



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월13일
 (11) 등록번호 10-1407651
 (24) 등록일자 2014년06월09일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7034363
(22) 출원일자(국제) 2011년03월07일
심사청구일자 2012년12월28일
(85) 번역문제출일자 2012년12월28일
(65) 공개번호 10-2013-0046401
(43) 공개일자 2013년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/055198
(87) 국제공개번호 WO 2012/120608
국제공개일자 2012년09월13일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011044419 A*
KR1020090130885 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자
히다치 막셀 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1쵸메 1-88
(72) 발명자
가타야마 히데아키
일본국 교토후 오토쿠니군 오야마자키쵸 고이즈미
1반치, 히다치 막셀 에너지 가부시키키가이샤 내
마츠모토 노부아키
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1쵸메
1-88, 히다치 막셀 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 **전지용 세퍼레이터 및 전지**

(57) 요약

안전성을 향상시킨 전지를 구성할 수 있는 전지용 세퍼레이터와, 당해 세퍼레이터를 가지는 전지를 제공한다.

본 발명의 전지용 세퍼레이터는, 수지 다공질막 (I)과, 내열성 미립자를 주체로서 포함하는 내열 다공질층 (II)를 적어도 가지는 다층 다공질막으로 이루어지고, 셋다운 온도가 100~150℃이며, 또한 셋다운 속도가 50Ω/min·cm² 이상인 것을 특징으로 하는 것이다. 또, 본 발명의 전지는, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 정극과, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 부극과, 유기 전해액과, 본 발명의 전지용 세퍼레이터를 가지는 것을 특징으로 하는 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

수지 다공질막 (I)과, 내열성 미립자를 50 체적% 이상의 비율로 포함하는 내열 다공질층 (II)를 적어도 가지는 다층 다공질막으로 이루어지고,

상기 수지 다공질막 (I)은, 용점이 80~150℃의 수지를 주체로 하는 층과, 상기 내열 다공질층 (II)와 상기 용점이 80~150℃의 수지를 주체로 하는 층과의 사이에 배치된, 용점이 150℃보다 높은 수지를 주체로 하는 층을 포함하는 적층막이며,

상기 용점이 150℃보다 높은 수지를 주체로 하는 층은 두께가 2 μm 이상이고,

첫다운 온도가 100~150℃이며, 또한 첫다운 속도가 50Ω/min·cm² 이상인 것을 특징으로 하는 전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

첫다운 후의 단위면적당의 최고 도달 저항값이 500Ω/cm² 이상인 전지용 세퍼레이터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수지 다공질막 (I)은, 폴리프로필렌을 주체로 하는 두 개의 층과, 그들 사이에 개재하는, 폴리에틸렌을 주체로 하는 층과의 3층 구조의 적층 미다공막인 전지용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 용점이 150℃보다 높은 수지를 주체로 하는 층의 두께가 10 μm 이하인 전지용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

수지 다공질막 (I)이, 폴리에틸렌을 포함하는 전지용 세퍼레이터.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

내열 다공질층 (II)에 포함되는 내열성 미립자가, 알루미늄, 실리카 및 베마이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 미립자인 전지용 세퍼레이터.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

내열 다공질층 (II)에 포함되는 내열성 미립자의 적어도 일부가, 판상 입자인 전지용 세퍼레이터.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

내열 다공질층 (II)에 포함되는 내열성 미립자의 적어도 일부가, 1차 입자가 응집된 2차 입자 구조를 가지는 미립자인 전지용 세퍼레이터.

청구항 9

Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 정극과, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 부극과, 유

기 전해액과, 제1항 또는 제2항에 기재된 전지용 세퍼레이터를 가지는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 안전성을 향상시킨 전지를 구성할 수 있는 전지용 세퍼레이터와, 당해 세퍼레이터를 가지는 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 2차 전지는, 에너지 밀도가 높다는 특징에서, 휴대 전화나 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 기기의 전원으로 널리 이용되고 있다. 예를 들면, 리튬 2차 전지에서는, 휴대 기기의 고성능화에 따라 고용량화가 더욱 진행되는 경향이 있어, 안전성의 확보가 중요해지고 있다.

[0003] 현행의 리튬 2차 전지에서는, 정극과 부극 사이에 개재시키는 세퍼레이터로서, 예를 들면, 두께가 20~30 μ m 정도의 폴리올레핀계의 미다공막이 사용되고 있다. 또, 세퍼레이터의 소재로서는, 전지의 열폭주 온도 이하에서 세퍼레이터의 구성 수지를 용융시켜 공공을 폐색시키고, 이것에 의해 전지의 내부 저항을 상승시켜 단락 시 등에 전지의 안전성을 향상시키는 소위 섯다운 효과를 확보하기 위하여, 용점이 낮은 폴리에틸렌(PE)이 적용되는 경우가 있다.

[0004] 그런데, 이러한 세퍼레이터로서는, 예를 들면, 다공질화와 강도 향상을 위해 1축 연신 또는 2축 연신한 필름이 사용되고 있다. 이러한 세퍼레이터는, 단독으로 존재하는 막으로서 공급되기 위하여 작업성 등의 점에서 일정한 강도가 요구되고, 이것을 상기 연신에 의해 확보하고 있다. 그러나, 이러한 연신 필름에서는 구성 수지의 결정화도가 증대되고 있고, 섯다운 온도도 전지의 열폭주 온도에 가까운 온도까지 높아지고 있기 때문에, 전지의 안전성 확보를 위한 마진이 충분하다고는 말하기 어렵다.

[0005] 또, 상기 연신에 의해 세퍼레이터에는 변형이 생기고 있지만, 이러한 세퍼레이터가 고온에 노출되면, 잔류 응력에 의해 수축이 일어난다는 문제가 있다. 수축 온도는, 용점, 즉 섯다운 온도와 매우 가까운 곳에 존재한다. 이 때문에, 폴리올레핀계의 미다공막 세퍼레이터를 사용할 때에는, 충전 이상 시 등에 전지의 온도가 섯다운 온도에 도달하면, 전류를 즉시 감소시켜서 전지의 온도 상승을 방지해야 한다. 공공이 충분히 폐색되지 않아 전류를 즉시 감소시키지 못한 경우에는, 전지의 온도는 용이하게 세퍼레이터의 수축 온도까지 상승하므로, 내부 단락에 의한 발화의 위험성이 있기 때문이다.

