

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0051166 (43) 공개일자 2017년05월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01) (52) CPC특허분류 H01M 2/1686 (2013.01) H01M 10/0525 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0076987 (22) 출원일자 2016년06월21일 심사청구일자 2016년06월21일 (30) 우선권주장 JP-P-2015-213355 2015년10월29일 일본(JP) (뒷면에 계속)		(71) 출원인 스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고 (72) 발명자 오가타, 도시히코 일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가 스가데나카 3쵸메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부 시킴가이샤 내 무라카미, 치카라 일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가 스가데나카 3쵸메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부 시킴가이샤 내 (74) 대리인 장수길, 이규연, 오현식, 이석재, 신수범

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지

(57) 요약

[과제] 사이클 특성의 저하를 억제하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제공한다.

[해결수단] 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 폴리올레핀계 수지를 포함하는 다공질 필름과, 다공질층을 포함하고, 다공질층 표면에 있어서의 60°의 경면 광택도가 3 내지 26%이고, 다공질층의 부피평량이 0.1 내지 2.5cm³/m²이다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2016-004391 2016년01월13일 일본(JP)

JP-P-2016-024165 2016년02월10일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀계 수지를 포함하는 다공질 필름과, 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터이며,

상기 다공질층 표면에 있어서의 60° 의 경면 광택도가 3 내지 26%이고,

상기 다공질층의 부피평량이 0.1 내지 $2.5\text{cm}^3/\text{m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공질층이 필러를 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공질층이 필러 및 수지를 포함하고 있고,

상기 필러 및 수지의 총량에서 차지하는 상기 필러의 비율이 5 내지 99질량%인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공질 필름의 찢르기 강도가 2N 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공질 필름의 평균 구멍 직경은 $0.14\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 6

정극, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지는 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지로 대표되는 이들 비수 전해액 이차 전지는 에너지 밀도가 높고, 그로 인해, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러 발열하는 경우가 있다. 그로 인해, 비수 전해액 이차 전지에는 일정량 이상의 발열을 방지함으로써, 높은 안전성을

확보하는 것이 요구되고 있다.

[0004] 비수 전해액 이차 전지의 안전성을 확보하는 수단으로서는, 이상 발열이 발생했을 때에, 세퍼레이터에 의해 정극 및 부극간의 이온의 통과를 차단하여, 추가의 발열을 방지하는 셧다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 즉, 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 정극과 부극간에 배치되는 세퍼레이터에, 예를 들어 정극 및 부극간의 내부 단락 등이 원인이 되어 당해 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때에, 그 전류를 차단하여 과대 전류가 흐르는 것을 저지(셧다운)하여 추가의 발열을 억제하는 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 상기 세퍼레이터로서는, 이상 발열이 발생했을 때에, 예를 들어 약 80 내지 180℃에서 용융되는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 막 형상의 다공질 필름이 일반적으로 사용되고 있다.

[0005] 또한, 다공질 필름으로 구성된 세퍼레이터의 기능 향상을 위해, 다공질 필름의 적어도 한쪽의 면에 다공질막을 적층하는 기술이 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는 전지의 내부 단락의 방지를 위해, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 미다공성 시트인 세퍼레이터와, 무기 필러와 막 결합제를 포함하는 다공막을 적층하는 것이 기재되어 있다. 그리고, 당해 다공막의 85°의 경면 광택도를 규정함으로써, 얇고 균일하고, 유연성이 우수한 다공막을 실현하고 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는 폴리에틸렌제의 미다공 필름에, 절연성 미립자 및 유기 바인더를 포함하는 조성물을 도포한 세퍼레이터에 있어서, 60°의 경면 광택도를 규정함으로써, 단락 방지 및 신뢰성의 향상을 도모하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-294216호 공보(2005년 10월 20일 공개)

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-17264호 공보(2014년 1월 30일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상기의 특허문헌 1, 2는 유연성의 향상이나, 단락 방지, 신뢰성의 향상을 목적으로 하고 있고, 사이클 특성에 대해서는 고려되어 있지 않다.

[0009] 본 발명은 이와 같은 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 사이클 특성의 저하를 억제하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 다공질 필름과 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 다공질층 표면에 있어서의 60°의 경면 광택도 및 다공질층의 부피평량이 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성과 관계가 있는 것에 처음으로 착안하고, 당해 경면 광택도 및 부피평량을 소정 범위 내로 함으로써, 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.

