



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월11일
 (11) 등록번호 10-1460827
 (24) 등록일자 2014년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/35 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7021075
 (22) 출원일자(국제) 2008년03월19일
 심사청구일자 2013년02월06일
 (85) 번역문제출일자 2009년10월08일
 (65) 공개번호 10-2010-0015445
 (43) 공개일자 2010년02월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/055803
 (87) 국제공개번호 WO 2008/117840
 국제공개일자 2008년10월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-076416 2007년03월23일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060024390 A
 WO2006064775 A1
 전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1
 (72) 발명자
 니시다 야스노리
 일본 이바라키켄 츠쿠바시 다케조노 1-5-3-908
 시노하라 야스오
 일본 이바라키켄 츠치우라시 오바타케 1510-144
 사토 히로유키
 일본 에히메켄 니이하마시 호시고에쵸 20-1-158
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **다공질 필름**

(57) 요약

내열 수지와 2 종 이상의 필러를 함유하여 이루어지고, 그 2 종 이상의 필러의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경을 측정하여 얻어지는 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하인 다공질 필름을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

함질소 방향족 중합체인 내열 수지와 2 종 이상의 무기 분말을 함유하여 이루어지고, 상기 2 종 이상의 무기 분말의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경을 측정하여 얻어지는 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하이며, 또한, 전체 무기 분말의 중량을 100 으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입경이 D_1 인 무기 분말의 중량 : 구성하는 입자의 평균 입경이 D_2 인 무기 분말의 중량이 30 ~ 70 : 70 ~ 30 인, 다공질 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
두께가 1 μm 이상 50 μm 이하인, 다공질 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
전체 무기 분말의 중량을 100 으로 했을 때, 상기 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 무기 분말의 중량 및 상기 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 무기 분말의 중량이 90 이상인, 다공질 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 D_1 이 0.1 μm 이상 10 μm 이하이고, 상기 D_2 가 0 초과 0.1 μm 미만인, 다공질 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 D_1 이 0.1 μm 이상 1 μm 이하이고, 상기 D_2 가 0.01 μm 이상 0.1 μm 미만인, 다공질 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 무기 분말을 구성하는 입자의 전부가 알루미늄 입자인, 다공질 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 무기 분말을 구성하는 입자의 일부 또는 전부가 구상 입자인, 다공질 필름.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 다공질 필름의 총 중량을 100 으로 했을 때, 상기 무기 분말의 중량이 20 이상 95 이하인, 다공질 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 다공질 필름으로 이루어지는, 세퍼레이터.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 다공질 필름에 관한 것이다. 상세하게는, 비수 전해질 2 차 전지, 커패시터 등에 사용되는 다공질 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다공질 필름은 미세 구멍을 갖는 필름이고, 세퍼레이터로서 리튬 이온 2 차 전지, 리튬 폴리머 2 차 전지 등의 비수 전해질 2 차 전지, 커패시터 등에 이용되고 있다. 세퍼레이터에는, 정극-부극간의 단락 등에 최대한 견딜 수 있는 높은 내열성, 나아가서는, 그 전기 용량을 크게 하기 위한 높은 이온 투과성이 요구된다. 이들을 해결하는 세퍼레이터로서, 일본 공개특허공보 2000-30686호에, 함질소 방향족 중합체 및 세라믹 분말을 함유하는 세퍼레이터가 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

[0003] 발명의 개시

[0004] 그러나, 상기 서술한 세퍼레이터는, 높은 내열성, 높은 이온 투과성을 갖지만, 높은 전류 레이트에 있어서의 고출력이 요구되는 비수 전해질 2 차 전지, 구체적으로는 자동차용이나 전동 공구 등의 파워 톨용의 비수 전해질 2 차 전지용으로서, 완벽하다고까지는 말할 수 없다. 본 발명의 목적은, 높은 내열성, 높은 이온 투과성을 갖고, 게다가 높은 전류 레이트에 있어서의 고출력이 요구되는 비수 전해질 2 차 전지용의 세퍼레이터에 요구되는 특성, 즉 대전류 방전 특성 (레이트 특성) 을 보다 높일 수 있는 세퍼레이터를 공급하는 다공질 필름을 제공하는 것에 있다.

[0005] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해, 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 이르렀다. 즉 본 발명은, 이하의 발명을 제공한다.

[0006] <1> 내열 수지와 2 종 이상의 필러를 함유하여 이루어지고, 그 2 종 이상의 필러의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경을 측정하여 얻어지는 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하인 다공질 필름.

[0007] <2> 두께가 1 μm 이상 50 μm 이하인 상기 <1> 에 기재된 다공질 필름.

[0008] <3> 전체 필러의 중량을 100 으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 필러의 중량 및 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 필러의 중량이 90 이상인 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 다공질 필름.

[0009] <4> D_1 이 0.1 μm 이상이고, D_2 가 0.1 μm 미만인 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름.

[0010] <5> D_1 이 10 μm 이하인 상기 <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름.

[0011] <6> D_1 이 0.1 μm 이상 1 μm 이하이고, D_2 가 0.01 μm 이상 0.1 μm 미만인 상기 <4> 또는 <5> 에 기재된 다공질 필름.

[0012] <7> 필러를 구성하는 입자의 전부가 알루미늄 입자인 상기 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름.

[0013] <8> 필러를 구성하는 입자의 일부 또는 전부가 대략 구상 입자인 상기 <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름.

[0014] <9> 다공질 필름의 총 중량을 100 으로 했을 때, 상기 필러의 중량이 20 이상 95 이하인 상기 <7> 또는 <8> 에 기재된 다공질 필름.

[0015] <10> 내열 수지가 함질소 방향족 중합체인 상기 <1> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름.

[0016] <11> 상기 <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터.

[0017] 본 발명에 의하면, 높은 내열성, 높은 이온 투과성을 갖고, 게다가 높은 전류 레이트에 있어서의 고출력이 요구되는 비수 전해질 2 차 전지, 구체적으로는 자동차용이나 전동 공구 등의 파워 튜용의 비수 전해질 2 차 전지의 세퍼레이터에 요구되는 특성, 즉 대전류 방전 특성 (레이트 특성) 을 더욱 높일 수 있는 세퍼레이터를 공급하는 다공질 필름을 제공할 수 있고, 본 발명의 다공질 필름은, 비수 전해질 2 차 전지, 커패시터용의 세퍼레이터로서 바람직하고, 본 발명은 공업적으로 매우 유용하다.