[0006] 상기와 같은 세퍼레이터의 열수축에 수반하는 전지의 안전성이나, 각종 원인에 의한 내부 단락에 대한 신뢰성을 높이기 위하여, 본 발명자들은, 섯다운 기능을 확보하기 위한 수지를 주체로서 포함하는 제1 세퍼레이터층과, 내열 온도가 150 $^{\circ}$ C 이상인 필러를 주체로서 포함하는 제2 세퍼레이터층을 가지는 다공질의 전기 화학 소자용 세퍼레이터를 개발하여, 이미 특허 출원을 완료하였다(특허문헌 1).

[0007] 특허문헌 1에 개시된 전기 화학 소자용 세퍼레이터에 있어서는, 제2 세퍼레이터층이 세퍼레이터 본래의 기능, 주로 정극과 부극의 직접적인 접촉에 의한 단락을 방지하는 기능을 확보하기 위한 층이며, 제2 세퍼레이터층이 가지는 내열 온도가 150 $^{\circ}$ C 이상인 필러에 의해, 상기 기능을 확보하는 것에 더하여, 세퍼레이터의 열수축도 방지하고 있다. 그리고, 제2 세퍼레이터층에서는 유지할 수 없는 섯다운 기능을, 제1 세퍼레이터층을 병설함으로써 확보하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2007/66768호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 전지의 한층 높은 고용량화나 한층 높은 고출력 밀도화가 진행된 경우, 특허문헌 1에 기재된 세퍼레이터이어도 전지의 안전성을 충분히 확보할 수 없는 경우도 예상되며, 이러한 점에 있어서, 특허문헌 1에 기재된 기술도 아직 개선의 여지를 남기고 있다.
- [0010] 본 발명은, 상기 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 안전성을 향상시킨 전지를 구성할 수 있는 전지용 세퍼레이터와, 당해 세퍼레이터를 가지는 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성할 수 있었던 본 발명의 전지용 세퍼레이터는, 수지 다공질막 (I)과, 내열성 미립자를 주체로서 포함하는 내열 다공질층 (II)를 적어도 가지는 다층 다공질막으로 이루어지고, 셋다운 온도가 100~150℃이며, 또한 셋다운 속도가 50Ω/min·cm² 이상인 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명의 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 셋다운 온도 및 상기 셋다운 속도는, 각각 하기의 방법에 의해 구해진다.
- [0012] 셋다운 온도 :
- [0013] 직경 16mm의 2매의 스테인리스 강관에 직경 25mm로 한 상기 전지용 세퍼레이터를 사이에 둔 적층체를 삽입하고, 추가로 에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트를 체적비 1:2로 혼합한 용매에 LiPF₆을 1.0mol/l의 농도로 용해한 전해액을 주입하여 밀폐한 셀을, 항온조에 넣고, 조 내의 온도를 1℃/min의 비율로 승온하며, 그동안에 상기 적층체와 관련되는 2매의 스테인리스 강판 사이의 저항값을 계속 측정하고, 상기 저항값이 40Ω가 된 온도를, 세퍼레이터의 셋다운 온도로 한다.
- [0014] 셋다운 속도 :
- [0015] 상기 셋다운 온도 측정 후에, 조 내의 승온과, 상기 적층체와 관련되는 2매의 스테인리스 강판 사이의 저항값의 측정을 계속하고, 상기 셋다운 온도의 전후 각각 10Ω, 합계 20Ω 사이의 상기 저항값의 변화로부터, 하기 (1) 식을 이용하여 세퍼레이터의 셋다운 속도를 산출한다.
- [0016]
$$V_{SD} = (50 - 30) / \{(t_{50} - t_{30}) \cdot S\} \quad (1)$$
- [0017] [상기 (1)식 중, V_{SD} : 셋다운 속도(Ω/min·cm²), t₅₀ : 저항값이 50Ω에 도달할 때까지의 경과 시간(분), t₃₀ : 저항값이 30Ω에 도달할 때까지의 경과 시간(분), S : 스테인리스 강판의 면적(cm²)이다.]
- [0018] 또, 본 발명의 전지는, Li(리튬) 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 정극과, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 가지는 부극과, 유기 전해액과, 본 발명의 전지용 세퍼레이터를 가지는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의하면, 안전성을 향상시킨 전지를 구성할 수 있는 전지용 세퍼레이터와, 당해 세퍼레이터를 가지는 전지를 제공할 수 있다. 즉, 본 발명의 전지는, 안전성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 전지용 세퍼레이터는, 수지 다공질막 (I)과, 내열성 미립자를 주체로서 포함하는 내열 다공질층 (II)를 적어도 가지는 다층 다공질막으로 이루어지는 것이다.
- [0021] 본 발명의 전지용 세퍼레이터(이하, 간단히 「세퍼레이터」라고 하는 경우가 있다)와 관련되는 수지 다공질막 (I)은, 상기 방법에 의해 구해지는 셋다운 온도(이하, 간단히 「셋다운 온도」라고 한다)가 100~150℃이며, 또한 상기 방법에 의해 구해지는 셋다운 속도(이하, 간단히 「셋다운 속도」라고 한다)가 50Ω/min·cm² 이상이다.
- [0022] 본 발명의 세퍼레이터는, 셋다운 속도가, 50Ω/min·cm² 이상이며, 70Ω/min·cm² 이상인 것이 바람직하다. 이러한 셋다운 속도를 가지는 세퍼레이터이면, 이것을 사용한 전지에 있어서, 내부 단락, 과충전과 같은 이상에 의

해 전지의 온도가 상승해도, 신속하게 세퍼레이터의 구멍을 폐색할 수 있어, 그 이상 전류가 흐르는 것을 억제할 수 있기 때문에, 전지의 안전성을 높은 레벨로 확보하는 것이 가능해 진다.

[0023] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서의 섯다운 속도의 상한값에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 통상은, 1000Ω/min·cm² 정도이다.