[0011] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 상기의 문제를 해결하기 위한 것이고, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 다공질 필름과, 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터이며, 상기 다공질층 표면에 있어서의 60°의 경면 광택도가 3 내지 26%이고, 상기 다공질층의 부피평량이 0.1 내지 2.5cm³/m²인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공질층이 필러를 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공질층이 필러 및 수지를 포함하고 있고, 상기 필러 및 수지의 총량에서 차지하는 상기 필러의 비율이 50 내지 99질량%인 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공질 필름의 찌르기 강도가

2N 이상인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공질 필름의 평균 구멍 직경은 $0.14\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는 정극, 상기의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극이 이 순서로 배치되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는 상기의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제하는 효과를 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 일 실시 형태에 대해 이하에 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성으로 한정되는 것은 아니고, 특히 청구범위에 나타난 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 특별히 기재하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0020] [1. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]

[0021] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 비수 전해액 이차 전지에 있어서 정극과 부극간에 배치되고, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 막 형상의 다공질 필름과, 다공질 필름의 적어도 한쪽의 면에 적층된 다공질층을 포함한다.

[0022] [1-1. 다공질 필름]

[0023] 다공질 필름은 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질이고 또한 막 형상인 기재(폴리올레핀계 다공질 기재)이면 되고, 그의 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 가져, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체나 액체가 투과 가능한 필름이다. 즉, 본 발명에 있어서의 다공질 필름은 구멍을 갖는 필름이며, 섬유가 겹쳐 포개진 부직포와는 다른 것이다.

[0024] 다공질 필름은 전지가 발열했을 때에 용융되어, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 무공화(無孔化)함으로써, 당해 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 섯 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다. 다공질 필름은 1개층을 포함하는 것이거나, 복수의 층을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 다공질 필름의 부피 기준의 공극률은 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(섯 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 0.2 내지 0.8(20 내지 80부피%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.75(30 내지 75 부피%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름이 갖는 세공의 평균 직경(평균 세공 직경)은 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록, $0.14\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 또한 $0.01\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 구멍 직경을 작게 하는 경우, 다공질 필름의 제막 시에 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 분산 상태를 균일화시키는 방법, 무기 필러 개공제의 입자 직경을 미세화하는 방법, 상분리제를 포함한 상태에서 연신하는 방법, 및 낮은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다공질 필름의 공극률을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 고공극률의 다공질 필름을 얻는 경우, 폴리올레핀계 수지에 대한 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 양을 많게 하는 방법, 상분리제를 제거한 후에 연신하는 방법, 및 높은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.

[0027] 다공질 필름의 평균 세공 직경이 감소하면, 기재 내부의 세공으로 상기 전해액을 도입하는 구동력이 된다고 추정되는 모세관력이 증대된다고 생각된다. 또한, 평균 세공 직경이 작음으로써, 리튬 금속에 의한 덴드라이트(수지상 결정)의 생성을 억제할 수 있다.

[0028] 또한, 다공질 필름의 공극률이 증대되면, 상기 폴리올레핀 기재에 있어서의 상기 전해액이 침투할 수 없는 폴리

올레핀이 존재하는 개소의 부피가 감소한다고 생각된다.

- [0029] 다공질 필름의 찌르기 강도는 2N 이상이 바람직하고, 3N 이상이 보다 바람직하다. 찌르기 강도가 지나치게 작으면, 전지 조립 프로세스의 정부극과 세퍼레이터의 적층 권회 조작이나, 권회군의 압제(壓締) 조작 또는 전지에 외부로부터 압력이 가해진 경우 등에 있어서, 정부극 활물질 입자에 의해 세퍼레이터가 찢어져, 정부극이 단락할 우려가 있다. 또한, 다공질 필름의 찌르기 강도는 10N 이하가 바람직하고, 8N 이하가 보다 바람직하다.
- [0030] 다공질 필름에 있어서의 폴리올레핀계 수지 성분의 비율은 다공질 필름 전체의 50부피% 이상인 것을 필수로 하고, 90부피% 이상인 것이 바람직하고, 95부피% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름의 폴리올레핀계 수지 성분에는 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 특히 다공질 필름의 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100만 이상의 폴리올레핀 성분이 포함됨으로써, 다공질 필름(즉, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터) 전체의 강도가 높아지므로 바람직하다.
- [0031] 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 다공질 필름은 이들 폴리올레핀을 단독으로 포함하는 층 및/또는 이들 폴리올레핀의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리메틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 필름은 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것을 방해하지 않는다.
- [0032] 다공질 필름의 투기도는 통상 길이값으로 30 내지 500초/100cc의 범위이고, 바람직하게는 50 내지 300초/100cc의 범위이다. 다공질 필름이 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0033] 다공질 필름의 막 두께는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 적층수를 감안하여 적절히 결정된다. 특히 다공질 필름의 편면(또는 양면)에 다공질층이 형성되므로, 4 내지 40 μ m가 바람직하고, 7 내지 30 μ m가 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름의 평량은 강도, 막 두께, 취급성 및 중량, 나아가 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 20g/m²이고, 5 내지 12g/m²가 바람직하다.
- [0034] 이와 같은 다공질 필름의 제조 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본 특허 공개 평7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 구멍 형성제를 가하여 필름 성형한 후, 당해 구멍 형성제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0035] 구체적으로는, 예를 들어 다공질 필름이 초고분자량 폴리메틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0036] (1) 초고분자량 폴리메틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0037] (2) 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여 시트를 성형하는 공정
- [0038] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 중에서 무기 충전제를 제거하는 공정
- [0039] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신하여 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0040] [1-2. 다공질층]
- [0041] 본 발명에 따른 다공질층은 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층일 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서, 다공질층은 다공질 필름의 편면 또는 양면에 세퍼레이터의 최외층으로서 설치되어, 전극과 접촉할 수 있는 층이 된다.
- [0042] 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 다공질층 표면에 있어서의 60°의 경면 광택도를 3 내지 26%로 함으로써, 당해 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하는 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것을 발견하였다. 여기서, 60°의 경면 광택도는 입사각 및 수광각이 60°인 경우의 광택도를 나타내고 있고, JIS Z8741에 규정되는 측정 방법에 의해 측정된다. 다공질층의 경면 광택도는 다공질층의 치밀성이나 균일성 등에 관계되는 파라미터이다.
- [0043] 경면 광택도가 3% 미만인 경우, 다공질층의 균일성이 낮고, 이온 투과성에 불균일이 발생한다. 그 결과, 충방

