(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월17일
(11) 등록번호 10-1909415
(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 10-2018-0025254
(22) 출원일자 2018년03월02일
심사청구일자 2018년03월02일
(65) 공개번호 10-2018-0101263
(43) 공개일자 2018년09월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-041096 2017년03월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160094846 A*
KR1020160088434 A*
JP2017045547 A*
KR1020120030966 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 쥬오꾸 신카와 2쪼메 27반 1고
(72) 발명자
아리세, 이치로
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
무라카미, 치카라
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 조성신, 이규연, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 **비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터**

(57) 요 약

비수 전해액 이차 전지의 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클을 반복한 후의 전지 저항이 낮은 비수 전해액 이차 전지를 실현할 수 있는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하고, 전해액 중에 침지되는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 영역 III에 있어서의 기울기의 크기가 3.5㎷/s 이상 14㎷/s 이하인 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공한다.

(52) CPC특허분류
H01M 2/1673 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며,

전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 영역 III의 접선의 기울기의 크기가 3.5㎷/s 이상 14㎷/s 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

(여기서, 상기 영역 III이란, 전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의, 2㎒의 초음파에 대한 초음파 감쇠율의 시간 변화를 나타내는 초음파 감쇠율 곡선에 있어서, 제2 변곡점 이후의 영역을 나타냄.)

청구항 2

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

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 절연성 다공질층이 폴리아미드계 수지를 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 4

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

청구항 5

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 이와 같은 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이 알려져 있다.

[0004] 그런데, 특허문헌 2에는 급속한 충방전 시에 있어서 우수한 고출력 특성을 발휘하는 비수 전해액 이차 전지용 전극판을 제공하기 위해, 측정 용매 중에 전극판을 침지하고, 침지 직후부터의 초음파 투과 강도의 경시 변화를 측정했을 때에, 측정 개시로부터 1분간의 사이에, 초음파 투과 강도의 상승으로부터 포화될 때까지의 사이의 초음파 투과 강도 증가율의 최댓값에 착안한 발명이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보「일본 특허 공개 평11-130900호 공보(1999년 5월 18일 공개)」

(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보「일본 특허 공개 제2007-103040호 공보(2007년 4월 19일 공개)」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1을 비롯한 종래 공지의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비한 비수 전해액 이차 전지는 충방전 후에 전지 저항이 증가하는 경우가 있고, 이것을 개선할 필요가 있었다. 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 충방전 후의 전지 저항 증가가 적은 비수 전해액 이차 전지를 실현할 수 있는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [4]에 나타내는 발명을 포함한다.

[0008] [1] 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며,

[0009] 전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 영역 III의 접선의 기울기의 크기가 3.5㎷/s 이상 14㎷/s 이하인 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

[0010] (여기서, 상기 영역 III이란, 전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의, 2㎒의 초음파에 대한 초음파 감쇠율의 시간 변화를 나타내는 초음파 감쇠율 곡선에 있어서, 제2 변곡점 이후의 영역을 나타냄.)

[0011] [2] [1]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

[0012] [3] 정극과, [1]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 [2]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재.

[0013] [4] [1]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 [2]에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하는 비수 전해액 이차 전지.

[0014] 또한, 특허문헌 2에는 고출력 특성을 발휘하는 비수 전해액 이차 전지용 전극판을 제공하기 위해, 비수 전해액 이차 전지용 전극판에 대하여 초음파 투과 강도의 경시 변화를 측정한 것이 기재되어 있지만, 특허문헌 2에 기재된 발명과 본원 발명은, 해결하고자 하는 과제 및 대상이 전혀 다르다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 당해 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 조립한 비수 전해액 이차 전지의 충방전 후의 전지 저항이 낮고, 당해 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성을 형상시킨다는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 전해액 중에 침지한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율의 측정 장치 및 측정 방법을 도시하는 모식도이다.

도 2는 전해액 중에 침지한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선(t＝0 내지 300초)의 일례를 도시하는 도면이다.

도 3은 도 2에 도시하는 초음파 감쇠율 곡선의 t＝0 내지 5초에 대하여 도시한 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 일 실시 형태에 관하여 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니고, 특허 청구 범위에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 관해서도 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.

[0018] [실시 형태 1: 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터]

[0019] 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 영역 III의 접선의 기울기의 크기가 3.5㎷/s 이상 14㎷/s 이하이다.

[0020] 여기서, 상기 영역 III이란, 전해액 중에 침지된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의, 2㎒의 초음파에 대한 초음파 감쇠율의 시간 변화를 나타내는 초음파 감쇠율 곡선에 있어서, 제2 변곡점 이후의 영역을 나타낸다.

[0021] 상기 「초음파 감쇠율」이란, 상술한 조사하는 초음파의 강도에 대한, 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 통과한 초음파와의 강도의 비율이다. 또한 상기 「초음파 감쇠율 곡선」이란, 비수 전해액 중에 침지되어 있는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 대하여 초음파를 조사할 때의 초음파 감쇠율과, 침지 시간 t의 관계를 나타내는 곡선이다. 상기 초음파 감쇠율 곡선의 일례를 도 2 및 도 3에 도시한다. 도 2는 전해액 중에 침지한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선(t＝0 내지 300초)의 일례를 도시하는 도면이다. 또한 도 3은 도 2에 도시하는 초음파 감쇠율 곡선의 t＝0 내지 5초에 대하여 도시한 확대도이다. 또한, 초음파 감쇠율의 측정 방법 및 초음파 감쇠 곡선의 작성 방법에 대해서는, 후술하는 설명 및 실시예에 있어서의 설명이 참조된다.

[0022] 도 2 및 도 3에 도시하는 초음파 감쇠 곡선에 있어서의 초음파 감쇠율(종축)은 후술하는 실시예에서 나타내는 바와 같이 DC-DC 컨버터의 전압(㎷)으로 변환되어 표현된다. 여기서, 당해 전압이 높을수록, 초음파 감쇠율이 작은, 즉, 초음파가 전해지기 쉬운 것을 나타내고 있다.

[0023] 도 3에 도시한 바와 같이, 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 전압은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 비수 전해액 중에 침지시킨 직후는, 시간 경과에 수반하여 증가하고, 감소로 돌아선다. 그 후에는 도 2에 도시한 바와 같이, 초음파 감쇠율 곡선에 있어서의 전압은 다시 증가로 돌아선다. 바꾸어 말하면, 초음파 감쇠율은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 비수 전해액 중에 침지시킨 직후는, 시간 경과에 수반하여 감소하고, 최초의 변곡점(제1 변곡점)에서 증가로 돌아서고, 그 후, 2번째의 변곡점(제2 변곡점)에서 다시 감소한다고 할 수 있다. 즉, 시간 경과에 수반하여, 제1 변곡점으로부터 초음파는 전해지기 어려워지고, 그 후 일전하고, 제2 변곡점으로부터 초음파는 전해지기 쉬워진다고 할 수 있다. 여기서, 본 명세서에 있어서 「영역 I」은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 전해액 중으로의 침지의 개시(t＝0)로부터, 초음파 감쇠율 곡선의 최초의 변곡점(제1 변곡점)까지의 영역이고, 「영역 II」는 초음파 감쇠율 곡선의 제1 변곡점으로부터 제2 변곡점까지의 영역이고, 「영역 III」은 초음파 감쇠율 곡선의 2번째의 변곡점 이후의 영역이다(도 2 및 도 3을 참조).