[0024] 또, 본 발명의 세퍼레이터는, 상기 방법에 의해 측정되는 섯다운 온도가, 100℃ 이상이며, 110℃ 이상인 것이 바람직하고, 또한, 150℃ 이하이며, 140℃ 이하인 것이 바람직하다. 세퍼레이터가 이러한 섯다운 온도를 가짐으로써, 통상 사용 시에는 양호한 리튬 이온 전도성을 확보하면서, 이상 시에는 섯다운에 의해 안전성을 확보할 수 있는 전지를 구성 가능한 세퍼레이터로 할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 세퍼레이터는, 하기 방법에 의해 구해지는 섯다운 후의 저항값(이하, 간단히 「섯다운 후의 저항값」이라고 한다)이, 500Ω/cm² 이상인 것이 바람직하고, 1000Ω/cm² 이상인 것이 더욱 바람직하다. 섯다운 후의 저항값이 낮은 세퍼레이터의 경우에는, 섯다운이 일어난 후에도 정부극 사이에 미소한 전류가 계속 흐르는 경우가 있고, 이것에 의해, 이 세퍼레이터를 사용한 전지의 안전성 향상 효과가 작아질 우려가 있다. 그러나, 섯다운 후에 이러한 저항값을 가지는 세퍼레이터이면, 섯다운 시의 정부극 사이에 흐르는 전류값을 최대한 작게 억제할 수 있기 때문에, 더욱 안전성이 우수한 전지를 구성할 수 있다.

[0026] 또, 섯다운 후의 저항값의 상한값에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 통상은, 10000Ω/cm² 정도이다.

[0027] 세퍼레이터에 있어서의 상기 섯다운 후의 저항값은, 하기의 방법에 의해 구해진다. 상기 섯다운 온도 측정 후에, 조 내의 승온과, 상기 적층체와 관련되는 2매의 스테인리스 강판 사이의 저항값의 측정을 계속하고, 최고 도달 저항값을 측정하여, 하기 (2)식에 의해 섯다운 후의 저항값을 산출한다.

$$R_{SD} = R_f/S \quad (2)$$

[0029] 여기서, 상기 (2)식 중, R_{SD} : 섯다운 후의 세퍼레이터의 저항값(Ω/cm²), R_f : 섯다운 후의 최고 도달 저항값(Ω), S : 스테인리스 강판의 면적(cm²)이다.

[0030] 또, 본 발명의 세퍼레이터의 투기도는, JIS P 8117에 준거한 방법으로 행하여지고, 0.879g/mm²의 압력 하에서 100ml의 공기가 막을 투과하는 초수로 나타내지는 걸리값으로 나타냈었을 때에, 10~600sec/100ml인 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 투기도가 너무 크면 이온 투과성이 작아지고, 너무 작으면, 세퍼레이터의 강도가 작아지는 경우가 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 세퍼레이터는, 세퍼레이터 전체의 버블 포인트 세공 지름을 S(μm), 수지 다공질막 (I)의 버블 포인트 세공 지름을 R(μm)이라고 하였을 때, R-S≤0.01의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0032] 또한, 본 명세서에서 말하는 「버블 포인트 세공 지름」이란, JIS K 3832에 규정되는 방법에 의해 측정되는 버블 포인트값 P(Pa)를 사용하고, 하기 (3)식에 의해 산출되는 세공 지름(최대 공경)이며, 예를 들면, 후술하는 실시예에 있어서 사용한 장치를 사용함으로써 측정할 수 있다.

$$d=(K4 \gamma \cos \theta)/P \quad (3)$$

[0034] 여기서, 상기 (3)식 중, d : 버블 포인트 세공 지름(μm), γ : 표면 장력(mN/m), θ : 접촉각(°), K : 캐필러리 정수이다.

[0035] 즉, 세퍼레이터 전체의 버블 포인트 세공 지름 S와, 수지 다공질막 (I)의 버블 포인트 세공 지름 R의 차 R-S가 작을수록, 내열 다공질층 (II)의 공경이, 수지 다공질막 (I)의 공경과 동등하거나, 더 큰 것을 의미하고 있다. 이러한 세퍼레이터를 사용한 전지에서는, 전지 내에서의 이온의 이동이 내열 다공질층 (II)에 의해 저해되기 어려워, 부하 특성 등의 전지 특성의 저하가, 더욱 양호하게 억제된다. R-S의 값은, 0.001 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 또한, 세퍼레이터 전체의 버블 포인트 세공 지름은, 0.05μm 이상인 것이 바람직하고, 0.1μm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 5μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 수지 다공질막 (I)의 버블 포인트 세공 지름은, 0.01μm 이상인 것이 바람직하고, 0.05μm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 0.5μm 이하인 것이 바람직하고, 0.3μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0037] 또, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서는, 수지 다공질막 (I)의 공공률 A가 30~70%, 내열 다공질층 (II)의 공공률

B가 30~75%인 것이 바람직하고, 또한, $A \leq B$ 의 관계를 충족시키는 것이 더욱 바람직하다.