실시예

[0018] 발명을 실시하기 위한 형태

[0019] 본 발명은, 내열 수지와 2 종 이상의 필러를 함유하여 이루어지고, 그 2 종 이상의 필러의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경을 측정하여 얻어지는 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하인 다공질 필름을 제공한다. 이와 같은 구성에 의해, 본 발명에 있어서는, 다공질 필름의 미세 구멍에 있어서, 사이즈가 비교적 작은 미세 구멍과, 사이즈가 비교적 큰 미세 구멍이 밸런스 좋게 생긴다. 본 발명에 있어서는, 그 사이즈가 비교적 작은 미세 구멍의 구조에 의해, 다공질 필름의 내열성을 높일 수 있고, 사이즈가 비교적 큰 미세 구멍의 구조에 의해, 이온 투과성을 높여 비수 전해질 2 차 전지에 사용한 경우에는, 그 레이트 특성을 향상시킬 수 있는 것으로, 본 발명자들은 생각하고 있다.

[0020] 본 발명에 있어서는, 두께가 1 μm 이상 50 μm 이하인 것이 바람직하고, 두께가 5 μm 이상 30 μm 이하, 나아가서는 5 μm 이상 20 μm 이하로 비교적 얇게 함으로써 이온 투과성을 보다 높일 수 있다.

[0021] 또, 본 발명의 다공질 필름의 미세 구멍은, 그 구멍의 사이즈 (직경) 가 통상적으로 3 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하이다. 구멍의 사이즈는 사용하는 필러의 평균 입자경, 필러의 재질, 다공질 필름에 있어서의 필러의 함유량 등을 적절히 설정함으로써 제어할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기의 비교적 작은 미세 구멍의 사이즈가 0.1 μm 미만, 비교적 작은 미세 구멍의 사이즈가 0.1 μm 이상 1 μm 이하이면 된다. 또, 본 발명의 다공질 필름의 공공률(空孔率)은, 통상적으로 30 ~ 80 체적 %, 바람직하게는 40 ~ 70 체적 % 이다.

[0022] 본 발명은, 내열 수지와 2 종 이상의 필러를 함유하여 이루어지고, 그 2 종 이상의 필러의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경을 측정하여 얻어지는 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하인 다공질 필름을 제공한다. 본 발명에 있어서, 평균 입자경은 주사형 전자 현미경 사진으로부터 측정되는 값을 사용한다. 즉, 다공질 필름의 표면 또는 단면의 주사형 전자 현미경 사진에 촬영되어 있는 입자 (필러 입자) 를 그 사이즈별로 분류하고, 각 분류에 있어서의 평균 입자경의 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하가 된다. 본 발명에 있어서, 평균 입자경은 상기의 각 분류에서 25 개씩 입자를 임의로 추출하여, 각각에 대해 입자경 (직경) 을 측정하고, 25 개의 입자경의 평균값을 평균 입자경으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서, 필러를 구성하는 입자는 필러를 구성하는 1 차 입자를 의미한다.

[0023] 또, 본 발명의 다공질 필름의 제조시에 있어서, 사용하는 2 종 이상의 필러의 각각에 대해, 주사형 전자 현미경 사진을 촬영하고, 그 사진에 촬영되어 있는 25 개의 입자를 임의로 추출하여 입자경을 측정하고, 25 개의 평균값을 평균 입자경으로 하여, 각각의 필러에 있어서의 평균 입자경의 값 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하가 된다. 즉, 본 발명은, 내열 수지와 2 종 이상의 필러를 함유하여 이루어지고, 사용하는 2 종 이상의 필러의 각각에 대해 구성하는 입자의 평균 입자경 중, 1 번째로 큰 값을 D_1 , 2 번째로 큰 값을 D_2 로 했을 때, D_2/D_1 의 값이 0.15 이하인 필러를 이용하여 얻어지는 다공질 필름을 제공한다.

[0024] 또, 본 발명에 있어서, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 필러에 있어서, 구성하는 입자의 입자경은 전부 D_1 의 0.5 배 ~ 2 배의 범위에 들어가는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 0.7 배 ~ 1.5 배의 범위, 더욱 바람직한 것은 0.8 배 ~ 1.2 배의 범위이고, 입도 분포는 좁은 것이 좋다. 또, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 필러에 있어서, 구성하는 입자의 입자경은 전부 D_2 의 0.5 배 ~ 2 배의 범위에 들어가는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 0.7 배 ~ 1.5 배의 범위, 더욱 바람직한 것은 0.8 배 ~ 1.2 배의 범위이고, 입도 분포는 좁은 편이 좋다. 이와 같이 함으로써, 본 발명의 효과를 보다 높일 수 있다.

