어서 TD 방향으로 연신하는 순차 2축 연신, 및 MD 방향과 TD 방향의 연신을 동시에 행하는 동시 2축 연신을 들 수 있다.
- [0049] 연신에는, 척으로 시트의 단부를 파지하여 잡아늘이는 방법을 사용해도 되고, 시트를 반송하는 룰의 회전 속도를 바꿈으로써 잡아늘이는 방법을 사용해도 되며, 한 쌍의 룰을 사용하여 시트를 압연하는 방법을 사용해도 된다.
- [0050] 공정(D)에 있어서 사용되는 세정액은, 구멍 형성제 등의 첨가제를 제거할 수 있는 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 햅탄 및 디클로로메탄 등을 들 수 있다.
- [0051] 공정(E)에 있어서 세정한 폴리올레핀 수지 조성물로부터, 상기 세정 용매를 전조에 의해 제거한다. 전조는 실온(대략 25°C)에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0052] 이어서, 특정한 온도에서 열처리함으로써, 열 고정을 행한다. 상기 열 고정의 온도는, 전단의 공정에서 형성된 폴리올레핀 다공질 필름의 구조 및 물성을 유지하기 위해서, 110°C 이상 140°C 이하인 것이 바람직하고, 115°C 이상 135°C 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 열 고정은, 바람직하게는 0.5분 이상 60분 이하, 보다 바람직하게는 1분 이상 30분 이하의 시간을 들여서 실시된다.
- [0053] [2. 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]
- [0054] 본 발명의 다른 실시 형태에서는, 세퍼레이터로서, 상기 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 절연성 다공질층을 구비한 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용해도 된다. 다공질 필름에 대해서는 전술한 바와 같기 때문에, 여기에서는 절연성 다공질층에 대하여 설명한다. 또한, 이하에서는, 절연성 다공질층을 단순히 「다공질층」이라고도 칭한다.
- [0055] <절연성 다공질층>
- [0056] 다공질층은, 통상, 수지를 포함하여 이루어지는 수지층이며, 바람직하게는 내열층 또는 접착층이다. 다공질층을 구성하는 수지는, 다공질층이 요구하는 기능을 갖고, 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정된 것이 바람직하다.
- [0057] 다공질층은, 필요에 따라서, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 편면 또는 양면에 적층되고, 바람직하게는 편면에 적층된다. 다공질 필름의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은, 바람직하게는 비수전해액 이차 전지로 하였을 때의, 다공질 필름에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0058] 다공질층을 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리올레핀; 아크릴레이트계 수지; 메타크릴레이트계 수지; 불소

함유 수지; 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드; 전방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 고무류; 용점 또는 유리 전이 온도가 180°C 이상인 수지; 수용성 중합체 등을 들 수 있다.

[0059] 상술한 수지 중, 폴리올레핀, 아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리아미드 및 수용성 중합체가 바람직하다.

[0060] 다공질층은 미립자를 포함해도 된다. 본 명세서에 있어서의 미립자란, 일반적으로 필라라 칭해지는 유기 미립자 또는 무기 미립자이다. 따라서, 다공질층이 미립자를 포함하는 경우, 다공질층에 포함되는 상술한 수지는, 미립자끼리, 및 미립자와 다공질 필름을 결착시키는 바인더 수지로서의 기능을 갖는 것이 된다. 또한, 상기 미립자는, 절연성 미립자가 바람직하다.

[0061] 다공질층에 포함되는 유기 미립자로서는, 수지를 포함하는 미립자를 들 수 있다.

[0062] 다공질층에 포함되는 무기 미립자로서는, 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미나(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트 및 유리 등이 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 이들 무기 미립자는, 절연성 미립자이다. 상기 미립자는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0063] 상기 미립자 중, 무기물을 포함하는 미립자가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미나, 마이카, 제올라이트, 수산화알루미늄 또는 베마이트 등의 무기 산화물을 포함하는 미립자가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄, 수산화알루미늄, 베마이트 및 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 미립자가 더욱 바람직하고, 알루미나가 특히 바람직하다.

[0064] 다공질층에 있어서의 미립자의 함유량은, 다공질층의 1 내지 99체적%인 것이 바람직하고, 5 내지 95체적%인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이, 수지 등에 의해 폐색되는 경우가 적어진다. 따라서, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.