전을 반복하는 것에 의한 열화의 진행도가 빨라, 사이클 특성이 저하된다. 그로 인해, 경면 광택도를 3% 이상으로 함으로써, 다공질층의 불균일성에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0044] 한편, 경면 광택도가 26%를 초과하는 경우, 다공질층의 치밀성이 지나치게 높아지고, 충방전에 의해 발생하는 불용 부생성물이나 기포에 의한 세공의 막힘에 의해, 전지 내부 저항을 증가시킨다. 또한, 다공질층과 전극의 계면에 있어서, 전해액이 유지되는 장소가 적고, 충방전을 반복함으로써 전해액이 부분적으로 고갈되기 쉬워진다. 그 결과, 이온 투과성이 저하됨으로써 사이클 특성이 저하된다. 그로 인해, 경면 광택도를 26% 이하로 함으로써, 불용 부생성물에 의한 세공의 막힘이나 다공질층과 전극의 계면에 있어서의 전해액의 고갈에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0045] 다공질층 표면의 60°의 경면 광택도의 하한값은 바람직하게는 4% 이상이고, 보다 바람직하게는 5% 이상이다. 즉, 경면 광택도는 바람직하게는 4% 이상 26% 이하이고, 보다 바람직하게는 5% 이상 26% 이하이다. 또한, 경면 광택도의 상한값은 바람직하게는 22% 이하이고, 보다 바람직하게는 18% 이하이다.

[0046] 또한, 다공질층의 부피평량은 0.1 내지 2.5cm³/m²이다. 당해 범위의 부피평량을 갖는 다공질층에 있어서, 60°의 경면 광택도를 3 내지 26%로 함으로써, 사이클 특성의 저하를 억제하는 작용을 실현시킬 수 있다. 다공질층의 부피평량이 0.1cm³/m² 미만인 경우, 불용 부생성물에 의한 세공의 막힘이나 다공질층과 전극의 계면에 있어서의 전해액의 유지 기능이 충분하지 않아, 사이클 특성의 저하가 나타난다. 또한, 다공질층의 부피평량이 2.5cm³/m²를 초과하는 경우, 다공질층에 있어서의 이온 투과성이 저하되어, 초기부터 전지 특성이 낮아진다.

[0047] 다공질층을 구성하는 수지로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리불화비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지; 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드; 전방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 고무, 폴리아세트산 비닐 등의 고무류; 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르 등의 융점이나 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 중합체 등을 들 수 있다.

[0048] 또한, 상기 방향족 폴리아미드로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체, 메타페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)가 보다 바람직하다.

[0049] 상기 수지 중, 불소 함유 수지 및 방향족 폴리아미드가 보다 바람직하고, 불소 함유 수지 중에서도, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 불화비닐리덴(VDF)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체 등의 폴리불화비닐리덴계 수지가 보다 바람직하고, PVDF가 더욱 바람직하다.

[0050] 상기 다공질층은 필러를 포함할 수 있다. 다공질층에 포함될 수 있는 필러로서는, 유기물을 포함하는 필러 및 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 유기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단량체의 단독 중합체 또는 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-옥사불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산; 등을 포함하는 필러를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 필러는 1종류만을 사용하거나, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0051] 상기 필러 중, 일반적으로 충전재라고 칭해지는, 무기물을 포함하는 필러가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화

마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트 등의 무기 산화물을 포함하는 필터가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 필터가 더욱 바람직하고, 알루미늄이 특히 바람직하다. 알루미늄에는, α -알루미늄, β -알루미늄, γ -알루미늄, θ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하지만, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에, α -알루미늄이 가장 바람직하다.