[0024] 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 비수 전해액 중에 침지하면, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 공극에는 비수 전해액(액체)이 침투한다. 영역 I에 있어서는, 당해 비수 전해액이 당해 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 표면에 부착되어 가는 현상이 일어나고 있고, 영역 II에 있어서는, 세퍼레이터의 내부의 공극에 전해액이 침입하고, 복수의 공극의 내부에 존재한 공기가 집합함으로써 큰 공극(기포)이 생성되어 가는 현상이 일어나고 있다. 그리고, 영역 III에서는 영역 II에 있어서 생성된 큰 기포가, 세퍼레이터의 내부로부터 외부로 빠져 가는 현상이 일어나고 있다.

[0025] 여기서, 초음파(음)의 감쇠율은 전파하는 매체에 따라 변동되고, 그리고 공기보다도 액체의 쪽이, 감쇠율이 낮다는 것이 알려져 있다.

[0026] 비수 전해액이 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 침투하기 시작하는 영역 I에서는, 당해 세퍼레이터 표면의 공기가 초음파를 전달하기 쉬운 비수 전해액으로 치환되어 가기 때문에 초음파 감쇠율은 낮아지고, 그 결과, 초음파 감쇠율 곡선의 전압은 상승한다. 영역 II에서는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 내부의 공극에 존재하는 공기가 비수 전해액의 압력에 의해 이동하여 집합함으로써, 큰 기포가 형성된다. 큰 기포(공기)는 작은 기포보다도 초음파를 산란하기 쉽기 때문에, 영역 II에서는 초음파 감쇠율은 증가한다(즉, 초음파 감쇠율 곡선의 전압은 저하되어 감). 한편, 영역 III에서는, 영역 II에 있어서 형성된 큰 기포(공기)가, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 내부로부터 외부로 빠져 가기 때문에, 초음파 감쇠율은 낮아진다. 그 결과, 초음파 감쇠율 곡선의 전압은 상승한다. 또한, 영역 III에 있어서의 공기가 빠지는 속도는, 영역 I의 공기가 빠지는 속도보다도 느리기 때문에, 영역 III에 있어서의 상기 전압의 상승 속도는 영역 I의 상기 전압의 상승 속도보다도 작다.

[0027] 이상으로부터, 영역 III에 있어서의 초음파 감쇠율 곡선의 접선의 기울기의 크기는, 영역 III에 있어서의 비수

전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 공극 내부로부터 큰 기포(공기)가 빠지는 속도를 나타낸다고 할 수 있다. 즉, 상기 접선의 기울기의 크기가 클수록, 공극 내부의 유로가 굵어, 큰 공기가 빠지기 쉽고, 또한 큰 기포의 통과를 방해하는 분지가 적다고 생각된다. 또한, 상기 접선의 기울기의 크기가 작을수록, 공극 내부의 유로가 가늘어, 큰 공기가 빠지기 어렵고, 또한 큰 기포의 통과를 방해하는 분지가 많다고 생각된다.

[0028] 따라서, 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에서의 접선의 기울기의 크기가 지나치게 큰 경우는, 상기 유로가 지나치게 굵은 등의 요인에 의해, 리튬 이온 등의 전하 밀도의 불균일이 커지기 때문에, 전극이 국소적으로 열화되어 전지 저항이 높아진다고 생각된다. 또한, 당해 기울기의 크기가 지나치게 작은 경우는, 전지 내부에서 발생하는 전해액 등의 분해 생성물이, 가는 유로에 부착되고, 더욱 유로를 가늘게 했을 때에는 막힘으로써, 리튬 이온 등의 전하의 이동을 저해하기 때문에 전지 저항이 높아진다고 생각된다.

[0029] 이로 인해, 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에서의 접선의 기울기의 크기는 3.5㎷/s 이상이고, 3.7㎷/s 이상이 바람직하고, 4.0㎷/s 이상이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기는 14㎷/s 이하이고, 13.5㎷/s 이하가 바람직하고, 13㎷/s 이하가 보다 바람직하다.

[0030] 또한, 상기에서 예로 든 에이징 충방전 후의 전지 저항이란, 비수 전해액 이차 전지의 제조 공정에서 통상 실시되는 가스 배출 조작을 행하고, 그 후, 충방전을, 저레이트로(예를 들어, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 충전 전류값; 0.2C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값 0.2C의 CC 방전(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 하는, 이하도 마찬가지)의 조건에서) 수 사이클(예를 들어, 3사이클) 반복하는, 에이징 충방전을 행하였을 때의 방전 시의 전지 저항이다. 여기서 CC-CV 충전이란, 설정한 일정한 전류로 충전하고, 소정의 전압에 도달 후, 전류를 줄이면서, 그 전압을 유지하는 충전 방법이다. 또한 CC 방전이란, 설정한 일정한 전류로 소정의 전압까지 방전하는 방법이고, 이하도 마찬가지이다.

[0031] 또한, 충방전 사이클 후의 전지 저항이란, 에이징 충방전을 행한 후, 충방전 사이클을, 적어도, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 전극으로의 비수 전해액의 침투 및 비수 전해액의 분해에 의해 발생한 가스가 전지 내부의 전극이 존재하지 않는 잉여 부분으로 도달하는 데 충분한 사이클 수를 행한 후의 전지 저항이다. 상기 충방전 사이클의 사이클 수는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 20사이클 이상이다.

[0032] 여기서, 상기 초음파 감쇠율 곡선의 작성 및 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기의 결정은, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시된다. 초음파 감쇠율의 측정은 동적 액체 침투성 측정 장치(EMTEC 사제 동적 액체 침투성 측정 장치: PDA. C. 02 Module Standard)를 사용하여 실시할 수 있다. 도 1에 동적 액체 침투성 측정 장치의 모식도를 도시한다.

[0033] 먼저, 에틸카르보네이트(「EC」라고 기재하는 경우가 있음)/에틸메틸카르보네이트(「EMC」라고 기재하는 경우가 있음)/디에틸카르보네이트(「DEC」라고 기재하는 경우가 있음)=3/5/2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 비수 전해액을 준비한다. 이어서, 상기 비수 전해액을, 동적 액체 침투성 측정 장치에 부속되어 있는 욕조(1)에 당해 욕조(1)의 기준선까지 채워질 때까지 첨가한다.

[0034] 그리고, 당해 동적 액체 침투성 측정 장치 부속의 샘플 홀더(2)에, 당해 동적 액체 침투성 측정 장치 부속의 양면 테이프를 사용하여, 샘플 홀더(2)에 설치되어 있는 샘플 부착 위치에, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터(3)를 부착하여 측정 전 시료를 준비한다.

[0035] 계속해서, 상기 측정 전 시료를 상기 동적 액체 침투성 측정 장치에 설치하고, 상기 동적 액체 침투성 측정 장치의 부속 소프트웨어를 사용하여, 측정 조건을, 알고리즘: General, 측정 주파수: 2㎒, 측정 직경: 10㎜로 설정하여 초음파 감쇠율의 측정을 실시한다.