[0065] 미립자는, 입자 또는 비표면적이 서로 다른 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0066] 다공질층의 두께는, 1층당 0.5 내지 15 μm 인 것이 바람직하고, 2 내지 10 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 다공질층의 두께가 1 μm 미만이면, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없는 경우가 있다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하되는 경우가 있다. 한편, 다공질층의 두께가 양면의 합계로 30 μm 를 초과하면, 레이트 특성 또는 사이클 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0068] 다공질층의 단위 면적당 중량(1층당)은, 1 내지 20g/ m^2 인 것이 바람직하고, 4 내지 10g/ m^2 인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 또한, 다공질층의 1평방미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적(1층당)은, 0.5 내지 20 cm^3 인 것이 바람직하고, 1 내지 10 cm^3 인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7 cm^3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 20 내지 90체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 80체적%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 두께는, 5.5 μm 내지 45 μm 인 것이 바람직하고, 6 μm 내지 25 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0072] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 투기도는, 걸리값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다.

[0073] <다공질층의 제조 방법>

[0074] 다공질층의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 후술하는 도공액을 상술한 다공질 필름의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 다공질층을 셜출시키는 방법을 들 수 있다.

[0075] 다공질층의 제조 방법에 사용되는 도공액은, 통상, 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 미립자를 분산시킴으로써

조제될 수 있다. 여기서, 수지를 용해시키는 용매는, 미립자를 분산시키는 분산매를 겸하고 있다.

[0076] 상기 용매는, 다공질 필름에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하면서 안정적으로 용해시키고, 상기 미립자를 균일하면서 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물 및 유기 용매를 들 수 있다. 상기 용매는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0077] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻기 위해 필요한 수지 고형분(수지 농도) 또는 미립자량 등의 조건을 만족시킬 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도공액의 형성 방법으로서는, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법 및 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도공액은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로서, 분산제, 가소제, 계면 활성제 및 pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0078] 도공액의 다공질 필름으로의 도포 방법은, 즉 폴리올레핀 다공질 필름의 표면으로의 다공질층의 형성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 필요에 따라서 친수화 처리가 실시된 다공질 필름의 표면에 다공질층을 형성해도 된다.

[0079] 다공질층의 형성 방법으로서는, 예를 들어, 도공액을 다공질 필름의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거하여 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 다공질 필름을 압착시키고, 이어서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질 필름을 압착시키며, 이어서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0080] 도공액의 도포 방법으로서는, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어 그라비아 코터법, 딥 코터법, 바코터법 및 다이 코터법 등을 들 수 있다.

[0081] 용매의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 또한, 도공액에 포함되는 용매를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다.

[0082] [3. 비수전해액 이차 전지용 부재]

[0083] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 부재는, 정극과, 상술한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는 비수전해액 이차 전지용 부재이다.

[0084] <정극>

[0085] 정극으로서는, 일반적으로 비수전해액 이차 전지의 정극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 정극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 정극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은, 추가로 도전제 및/또는 결착제를 포함해도 된다.

[0086] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는, 예를 들어 V, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.

[0087] 상기 도전제로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유 및 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전제는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0088] 상기 결착제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리텐 등의 불소계 수지, 아크릴 수지, 및 스티렌부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결착제는 중점제로서의 기능도 갖고 있다.

[0089] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni 및 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.

[0090] 시트 형상의 정극 제조 방법으로서는, 예를 들어 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 정극 집전체에 도공하고, 건조한 후에 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0091] <부극>

[0092] 부극으로서는, 일반적으로 비수전해액 이차 전지의 부극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를

들어 부극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 부극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은, 추가로 도전제를 포함해도 된다.

[0093] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서는, 예를 들어 탄소질 재료를 들 수 있다. 탄소질 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 및 열분해 탄소류 등을 들 수 있다.

[0094] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni 및 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.

[0095] 시트 형상의 부극 제조 방법으로서는, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 부극 집전체에 도공하고, 건조한 후에 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전제 및 상기 결착제가 포함된다.

[0097] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기 정극파, 상술한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 상기 부극을 이순서로 배치하는 방법을 들 수 있다. 또한, 비수전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0098] [4. 비수전해액 이차 전지]

[0099] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지는, 상술한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비한다.

[0100] 비수전해액 이차 전지의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 제조 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 상술한 방법으로 비수전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수전해액 이차 전지용 부재를 넣는다. 계속해서, 당해 용기 내를 비수전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0101] <비수전해액>

[0102] 상기 비수전해액은, 일반적으로 비수전해액 이차 전지에 사용되는 비수전해액이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬염을 유기 용매에 용해시켜 이루어지는 비수전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 예를 들어 LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, 저급 지방족 카르복실산리튬염 및 LiAlCl₄ 등을 들 수 있다. 상기 리튬염은, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0103] 비수전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 및 이들 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0104] 본 발명은, 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0105] [실시예]

[0106] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0107] [측정]

[0108] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 평균 최표면적 및 사이클 특성을, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0109] <평균 최표면적>

[0110] 최표면적은, 주사형 프로브 현미경(시마즈 세이사쿠쇼: SFT-3500)의 콘택트 모드를 사용하고, 다공질 필름의 10μm×10μm인 사각형을 주사하여 측정하였다. 이 측정을 다공질 필름의 임의의 4군데에 대하여 행하고, 그 평균

값을 구하였다.