- [0052] 각종 필터는 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0053] 필터의 부피 평균 입자 직경은 양호한 접착성과 미끄럼성의 확보 및 세퍼레이터의 성형성의 관점에서, $0.01\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서는 $0.1\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, 상한값으로서는 $5\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다.
- [0054] 필터의 입자 형상은 임의이고, 구 형상, 타원 형상, 판 형상, 봉 형상, 부정 형상의 어느 것이든 좋다. 전지의 단락 방지의 관점에서는, 판 형상의 입자나, 응집하고 있지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0055] 필터는 다공질층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것이지만, 필터가 판 형상의 입자나 응집하고 있지 않은 1차 입자인 경우에는, 필터에 의해 다공질층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 전극과의 접착성이 보다 양호하다.
- [0056] 다공질층에 있어서는, 수지 및 필터의 총량에서 차지하는 필터의 비율이 5질량% 내지 99질량%이고, 보다 바람직하게는 10질량% 내지 99질량%, 더욱 바람직하게는 25질량% 내지 99질량%, 특히 바람직한 필터의 비율은 50질량% 내지 99질량%이다. 필터의 비율이 5질량% 미만인 경우, 다공질층 중에서 차지하는 필터의 비율이 낮고, 도공 시 등에 필터가 편재하여, 결과적으로 다공질층의 균일성이 저하되는 경우가 있고, 또한 내열성 등의 필터에 의한 부여 기능의 발현이 곤란해진다. 한편, 필터의 비율이 99질량%를 초과하는 경우, 다공질층 중에서 차지하는 수지의 비율이 내려가므로, 필터간의 결합성이 저하되고, 취급시의 필터의 탈락 등의 문제가 발생한다.
- [0057] 다공질층의 평균 막 두께는 전극과의 접착성과 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질 필름의 편면에 있어서 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 다공질층은 이온 투과성의 관점에서 충분히 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는 공공률(空孔率)이 30% 내지 60%인 것이 바람직하다. 다공질층은 평균 구멍 직경이 20nm 내지 100nm 인 것이 바람직하다.
- [0059] 다공질층의 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 K7125에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, 본 발명에 있어서의 동마찰 계수는 헤이돈사제의 표면성 측정기를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0060] [2. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 방법]
- [0061] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 상술한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 이하에 나타내는 방법 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 수지를 포함하는 다공질층을 형성함으로써, 제조된다.
- [0062] (1) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 그 필름을 상기 수지에 대해 빈용매인 석출 용매에 침지함으로써, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0063] (2) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 저비점 양성자산을 사용하여, 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0064] (3) 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액을, 상기 다공질 필름의 표면에 도공한 후, 상기 도공액 중의 용매를 증발시켜, 상기 수지로 구성된 다공질층을 석출시키는 방법.
- [0065] 또한, 상기 방법 (1) 및 (2)의 경우는, 상기 다공질층이 석출된 후에, 얻어진 적층체를 또한 건조시키는 공정이 포함될 수 있다.
- [0066] 수지를 용해시키는 용매(분산매)는 다공질 필름에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해하고, 상기 필터를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, t-부틸알코올 등의 저급 알코올; 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아

미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 상기 용매(분산매)는 1종류만을 사용하거나, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 방법에 있어서, 예를 들어 상기 다공질층을 구성하는 수지가 폴리불화비닐리덴(PVDF)계 수지인 경우에는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서는, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매를 사용하는 것이 바람직하고, N-메틸피롤리돈이 보다 바람직하다.

[0067] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고, 또한 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용할 수 있다. 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 필름을 상기 용매 X에 침지하고, 다공질 필름 위 또는 지지체 위의 도막 중의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시킴으로써, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 석출 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, t-부틸알코올 등의 저급 알코올; 아세톤 등을 들 수 있다. 상기 석출 용매는 1종류만을 사용하거나, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 방법 (1)에 있어서, 예를 들어 상기 다공질층을 구성하는 수지가 PVDF계 수지인 경우에는, 상기 다공질층을 석출시키기 위한 용매로서는, 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올이 바람직하다.

[0068] 상기 방법 (2)에 있어서, 상기 저비점 양성자산으로서, 예를 들어 염산, 아세트산 등을 들 수 있다.

[0069] 상기 방법 (3)에 있어서, 용매를 증발시키는 방법에는, 종래 공지된 건조 방법이 채용된다. 그 중에서도, 원적외선 가열 또는 동결 건조는 다른 건조 방법(풍건 등)과 비교하여, 상기 다공질층의 공공의 형상이 석출 시에 무너지기 어렵다는 이점을 갖는다.