[0036] 그때, 상기 동적 액체 침투성 측정 장치의 시험 개시 버튼을 눌러 측정을 개시한다. 상기 시험 개시 버튼을 누른 시간을 t=0ms로 한다. 상기 시험 개시 버튼을 누르면, 등속 모터에 의해 샘플 홀더(2)를 구비하는 측정 전 시료가 등속으로 비수 전해액이 충전되고 있는 욕조(1)에 낙하하기 시작하고, 낙하 시간(t=6ms)에서, 욕조(1)의 측정 위치에 도달한다. 그 후, 최초의 초음파 감쇠율의 측정 데이터를 시간:(t=7ms)에서 측정하고, 그 이후, 측정 간격 4ms마다 초음파 감쇠율을 측정한다. 측정 개시 직후, 컴퓨터상의 측정 상태 감시 그래프의 종축에 나타나는 최소점의 값을 받아 쓰고, 그 최소점의 값을 t=7ms에 있어서의 초음파 감쇠율의 값으로 한다.

[0037] 또한, 상기 최소점은 컴퓨터상에서는 단위의 기재는 없지만, DC-DC 컨버터의 전압의 값을 나타내고 있다. 따라서, 상술한 방법으로 측정되는 초음파 감쇠율의 단위는 ㎷가 된다.

[0038] 상기 초음파 감쇠율의 측정에 의해, 시간 경과에 수반하는 초음파 감쇠율의 변화를 플롯하고, 도 2에 도시한 바와 같은 초음파 감쇠율 곡선을 작성한다. 상기 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서, 초음파 감쇠율이 증대로부터 감소로 전환하는 점(제2 변곡점)에 도달하는 시간을 t＝Dms라고 하고, t＝Dms에서의 초음파 감쇠율의 값과, 그 이후의 임의의 측정점을 연결하고, 최소 제곱법을 사용하여 접선을 긋고, 그 최소 제곱법의 상관 계수가 0.985에 가장 가까워지는 시간을 t＝Fms라고 하고, t＝Dms와 t＝Ems에 있어서의 초음파 감쇠율을 연결한 직선의 기울기의 크기를 산출하고, 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기 c라고 정의한다.

[0039] 또한, 최초의 데이터 측정 시간(t＝7ms)에 있어서의 초음파 감쇠율의 값을 100%로 하고, 별도의 초음파 감쇠율 곡선을 작성해도 된다. 그리고 이 별도의 초음파 감쇠율 곡선에 기초하여, 상기의 산출 방법과 동일한 방법으로, 상기 별도의 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기 c'을 산출해도 된다. 이 경우, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III의 접선의 기울기의 크기 c'은 0.02%/s 이상(보다 바람직하게는 0.025%/s 이상, 더욱 바람직하게는 0.03%/s 이상), 0.097%/s 이하(보다 바람직하게는 0.090%/s 이하, 더욱 바람직하게는 0.085%/s 이하)이다.

[0040] 상기의 초음파 감쇠율의 측정법에 있어서, 비수 전해액으로서 EC/EMC/DEC＝3/5/2(체적비)의 혼합 전해액을 사용했지만, 비수 전해액 이차 전지에 사용할 수 있는 다른 비수 전해액을 사용할 수도 있다. 비수 전해액 이차 전지에 사용할 수 있는 비수 전해액은 그 점성, 극성, 그리고 이온 전도성이 일정한 범위 내이고, 상술한 바와 같이 상술한 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기는 세퍼레이터 내부의 공극 구조 등, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 내부의 공극 내벽과 전해액의 친화성 이외의 인자에도 의존한다. 그러므로, 상기 다른 비수 전해액을 사용하는 경우라도, 측정 대상의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 동일한 경우에는, 상술한 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기는 상기 혼합 전해액을 사용한 경우의 크기와 거의 동일해진다.

[0041] 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하고, 바람직하게는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함한다. 여기서, 「폴리올레핀 다공질 필름」이란, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름이다. 또한, 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 한다」란, 다공질 필름에 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이, 다공질 필름을 구성하는 재료 전체의 50체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상이고, 보다 바람직하게는 95체적% 이상인 것을 의미한다.

[0042] 상기 폴리올레핀 다공질 필름은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 후술하는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 기재가 될 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀 다공질 필름은 그 내부에 연결한 세공을 다수 갖고 있고, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면에 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다.

[0043] 상기 폴리올레핀계 수지에는 중량 평균 분자량이 3×10^5 내지 15×10^6의 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀계 수지에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 상기 폴리올레핀 다공질 필름 및 상기 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

[0044] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 주성분인 폴리올레핀계 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 열가소성 수지인, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 단량체가 (공)중합되어 이루어지는 단독 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐) 또는 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체)를 들 수 있다. 폴리올레핀 다공질 필름은 이들의 폴리올레핀계 수지를 단독으로 포함하는 층, 또는 이들의 폴리올레핀계 수지의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셧다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하고, 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 다공질 필름은 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것을 방해하지 않는다.

[0045] 폴리에틸렌으로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌-α-올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있고, 이 중, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하고, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6의 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0046] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 4 내지 40㎛인 것이 바람직하고, 5 내지 20

㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께가 4㎛ 이상이면, 전지의 내부 단락을 충분히 방지할 수 있다는 관점에서 바람직하다.

[0048] 한편, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께가 40㎛ 이하이면, 비수 전해액 이차 전지의 대형화를 방지할 수 있다는 관점에서 바람직하다.

[0049] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 단위 면적당 중량은 전지의, 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상, 4 내지 20g/㎡인 것이 바람직하고, 5 내지 12g/㎡인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 투기도는 충분한 이온 투과성을 나타낸다는 관점에서, 걸리값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 공극률은 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셧 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 20체적% 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다.

[0052] 상기 폴리올레핀 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은 충분한 이온 투과성 및 전극을 구성하는 입자가 들어가는 것을 방지한다는 관점에서, 0.3㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.14㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0053] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 상기 폴리올레핀 다공질 필름 이외에, 필요에 따라, 절연성 다공질층(이하, 간단히, 「다공질층」이라고도 칭함)을 포함하고 있어도 된다. 당해 다공질층으로서는, 후술하는 비수 전해액 적층 세퍼레이터를 구성하는 다공질층 및 그 밖의 다공질층으로서, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지의 다공질층을 들 수 있다.

[0054] [폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법]

[0055] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 폴리올레핀계 수지와, 첨가제를 혼련한 후에 압출함으로써, 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 작성하고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 연신한 후, 적당한 용매로 세정, 건조·열 고정하는 방법을 들 수 있다.

[0056] 구체적으로는, 이하에 나타내는 방법을 들 수 있다.

[0057] (A) 폴리올레핀계 수지와, 상온(25℃)에서 고체인 첨가제 (i)을 혼련기에 가하고 용융 혼련하여, 용융 혼합물을 얻는 공정,

[0058] (B) 얻어진 용융 혼합물에, 또한 상온에서 액상인 첨가제 (ii)를 혼련기에 가하고 혼련하여, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,

[0059] (C) 얻어진 폴리올레핀 수지 조성물을 압출기의 T다이로부터 압출하고, 냉각하면서 시트상으로 성형하여, 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,

[0060] (D) 얻어진 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 연신하는 공정,

[0061] (E) 연신된 폴리올레핀 수지 조성물을, 세정액을 사용하여 세정하는 공정,

[0062] (F) 세정된 폴리올레핀 수지 조성물을 건조·열 고정함으로써, 폴리올레핀 다공질 필름을 얻는 공정.