- [0025] 본 발명에 있어서의 D_2/D_1 의 값이 0.10 이하이면, 본 발명의 효과가 보다 높아지는 경향이 있다. 또, 본 발명에 있어서, 전체 필터의 중량을 100으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 필터의 중량 및 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 필터의 중량이 90 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상, 더욱 바람직하게는 99 이상이다. 이와 같이 설정함으로써 본 발명의 효과는 보다 높아진다.
- [0026] 또, 전체 필터의 중량을 100으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 필터의 중량은 10 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 이상이다. 또, 전체 필터의 중량을 100으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 필터의 중량은 10 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 이상이다. 또, 더욱 바람직한 것은, 전체 필터의 중량을 100으로 했을 때, 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 인 필터의 중량 : 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 인 필터의 중량은 30 ~ 70 : 70 ~ 30이다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 전지의 전기 용량을 높이는 관점에서는, D_1 이 10 μm 이하인 것이 바람직하다. D_1 은 0.1 μm 이상이고, D_2 가 0.1 μm 미만인 것이 바람직하다. 또, 바람직하게는 D_1 이 0.1 μm 이상 1 μm 이하이고, D_2 가 0.01 μm 이상 0.1 μm 미만이다. D_1 및 D_2 를 이와 같이 설정함으로써, 본 발명의 효과는 보다 높아진다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 내열 수지로서는, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드를 들 수 있고, 내열성을 보다 높이는 관점에서, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드가 바람직하고, 보다 바람직하게는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드이다. 더욱 바람직하게는, 방향족 폴리아미드(파라 배향 방향족 폴리아미드, 메타 배향 방향족 폴리아미드), 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리아미드이미드 등의 합질소 방향족 중합체이고, 특히 바람직하게는 방향족 폴리아미드, 제조면에서 특히 바람직한 것은 파라 배향 방향족 폴리아미드(이하, 「파라아라미드」라고 하는 경우가 있다)이다. 또, 내열 수지로서 폴리-4-메틸펜텐-1, 고리형 올레핀계 중합체를 들 수도 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서는, 상기의 내열 수지를 사용함으로써 내열성을 높이는 즉, 열과막 온도를 높일 수 있다. 열과막 온도는, 내열 수지의 종류에 따라서 상이하지만, 통상적으로 열과막 온도는 160 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 내열 수지로서, 상기 합질소 방향족 중합체를 사용함으로써, 열과막 온도를 최대 400 $^{\circ}\text{C}$ 정도까지 높일 수 있다. 또, 폴리-4-메틸펜텐-1을 사용하는 경우에는 최대 250 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 고리형 올레핀계 중합체를 사용하는 경우에는 최대 300 $^{\circ}\text{C}$ 정도까지, 열과막 온도를 각각 높일 수 있다.
- [0030] 상기 파라아라미드는, 파라 배향 방향족 디아민과 파라 배향 방향족 디카르복실산 할라이드의 축합 중합에 의해 얻어지는 것이며, 아미드 결합이 방향족 고리의 파라 위치 또는 그것에 준한 배향 위치(예를 들어, 4,4'-비페닐렌, 1,5-나프탈렌, 2,6-나프탈렌 등과 같은 반대 방향으로 동축 또는 평행으로 연신되는 배향 위치)에서 결합되는 반복 단위로부터 실질적으로 이루어지는 것이다. 구체적으로는, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로-파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등의 파라 배향형 또는 파라 배향형에 준한 구조를 갖는 파라아라미드가 예시된다.
- [0031] 상기의 방향족 폴리이미드로서는, 방향족의 이산무수물과 디아민의 축중합으로 제조되는 전체 방향족 폴리이미드가 바람직하다. 그 이산무수물의 구체예로서는, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 등을 들 수 있다. 그 디아민의 구체예로서는, 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 벤조페논디아민, 3,3'-메틸렌디아닐린, 3,3'-디아미노벤소페논, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,5'-나프탈렌디아민 등을 들 수 있는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 있어서는, 용매에 가용인 폴리이미드가 바람직하게 사용될 수 있다. 이와 같은 폴리이미드로서는, 예를 들어, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 2 무수물과, 방향족 디아민의 축중합물의 폴리이미드를 들 수 있다.
- [0032] 상기의 방향족 폴리아미드이미드로서는, 방향족 디카르복실산 및 방향족 디이소시아네이트를 이용하여 이들의 축합 중합으로부터 얻어지는 것, 방향족 이산무수물 및 방향족 디이소시아네이트를 이용하여 이들의 축합 중합

으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산의 구체예로서는 이소프탈산, 테레프탈산 등을 들 수 있다. 또 방향족 이산무수물의 구체예로서는 무수 트리멜리트산 등을 들 수 있다. 방향족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 오르토티리렌디이소시아네이트, m-자일렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

- [0033] 다음으로, 본 발명에 있어서의 필터에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 필터는, 그 재질로서 유기 분말, 무기 분말 또는 이들 혼합물 중 어느 것에서 선택되는 것이어도 된다.
- [0034] 상기 유기 분말로서는, 예를 들어, 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단독 혹은 2 종류 이상의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 4 불화 에틸렌-6 불화 프로필렌 공중합체, 4 불화 에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 불소계 수지; 멜라민 수지; 우레아 수지; 폴리올레핀; 폴리메타크릴레이트 등의 유기물로 이루어지는 분말을 들 수 있다. 그 유기 분말은, 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 유기 분말 중에서도, 화학적 안정성 면에서 폴리테트라플루오로에틸렌 분말이 바람직하다.
- [0035] 상기의 무기 분말로서는, 예를 들어, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 수산화물, 탄산염, 황산염 등의 무기물로 이루어지는 분말을 들 수 있고, 구체적으로 예시하면, 알루미늄, 실리카, 이산화티탄, 또는 탄산칼슘 등으로 이루어지는 분말을 들 수 있다. 그 무기 분말은, 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 무기 분말 중에서도 화학적 안정성 면에서 알루미늄 분말이 바람직하다. 여기에서, 필터를 구성하는 입자의 전부가 알루미늄 입자인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 필터를 구성하는 입자의 전부가 알루미늄 입자이고, 그 일부 또는 전부가 대략 구 형상의 알루미늄 입자인 실시형태이다. 또한, 본 발명에 있어서, 대략 구 형상의 알루미늄 입자는 진구 형상 입자를 포함하는 것이다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 다공질 필름에 있어서의 필터의 함유량으로서, 필터 재질의 비중에 따라 다르기도 하지만, 다공질 필름의 총 중량을 100 으로 했을 때, 필터의 중량은 통상적으로 5 이상 95 이하이고, 예를 들어, 필터를 구성하는 입자의 전부가 알루미늄 입자인 경우에는, 다공질 필름의 총 중량을 100 으로 했을 때, 필터의 중량은 통상적으로 20 이상 95 이하, 바람직하게는 30 중량% 이상 90 중량% 이하이다. 이들의 범위는, 필터의 재질의 비중에 의해 적절히 설정할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서의 필터의 형상에 대해서는, 대략 구 형상, 판 형상, 기둥 형상, 바늘 형상, 위스커 형상, 섬유 형상 등을 들 수 있고, 어느 입자도 사용할 수 있는데, 균일한 구멍을 형성하기 쉬우므로, 대략 구 형상 입자인 것이 바람직하다. 대략 구 형상 입자로서는, 입자의 어스펙트비(입자의 장경/입자의 단경)가 1 이상 1.5 이하의 범위의 값인 입자를 들 수 있다. 입자의 어스펙트비는 전자 현미경 사진에 의해 측정할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서는, 상기 중에서도 내열 수지로서 파라 배향 방향족 폴리아미드를 이용하고, 필터로서 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_1 (여기에서 D_1 은 0.1 μm 이상 1 μm 이하) 인 필터 및 구성하는 입자의 평균 입자경이 D_2 (여기에서 D_2 는 0.01 μm 이상 0.1 μm 미만) 이고, 전부 대략 구 형상 알루미늄 입자로 구성되는 필터를 사용하는 조합이 특히 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 다공질 필름에 있어서는, 이온 투과성의 관점에서, 걸리 (gurley) 법에 의한 투기도에 있어서, 투기도가 50 ~ 500 초/100 cc 인 것이 바람직하고, 50 ~ 300 초/100 cc 인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 200 초/100 cc 이다.
- [0040] 본 발명의 다공질 필름은, 리튬 이온 2 차 전지, 리튬 폴리머 2 차 전지 등의 비수 전해질 2 차 전지용의 세퍼레이터로서 특히 유용한데, 수계 전해질 2 차 전지용, 비수 전해질 1 차 전지용, 커패시터용의 세퍼레이터로서도 충분히 사용할 수 있다.
- [0041] 다음으로, 본 발명의 다공질 필름을 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0042] 다공질 필름을 제조하는 방법으로서, 내열 수지와 필터를 함유하는 도공액을 판 형상 또는 필름 형상의 기재에 도공시켜 다공질 필름을 형성하는 방법 등을 들 수 있고, 구체적으로는 이하와 같은 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0043] (a) 내열 수지 100 중량부를 함유하는 극성 유기 용매 용액에, 그 내열 수지 100 중량부에 대해 필터를 1 ~ 1500 중량부 분산시킨 슬러리 형상 도공액을 조제한다.