[0070] 또한, 본 발명에 있어서의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 기재가 되는 다공질 필름의 표면 위에 이하 (4)에 나타내는 방법으로 수지를 포함하는 다공질층을 형성함으로써, 제조될 수 있다.

[0071] (4) 상기 다공질층을 형성하는 수지 미립자의 물 등 분산매에 분산시킨 도공액을, 기재에 도공하고, 분산매를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 방법.

[0072] 상기 방법 (4)에 있어서는, 분산매는 물인 것이 바람직하고, 또한 건조 전의 적층막을 저급 알코올류에 침지함으로써, 물 등의 분산매를 희석, 치환할 수 있고, 이 경우의 저급 알코올류로서는, 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올이 바람직하다.

[0073] 또한, 상기 다공질층에 필러가 포함되는 경우에는, 상기 다공질층을 형성하는 수지를 용해시킨 도공액에, 필러를 더 분산시킨 것을 사용함으로써, 필러가 포함되는 다공질층을 형성할 수 있다.

[0074] 도공액의 다공질 필름에 대한 도포 방법, 즉 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질 필름의 표면에 대한 다공질층의 형성 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질 필름의 양면에 다공질층을 적층하는 경우에 있어서는, 다공질 필름의 한쪽 면에 다공질층을 형성한 후, 다른 쪽 면에 다공질층을 형성하는 축차 적층 방법이나, 다공질 필름의 양면에 다공질층을 동시에 형성하는 동시 적층 방법을 행할 수 있다.

[0075] 다공질층의 두께는 도공 후의 습윤 상태(웨트)의 도공막의 두께, 수지와 필러의 중량비, 도공액의 고형분 농도(수지 농도와 필러 농도의 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0076] 상기 도공액을 다공질 필름에 도포하는 방법은 필요한 평량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 그라비아 코터법, 소직경 그라비아 코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터 블레이드 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 바 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 건조에는 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다. 건조 온도는 다공질 필름의 세공이 수축하여 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해, 다공질 필름의 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는 10 내지 120℃, 보다 바람직하게는 20 내지 80℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0078] 다공질층 표면에 있어서의 60°의 경면 광택도는 사포 등에 의한 표면 처리, 산 처리, 알칼리 처리, 유기 용제 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리 및 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 다공질 표면에 실시함으로써 조정할 수 있다. 당해 처리를 적절히 채용함으로써, 60°의 경면 광택도가 3 내지 26%인 다공질층을 제조할 수 있다. 그 중에서도, 유기 용제 등에 의한 약제 처리가 바람직하다. 당해 유기 용제로서는, 아세톤 등의 케톤; N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드; 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 그 불소 치환체 등의

쇄상 카르보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 환상 에스테르 등을 들 수 있고, 바람직하게는 디에틸 카르보네이트이다. 디에틸카르보네이트 등의 유기 용매에 의해 약제 처리함으로써, 다공질층 표면에 있어서의 60° 의 경면 광택도는 상승하는 경향이 있다.

[0079] [2. 비수 전해액 이차 전지]

[0080] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지는 리튬의 도핑·탈도핑에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극 시트와, 기술한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극 시트가 적층된 적층체(비수 전해액 이차 전지용 부재)를 구비하는 것이면 되고, 그 밖의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 비수 전해액 이차 전지는 부극 시트와 정극 시트가 상술한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 개재하여 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 전해액 이차 전지는, 특히는 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 또한, 도핑이란, 흡장, 담지, 흡착 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 의미한다.

[0081] 정극 시트는 정극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조로 할 수 있다. 활물질층은 도전 보조제를 더 포함할 수 있다.

[0082] 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.

[0083] 바인더 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지 등을 들 수 있다. 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말 등의 탄소 재료를 들 수 있다.

[0084] 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 알루미늄박, 티타늄박, 스테인리스박 등을 들 수 있다.

[0085] 부극 시트는 부극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조로 할 수 있다. 활물질층은 도전 보조제를 더 포함할 수 있다. 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬의 합금; 등을 들 수 있다.

[0086] 바인더 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터는 부극 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용한 경우라도, 부극에 대해 충분한 접착성을 확보할 수 있다.

[0087] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말 등의 탄소 재료를 들 수 있다.

[0088] 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 구리박, 니켈박, 스테인리스박 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 부극 대신에, 금속 리튬박을 부극으로서 사용할 수 있다.

[0089] 전해액은 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다. 리튬염으로서, 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 들 수 있다.

[0090] 비수계 용매로서는, 비수 전해액 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되는 용매가 모두 포함된다. 예를 들어, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 그 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 환상 에스테르; 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용하거나 혼합하여 사용할 수 있다.