- [0038] 수지 다공질막 (I)의 공공률이나 내열 다공질층 (II)의 공공률을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 전지 내에 있어서, 이온을 더욱 이동시키기 쉽게 하여, 부하 특성 등의 전지 특성의 저하를, 더욱 양호하게 억제할 수 있다. 또, 수지 다공질막 (I)의 공공률이나 내열 다공질층 (II)의 공공률을 상기의 상한값 이하로 함으로써, 수지 다공질막 (I)이나 내열 다공질층 (II)의 강도를 높여, 그것들의 취급성을 양호하게 할 수 있다. 또한, 수지 다공질막 (I)의 공공률 A와, 내열 다공질층 (II)의 공공률 B를, $A \leq B$ 의 관계를 충족시키도록 함으로써, 전지 내에서의 이온의 이동을, 내열 다공질층 (II)에 의해 저해되기 어렵게 하여, 부하 특성 등의 전지 특성의 저하를, 더욱 양호하게 억제할 수 있다.
- [0039] 또, 세퍼레이터 전체의 공공률은, 비수 전해질의 유지량을 확보하여 이온 투과성을 양호하게 하기 위하여, 건조한 상태에서, 30% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 강도의 확보와 내부 단락의 방지의 관점에서, 세퍼레이터의 공공률은, 건조한 상태에서, 70% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 세퍼레이터의 공공률 : C(%)는, 세퍼레이터의 두께, 면적당의 질량, 구성 성분의 밀도로부터, 하기 (4)식을 이용하여 각 성분 i에 대한 총합을 구함으로써 계산할 수 있다.
- [0040]
$$C = \{1 - (m/t) / (\sum a_i \cdot \rho_i)\} \times 100 \quad (4)$$
- [0041] 여기서, 상기 (4)식 중, a_i : 전체의 질량을 1로 하였을 때의 성분 i의 비율, ρ_i : 성분 i의 밀도(g/cm^3), m : 세퍼레이터의 단위면적당의 질량(g/cm^2), t : 세퍼레이터의 두께(cm)이다.
- [0042] 또, 상기 (4)식에 있어서, m을 수지 다공질막 (I)의 단위면적당의 질량(g/cm^2)으로 하고, t를 수지 다공질막 (I)의 두께(cm)로 함으로써, 상기 (4)식을 이용하여, 세퍼레이터의 공공률 : C 대신, 수지 다공질막 (I)의 공공률 : A(%)를 구할 수 있다. 또한, 상기 (4)식에 있어서, m을 내열 다공질층 (II)의 단위면적당의 질량(g/cm^2)으로 하고, t를 내열 다공질층 (II)의 두께(cm)로 함으로써, 상기 (4)식을 이용하여, 세퍼레이터의 공공률 : C 대신, 내열 다공질층 (II)의 공공률 : B(%)를 구할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 세퍼레이터를 구성하는 다층 다공질막과 관련되는 수지 다공질막 (I)로서는, 정극과 부극의 단락을 방지하면서, 이온을 투과하는 특성을 가지고, 전지 내에서의 산화 환원 반응에 대하여 안정적이며, 또한 전지에 사용하는 유기 전해액 등의 전해액에 안정적이면, 특별히 제한은 없다.
- [0044] 단, 수지 다공질막 (I)은, 일정 온도 이상에서 용융 또는 연화되는 특성을 가짐으로써, 세퍼레이터에 상기 섰다 온 특성을 가져올 수 있는 수지를 함유하고 있을 필요가 있다. 더 구체적으로는, 수지 다공질막 (I)은, 용점이 80~150℃의 수지[이하, 수지 (A)라고 한다]를 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 명세서에서 말하는 수지 (A) 및 그 외의 수지의 용점은, 예를 들면, JIS K 7121의 규정에 준하여, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정되는 용해 온도에 의해 구할 수 있다.
- [0046] 상기 용점을 가지는 수지 (A)의 구체예로서는, 폴리에틸렌(PE), 공중합 폴리올레핀, 또는 폴리올레핀 유도체(염소화 폴리에틸렌 등), 폴리올레핀 왁스, 석유 왁스, 카나바 왁스 등을 들 수 있다. 상기 공중합 폴리올레핀으로서, 에틸렌-비닐 모노머 공중합체, 더 구체적으로는, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(EVA), 에틸렌-아크릴산 공중합체(에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등) 등을 예시할 수 있다. 상기 공중합 폴리올레핀에 있어서의 에틸렌 유래의 구조 단위는, 85몰% 이상인 것이 바람직하다. 또, 폴리시클로올레핀 등을 사용할 수도 있다.
- [0047] 수지 (A)에는, 상기 예시한 수지를 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 상관없다. 수지 다공질막 (I)과 관련되는 수지 (A)로서는, PE, 폴리올레핀 왁스, 또는 에틸렌 유래의 구조 단위가 85몰% 이상의 EVA가 바람직하고, PE 단독 또는 PE를 주성분으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 수지 (A)는, 필요에 따라, 수지에 첨가되는 공지된 각종 첨가제(예를 들면, 산화 방지제 등)를 함유하고 있어도 상관없다.
- [0048] 수지 다공질막 (I)로서는, 예를 들면, 상기 수지 (A)를 주체로 하는 미다공막을 들 수 있다. 여기서 말하는 「수지 (A)를 주체로 하는 미다공막」이란, 미다공막에 있어서의 수지 (A)의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 미다공막의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율)이, 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다.
- [0049] 이러한 미다공막으로서, 예를 들면, 종래부터 알려져 있는 리튬 2차 전지 등의 전지로 사용되고 있는 폴리올레핀(PE, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 공중합 폴리올레핀 등)제의 미다공막, 즉, 무기 필러 등을 혼합한 폴리올레핀을 사용하여 형성한 필름이나 시트에, 1축 또는 2축 연신을 실시하여 미세한 공공을 형성한 것 등을 사

용할 수 있다. 또, 상기 수지 (A)와 다른 수지를 혼합하여 필름이나 시트고 하고, 그 후, 상기 다른 수지만을 용해하는 용매 중에, 이들 필름이나 시트를 침지하고, 상기 다른 수지만을 용해시켜서 공공을 형성한 것을, 수지 다공질막 (I)로서 사용할 수도 있다.

[0050] 또, 수지 다공질막 (I)에는, 세퍼레이터에 섯다운 기능을 부여하는 작용을 손상시키지 않는 범위에서, 그 강도 등을 향상시키기 위하여 필러 등을 함유시킬 수도 있다. 수지 다공질막 (I)에 사용 가능한 필러로서는, 예를 들면, 후술하는 내열 다공질층 (II)에 사용 가능한 내열성 미립자와 동일한 것을 들 수 있다.

[0051] 수지 다공질막 (I)에 사용하는 필러의 입경은, 평균 입경으로, 예를 들면, 바람직하게는 0.01 μm 이상, 더 바람직하게는 0.1 μm 이상으로서, 바람직하게는 10 μm 이하, 더 바람직하게는 1 μm 이하이다. 본 명세서에서 말하는 평균 입경은, 예를 들면, 레이저 산란 입도 분포계(예를 들면, HORIBA사제 「LA-920」)를 사용하여, 필러를 용해하지 않는 매체에, 이들 미립자를 분산시켜 측정된 수평균 입자경으로서 규정할 수 있다[후술하는 내열 다공질층 (II)와 관련되는 내열성 미립자에 대해서도 동일하다.].