- [0044] (b) 그 도공액을 기재에 도공시켜 도공막을 형성한다.
- [0045] (c) 가습, 용매 제거 혹은 내열 수지를 용해시키지 않는 용매에 대한 침지 등의 수단으로, 상기 도공막으로부터 내열 수지를 석출하고, 다공질 필름을 형성시킨 후, 필요에 따라 건조 후, 필요에 따라 기재로부터 다공질 필름을 박리한다.
- [0046] 또, 상기의 극성 유기 용매 용액에 있어서, 내열 수지가 파라아라미드인 경우에는, 극성 유기 용매로서는 극성 아미드계 용매 또는 극성 우레아계 용매를 사용할 수 있고, 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 테트라메틸우레아 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 내열 수지로서 파라아라미드를 사용하는 경우, 파라아라미드의 용매에 대한 용해성을 개선하는 목적으로, 파라아라미드 중합시에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물을 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 염화 리튬 또는 염화 칼슘을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 염화물의 중합계로의 첨가량은, 축합 중합으로 생성되는 아미드기 1.0 몰당 0.5 ~ 6.0 몰의 범위가 바람직하고, 1.0 ~ 4.0 몰의 범위가 더욱 바람직하다. 염화물이 0.5 몰 미만에서는, 생성되는 파라아라미드의 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, 6.0 몰을 초과하면 실질적으로 염화물의 용매에 대한 용해량을 초과하므로 바람직하지 않는 경우가 있다. 일반적으로, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물이 2 중량% 미만에서는, 파라아라미드의 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, 10 중량% 를 초과하고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물이 극성 아미드계 용매 또는 극성 우레아계 용매 등의 극성 유기 용매에 용해되지 않는 경우가 있다.
- [0048] 또, 내열 수지가 방향족 폴리이미드인 경우에는, 방향족 폴리이미드를 용해시키는 극성 유기 용매로서는, 아라미드를 용해시키는 용매로서 예시된 것 외에, 디메틸술폰사이드, 크레졸, 및 o-클로로페놀 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0049] 필러를 분산시켜 슬러리 형상 도공액을 얻는 방법으로서, 그 장치로서 압력식 분산기 (콜린 호모지나이저, 나노마이저) 등을 이용하면 된다. 슬러리 형상 도공액을 도공하는 방법으로서, 예를 들어 나이프, 블레이드, 바, 그라비아, 다이 등의 도공 방법을 들 수 있고, 바, 나이프 등의 도공이 간편한데, 공업적으로는 용액이 외기와 접촉하지 않는 구조의 다이 도공이 바람직하다. 또, 도공은 2 회 이상 실시하는 경우도 있다. 이 경우, (c) 에 있어서 다공질 필름을 형성시킨 후에 실시하는 것이 통상적이다.
- [0050] 기재의 재질로서는, 유리, 열가소성 수지 등을 들 수 있는데, 기재가 열가소성 수지로 이루어지는 다공질 필름인 경우에는, 상기의 (c) 에 있어서의 박리 필요가 없는 경우가 있다. 이 경우, 본 발명의 다공질 필름과 열가소성 수지로 이루어지는 다공질 필름이 적층되어 있는 적층 다공질 필름을 얻을 수 있고, 그 필름도 리튬 이온 2 차 전지, 리튬 폴리머 2 차 전지 등의 비수 전해질 2 차 전지용의 세퍼레이터로서 특히 유용하고, 수계 전해질 2 차 전지용, 비수 전해질 1 차 전지용, 커패시터용의 세퍼레이터로서도, 충분히 사용할 수 있다.
- [0051] 다음으로, 본 발명의 다공질 필름을 세퍼레이터로서 갖는 비수 전해질 2 차 전지에 대해, 그 전지의 예로서 리튬 이온 2 차 전지를 들어 설명한다.
- [0052] 리튬 이온 2 차 전지의 제조에는, 공지된 기술을 사용하면 된다. 즉, 예를 들어, 정극 집전체에 정극용 전극 합체가 도포되어 이루어지는 정극 시트, 부극 집전체에 부극용 전극 합체가 도포되어 이루어지는 부극 시트 및 본 발명의 다공질 필름을 세퍼레이터로서 적층하여 감음으로써 얻어지는 전극군을, 전지 캔 등의 용기 내에 수납한 후, 전해질이 유기 용매에 용해되어 이루어지는 전해액을 함침시켜 제조할 수 있다.
- [0053] 상기의 전극군의 형상으로서, 예를 들어, 그 전극군을 감는 축과 수직 방향으로 절단했을 때의 단면이, 원, 타원, 직사각형, 모서리가 없는 직사각형 등으로 이루어지는 형상을 들 수 있다. 또, 전지의 형상으로서, 예를 들어, 페이퍼형(型), 코인형, 원통형, 각형 등의 형상을 들 수 있다.
- [0054] 상기의 정극 시트로서는, 통상적으로 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 함유하는 정극용 전극 합체를 정극 집전체에 도포한 것을 사용한다. 정극용 전극 합체로서는, 정극 활물질로서 리튬 이온을 도포·탈도프할 수 있는 재료를 함유하고, 도전제로서 탄소질 재료를 함유하며, 결합제로서 열가소성 수지를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 정극 활물질로서는, 구체적으로는 V, Mn, Fe, Co, Ni, Cr 및 Ti 에서 선택되는 적어도 1 종의 전이 금속 원소와, Li, Na 등의 알칼리 금속 원소를 함유하는 금속 복합 산화물을 들 수 있고, 바람직하게는 α -NaFeO₂ 형 구조를 모체로 하는 복합 산화물을 들 수 있고, 평균 방전 전위가 높다는 점에서, 보다 바람직하게는 코발트산