[0111] <투기도>

[0112] 폴리올레핀 다공질 필름의 투기도는, JIS P8117에 준거하여 측정하였다.

[0113] <사이클 특성>

[0114] (1) 초기 충방전 시험

[0115] 실시예 및 비교예에서 제조된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한, 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수전해액 이차 전지에 대하여, 25°C에서 전압 범위: 4.1 내지 2.7V, 전류값: 0.2C을 1사이클로 하여, 4사이클의 초기 충방전을 행하였다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 한다.

[0116] (2) 사이클 시험

[0117] 계속해서, 55°C에서 전압 범위: 4.2 내지 2.7V, 충전 전류값: 1C, 방전 전류값: 10C의 정전류로 충방전을 행하는 것을 1사이클로 하여, 100사이클의 충방전을 행하였다.

[0118] 그리고, 다음 식

$$\text{방전 용량 유지율} (\%) = (\text{100사이클째의 방전 용량}/\text{초기 충방전 후의 1사이클째의 방전 용량}) \times 100$$

[0119]에 따라서, 100사이클 후의 방전 용량 유지율을 산출하였다.

[0120] [비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조]

[0121] <실시예 1>

[0122] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이제스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 18중량%와, 첨가제(지환족 포화 탄화수소 수지, 연화 온도 85°C 내지 95°C) 2중량%를 준비하였다. 이를 분말을 블렌더에서, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 184°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 7.0MPa였다.

[0123] 그 후, 기어 펌프를 거쳐, T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.

[0124] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 40°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.

[0125] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 118°C에서 MD 방향 및 TD 방향으로 6.0배 동시 연신하였다. 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 웹탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 125°C의 오븐에서 5분간 열 고정을 행하고, 막 두께 10.8μm, 투기도 88sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1을 얻었다.

[0126] <실시예 2>

[0127] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이제스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 18중량%와, 첨가제(지환족 포화 탄화수소 수지, 연화 온도 85°C 내지 95°C) 2중량%를 준비하였다. 이를 분말을 블렌더에서, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 184°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 7.0MPa였다.

[0128] 그 후, 기어 펌프를 거쳐, T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.

[0129] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 40°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.

[0130] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 117°C에서 MD 방향으로 6.4배 연신하였다. 이어서, 115°C에서 TD 방향으로 6.0배 연신하였다.

- [0132] 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헵탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 125°C의 오븐에서 7분간 열 고정을 행하고, 막 두께 13.2 μm , 투기도 111sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2를 얻었다.
- [0133] <실시예 3>
- [0134] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이젝스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 18중량%와, 첨가제(지환족 포화 탄화수소 수지, 연화 온도 110°C 내지 120°C) 2중량%를 준비하였다. 이들 분말을 블렌더에서, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 188°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 7.9MPa였다.
- [0135] 그 후, 기어 펌프를 거쳐 토출 속도 25.0kg/h의 T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.
- [0136] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 40°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.
- [0137] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 118°C에서 MD 방향 및 TD 방향으로 6.0배 동시 연신하였다. 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헵탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 128°C의 오븐에서 10분간 열 고정을 행하고, 막 두께 7.1 μm , 투기도 58sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3을 얻었다.
- [0138] <실시예 4>
- [0139] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이젝스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 18중량%와, 첨가제(지환족 포화 탄화수소 수지, 연화 온도 110°C 내지 120°C) 2중량%를 준비하였다. 이들 분말을 블렌더에서, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 188°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 7.9MPa였다.
- [0140] 그 후, 기어 펌프를 거쳐, T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.
- [0141] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 40°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.
- [0142] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 117°C에서 MD 방향으로 6.4배 연신하였다. 이어서, 115°C에서 TD 방향으로 6.0배 연신하였다.
- [0143] 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헵탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 128°C의 오븐에서 10분간 열 고정을 행하고, 막 두께 12.2 μm , 투기도 220sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 4를 얻었다.
- [0144] <비교예 1>
- [0145] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이젝스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 20중량%를 준비하였다. 이들 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 182°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 8.5MPa였다.
- [0146] 그 후, 기어 펌프를 거쳐, T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.
- [0147] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 45°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.
- [0148] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 118°C에서 MD 방향 및 TD 방향으로 6.0배 동시 연신하였다. 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헵탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 128°C의 오븐에서 5분간 열 고정을 행하고, 막 두께 11.2 μm , 투기도

142sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 5를 얻었다.