[0052] 또, 수지 다공질막 (I)은, 복수의 층(2층, 3층, 4층, 5층 등)을 가지는 적층막이며, 또한 그 층의 적어도 2층이, 서로 다른 수지를 주체로 하는 층인 것이 바람직하다. 예를 들면, 수지 다공질막 (I)이 2층으로 구성되어 있는 경우에는, 이들 층은, 서로 다른 수지를 주체로 하는 층으로 한다. 또, 수지 다공질층 (I)이 3층으로 구성되어 있는 경우에는, 그 층의 2층은, 서로 다른 수지를 주체로 하는 층으로 하고, 나머지 층은, 상기 2층 중 어느 일방의 층이 주체로 하는 수지와 동일한 수지를 주체로 하는 층이어도 되고, 상기 2층이 주체로 하는 수지와는 다른 종류의 수지를 주체로 하는 층이어도 된다.

[0053] 수지 다공질막 (I)이 상기 적층막인 경우, 예를 들면, 수지 (A) 중 1종을 주체로 하는 층과, 수지 (A) 중 다른 종류의 수지를 주체로 하는 층의 적층막(미다공막)이어도 되나, 수지 (A)를 주체로 하는 층과, 수지 (A)보다 용점이 높은 수지[용점이 150 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 수지. 이하, 「수지 (B)」라고 한다.]를 주체로 하는 층의 적층막(미다공막)이 바람직하다. 더 구체적으로는, PE를 주체로 하는 층(이하, 「PE층」이라고 한다)과, 폴리프로필렌(PP)을 주체로 하는 층(이하, 「PP층」이라고 한다)을 가지는 적층 미다공막이 바람직하다. 이러한 적층막의 경우, 예를 들면, 전지 내의 온도 상승에 의해 수지 (A)를 주체로 하는 층이 용융되어 섯다운이 일어났을 때에도, 수지 (B)를 주체로 하는 층이 세퍼레이터의 실질적인 형태를 유지하기 때문에, 세퍼레이터의 섯다운 속도, 및 섯다운 후의 저항값을 더욱 높이는 것이 가능해져서, 섯다운 속도 및 섯다운 후의 저항값을 상기 값으로 조정하는 것이 용이해진다.

[0054] 또, 수지 다공질막 (I)과 관련되는 수지 (A)를 주체로 하는 층과 내열 다공질층 (II)를 직접 적층한 경우에는, 수지 (A)를 주체로 하는 층만으로 이루어지는 세퍼레이터[수지 (A)를 주체로 하는 수지 다공질막만으로 이루어지는 세퍼레이터]를 사용한 경우에 비해, 섯다운 속도가 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 본 발명의 세퍼레이터는, 내열 다공질층 (II)와, 수지 (A)를 주체로 하는 층의 사이에, 수지 (B)를 주체로 하는 층을 가지는 구성으로 하는 것이 바람직하고, 이것에 의해, 섯다운 속도를 상기 값으로 조정하는 것이, 더욱 용이하게 된다.

[0055] 수지 다공질막 (I)이, 수지 (A)를 주체로 하는 층과 수지 (B)를 주체로 하는 층을 가지는 경우, 수지 (B)를 주체로 하는 층의 두께는, 수지 (A)를 주체로 하는 층의 섯다운 특성에 대한 내열 다공질층 (II)의 영향을 억제하는 관점에서, 2 μm 이상인 것이 바람직하고, 4 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 전체의 두께의 증대를 억제하는 관점에서는, 수지 (B)를 주체로 하는 층의 두께는, 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 7 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 또, 수지 다공질막 (I)이, 수지 (A)를 주체로 하는 층과 수지 (B)를 주체로 하는 층을 가지는 경우, 각각의 층에 의한 효과를 높이기 위하여, 수지 (B)의 용점은, 수지 (A)의 용점보다, 20 $^{\circ}\text{C}$ 이상 높은 것이 바람직하고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 이상 높은 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 수지 다공질막 (I)은, PP층과 PP층 사이에 PE층이 개재되는 3층 구조의 적층 미다공막인 것이 특히 바람직하고, 이 경우에는, 섯다운 시에 PE층이 손상되어, 용융된 PE가 세퍼레이터의 구멍을 막는 속도가 빨라지기 때문에, 섯다운 속도를 상기 값으로 조정하는 것이 더욱 용이하게 된다.

[0058] 상기 「수지 (A)를 주체로 하는 층」이란, 당해 층에 있어서의 수지 (A)의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 당해 층의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율. 이하, 동일.)이, 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다. 수지 (A)를 주체로 하는 층은, 수지 (A)의 체적 비율이 100체적%이어도 된다. 또, 상기 「수지 (B)를 주체로 하는 층」이란, 당해 층에 있어서의 수지 (B)의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 당해 층의 구성 성분의 전체 체

적 100체적% 중의 비율. 이하, 동일.)이나, 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다. 수지 (B)를 주체로 하는 층은, 수지 (B)의 체적 비율이 100체적%이어도 된다.

[0059] 그리고, 상기 「PE를 주체로 하는 층」이란, 당해 층에 있어서의 PE의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 당해 층의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율. 이하, 동일.)이, 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다. PE를 주체로 하는 층은, PE의 체적 비율이 100체적%이어도 된다. 또, 상기 「PP를 주체로 하는 층」이란, 당해 층에 있어서의 PP의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 당해 층의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율. 이하, 동일.)이, 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다. PP를 주체로 하는 층은, PP의 체적 비율이 100체적%이어도 된다.

[0060] 수지 다공질막 (I)에 있어서의 수지 (A)의 함유량은, 셋다운의 효과를 더욱 얻기 쉽게 하기 위하여, 예를 들면, 하기와 같은 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 구성 성분의 전체 체적 중(공공 부분을 제외하는 전체 체적 100체적% 중)에 있어서의 수지 (A)의 체적은, 10체적% 이상인 것이 바람직하고, 20체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 수지 (A)의 체적이, 수지 다공질막 (I)의 구성 성분의 전체 체적 중(공공 부분을 제외하는 전체 체적 중), 15체적% 이상인 것이 바람직하고, 20체적% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 80체적% 이하인 것이 바람직하고, 70체적% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0061] 본 발명의 세퍼레이터를 구성하는 다층 다공질막과 관련되는 내열 다공질층 (II)는, 세퍼레이터에 내열성을 부여하는 역할을 담당하는 층이며, 예를 들면, 전지가 고온이 된 경우, 수지 다공질막 (I)이 수축하려고 해도, 수축하기 어려운 내열 다공질층 (II)가 세퍼레이터의 골격으로서 작용하여, 수지 다공질막 (I)의 열수축, 즉 세퍼레이터 전체의 열수축을 억제한다.