리튬, 니켈산리튬, 니켈산리튬의 니켈의 일부를 Mn, Co 등의 타원소와 치환되어 이루어지는 복합 산화물을 들 수 있다. 또, 리튬망간스피넬 등의 스피넬형 구조를 모체로 하는 복합 산화물을 들 수도 있다.

- [0056] 상기 결합제로서는 열가소성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는 폴리비닐리덴플로라이드, 비닐리덴플로라이드의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플로로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 도전제로서는 탄소질 재료를 들 수 있고, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 등을 들 수 있고, 이들 2 종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0058] 상기 정극 집전체로서는, Al, 스테인리스 등을 들 수 있고 경량이고, 저렴하며, 가공이 용이한 관점에서 Al 이 바람직하다.
- [0059] 정극 집전체에 상기의 정극용 전극 합제를 도포하는 방법으로서, 가압성형에 의한 방법, 용매 등을 이용하여 정극용 전극 합제를 페이스트화하고 정극 집전체 상에 도포, 건조 후 프레스하여 압착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기의 부극 시트로서는, 리튬 이온을 도프·탈도프할 수 있는 재료를 함유하는 부극용 전극 합제를 집전체에 도포한 것, 리튬 금속, 또는 리튬 합금 등을 사용할 수 있고, 리튬 이온을 도프·탈도프할 수 있는 재료로는, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료를 들 수 있고, 정극보다 낮은 전위에서 리튬 이온의 도프·탈도프를 실시할 수 있는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물을 사용할 수도 있다. 탄소질 재료로는, 전위 평탄성이 높은 점, 평균 방전 전위가 낮은 점 등에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연을 주성분으로 하는 탄소질 재료가 바람직하다. 탄소질 재료의 형상으로서, 예를 들어 천연 흑연과 같은 박편 형상, 메소카본마이크로비즈와 같은 구 형상, 흑연화 탄소 섬유와 같은 섬유 형상, 또는 미분말의 응집체 등의 어느 것이어도 된다.
- [0061] 상기의 전해액이 후술의 에틸렌카보네이트를 함유하지 않는 경우에 있어서, 폴리에틸렌카보네이트를 함유한 부극용 전극 합제를 사용하면, 얻어지는 전지의 사이클 특성과 대전류 방전 특성이 향상되는 경우가 있어 바람직하다.
- [0062] 상기의 부극용 전극 합제는 필요에 따라 결합제를 함유해도 된다. 결합제로서는 열가소성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴플로라이드의 공중합체, 비닐리덴플로라이드-헥사플로로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.
- [0063] 부극용 전극 합제에 함유되는 리튬 이온을 도프·탈도프할 수 있는 재료로서 사용되는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물로서는, 주기율표의 13, 14, 15 족의 원소를 주체로 한 결정질 또는 비정질의 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 주석 산화물을 주체로 한 비정질 화합물 등을 들 수 있다. 이들에 대해서도 필요에 따라 도전제로서의 탄소질 재료, 결합제로서의 열가소성 수지를 첨가할 수 있다.
- [0064] 상기 부극 시트에 사용하는 부극 집전체로서는 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 리튬과 합금을 만들기 어려운 점, 박막에 가공하기 쉽다는 점에서 Cu 가 바람직하다. 그 부극 집전체에 부극용 전극 합제를 도포하는 방법으로서, 정극의 경우와 동일하고, 가압 성형에 의한 방법, 용매 등을 이용하여 페이스트화하여 집전체 상에 도포, 건조 후 프레스하여 압착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기의 전해액으로서, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서 LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, 저급 지방족 카르복실산리튬염, LiAlCl₄ 등을 들 수 있고, 이들 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 리튬염으로서, 이들 중에서도 불소를 함유하는 LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂ 및 LiC(SO₂CF₃)₃ 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종을 함유하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기의 전해액에 있어서, 유기 용매로서는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥소란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-

테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산 메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카바메이트류; 술폴란, 디메틸 술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 함황 화합물, 또는 상기의 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있는데, 통상적으로는 이들 중의 2 종 이상을 혼합하여 사용한다. 그 중에서도 카보네이트류를 함유하는 혼합 용매가 바람직하고, 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트, 또는 고리형 카보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트의 혼합 용매로서는, 동작 온도 범위가 넓고, 부하 특성이 우수하고, 또한 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에도 난분해성인 점에서, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트를 함유하는 혼합 용매가 바람직하다. 또, 특히 우수한 안전성 향상 효과가 얻어지는 점에서, LiPF_6 등의 불소를 함유하는 리튬염 및 불소 치환기를 갖는 유기 용매를 함유하는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 펜타플루오로프로필 메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르 등의 불소 치환기를 갖는 에테르류와 디메틸카보네이트를 함유하는 혼합 용매는, 대전류 방전 특성에도 우수하여 더욱 바람직하다.

[0067] 상기의 전해액 대신에 고체 전해질을 이용하면, 리튬 폴리머 2 차 전지가 된다. 고체 전해질로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산 사슬 혹은 폴리옥시알킬렌 사슬의 적어도 1 종 이상을 함유하는 고분자 화합물 등의 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 또, 고분자에 비수 전해질 용액을 유지시킨, 이른바 겔 타입인 것을 사용할 수도 있다. 또 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 등의 황화물 전해질, 또는 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 등의 황화물을 함유하는 무기 화합물 전해질을 사용하면, 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다.