[0091] 전해액으로서, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트를 질량비(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.

[0092] 외장재로서는, 금속 캔이나 알루미늄 적층 필름제 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있다.

[0093] 비수 전해액 이차 전지는, 예를 들어 정극 시트와 부극 시트간에 상술한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 배치한 적층체에, 전해액을 함침시키고 외장재(예를 들어, 알루미늄 적층 필름제 팩)에 수용하고, 상기 외장재 위로부터 상기 적층체를 프레스함으로써 제조할 수 있다. 이때, 전극과 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 접착성을 높이기 위해, 프레스는 가열하면서 프레스(열 프레스)하는 것이 바람직하다.

- [0094] 정극 시트와 부극 시트 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트의 순으로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트, 세퍼레이터를 이 순서로 겹치고, 길이 방향으로 권회하는 방식이어도 된다.
- [0095] [실시예]
- [0096] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0097] <경면 광택도의 측정>
- [0098] 경면 광택도는 광택계(닛폰 덴쇼쿠 고교 가부시키키가이사제 PG-IIM형)를 사용하여, KB용지(고쿠요 가부시키키가이사제, 제품 번호; KB-39N)를 5매 겹치고, 그 가장 위에 측정하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 적재하고, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 입사각 및 수광각을 60°로 하여 측정하였다.
- [0099] 또한, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 표면에 수지분이나 무기물 등의 부착물이 존재하는 경우 등, 필요에 따라 경면 광택도 측정 전에 세퍼레이터를 디에틸카르보네이트(DEC) 등의 유기 용제 및/또는 물에 침지하여 상기 부착물 등을 세정 제거한 후, 용제나 물을 건조하는 등의 전처리를 행할 수 있다.
- [0100] <찌르기 강도의 측정>
- [0101] 핸드 압축 시험기(가토테크 가부시키키가이사제, 형식 번호; KES-G5)를 사용하여, 다공질 필름을 12mmφ의 와셔로 고정하고, 핀을 200mm/min으로 절렀을 때의 최대 응력(N)을 당해 필름의 찌르기 강도로 하였다. 핀은 핀 직경 1mmφ, 선단 0.5R의 것을 사용하였다.
- [0102] <다공질층의 부피평량의 측정>
- [0103] 건조 상태에서의 다공질층의 평량(1제곱미터당의 중량)을 측정하고, 당해 평량을, 25℃에서의 다공질층의 비중으로 나눔으로써, 건조 상태에서의 다공질층의 부피평량(1제곱미터당의 수지 부피)을 산출하였다.
- [0104] <세퍼레이터의 제작>
- [0105] 이하와 같이, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제작하였다.
- [0106] (실시예 1)
- [0107] 바인더 수지로서, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(CMC)(가부시키키가이사 다이 셀제; CMC1110)을 사용하였다. 필러로서, 플루오로아파타이트(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이사제; 아파타이트 FAP, 육방정)를 사용하였다. 상기 플루오로아파타이트, CMC 및 용매(물 및 이소프로필알코올의 혼합 용매)를 하기 비율이 되도록 혼합하였다. 즉, 상기 플루오로아파타이트 100중량부에 대해 CMC를 3중량부 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분 농도(플루오로아파타이트+CMC)를 27.7중량%로 하고, 또한 용매 조성이 물 95중량% 및 이소프로필알코올 5중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 이에 의해 분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 분산액을, 고압 분산 장치(가부시키키가이사 스기노 머신제; 스타버스트)를 사용하여 고압 분산(고압 분산 조건; 100MPa×3패스)함으로써, 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액을, 폴리에틸렌의 다공막(두께 16.5μm, 공극률 51%, 평균 구멍 직경 0.096μm) 위에, 그라비아법에 의해 도포하고, 건조하여 적층 다공질 필름 (1-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (1-i)을 디에틸카르보네이트 중에, 70℃에서 5분간 정치 침지하였다. 당해 필름을 디에틸카르보네이트 중에서 취출하고, 실온에서 건조시켜 실시예 1의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 실시예 1의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.
- [0108] (실시예 2)
- [0109] 필러로서, 불소 함유 마이카(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이사제; 합성 운모, 비팽윤성)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 실시예 2의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 실시예 2의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.
- [0110] (실시예 3)
- [0111] PVDF계 수지(아르케마사제; 상품명 「KYNAR2801」)를 고형분이 10질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에, 65℃, 30분으로 교반하고, 용해시켰다. 얻어진 용액을 바인더 용액으로서 사용하였다. 필러로서, 알루미늄 미립자(스미토모 가가쿠사제; 상품명 「AKP3000」)를 사용하였다. 상기 알루미늄 미립자, 바인더 용액 및 용매(N-메