[0062] 또한, 내열 다공질층 (II)는, 내열성 미립자를 주체로서 포함하는 것이지만, 본 명세서에서 말하는 「내열성 미립자를 주체로서 포함하는」이란, 내열 다공질층 (II) 중의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 당해 층의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율. 단, 후기하는 다공질 기체(基體)를 가지는 경우에 있어서는, 다공질 기체를 제외한 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율. 이하, 동일.)로, 내열성 미립자가 50체적% 이상인 것을 의미하고 있다.

[0063] 내열성 미립자로서는 내열 온도가 150℃ 이상의 내열성 및 전기 절연성을 가지고 있고, 전지가 가지는 유기 전해액이나 세퍼레이터 제조 시에 사용하는 용매(상세하게는 후술한다)에 대하여 안정적이며, 또한 전지의 작동 전압 범위에 있어서 산화 환원되기 어려운 전기 화학적으로 안정된 것이면, 유기 미립자이어도 무기 미립자이어도 되나, 안정성 등의 점에서 무기 미립자가 더욱 바람직하게 사용된다. 또한, 후기하는 다공질 기체를 제외하고, 본 명세서에서 말하는 「내열 온도가 150℃ 이상」이란, 적어도 150℃에 있어서 연화 등의 변형을 볼 수 없는 것을 의미하고 있다.

[0064] 더 구체적으로는, 무기 미립자로서는, 예를 들면, 산화철, 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), TiO₂, BaTiO₃, ZrO₂ 등의 무기 산화물 ; 질화알루미늄, 질화규소 등의 무기 질화물 ; 불화칼슘, 불화바륨, 황산바륨 등의 난용성의 이온 결정 ; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 ; 몬모릴로나이트 등의 점토 ; 등의 미립자를 들 수 있다. 여기서, 상기 무기 산화물은, 베마이트, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카 등의 광물 자원 유래 물질 또는 이들의 인조물 등이어도 된다. 또, 금속, SnO₂, 주석-인듐 산화물(ITO) 등의 도전성 산화물, 카본 블랙, 그래파이트 등의 탄소질 재료 등으로 예시되는 도전성 재료의 표면을, 전기 절연성을 가지는 재료(예를 들면, 상기 무기 산화물 등)로 피복함으로써 전기 절연성을 가지게 한 미립자이어도 된다.

[0065] 또, 유기 미립자(유기 분말)로서는, 가교 폴리메타크릴산메틸, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 각종 가교 고분자 미립자[단, 수지 (A)에 해당하지 않는 것]나, PP, 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 고분자 미립자 등을 예시할 수 있다. 또, 이들 유기 미립자를 구성하는 유기 수지(고분자)는, 상기 예시한 재료의 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체), 가교체(상기 내열성 고분자의 경우)이어도 된다.

[0066] 내열성 미립자에는, 상기 예시한 각종 미립자를 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 되나, 알루미늄, 실리카 및 베마이트 중 적어도 1종을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 내열성 미립자의 형태로서는, 예를 들면, 구상에 가까운 형상을 가지고 있어도 되고, 판상의 형상을 가지고 있

어도 되나, 내열 다공질층 (II)에 포함되는 내열성 미립자의 적어도 일부가 판상 입자인 것이 바람직하다. 내열성 미립자 모두가 판상 입자이어도 된다. 내열 다공질층 (II)에 판상 입자를 사용함으로써, 단락 방지 작용을 더욱 높일 수 있다.

[0068] 판상의 내열성 미립자로서는, 각종 시판품을 들 수 있고, 예를 들면, 아사히글라스에스아이테크사제 「선러블리(상품명)」(SiO_2), 이시하라산업사제 「NST-B1(상품명)」의 분쇄품(TiO_2), 사카이화학공업사제의 판상 황산바륨 「H 시리즈(상품명)」, 「HL 시리즈(상품명)」, 하야시화성사제 「미크론화이트(상품명)」(텔크), 하야시화성사제 「벤켈(상품명)」(벤토나이트), 가와이석회사제 「BMM(상품명)」이나 「BMT(상품명)」(베마이트), 가와이석회사제 「세라슈르 BMT-B(상품명)」[알루미나(Al_2O_3)], 긴세이마텍사제 「세라프(상품명)」(알루미나), 히카와광업사제 「히카와마이카 Z-20(상품명)」(세리사이트) 등이 입수 가능하다. 이 외에, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO , CeO_2 에 대해서는, 일본 특허공개 제2003-206475호 공보에 개시된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0069] 내열성 미립자가 판상 입자인 경우의 형태로서는, 에스펙트비(판상 입자 중의 최대 길이와 판상 입자의 두께의 비)가, 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 10 이상으로서, 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 50 이하이다. 또, 내열성 미립자의 평판면의 장축 방향 길이와 단축 방향 길이의 비(장축 방향 길이/단축 방향 길이)의 평균값은, 3 이하, 더 바람직하게는 2 이하로, 1에 가까운 값인 것이 바람직하다.

[0070] 판상 입자에 있어서의 에스펙트비, 및 상기 평판면의 장축 방향 길이와 단축 방향 길이의 비의 평균값은, 예를 들면, 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 촬영한 화상을 화상 해석하는 것에 의해 구할 수 있다.

[0071] 내열성 미립자로서 판상 입자를 사용하는 경우, 내열 다공질층 (II) 중에서의 판상 입자의 존재 형태는, 평판면이 세퍼레이터의 면에 대하여 대략 평행한 것이 바람직하고, 더 구체적으로는, 세퍼레이터의 표면 근방에 있어서의 판상 입자에 대하여, 그 평판면과 세퍼레이터면의 평균 각도가 30° 이하인 것이 바람직하다[가장 바람직하게는, 당해 평균 각도가 0° , 즉, 세퍼레이터의 표면 근방에 있어서의 판상의 평판면이, 세퍼레이터의 면에 대하여 평행하다]. 여기서 말하는 「표면 근방」이란, 세퍼레이터의 표면으로부터 전체 두께에 대하여 약 10%의 범위를 가리킨다. 판상 입자의 존재 형태가 상기와 같은 상태가 되도록 판상 입자의 배향성을 높임으로써, 전극 표면에 석출하는 리튬덴드라이트나 전극 표면의 활물질의 돌기에 의해 생길 수 있는 내부 단락을 더 효과적으로 막을 수 있다. 또한, 내열 다공질층 (II) 중에 있어서의 판상 입자의 존재 형태는, 세퍼레이터의 단면을 SEM에 의해 관찰함으로써 파악할 수 있다.