[0063] 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.

[0064] 공정 (A)에 있어서 사용되는 상기 첨가제 (i)로서는, 석유 수지를 들 수 있다. 당해 석유 수지로서는, 연화점이 90℃ 내지 125℃인 지방족 탄화수소 수지 및 연화점이 90℃ 내지 125℃인 지환족 포화 탄화수소 수지가 바람직하고, 상기 연화점을 갖는 지환족 포화 탄화수소 수지가 보다 바람직하다. 상기 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.

[0065] 공정 (B)에 있어서 사용되는 첨가제 (ii)로서는, 프탈산디옥틸 등의 프탈산에스테르류, 올레일알코올 등의 불포화 고급 알코올, 스테아릴알코올 등의 포화 고급 알코올, 파라핀 왁스 등의 저분자량의 폴리올레핀계 수지, 그리고 유동 파라핀 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 구멍 형성제로서 기능하는 유동 파라핀 등의 가소제가 사용된다.

[0066] 첨가제 (ii)의 사용량은 얻어지는 폴리올레핀 수지 조성물의 중량을 100중량%로 한 경우, 50중량% 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 60중량% 내지 85중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 또한 공정 (B)에 있어서, 상기 첨가제 (ii)를 혼련기에 가할 때의 혼련기 내부의 온도는 바람직하게는 140℃ 이상 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 160℃ 이상 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 166℃ 이상 180℃ 이하이다.

[0068] 상기 첨가제 (ii)를 가할 때의 혼련기 내부의 온도가 낮으면, 분산 균일성이 성기게 되기 때문에, 세퍼레이터의 공극 내부의 유로는 굵어지는 경향이 있다. 한편, 상기 첨가제 (ii)를 가할 때의 혼련기 내부의 온도가 높으면, 분산 균일성이 치밀해지기 때문에, 상기 세퍼레이터의 공극 내부의 유로는 가늘어지는 경향이 있다.

[0069] 공정(C)에 있어서, 상기 용융 혼합물을 T다이로부터 압출할 때의, T다이 압출 온도는 200℃ 내지 220℃인 것이 바람직하고, 205℃ 내지 215℃인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 공정 (D)에 있어서, 상기 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물의 연신은 시판의 연신 장치를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 척으로 시트의 단을 파지하여 잡아늘이는 방법을 사용해도 되고, 시트를 반송하는 롤의 회전 속도를 바꿈으로써 잡아늘이는 방법을 사용해도 되고, 한 쌍의 롤을 사용하여 시트를 압연하는 방법을 사용해도 된다.

[0071] 연신은 MD 방향과 TD 방향의 양쪽의 방향으로 행한 쪽이 바람직하다. MD 방향과 TD 방향의 양쪽의 방향으로 연신하는 방법으로서는, MD 방향으로 연신한 후, 계속해서 TD 방향으로 연신하는 순차 2축 연신 및 MD 방향과 TD 방향의 연신을 동시에 행하는 동시 2축 연신을 들 수 있다.

[0072] 공정 (D)에 있어서, 상기 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을, MD로 연신할 때의 연신 배율은 4.0 내지 7.5배인 것이 바람직하고, 4.0 내지 6.5배인 것이 보다 바람직하다. TD로 연신할 때의 연신 배율은 4.0 내지 7.5배인 것이 바람직하고, 4.0 내지 6.5배인 것이 보다 바람직하다. 연신 시의 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물의 온도는 130℃ 이하인 것이 바람직하고, 100 내지 130℃인 것이 보다 바람직하다.

[0073] 또한, MD 방향과 TD 방향의 연신 배율의 비(MD 방향의 연신 배율을, TD 방향의 연신 배율로 나눈 값, 또는 그 역)는 0.55 내지 1.85가 바람직하고, 0.62 내지 1.63이 보다 바람직하다. 당해 연신 배율의 비는 높을수록 공극의 이방성은 높아지기 때문에, 큰 기포의 통로는 가늘어지는 경향이 있다고 생각된다. 즉, 당해 연신 배율의 비가 높을 때일수록 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에서의 접선의 기울기의 크기는 작아지는 경향이 있다고 생각된다.

[0074] 공정 (E)에 있어서 사용되는 세정액은 구멍 형성제 등의 첨가제를 제거할 수 있는 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 헵탄, 디클로로메탄 등을 들 수 있다.

[0075] 공정 (F)에 있어서, 첨가제를 제거한 폴리올레핀 수지 조성물로부터, 상기 세정 용매를 건조에 의해 제거한다. 당해 건조는 계속되는 열 고정 조작과 동시에, 특정한 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다.

[0076] 상기 열처리의 온도는 80℃ 이상 140℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상 135℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 열처리의 시간은 바람직하게는 0.5분 이상 30분 이하, 보다 바람직하게는 1분 이상 15분 이하의 시간을 들여 실시된다.

[0077] 상기의 온도 범위 및 시간에서 열처리를 행함으로써, 세퍼레이터의 공극에 존재하는 큰 기포의 통과를 방해하는 미세한 분지의 수는 적합한 범위로 조정되는 경향이 있다.

[0078] 공정 (F)에 있어서는, 온도 제어 롤이나 통풍 항온조 등의 당해 공정에서의 조작에 있어서 일반적으로 사용되는 장치를 사용하여 행할 수 있다.

[0079] [실시 형태 2: 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]

[0080] 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비한다. 따라서, 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는 위에 기재한 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 폴리올레핀 다공질 필름을 포함한다.

[0081] [절연성 다공질층]

[0082] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구성하는 절연성 다공질층은, 통상, 수지를 포함하여 이루어지는 수지층이고, 바람직하게는 내열층 또는 접착층이다. 절연성 다공질층을 구

성하는 수지는 전지의 전해액에 불용이고, 또한 그 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다.

[0083] 다공질층은 필요에 따라, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 편면 또는 양면에 적층된다. 폴리올레핀 다공질 필름의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은 바람직하게는 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의, 폴리올레핀 다공질 필름에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.

[0084] 다공질층을 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리올레핀; (메트)아크릴레이트계 수지; 불소 함유 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리이미드계 수지; 폴리에스테르계 수지; 고무류; 융점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 수용성 중합체 등을 들 수 있다.

[0085] 상술한 수지 중, 폴리올레핀, 아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 중합체가 바람직하다. 폴리아미드계 수지로서는, 전방향족 폴리아미드(아라미드 수지)가 바람직하다. 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리아릴레이트 및 액정 폴리에스테르가 바람직하다.

[0086] 다공질층은 미립자를 포함해도 된다. 본 명세서에 있어서의 미립자란, 일반적으로 필러라고 칭해지는 유기 미립자 또는 무기 미립자이다. 따라서, 다공질층이 미립자를 포함하는 경우, 다공질층에 포함되는 상술한 수지는, 미립자끼리, 그리고 미립자와 다공질 필름을 결착시키는 결합제 수지로서의 기능을 갖게 된다. 또한, 상기 미립자는 절연성 미립자가 바람직하다.

[0087] 다공질층에 포함되는 유기 미립자로서는, 수지를 포함하는 미립자를 들 수 있다.