틸-2-피롤리돈)를 하기 비율이 되도록 혼합하였다. 즉, 상기 알루미늄 미립자 10중량부에 대해 PVDF계 수지가 90중량부가 되도록, 바인더 용액을 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분 농도(알루미늄 미립자+PVDF계 수지)가 7중량%가 되도록 용매를 혼합함으로써 분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 분산액을 자전·공전 믹서(가부시키가이샤 신키제; 상품명 「아와토리 렌타로」)로 실온 하에서, 2000rpm, 30초의 조건으로 2회 교반·혼합하였다. 얻어진 혼합액을 도공액으로 하고, 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 위에, 닥터 블레이드법에 의해 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체 (2-i)을, 도공막이 NMP 습윤 상태인 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름 (2-ii)를 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (2-ii)를 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 다른 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름 (2-iii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (2-iii)을 65℃에서 5분간 건조시켜 적층 다공질 필름 (2-iv)를 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (2-iv)를 디에틸카르보네이트 중에, 70℃에서 1분간 정치 침지하였다. 당해 필름을 디에틸카르보네이트 중에서 추출하고, 실온에서 건조시켜 실시예 3의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 실시예 3의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0112] (실시예 4)

[0113] 디에틸카르보네이트 중에, 70℃에서 15분간 정치 침지한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로, 실시예 4의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 실시예 4의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0114] (비교예 1)

[0115] PVDF계 수지(아르케마사제; 상품명 「KYNAR2801」)를 고형분이 7질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에, 65℃, 30분으로 교반하고, 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하고, 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 위에, 닥터 블레이드법에 의해 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체 (3-i)을, 도공막이 NMP 습윤 상태인 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름 (3-ii)를 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (3-ii)를 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 다른 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름 (3-iii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (3-iii)을 65℃에서 5분간 건조시켜 적층 다공질 필름 (3-iv)를 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름 (3-iv)에 꺾임 주름을 넣고 비교예 1의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비교예 1의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0116] (비교예 2)

[0117] PVDF계 수지(아르케마사제; 상품명 「KYNAR2801」)를 고형분이 7질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에, 65℃, 30분으로 교반하고, 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하고, 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 위에, 닥터 블레이드법에 의해 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체(4-i)을 85℃에서 5분간 건조시켜 비교예 2의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비교예 2의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0118] (비교예 3)

[0119] PVDF계 수지(아르케마사제; 상품명 「KYNAR2801」)를 고형분이 0.3질량%가 되도록, N-메틸-2-피롤리돈에, 65℃, 30분으로 교반하고, 용해시켰다. 얻어진 용액을 도공액으로 하고, 폴리에틸렌의 다공막(두께 12 μ m, 공극률 44%, 평균 구멍 직경 0.035 μ m) 위에, 닥터 블레이드법에 의해 도포하였다. 얻어진 도포물인 적층체(5-i)을, 도막이 NMP 습윤 상태인 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름 (5-ii)를 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-ii)를 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 다른 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜 적층 다공질 필름 (5-iii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-iii)을 65℃에서 5분간 건조시켜 비교예 3의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비교예 3의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0120] (비교예 4)

[0121] 바인더 수지로서, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(CMC)(가부시키가이샤 다이 셀제; CMC1110)을 사용하였다. 필러로서, 히드록시아파타이트(와코 준야쿠 고교 가부시키가이샤제; 아파타이트 HAP, 단사정)를 사용하였다. 상기 히드록시아파타이트, CMC 및 용매(물 및 이소프로필알코올의 혼합 용매)를 하기 비율이 되도록 혼합하였다. 즉, 상기 플루오로아파타이트 100중량부에 대해 CMC를 3중량부 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고

형분 농도(히드록시아파타이트+CMC)를 27.7중량%로 하고, 또한 용매 조성이 물 95중량% 및 이소프로필알코올 5중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 이에 의해 분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 분산액을, 고압 분산 장치(가부시키가이샤 스기노 머신제; 스타버스트)를 사용하여 고압 분산(고압 분산 조건; 100MPa×3패스)함으로써, 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액을, 얻어지는 다공질층의 부피평량이 $7.52\text{cm}^3/\text{m}^2$ 가 되도록 폴리에틸렌의 다공막(두께 $16.5\mu\text{m}$, 공극률 51%, 평균 구멍 직경 $0.096\mu\text{m}$) 위에, 그래비아법에 의해 도포하고, 건조하여 비교예 4의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 얻었다. 비교예 4의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 표 1에 나타낸다.

[0122] <비수 전해액 이차 전지의 제작>

[0123] 이어서, 상기와 같이 하여 제작한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 각각을 사용하여 비수 전해액 이차 전지를 이하에 따라 제작하였다.