[0072] 또, 내열 다공질층 (II)에 포함되는 내열성 미립자의 적어도 일부가, 1차 입자가 응집한 2차 입자 구조를 가지는 미립자인 것이 바람직하다. 내열성 미립자의 전부가, 상기 2차 입자 구조를 가지는 미립자이어도 된다. 내열 다공질층 (II)가 상기 2차 입자 구조의 내열성 미립자를 함유함으로써, 상기 서술한 판상 입자를 사용한 경우와 동일한 단락 방지 효과를 확보할 수 있고, 또한, 입자끼리의 밀착을 어느 정도 방지하여 입자끼리의 공극을 적절하게 유지하는 것이 가능해지는 점에서, 내열 다공질층 (II)의 이온 투과성을 높이는 것이 용이하게 된다. 상기 2차 입자 구조의 내열성 미립자의 예로서는, 다이메이화학사제 「베마이트 C06(상품명)」, 「베마이트 C20(상품명)」(베마이트), 고메쇼석회공업사제 「ED-1(상품명)」(CaCO_3), J. M. Huber사제 「Zeolex 94HP(상품명)」(클레이) 등을 들 수 있다.

[0073] 내열성 미립자의 입경은, 상기 방법에 의해 측정되는 평균 입경으로, $0.01\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 입경이 너무 작은 내열성 미립자를 사용하면, 내열 다공질층 (II)의 세공 지름이 작아져서, 예를 들면, 다층 다공질막의 버블 포인트 세공 지름을 상기 적절한 값으로 하는 것이 어려워지고, 또한, 다층 다공질막 중의 세공의 경로가 너무 복잡해질 우려가 있기 때문에, 다층 다공질막의 투기도를 상기 적절한 값으로 조정하기 어려워진다. 또, 내열성 미립자의 입경이 너무 크면, 내열 다공질층 (II)의 형성에 의한 세퍼레이터의 내열성 향상 효과가 작아질 우려가 있는 점에서, 내열성 미립자의 평균 입경은, $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $5\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0074] 내열 다공질층 (II)에 있어서의 내열성 미립자의 양은, 내열 다공질층 (II) 중의 체적 비율로, 70체적% 이상인 것이 더 바람직하고, 90체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 내열 다공질층 (II) 중의 내열성 미립자의 양을 상기와 같이 많이 함으로써, 전지가 고온이 되었을 때의 정극과 부극의 직접적인 접촉에 의한 단락의 발생을 더욱 양호하게 억제할 수 있다.

[0075] 또, 내열 다공질층 (II)에는, 내열성 미립자끼리를 결합시키거나, 필요에 따라 수지 다공질막 (I)과 내열 다공질층 (II)를 결합하기 위하여 유기 바인더를 함유시키는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서, 내열 다공질층

(II)에 있어서의 내열성 미립자량의 적절한 상한값은, 예를 들면, 내열 다공질층 (II)의 체적 비율로, 99체적%이다. 또한, 내열 다공질층 (II)에 있어서의 내열성 미립자의 양을 50체적% 미만으로 하면, 예를 들면, 내열 다공질층 (II) 중의 유기 바인더량을 많게 할 필요가 생기나, 그 경우에는 내열 다공질층 (II)의 공공이 유기 바인더에 의해 메워지기 쉽고, 세퍼레이터로서의 기능이 저하될 우려가 있으며, 또한, 개공제 등을 사용하여 다공질화한 경우에는, 내열성 미립자끼리의 간격이 너무 커져서, 세퍼레이터의 열수축을 억제하는 효과가 저하될 우려가 있다.

[0076] 내열 다공질층 (II)의 공공을 확보함에 있어서, 내열성 미립자의 함유량이 적은 경우에는, 후술하는 수지 (C)의 미립자 등을 함유시키는 것이 바람직하다.

[0077] 내열 다공질층 (II)에는, 세퍼레이터의 형상 안정성의 확보나, 내열 다공질층 (II)와 수지 다공질막 (I)의 일체화 등을 위해, 유기 바인더를 함유시키는 것이 바람직하다. 유기 바인더로서는, 예를 들면, EVA(아세트산비닐 유래의 구조 단위가 20~35몰%인 것), 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌-아크릴산 공중합체, 불소계 고무, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리-N-비닐아세트아미드(PNVA), 가교 아크릴 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 특히, 150℃ 이상의 내열 온도를 가지는 내열성의 바인더가 바람직하게 사용된다. 유기 바인더는, 상기 예시한 것을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0078] 상기 예시한 유기 바인더 중에서도, EVA, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 불소계 고무, SBR 등의 유연성이 높은 바인더가 바람직하다. 이러한 유연성이 높은 유기 바인더의 구체예로서는, 미즈이 듀폰 폴리케미컬사의 「에바플렉스 시리즈(EVA)」, 니폰유니카사의 EVA, 미즈이 듀폰 폴리케미컬사의 「에바플렉스-EEA 시리즈(에틸렌-아크릴산 공중합체)」, 니폰유니카사의 EEA, 다이킨공업사의 「다이엘라텍스 시리즈(불소 고무)」, JSR사의 「TRD-2001(SBR)」, 니혼제온사의 「EM-400B(SBR)」 등이 있다.

[0079] 또한, 상기 유기 바인더를 내열 다공질층 (II)에 사용하는 경우에는, 후술하는 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물의 용매에 용해시키거나, 또는 분산시킨 에멀션의 형태로 사용하면 된다.