[0088] 다공질층에 포함되는 무기 미립자로서는, 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미나(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트 및 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 이들의 무기 미립자는 절연성 미립자이다. 상기 미립자는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0089] 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 알루미나를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 1종의 미립자가 더욱 바람직하고, 알루미나가 특히 바람직하다.

[0090] 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, 다공질층의 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.

[0091] 미립자는 입자 또는 비표면적이 서로 다른 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0092] 다공질층의 두께는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 한 층당, 0.5 내지 15㎛인 것이 바람직하고, 2 내지 10㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 다공질층의 두께가 1㎛ 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㎛를 초과하면, 레이트 특성 또는 사이클 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0094] 다공질층의 단위 면적당 중량(한 층당)은 1 내지 20g/㎡인 것이 바람직하고, 4 내지 10g/㎡인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 또한, 다공질층의 1평방미터당에 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적(한 층당)은 0.5 내지 20㎤인 것이 바람직하고, 1 내지 10㎤인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7㎤인 것이 더욱 바람직하다.

[0096] 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 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 3㎛ 이하인 것이 바람직하고, 1㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0097] [적층체]

[0098] 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 절연성 다공질층을 구비하고, 바람직하게는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 편면 또는 양면에 상술한 절연성 다공질층이 적층되어 있는 구성을 구비한다.

[0099] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체의 막 두께는 5.5㎛ 내지 45㎛인 것이 바람직하고, 6㎛ 내지 25㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0100] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체의 투기도는 걸리값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는 상기 폴리올레핀 다공질 필름 및 절연성 다공질층 외에, 필요에 따라, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지의 다공막(다공질층)을, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있어도 된다.

[0102] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는 상기 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기가 특정한 범위인 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 기재로서 포함한다. 따라서, 당해 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지의 충방전 후(특히 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클을 반복한 후)의 전지 저항을 저감시킬 수 있다.

[0103] [다공질층, 적층체의 제조 방법]

[0104] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 절연성 다공질층 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체의 제조 방법으로서는, 예를 들어 후술하는 도포 시공액을 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 구비하는 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 절연성 다공질층을 석출시키는 방법을 들 수 있다.

[0105] 또한, 상기 도포 시공액을 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 구비하는 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 도포하기 전에, 당해 폴리올레핀 다공질 필름의 도포 시공액을 도포하는 표면에 대하여, 필요에 따라 친수화 처리를 행할 수 있다.

[0106] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층의 제조 방법 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체의 제조 방법에 사용되는 도포 시공액은 통상, 상술한 다공질층에 포함될 수 있는 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 상술한 다공질층에 포함될 수 있는 미립자를 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 여기서, 수지를 용해시키는 용매는 미립자를 분산시키는 분산매를 겸하고 있다. 또한, 용매에 의해 수지를 에멀션으로 해도 된다.

[0107] 상기 용매(분산매)는 폴리올레핀 다공질 필름에 악영향을 끼치지 않고, 상기 수지를 균일하고 또한 안정적으로 용해하고, 상기 미립자를 균일하고 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물 및 유기 용매를 들 수 있다. 상기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0108] 도포 시공액은 원하는 다공질층을 얻는 데 필요한 수지 고형분(수지 농도)이나 미립자량 등의 조건을 만족시킬 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도포 시공액의 형성 방법으로서는, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도포 시공액은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로 하고, 분산제나 가소제, 계면 활성제, pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또한, 첨가제의 첨가량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면 된다.

[0109] 도포 시공액의 폴리올레핀 다공질 필름으로의 도포 방법, 즉 폴리올레핀 다공질 필름의 표면으로의 다공질층의 형성 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질층의 형성 방법으로서는, 예를 들어, 도포 시공액을 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도포 시공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거하여 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 폴리올레핀 다공질 필름을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리하는 방법; 도포 시공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 폴리올레핀 다공질 필름을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0110] 도포 시공액의 도포 방법으로서는, 종래 공지의 방법을 채용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 그라비아 코

터법, 딥 코터법, 바 코터법 및 다이 코터법 등을 들 수 있다.

[0111] 용매(분산매)의 제거 방법은 건조에 의한 방법이 일반적이다. 또한, 도포 시공액에 포함되는 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다.

[0112] [실시 형태 3: 비수 전해액 이차 전지용 부재, 실시 형태 4: 비수 전해액 이차 전지]

[0113] 본 발명의 실시 형태 3에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재는 정극, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극이 이 순서로 배치되어 이루어진다.

[0114] 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수 전해액 이차 전지는 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함한다.

[0115] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 예를 들어 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극과, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지 부재를 구비할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 예를 들어 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극과, 다공질층과, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지 부재, 즉, 정극과, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지 부재를 구비하는 리튬 이온 이차 전지일 수 있다. 또한, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 이외의 비수 전해액 이차 전지의 구성 요소는 하기 설명의 구성 요소에 한정되는 것은 아니다.

[0116] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 통상, 부극과 정극이 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 통해 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가, 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 전해액 이차 전지는 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지인 것이 바람직하다. 또한, 도프란, 흡장, 담지, 흡착, 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 의미한다.

[0117] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지 부재는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하고 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지 부재는 비수 전해액 이차 전지에 조립되었을 때에, 당해 비수 전해액 이차 전지의 충방전 후(특히 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클을 반복한 후)의 전지 저항을 저감시킬 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는 상기 영역 III에 있어서의 접섭의 기울기의 크기가 특정한 범위로 조정된 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하고 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는 충방전 후(특히 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클을 반복한 후)의 전지 저항이 낮다는 효과를 발휘한다.

[0118] <정극>

[0119] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 정극으로서는, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지의 정극으로서 사용되는 것이라면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 정극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조를 구비하는 정극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은 도전제 및/또는 결착제를 더 포함해도 된다.

[0120] 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.

[0121] 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 조합하여 사용해도 된다.

[0122] 상기 결착제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 수지, 아크릴 수지 및 스티렌부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결착제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.

[0123] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni 및 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로

가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.

[0124] 시트상의 정극의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 정극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 정극 집전체에 도포 시공하고, 건조한 후에 가압하여 정극 집전체에 고착하는 방법; 등을 들 수 있다.

[0125] <부극>

[0126] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 부극으로서는, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지의 부극으로서 사용되는 것이라면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 부극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조를 구비하는 부극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은 도전제를 더 포함해도 된다.

[0127] 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 재료 등을 들 수 있다. 탄소질 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 및 열분해 탄소류 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni 및 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.

[0129] 시트상의 부극의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 부극 활물질을 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 부극 집전체에 도포 시공하고, 건조한 후에 가압하여 부극 집전체에 고착하는 방법; 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전제 및 상기 결착제가 포함된다.

[0130] <비수 전해액>

[0131] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 비수 전해액은 일반적으로 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 비수 전해액이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 예를 들어 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, 저급 지방족 카르복실산리튬염 및 $LiAlCl_4$ 등을 들 수 있다. 상기 리튬염은 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0132] 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 그리고 이들의 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0133] <비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법>

[0134] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기 정극, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터 및 부극을 이 순서로 배치하는 방법을 들 수 있다.