[0124] (정극)

[0125] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전재/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판의 정극을 사용하였다. 상기 정극을 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 $40\text{mm}\times 35\text{mm}$ 이고, 또한 그 외주에 폭 13mm 로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내어 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 $58\mu\text{m}$, 밀도는 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 였다.

[0126] (부극)

[0127] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판의 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 $50\text{mm}\times 40\text{mm}$ 이고, 또한 그 외주에 폭 13mm 로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내어 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 $49\mu\text{m}$, 밀도는 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 였다.

[0128] (조립)

[0129] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극을 이 순으로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면(主面)의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.

[0130] 계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수 전해액은 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트 농도 1.0몰/리터의 LiPF_6 을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25°C 의 전해액을 사용하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지를 제작하였다.

[0131] <사이클 시험>

[0132] 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수 전해액 이차 전지에 대해, 25°C 에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V , 전류 값; 0.2C (1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 하고, 이하도 마찬가지임)를 1사이클로 하고, 4사이클의 초기 충방전을 행하였다.

[0133] 계속해서, 55°C 에서 다음 식

[0134] 초기 전지 특성 유지율(%)=(20C 방전 용량/ 0.2C 방전 용량) $\times 100$

[0135] 에 따라, 초기 전지 특성 유지율을 산출하였다.

[0136] 계속해서, 55°C 에서, 충전 전류값; 1C, 방전 전류값; 1C의 정전류로 충방전을 행하는 것을 1사이클로 하고, 100사이클의 충방전을 행하였다. 그리고, 다음 식

[0137] 전지 특성 유지율(%)=(100사이클째의 20C 방전 용량/100사이클째의 0.2C 방전 용량) $\times 100$

[0138] 에 따라, 100사이클 후의 전지 특성 유지율을 산출하였다. 표 1에 결과를 나타낸다.

표 1

	광택도 [%]	부피평량 [cm^3/m^2]	찌르기 강도 [N]	초기 전지 특성 유지율	100사이클 후의 전지 특성 유지율
실시에 1	6.0	1.39	3.8	70%	52%
실시에 2	6.0	2.24	3.8	76%	39%
실시에 3	3.0	0.71	5.5	73%	60%
실시에 4	20.0	0.87	5.2	76%	57%
비교예 1	2.2	0.56	6.0	65%	32%
비교예 2	30.4	0.56	6.5	43%	27%
비교예 3	20.9	0.01	5.9	80%	35%
비교예 4	2.6	7.52	3.8	63%	15%

[0139]

[0140]

표 1에 나타난 바와 같이, 경면 광택도가 26%를 초과하는 비교예 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지에서는, 초기 전지 특성 유지율이 43%이고, 또한 100사이클 후의 전지 특성 유지율이 27%로 현저하게 낮은 것이 확인되었다. 이는, 경면 광택도가 26%를 초과하면, 다공질층의 치밀성이 지나치게 높아지고, 충방전에 의해 발생하는 불용 부생성물이나 기포에 의한 세공의 막힘이나, 세퍼레이터와 전극의 계면에 있어서의 전해액의 유지 기능의 저하에 의해, 이온 투과성이 저하되었기 때문이다.

[0141]

또한, 경면 광택도가 3% 미만인 비교예 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지에서도, 초기 전지 특성 유지율이 65%이고, 또한 100사이클 후의 전지 특성 유지율이 32%로 낮은 것이 확인되었다. 이는, 경면 광택도가 3% 미만이면, 다공질층의 균일성이 낮고, 이온 투과성에 불균일이 발생했기 때문이다.

[0142]

또한, 다공질층의 부피평량이 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2$ 미만인 비교예 3에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지에서는, 초기 전지 특성 유지율은 80%로 높지만, 100사이클 후의 전지 특성 유지율이 35%로 낮은 것이 확인되었다. 이는, 다공질층의 부피가 지나치게 작고, 다공질층에 의한 사이클 특성의 저하의 억제 효과가 작기 때문이다.

[0143]

또한, 다공질층의 부피평량이 $2.5\text{cm}^3/\text{m}^2$ 를 초과하는 비교예 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지에서는, 초기 전지 특성 유지율은 63%로 낮고, 또한 100사이클 후의 전지 특성 유지율이 15%로 현저하게 낮은 것이 확인되었다. 이는, 다공질층의 부피가 지나치게 크고, 다공질층의 이온 투과성이 저하되기 때문이다.

[0144]

이에 비해, 다공질층 표면의 경면 광택도가 3 내지 26%이고, 또한 다공질층의 부피평량이 0.1 내지 $2.5\text{cm}^3/\text{m}^2$ 인 실시예 1 내지 4에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지에서는, 초기 전지 특성 유지율이 70% 이상 및 100사이클 후의 전지 특성 유지율이 39% 이상이 되어, 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것이 확인되었다.