[0149] <비교예 2>

[0150] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이체스 밀리언 145M, 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 20중량%를 준비하였다. 이를 분말을 정량 퍼더로부터 2축 혼련기에 가하여, 용융 혼련하였다. 이 때, 유동 파라핀 80중량%를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 가하여, 함께 용융 혼련하였다. 또한, 유동 파라핀 투입 직후에 있어서의 2축 혼련기의 세그먼트 배럴 내부의 온도는, 182°C였다. 또한, 혼련기 출구의 수지압은, 8.5MPa였다.

[0151] 그 후, 기어 펌프를 거쳐, T 다이스로부터 압출함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다.

[0152] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을, 45°C의 냉각 롤에서 냉각시키고, 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물의 권회체를 얻었다.

[0153] 얻어진 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을, 117°C에서 MD 방향으로 6.4배 연신하였다. 이어서, 115°C에서 TD 방향으로 6.0배 연신하였다.

[0154] 연신된 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헵탄에 침지시킴으로써, 유동 파라핀을 제거하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 128°C의 오븐에서 7분간 열 고정을 행하고, 막 두께 9.3μm, 투기도 285sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 6을 얻었다.

[0155] <비교예 3>

[0156] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사제)을 68중량%와, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 낫본 세이로사제) 32중량%를 준비하였다. 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사제) 0.4중량부, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사제) 0.1중량부, 및 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하였다. 또한 얻어진 혼합물의 전체 체적에 대하여 38체적%가 되도록 평균 입경 0.1μm의 탄산칼슘(마루오칼슘사제)을 첨가하였다. 이들을 분말인 그대로 헨셀 믹서에서 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.

[0157] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150°C 한 쌍의 롤에서 압연하고, 권취 롤을 사용하여 단계적으로 냉각시켰다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하였다. 계속해서 105°C에서 시트를 6.2배 연신하고, 막 두께 10.4μm, 투기도 209sec/100mL의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 7을 얻었다.

[0158] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0159] 이어서, 상기와 같이 하여 제작한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 각각을 사용하여 비수전해액 이차 전지를 이하를 따라서 제작하였다.

[0160] <정극>

[0161] LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/도전제/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판되고 있는 정극을 사용하였다. 당해 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 45mm×30mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내서 사용하였다. 정극 활물질층의 두께는 58μm, 밀도는 2.50g/cm³, 정극 용량은 174mAh/g이었다.

[0162] <부극>

[0163] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판되고 있는 부극을 사용하였다. 당해 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내서 사용하였다. 부극 활물질층의 두께는 49μm, 밀도는 1.40g/cm³, 부극 용량은 372mAh/g이었다.

[0164] <조립>

[0165] 라미네이트 파우치 내에서, 정극, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극을 이 순서로 적층(배치)함으로써, 비수전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이 때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하

였다.

[0166] 계속해서, 상기 비수전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 추가로 이 주머니에 비수전해액을 0.23mL 넣었다. 상기 비수전해액으로서는, LiPF₆을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에, LiPF₆의 농도가 1.0몰/리터가 되도록 용해시킨 25℃의 전해액을 사용하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시 일함으로써, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 비수전해액 이차 전지의 설계 용량은 20.5mAh로 하였다.

[0167] [측정 결과]

[0168] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	제법	평균 최표면적 [μm ²]	용량 유지율 [%]
실시예 1	동시	105.5	80
실시예 2	축차	108.7	86
실시예 3	동시	115.5	76
실시예 4	축차	111.3	92
비교예 1	동시	105.0	65
비교예 2	축차	104.0	70
비교예 3	—	116.3	67

[0169]

[0170] 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 이하인 비교예 1 및 2는, 용량 유지율이 70% 이하였다. 이것은, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 접촉 면적이 작기 때문에, 충방전 사이클 시의 전극 합재층의 팽창 및 수축에 의해 위치 어긋남이 발생하기 쉽고, 그 때문에, 용량 유지율이 저하된 것으로 생각된다.

[0171] 또한, 평균 최표면적이 $115.5\mu\text{m}^2$ 를 초과하는 비교예 3도 동일하게, 용량 유지율이 70% 이하였다. 이것은, 전극 합재층과 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와의 접촉 면적이 크기 때문에, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 사용되는 수지의 열화 또는 전지 내부에서의 리튬의 석출이 발생하기 쉽고, 그 때문에, 용량 유지율이 저하된 것으로 생각된다.

[0172] 한편, 평균 최표면적이 $105.5\mu\text{m}^2$ 내지 $115.5\mu\text{m}^2$ 인 실시예 1 내지 4는, 모두 용량 유지율이 75% 이상이었다. 이렇게 실시예 1 내지 4는, 우수한 사이클 특성을 나타내는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0173] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.