[0135] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기 방법으로 비수 전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수 전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수 전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 계속해서, 당해 용기 내를 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0136] [실시예]

[0137] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0138] [측정 방법]

[0139] 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름의 물성 등, 그리고 후술하는 비수 전해액 이차 전지의 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클 후의 전지 저항을, 이하의 방법을 사용하여 측정했다.

[0140] [막 두께]

[0141] 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께를, 가부시키가이샤 미츠토요 제의 고정밀도 디지털 측장기(VL-50)를 사용하여 측정했다.

[0142] [단위 면적당 중량]

[0143] 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름으로부터, 한 변의 길이 8㎝인 정사각형을 샘플로서 잘라내고, 당해 샘플의 중량 W(g)를 측정했다. 그리고, 다음 식

[0144] 단위 면적당 중량(g/㎡)=W/(0.08×0.08)

[0145] 에 따라, 폴리올레핀 다공질 필름의 단위 면적당 중량을 산출했다.

[0146] [초음파 감쇠율의 측정]

[0147] 초음파 감쇠율의 측정을, EMTEC사제 동적 액체 침투성 측정 장치(PDA. C. 02 Module Standard)를 사용하여 실시했다. 구체적인 방법을 이하에 기재한다(도 1을 참조).

[0148] EC/EMC/DEC=3/5/2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 비수 전해액을 준비했다. 계속해서, 상기 비수 전해액을, 상기 동적 액체 침투성 측정 장치에 부속되어 있는 욕조(1)에 당해 욕조(1)의 기준선까지 채울 때까지 가했다.

[0149] 그리고, 당해 동적 액체 침투성 측정 장치 부속의 샘플 홀더(2)에, 당해 동적 액체 침투성 측정 장치 부속의 양면 테이프를 사용하여, 샘플 홀더(2)에 설치되어 있는 샘플 부착 위치에, 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름(비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터(3))을 부착하여 측정 전 시료를 준비했다.

[0150] 계속해서, 상기 측정 전 시료를 상기 동적 액체 침투성 측정 장치에 설치하고, 상기 동적 액체 침투성 측정 장치의 부속 소프트웨어를 사용하여, 측정 조건을, 알고리즘: General, 측정 주파수: 2㎒, 측정 직경: 10㎜로 설정하여 초음파 감쇠율의 측정을 실시했다.

[0151] 그때, 상기 동적 액체 침투성 측정 장치의 시험 개시 버튼을 눌러 측정을 개시했다. 상기 시험 개시 버튼을 누른 시간을 t=0ms로 했다. 상기 시험 개시 버튼을 누르면, 등속 모터에 의해 샘플 홀더(2)를 구비하는 측정 전 시료가 등속으로 비수 전해액이 충전되어 있는 욕조(1)에 낙하하기 시작하고, 낙하 시간(t=6ms) 경과 후, 욕조(1)의 측정 위치에 도달했다. 그 후, 최초의 초음파 감쇠율의 측정 데이터를 시간:(t=7ms)에서 측정하고, 그 이후, 측정 간격 4ms마다 초음파 감쇠율을 측정했다. 측정 개시 직후, 컴퓨터상의 측정 상태 감시 그래프의 종축에 나타나는 최소점의 값을 받아쓰고, 그 최소점의 값을 t=7ms에 있어서의 초음파 감쇠율의 값으로 했다. 또한, 이 최소점은 컴퓨터상에서는 단위의 기재는 없지만, DC-DC 컨버터의 전압의 값을 나타내고 있다. 또한, 상술한 방법으로 측정되는 초음파 감쇠율의 단위는 ㎷가 된다.

[0152] [영역 III에 있어서의 초음파 감쇠율 곡선의 기울기의 크기의 산출]

[0153] 상기 초음파 감쇠율의 측정에 의해, 시간 경과에 수반하는 초음파 감쇠율의 변화를 플롯하고, 도 2에 도시한 바와 같은 초음파 감쇠율 곡선을 작성했다. 상기 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서, 초음파 감쇠율이 증대로부터 감소로 전환하는 점(제2 변곡점)에 도달하는 시간을 t=Dms로 하고, t=Dms에서의 초음파 감쇠율의 값과, 그 이후의 임의의 측정점을 연결하고, 최소 제곱법을 사용하여 접선을 긋고, 그 최소 제곱법의 상관 계수가 0.985에 가장 가까워지는 시간을 t=Ems로 하고, t=Dms와 t=Ems에 있어서의 초음파 감쇠율을 연결한 직선의 기울기의 크기를 산출했다. 산출된 직선의 기울기의 크기를 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기 c라고 정의했다.

[0154] 또한 마찬가지로 최초의 데이터 측정 시간(t=7ms)에 있어서의 초음파 감쇠율의 값을 100%로 하고, 별도의 초음파 감쇠율 곡선을 작성했다. 상기 별도의 초음파 감쇠율 곡선에 기초하여, 상기에 예로 든 산출 방법과 동일한 방법으로, 상기 별도의 초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 접선의 기울기의 크기 c'을 산출했다.

[0155] [에이징 충방전 후 및 충방전 사이클 후의 전지 저항의 측정]

[0156] <가스 배출 조작>

[0157] 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 충전 전류값; 0.1C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값 0.2C의 CC 방전(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 하고, 이하도 마찬가지)의 조건에서 1사이클의 첫회 충방전을 행했다(첫회 충방전 공정).

[0158] 계속해서 상기 첫회 충방전 후의 비수 전해액용 이차 전지에 있어서, 정부극판이 라미네이트 파우치 내부에 존재하지 않는 여백 부분(=가스 저류부)을 재시일 개소를 남기고 절단한 후, 진공 실러에 의해 진공으로 함으로써, 상기 첫회 충방전에 의해 발생한 잉여의 가스 성분을 제거하고, 당해 비수 전해액용 이차 전지의 라미네이트 파우치를 다시 압착 시일했다(가스 배출 공정).

[0159] <에이징 충방전 후의 전지 저항의 측정>

[0160] 상기 가스 배출 조작을 행한 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 충전 전류값; 0.2C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값 0.2C의 CC 방전의 조건에서 3사이클의 에이징 충방전을 행하였다.

[0161] 이어서, 에이징 충방전 1사이클째의 방전 10s 후의 IR 드롭을 측정했다. 즉, 방전 10s째의 전압으로부터 방전 0s째의 전압을 뺀 전압차(IR 드롭)를 사용한 전류값 4.1㎃(=0.2C)로 나눔으로써 전지 저항을 산출했다. 산출한 전지 저항을, 에이징 충방전 후의 전지 저항 R_1로 했다. 또한, R_1은 에이징 충방전 1사이클 후의 방전 10s 후의 전지 저항을 나타낸다.

[0162] <충방전 사이클 후의 전지 저항의 측정>

[0163] 상기에서 에이징 충방전을 행한 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 55℃에서 전압 범위; 4.2 내지 2.7V, 충전 전류값; 1C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값; 10C의 CC 방전의 조건에서, 충방전을 행하는 것을 1사이클로 하고, 20사이클의 충방전을 행하였다. 에이징 충방전 후의 전지 저항의 측정과 동일한 방법으로, 20사이클째의 방전 10s 후의 IR 드롭을 측정하고, 비수 전해액 이차 전지의 전지 저항을 산출했다. 산출한 전지 저항을, 충방전 사이클 후의 전지 저항 R_2로 했다.