[0068] 다음으로, 본 발명의 다공질 필름을 세퍼레이터로서 갖는 커패시터에 대해 설명한다. 커패시터는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-106327호에 개시되어 있는 공지된 기술을 사용함으로써 제조할 수 있다.

[0069] 커패시터로서는 전기 이중층 커패시터를 들 수 있고, 그 커패시터는 전극, 세퍼레이터, 및 전해액으로 구성되고, 전해액에 용해되어 있는 전해질이 전극에 흡착되어 전해질과 전극 사이에 형성되는 계면(전기 이중층)에 전기 에너지를 저장하는 커패시터이다.

[0070] 커패시터용의 전극에는 탄소 재료가 이용되고, 활성탄, 카본 블랙, 폴리아센 등을 사용할 수 있고, 일반적으로는 야자 껍질 등의 원료를 탄화, 부활시킴으로써 얻어지는 마이크로 구멍(세공 직경은 통상적으로 20 Å 이하) 주체의 세공을 갖는 활성탄이 사용된다. 활성탄의 전체 세공 용적은 통상적으로 0.95 ml/g 미만이고, 바람직하게는 0.5 ml/g 이상 0.93 ml/g 이하이다. 전체 세공 용적이 0.95 ml/g 미만이면 단위 체적당 정전 용량이 향상되므로 바람직하다. 또, 활성탄은 통상적으로 50 μm 이하, 바람직하게는 30 μm 이하, 특히 바람직하게는 10 μm 이하의 평균 입경으로 분쇄된다. 활성탄을 미세하게 분쇄함으로써 전극의 부피 밀도가 향상되어 내부 저항을 저감시킬 수 있다.

[0071] 또, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 금속분이 거의 함유되지 않은, 즉, 그 금속분의 함유량 100 ppm 이하인 활성탄은, 그 금속분에 의한 분극(分極)이 없고, 많은 전기 이중층을 부여하므로 전극으로서 바람직하게 사용된다. 통상적으로, 전극으로서 성형하기 쉽도록, 전극에는 추가로 결합제, 도전제 등이 함유된다.

[0072] 전극의 제조 방법으로서 통상적으로 집전체 상에 활성탄, 결합제, 도전제 등을 함유하는 혼합물을 성형한다. 구체적으로는, 예를 들어, 활성탄, 결합제, 도전제 등에 용제를 첨가한 혼합 슬러리를 집전체에, 닥터 블레이드법 등으로 도포 또는 침지하여 건조시키는 방법, 예를 들어, 활성탄, 결합제, 도전제 등에 용제를 첨가하여 혼련, 성형하고, 건조시켜 얻은 시트를 집전체 표면에 도전성 접착제 등을 개재하여 접합한 후에 프레스 및 열처리 건조하는 방법, 예를 들어, 활성탄, 결합제, 도전제 및 액상 윤활제 등으로 이루어지는 혼합물을 집전체 상에 성형한 후, 액상 윤활제를 제거하고, 이어서, 얻어진 시트 형상의 성형물을 1 축 또는 다축 방향으로 연신 처리하는 방법 등을 들 수 있다. 전극을 시트 형상으로 하는 경우, 그 두께는 50 ~ 1000 μm 정도이다.

[0073] 커패시터용의 전극에 사용하는 상기의 집전체의 재료로서는, 예를 들어, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리, 금, 은, 백금, 알루미늄 합금, 스테인리스 등의 금속, 예를 들어, 탄소 소재, 활성탄 섬유에 니켈, 알루미늄, 아연, 구리, 주석, 납 또는 이들의 합금을 플라즈마 용사, 아크 용사함으로써 형성된 것, 예를 들어, 고무, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS) 등 수지에 도전제를 분산시킨 도전성 필름 등을 들 수 있다. 특히 경량으로 도전성이 우수하고, 전기 화학적으로 안정적인 알루미늄이 바람직하다.