[0164] [실시예 1]

[0165] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이젝스 밀리언 145M, 미츠이 가가쿠 가부시키가이샤제)을 18중량부, 수소 첨가계 석유 수지(융점 164℃, 연화점 125℃) 2중량부를 준비했다. 이들의 분말을 블렌더로, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하여, 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 가하여 용융 혼련하여, 용융 혼련물을 얻었다.

[0166] 또한, 상기 용융 혼련 시, 유동 파라핀 80중량부를 펌프로 2축 혼련기에 가압하면서 사이드 피드하고, 함께 용융 혼련했다. 이때, 유동 파라핀 투입 직전(세그먼트 배럴 1) 및 유동 파라핀 투입부(세그먼트 배럴 2)의 평균 온도가 173℃가 되도록 설정했다. 그 후, 상기 용융 혼련물을, 기어 펌프를 거쳐서 210℃로 설정한 T다이로부터 시트상으로 압출하고, 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물로 했다.

[0167] 상술한 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을, MD 방향으로 4.5배로 연신한 후, TD 방향으로 6.0배로 연신했다. 상기 연신 시의, MD 방향의 연신 배율을 TD 방향의 연신 배율로 나눈 값(이후, 연신 배율비라고 칭함)은 0.75였다. 상술한 연신된 폴리올레핀 수지 조성물을, 세정액(헵탄)을 사용하여 세정했다. 그 후, 상술한 세정된 폴리올레핀 수지 조성물에 대하여, 실온에서 건조를 행한 후, 132℃의 온도에서 15분간에 걸쳐 열 고정을 행하고, 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 1로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 1의 막 두께는 13㎛이고, 공극률은 32%였다.

[0168] [실시예 2]

[0169] 열 고정을 120℃의 온도에서 1분간에 걸쳐 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 2로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 2의 막 두께는 18㎛이고, 공극률은 56%였다.

[0170] [실시예 3]

[0171] 수소 첨가계 석유 수지(융점 131℃, 연화점 90℃)를 사용하여, 유동 파라핀 투입 직전(세그먼트 배럴 1) 및 유동 파라핀 투입부(세그먼트 배럴 2)의 평균 온도가 168℃가 되도록 설정하고, MD 방향으로 4.2배, TD 방향으로 6.0배, 연신 배율비 0.70으로 연신하고, 열 고정을 133℃의 온도에서 15분간에 걸쳐 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 3으로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 3의 막 두께는 13㎛이고, 공극률은 35%였다.

[0172] [실시예 4]

[0173] 수소 첨가계 석유 수지(융점 131℃, 연화점 90℃)를 사용하여, 유동 파라핀 투입 직전(세그먼트 배럴 1) 및 유동 파라핀 투입부(세그먼트 배럴 2)의 평균 온도가 168℃가 되도록 설정하고, MD 방향으로 4.2배, TD 방향으로 6.0배, 연신 배율비 0.70으로 연신하고, 열 고정을 100℃의 온도에서 8분간에 걸쳐 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 4로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 4의 막 두께는 22㎛이고, 공극률은 60%였다.

[0174] [비교예 1]

[0175] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이젝스 밀리언 145M, 미츠이 가가쿠 가부시키가이샤제)을 20중량부 사용하고, 수소 첨가계 석유 수지(융점 164℃, 연화점 125℃)를 첨가하지 않고, 또한, 유동 파라핀 투입 직전(세그먼트 배럴 1) 및 유동 파라핀 투입부(세그먼트 배럴 2)의 평균 온도가 165℃가 되도록 설정하고, MD 방향으로 3.2배, TD 방향으로 6.0배, 연신 배율비 0.53으로 연신하고, 열 고정을 133℃의 온도에서 15분간에 걸쳐 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 5로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 5의 막 두께는 13㎛이고, 공극률은 37%였다.

[0176] [비교예 2]

[0177] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사제)을 68중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛폰 세이로사제) 32중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 하고, 산화 방지제(Irg1010, 시바 스페셜티 케미컬즈사제) 0.4중량부, (P168, 시바 스페셜티 케미컬즈사제) 0.1중량부, 스테아르산나트륨 1.3중량부를 가하고, 또한 전체 체적에 대하여 38체적%가 되도록 평균 입경 0.1㎛의 탄산칼슘(마루오칼슘사제)을 가하고, 이들을 분말의 상태로 헨셸 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 했다. 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 롤로 압연하고, 그 후 1.5배로 MD 방향으로 연신하여, 시트를 작성했다. 상기 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써, 당해 시트로부터 탄산칼슘을 제거했다. 계속해서, 상술한 탄산칼슘이 제거된 시트에 대하여, 105℃의 연신 온도에서, TD 방향으로 6.2배, 연신 배율비 0.24로 연신하여, 폴리올레핀 다공질 필름을 제작했다. 제작된 폴리올레핀 다공질 필름을 폴리올레핀 다공질 필름 6으로 한다. 폴리올레핀 다공질 필름 6의 막 두께는 16㎛이고, 공극률은 65%였다.

[0178] [비수 전해액 이차 전지의 제조]

[0179] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 6을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하고, 이하에 나타내는 방법으로 비수 전해액 이차 전지를 제작했다.

[0180] (정극의 제작)

[0181] $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$/도전제/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판의 정극을 사용했다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 45㎜×30㎜이고, 또한 그 외주에 폭 13㎜이고 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내어 정극으로 했다. 정극 활물질층의 두께는 58㎛, 밀도는 2.50g/㎤, 정극 용량은 174mAh/g이었다.

[0182] (부극의 제작)

[0183] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판의 부극을 사용했다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50㎜×35㎜이고, 또한 그 외주에 폭 13㎜이고 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내어 부극으로 했다. 부극 활물질층의 두께는 49㎛, 밀도는 1.40g/㎤, 부극 용량은 372mAh/g이었다.

[0184] (비수 전해액 이차 전지의 조립)

[0185] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 폴리올레핀 다공질 필름 및 부극을 이 순서로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치했다.

[0186] 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 $LiPF_6$을 에틸메틸카르보네이트, 디

에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 체적비가 50:20:30인 혼합 용매에 $LiPF_6$의 농도가 1.0mol/L가 되도록 용해시킨 25℃의 전해액을 사용했다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지를 제작했다. 비수 전해액 이차 전지 1의 설계 용량은 20.5㎃h로 했다. 폴리올레핀 다공질 필름으로서 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 6을 사용하여 제조한 비수 전해액 이차 전지를, 각각, 비수 전해액 이차 전지 1 내지 6으로 한다.

[0187] [결과]

[0188] 실시예 1 내지 4, 비교예 1, 2에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 6의 「초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기의 크기 c」, 「초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기의 크기 c'」을 이하의 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 1 내지 4, 비교예 1, 2에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 6을 각각 사용하여 제조한 비수 전해액 이차 전지 1 내지 6의 「에이징 충방전 1사이클 후의 전지 저항: R_1」, 「충방전 사이클 후의 전지 저항: R_2」를 이하의 표 2에 나타낸다.