- [0074] 커패시터용의 전극에 사용하는 상기의 도전체로서는, 예를 들어, 그라파이트, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 본 발명과는 상이한 활성탄 등의 도전성 카본; 천연 흑연, 열팽창 흑연, 비늘 형상 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연계 도전체; 기상 성장 탄소 섬유 등의 탄소 섬유; 알루미늄, 니켈, 구리, 은, 금, 백금 등의 금속 미립자 혹은 금속 섬유; 산화 루테튬 혹은 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리피오렌, 폴리아세틸렌, 폴리아센 등의 도전성 고분자를 들 수 있다. 소량으로 효과적으로 도전성이 향상되는 점에서, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙이 특히 바람직하다. 전극에 있어서의 도전체의 배합량은, 본 발명의 활성탄 100 중량부에 대해 통상적으로 5 ~ 50 중량부 정도, 바람직하게는 10 ~ 30 중량부 정도이다.
- [0075] 커패시터용의 전극에 사용하는 상기의 결합체로서는, 예를 들어, 불소 화합물의 중합체를 들 수 있고, 불소 화합물로서는, 예를 들어, 불소화 알킬 (탄소수 1 ~ 18) (메타)아크릴레이트, 퍼플루오로알킬(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로알킬치환알킬(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥시알킬(메타)아크릴레이트, 불소화 알킬 (탄소수 1 ~ 18) 크로토네이트, 불소화 알킬 (탄소수 1 ~ 18) 말레이트 및 푸말레이트, 불소화 알킬 (탄소수 1 ~ 18) 이타코네이트, 불소화 알킬치환올레핀 (탄소수 2 ~ 10 정도, 불소 원자수 1 ~ 17 정도), 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 불화 비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌 등을 들 수 있다. 또 그 이외에, 불소 원자를 함유하지 않은 에틸렌성 이중 결합을 포함하는 단량체의 부가 중합체, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸히드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 다당류 및 그 유도체; 페놀 수지; 멜라민 수지; 폴리우레탄 수지; 우레아 수지; 폴리이미드 수지; 폴리아미드이미드수지; 석유 피치; 석탄 피치 등을 들 수 있다. 결합체로서는, 그 중에서도, 불소 화합물의 중합체가 바람직하고, 특히, 테트라플루오로에틸렌의 중합체인 폴리테트라플루오로에틸렌이 바람직하다. 결합체로서 복수종의 결합체를 사용해도 된다. 전극에 있어서의 결합체의 배합량으로서는, 활성탄 100 중량부에 대해, 통상적으로 0.5 ~ 30 중량부 정도, 바람직하게는 2 ~ 30 중량부 정도이다.
- [0076] 커패시터용의 전해액에 용해되어 있는 전해질은 무기계 전해질 및 유기계 전해질로 대별된다. 무기계 전해질로서는, 예를 들어, 황산, 염산, 과염소산 등의 산이나, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 수산화 테트라알킬암모늄 등의 염기, 염화 나트륨, 황산 나트륨 등의 염 등을 들 수 있다. 무기계 전해질로서는, 그 중에서도 황산 수용액이 안정성이 우수하고, 전기 이중층 커패시터를 구성하는 재료에 대한 부식성이 낮으므로 바람직하다. 무기계 전해질의 농도는 통상적으로 0.2 ~ 5 mol (전해질)/ℓ (전해액) 정도이고, 바람직하게는 1 ~ 2 mol (전해질)/ℓ (전해액) 정도이다. 농도가 0.2 ~ 5 mol/ℓ 이면, 전해액 중의 이온 전도성을 확보할 수 있다. 무기계 전해질은 통상적으로 물과 혼합하여 전해액으로서 사용한다.
- [0077] 유기계 전해질로서는, 예를 들어, BO_3^{3-} , F^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , AlF_4^- , AlCl_4^- , TaF_6^- , NbF_6^- , SiF_6^{2-} , CN^- , $\text{F}(\text{HF})^n$ (당해 식 중, n 은 1 이상 4 이하의 수치를 나타낸다) 등의 무기 아ни온과 후술하는 유기 카티온의 조합, 후술하는 유기 아ни온과 유기 카티온의 조합, 유기 아ни온과 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 수소 이온 등의 무기 카티온의 조합을 들 수 있다.
- [0078] 유기 카티온이란, 카티온성 유기 화합물이고, 예를 들어, 유기 4 급 암모늄 카티온, 유기 4 급 포스포늄 카티온 등을 들 수 있다. 유기 4 급 암모늄 카티온은, 알킬기 (탄소수 1 ~ 20), 시클로알킬기 (탄소수 6 ~ 20), 아릴기 (탄소수 6 ~ 20) 및 아르알킬기 (탄소수 7 ~ 20) 로 이루어지는 군에서 선택되는 탄화수소기가 질소 원자로 치환된 4 급의 암모늄 카티온이고, 유기 제 4 급 포스포늄카티온은 상기와 동일한 탄화수소기가 인 원자로 치환된 4 급의 포스포늄카티온이다. 치환되는 탄화 수소기로는, 수산기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 카르복실기, 에테르기, 알데히드기 등이 결합되어 있어도 된다. 유기 카티온으로서는, 그 중에서도 유기 4 급 암모늄 카티온이 바람직하고, 그 중에서도 이미다졸륨카티온이 바람직하고, 특히, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 (EMI^+) 이면, 단위 체적당 정전 용량이 증가되는 경향이 있으므로 바람직하다.
- [0079] 유기 아ни온은, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 함유하는 아ни온이고, 예를 들어, $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_f)^{2-}$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_f)^{3-}$, R_fCOO^- , 및 R_fSO^- (R_f 는 탄소수 1 ~ 12 의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다) 로 이루어지는 군에서 선택된 아ни온, 및, 다음으로 나타내는 유기산 (카르복실산, 유기 술폰산, 유기 인산) 또는 폐놀에서 활성 수소 원자를 제거한 아ни온 등을 들 수 있다. 아ни온으로서는 무기 아ни온이 바람직하고, 특히, BF_4^- , AsF_6^- ,

SbF₆⁻가 바람직하고, 그 중에서도 특히, BF₄⁻가 정전 용량이 향상되는 경향이 있으므로 바람직하다.

[0080] 전해액에 함유되는 유기 극성 용매로서는 카보네이트류, 락톤류 및 술폰시드류로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종을 주성분으로 하는 용매이고, 바람직하게는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 술폰란, 3-메틸술폰란, 아세토니트릴, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, γ-부티로락톤, 에틸렌글리콜 및 디에틸카보네이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종을 주성분으로 하는 용매이다. 특히 바람직하게는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ-부티로락톤, 술폰란으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종을 주성분으로 하는 용매이다. 여기에서 「주성분으로 한다」란, 용매 중 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 당해 화합물이 차지하는 것을 말하고, 이와 같이 유기 극성 용매의 함유량이 많을수록 커패시터의 장기 내구성이나 작동 전압을 향상시킬 수 있다. 전해질을 용해시키는 유기 극성 용매로서는, 상이한 2 종류 이상의 용매의 혼합물이어도 된다.

[0081] 상기의 커패시터용의 전극, 전해액, 및 본 발명의 다공질 필름을 세퍼레이터로서 이용하여 커패시터를 제조하는 방법으로서, 예를 들어, 1 쌍의 시트 형상 전극에 대해 세퍼레이터를 개재하여 감아 전극군을 제조하고, 그 전극군에 전해액을 함침시켜 바닥이 있는 원통형 케이스에 수용하여 제조하는 방법, 직사각형의 전극 및 직사각형의 세퍼레이터를 교대로 적층하여 전극군을 제조하고, 그 전극군에 전해액을 함침시켜 바닥이 있는 각형 케이스에 수용하여 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0082] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 다공질 필름의 평가, 다공질 필름을 세퍼레이터로서 비수 전해질 2 차 전지의 제조 및 평가는, 다음과 같이 하여 실시하였다.

[0083] 다공질 필름의 평가

[0084] (1) 두께 측정

[0085] 다공질 필름의 두께는 JIS 규격 (K7130-1992) 에 따라 측정하였다.

[0086] (2) 걸리법에 의한 투기도의 측정

[0087] 다공질 필름의 투기도는, JIS P8117 에 기초하여, 주식회사 야스다 정밀 기계 제작소 제조의 디지털 타이머식 걸리식 덴소미터로 측정하였다.

[0088] (3) 공공률

[0089] 다공질 필름의 샘플을 1 변의 길이 10 cm 의 정사각형으로 잘라내고, 중량 W (g) 와 두께 D (cm) 를 측정하였다. 샘플을 구성하는 재료의 중량 (W_i) 을 계산하고, W_i 와 샘플을 구성하는 재료의 진비중 (g/cm³) 으로부터, 다음 식으로부터 공공률 (체적%) 을 구하였다.