표 1

[0189]

	초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기의 크기: c [mV／s]	초음파 감쇠율 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기의 크기: c' [%／s]
실시예1	3．6	0．022
실시예2	9．1	0．068
실시예3	6．3	0．034
실시예4	13．7	0．095
비교예1	14．9	0．105
비교예2	3．1	0．017

표 2

[0190]

	에이징 충방전 1사이클 후의 전지 저항 : R_1 [Ω]	충방전 사이클 후의 전지 저항 : R_2 [Ω]
실시예1	1．30	1．01
실시예2	1．28	1．03
실시예3	1．20	1．09
실시예4	1．28	1．18
비교예1	1．32	1．60
비교예2	1．50	1．27

[0191] [결론]

[0192] 실시예 1 내지 4에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 4는 초음파 감쇠 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기 c의 크기가 3.5㎷/s 이상 14㎷/s 이하이다. 한편, 비교예 1, 2에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 5, 6은 초음파 감쇠 곡선의 영역 III에 있어서의 기울기 c의 크기가 상술한 범위 외이다.

[0193] 표 2의 기재로부터, 비교예 1, 2에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름 5, 6을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 조립한 비수 전해액 이차 전지의 에이징 충방전 1사이클 후의 전지 저항은 1.31Ω를 초과하고 있고, 충방전 사이클 후의 전지 저항은 1.20Ω를 초과하고 있었다. 이에 비해, 폴리올레핀 다공질 필름 1 내지 4를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 조립한 비수 전해액 이차 전지의 에이징 충방전 1사이클 후

의 전지 저항은 1.31Ω 미만이고, 충방전 사이클 후의 전지 저항은 1.20Ω 미만이고, 비교예 1, 2에 비해 모두 낮다는 결과였다.

산업상 이용가능성

[0194] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 당해 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 비수 전해액 이차 전지의 에이징 충방전 후 및 충방전 사이클 후의 전지 저항을 저감시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 비수 전해액 이차 전지를 취급하는 각종 산업에 있어서, 적합하게 이용될 수 있다.

부호의 설명

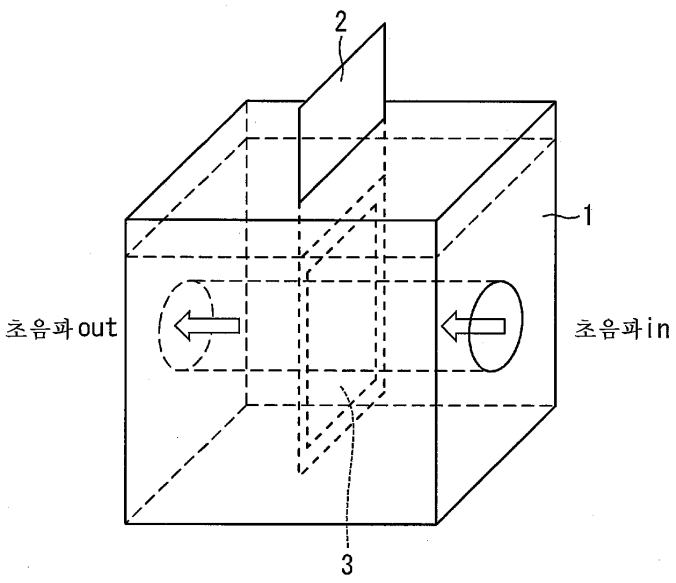
[0195] 1 : 욕조

2 : 샘플 홀더

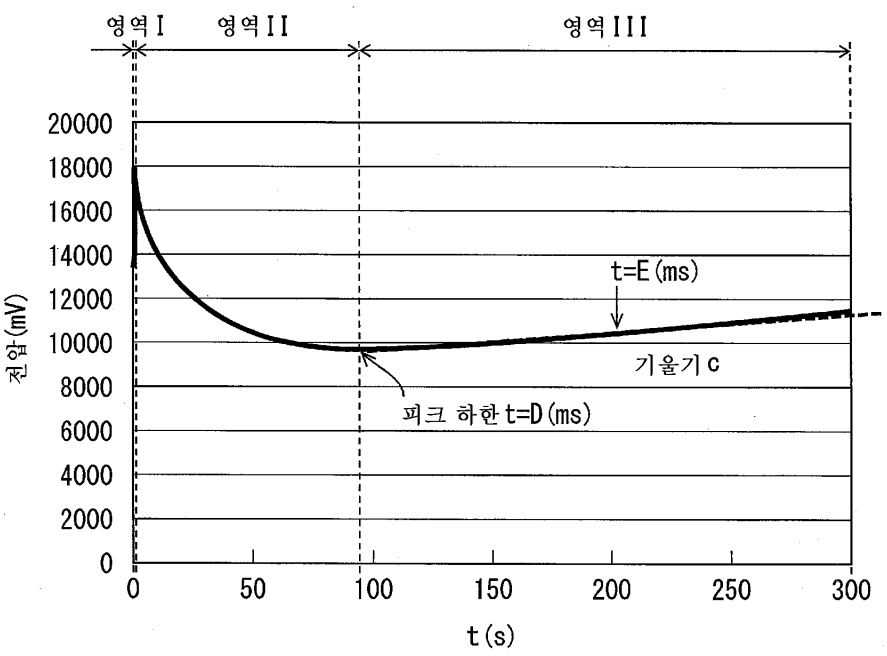
3 : 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터

도면

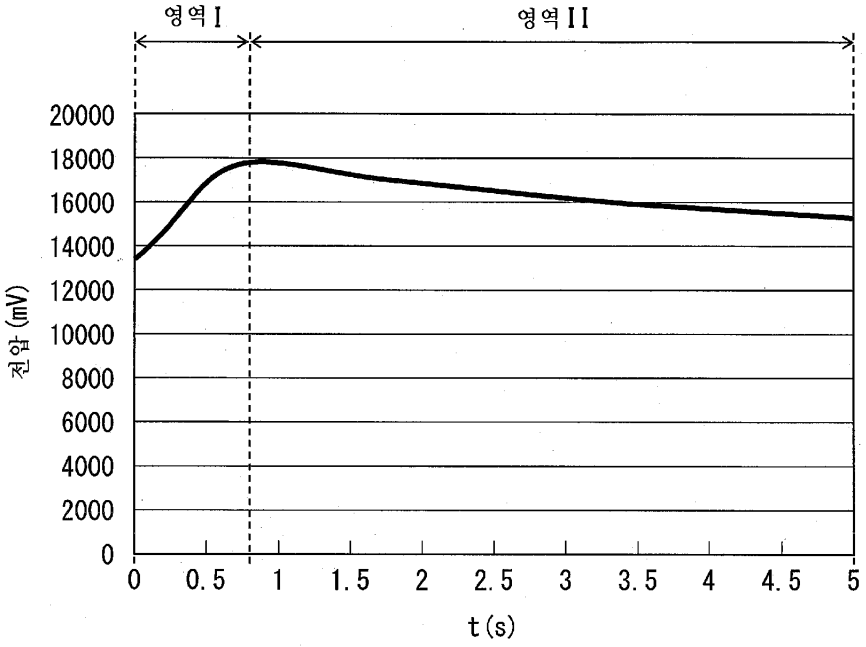
도면1



도면2


영역 I
영역 II
영역 III
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
전압(mV)
t=E(ms)
기울기 c
피크 하한 t=D(ms)
0
50
100
150
200
250
300
t(s)

도면3


영역 I
영역 II
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
전압 (mV)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
t(s)