[0090]
$$\text{공공률 (체적\%)} = 100 \times \{1 - (W_1/\text{진비중}_1 + W_2/\text{진비중}_2 + \dots + W_n/\text{진비중}_n) / (10 \times 10 \times D)\}$$

[0091] 세퍼레이터로서 다공질 필름을 갖는 비수 전해질 2 차 전지의 제조 및 평가

[0092] (1) 정극 시트의 제조

[0093] 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아세틸렌블랙, 정극 활물질인 코발트산 리튬 분말 및 물을 분산 혼련하여, 정극용 전극 합제의 페이스트를 얻었다. 이러한 페이스트에 함유되는 각 성분의 중량비로서는, 카르복시메틸셀룰로오스: 폴리테트라플루오로에틸렌: 아세틸렌블랙: 코발트산리튬 분말: 물의 중량비로 0.75:4.55:2.7:92:45 였다. 그 페이스트를 정극 집전체인 두께 40 μm Al 박에 도포하고, 건조, 롤 프레스하여, 정극 시트를 얻었다.

[0094] (2) 코인 전지의 제조

[0095] 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터와, 정극 시트, 부극으로서의 금속 리튬을, 정극 시트, 세퍼레이터, 금속 리튬의 순서가 되도록 겹쳐 코인셀 용기 내에 넣고, 전해액으로서, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 체적비 16:10:74 혼합액에 LiPF₆ 을 1 몰/리터가 되도록 용해시킨 전해액을 함침시킨 후, 뚜껑을 덮어 코인셀을 얻었다. 코인셀의 제조는 아르곤 치환한 글로브 박스 내에서 실시하였다.

[0096] (3) 코인셀의 충방전 성능 평가

[0097] 상기와 같이 하여 얻어진 코인셀을 이용하여, 충방전 시험을 실시하고, 전지의 레이트 특성 (대전류 방전 특성)

의 평가를 실시하였다.

- [0098] <레이트 특성 평가>
- [0099] 충전 조건으로서는, 충전 최대 전압 4.3 V, 충전 시간 8 시간, 충전 전류 0.2 C 의 조건으로 실시하고, 방전 조건으로서는 방전 최소 전압 3.0 V, 방전 전류 0.2 C, 2 C 의 조건으로 실시하였다.
- [0100] 실시예 1
- [0101] (1) 도공액의 제조
- [0102] NMP 4200 g 에 염화 칼슘 272.7 g 를 용해시킨 후, 파라페닐렌디아민 132.9 g 을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 얻어진 용액에 테레프탈산디클로라이드 (이하, TPC 로 생략한다) 243.3 g 을 서서히 첨가하고 중합시켜 파라아라미드를 얻고, 추가로 NMP 로 희석시켜 농도 2.0 중량% 의 파라아라미드 용액 (A) 을 얻었다. 얻어진 파라아라미드 용액 100 g 에, 알루미늄 분말 (a) 2 g (니혼 아에로질사 제조, 알루미늄 C, 수평균 입경 0.02 μm (D_2 에 상당), 입자는 대략 구 형상으로, 입자의 어스펙트비는 1) 과 알루미늄 분말 (b) 2 g (스미토모 화학 주식회사 제조 스미코랜덤, AA03, 수평균 입경 0.3 μm (D_1 에 상당), 입자는 대략 구 형상으로, 입자의 어스펙트비는 1) 을 필러로 하여 합계 4 g 첨가하고 혼합시켜, 나노 마이저로 3 회 처리하고, 추가로 1000 메시의 철망으로 여과, 감압 하에서 탈포하여, 슬러리 형상 도공액 (B) 을 제조하였다. 파라아라미드 및 알루미늄 분말의 합계 중량에 대한 알루미늄 분말 (필러) 의 중량은 67 중량% 가 된다. 또, D_2/D_1 은 0.07 이 된다.
- [0103] (2) 세퍼레이터의 제조 및 평가
- [0104] 두께 100 μm 의 PET 필름 상에, 테스터 산업 주식회사 제조 바 코터에 의해, 그 PET 필름 상에 슬러리 형상 도공액 (B) 을 도공하였다. PET 필름 상의 도공된 도공막을 일체로 한 상태에서, 빈용매인 수중에 침지시키고, 파라아라미드 다공질막을 석출시킨 후, 용매를 건조시킨 후, PET 필름으로부터 박리시켜, 다공질 필름 (1) 을 얻었다. 다공질 필름 (1) 의 두께는 25 μm 였다. 다공질 필름 (1) 의 투기도는 300 초/100 cc, 공공률은 60 % 였다. 다공질 필름 (1) 의 단면을 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의해 관찰한 결과, 0.03 μm ~ 0.06 μm 정도의 미세 구멍과 0.1 μm ~ 1 μm 정도의 미세 구멍을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0105] (3) 비수 전해질 2 차 전지의 평가
- [0106] 다공질 필름 (1) 을 이용하고, 상기와 같이 하여 얻은 코인셀에 대해, 레이트 특성을 평가한 결과, 0.2 C 방전 시에 있어서의 용량에 대한 2 C 방전시에 있어서의 용량의 비 (2 C/0.2 C) 는 70 % 였다.
- [0107] 비교예 1
- [0108] 실시예 1 에 있어서의 필러를, 알루미늄 분말 (a) 4 g (니혼 아에로질사 제조, 알루미늄 C, 평균 입자경 0.02 μm) 만을 이용하여 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 다공질 필름 (2) 을 얻었다. 다공질 필름 (2) 의 두께는 20 μm 였다. 다공질 필름 (2) 의 투기도는 500 초/100 cc, 공공률은 60 % 였다. 다공질 필름 (2) 에 있어서의 내열층의 표면을 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의해 관찰한 결과, 0.03 μm ~ 0.06 μm 정도의 구멍이었다.
- [0109] 다공질 필름 (2) 을 이용하고, 상기와 같이 하여 얻은 코인셀에 대해, 레이트 특성을 평가한 결과, 0.2 C 방전 시에 있어서의 용량에 대한 2 C 방전시에 있어서의 용량의 비 (2 C/0.2 C) 는 50 % 였다.