[0080] 또, 세퍼레이터의 형상 안정성이나 유연성을 확보하기 위하여, 내열 다공질층 (II)에 있어서, 섬유상 물질이나, 후기하는 수지 (C)의 미립자 등을 혼재시켜도 된다. 섬유상 물질로서는, 내열 온도가 150℃ 이상으로서, 전기 절연성을 가지고 있으며, 전기화학적으로 안정적이고, 또한 전지가 가지는 전해액이나, 세퍼레이터 제조 시에 사용하는 용매에 안정적이면, 특별히 재질에 제한은 없다. 본 명세서에서 말하는 「섬유상 물질」이란, 에스펙트비[장척(長尺) 방향의 길이/장척 방향으로 직교하는 방향의 폭(직경)]가 4 이상인 것을 의미하고 있고, 에스펙트비는 10 이상인 것이 바람직하다.

[0081] 섬유상 물질의 구체적인 구성 재료로서는, 예를 들면, 셀룰로오스 및 그 변성체[CMC, 히드록시프로필셀룰로오스(HPC) 등], 폴리올레핀[PP, 프로필렌의 공중합체 등], 폴리에스테르[폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등], 폴리아크릴로니트릴(PAN), 아라미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 등의 수지 ; 유리, 알루미늄, 지르코니아, 실리카 등의 무기 산화물 ; 등을 들 수 있고, 이들 구성 재료를 2종 이상 병용하여 섬유상 물질을 구성해도 된다. 또, 섬유상 물질은, 필요에 따라, 공지된 각종 첨가제(예를 들면, 수지인 경우에는 산화방지제 등)를 함유하고 있어도 상관없다.

[0082] 또, 내열 다공질층 (II)에 다공질 기체를 사용할 수 있다. 다공질 기체는, 상기 섬유상 물질이 직포, 부직포(종이를 포함한다) 등의 시트상 물질을 형성하여 이루어지는 내열 온도가 150℃ 이상인 것이고, 시판되는 부직포 등을 기체로서 사용할 수 있다. 이 양태의 세퍼레이터에서는, 다공질 기체의 공극 내에 내열성 미립자를 함유시키는 것이 바람직하지만, 다공질 기체와 내열성 미립자를 결합시키기 위하여, 상기 유기 바인더를 사용할 수도 있다.

[0083] 또한, 다공질 기체의 「내열성」은, 연화 등에 의한 실질적인 치수 변화가 생기지 않는 것을 의미하고, 대상물의 길이의 변화, 즉, 다공질 기체에 있어서는, 실온에서의 길이에 대한 수축의 비율(수축률)이 5% 이하를 유지할 수 있는 상한 온도(내열 온도)가 셋다운 온도보다 충분히 높은지의 여부로 내열성을 평가한다. 셋다운 후의 전지의 안전성을 높이기 위하여, 다공질 기체는, 셋다운 온도보다 20℃ 이상 높은 내열 온도를 가지는 것이 바람직하고, 더 구체적으로는, 다공질 기체의 내열 온도는, 150℃ 이상인 것이 바람직하며, 180℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 섬유상 물질(다공질 기체를 구성하는 섬유상 물질, 그 밖의 섬유상 물질을 포함한다)의 직경은, 내열 다공질층

(II)의 두께 이하이면 되나, 예를 들면, 0.01~5 μ m인 것이 바람직하다. 직경이 너무 크면, 섬유상 물질끼리의 접힘이 부족하기 때문에, 예를 들면, 시트상 물질을 형성하여 다공질 기체를 구성하는 경우에, 그 강도가 작아져서 취급이 곤란해지는 경우가 있다. 또, 직경이 너무 작으면, 세퍼레이터의 공극이 너무 작아져, 이온 투과성이 저하되는 경향이 있으며, 부하 특성 등의 전지 특성의 저하 억제 효과가 작아지는 경우가 있다.

[0085] 세퍼레이터에 있어서의 섬유상 물질의 함유량은, 세퍼레이터 중의 체적 비율(공공 부분을 제외하는 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율)로, 예를 들면, 10체적% 이상인 것이 바람직하고, 20체적% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한 90체적% 이하인 것이 바람직하고, 80체적% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 세퍼레이터 중에서의 섬유상 물질의 존재 상태는, 예를 들면, 장축(장축 방향의 축)의, 세퍼레이터면에 대한 각도가 평균적으로 30° 이하인 것이 바람직하고, 20° 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0086] 또, 섬유상 물질을 다공질 기체로서 사용하는 경우에는, 다공질 기체가 차지하는 비율이, 내열 다공질층 (II) 중에 있어서의 다공질 기체의 체적 비율[공공 부분을 제외하는 내열 다공질층 (II)의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율]로, 10체적% 이상 90체적% 이하가 되도록, 다른 성분의 함유량을 조정하는 것이 바람직하다.

[0087] 수지 (C)로서는, 전기화학적으로 안정적이고, 또한 전지가 가지는 유기 전해액에 안정된 것이며, 내열성 미립자를 구성할 수 있는 것 이외이면 특별히 제한은 없지만, 유연성이 높은 것이 바람직하다. 더 구체적으로는, PE, 공중합 폴리올레핀, 폴리올레핀 유도체(염소화 폴리에틸렌 등), 폴리올레핀 왁스, 석유 왁스, 카나바 왁스 등의 폴리올레핀류를 들 수 있다. 상기 공중합 폴리올레핀으로서, 에틸렌-비닐 모노머 공중합체, 더 구체적으로는, 에틸렌-프로필렌 공중합체, EVA, 에틸렌-아크릴산 공중합체(에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등) 등을 들 수 있다. 또, 아이오노머 수지, 실리콘 고무, 폴리우레탄 등을 사용할 수 있다. 또한, 가교 폴리메타크릴산메틸, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 등의 각종 가교 고분자(단, 상기 서술한 내열성 미립자를 구성하는 것에 해당하지 않는 것) 등도 사용할 수 있다.

[0088] 수지 (C)의 미립자의 입경은, 내열성 미립자 등과 동일한 방법으로 측정되는 평균 입경으로, 0.1~20 μ m인 것이 바람직하다. 또, 수지 (C)의 미립자를 사용하는 경우, 그 함유량은, 내열 다공질층 (II) 중의 체적 비율[공공 부분을 제외하는 내열 다공질층 (II)의 구성 성분의 전체 체적 100체적% 중의 비율]로, 10~30체적%인 것이 바람직하다.

[0089] 전지에 있어서의 단락 방지 효과를 더욱 높이고, 세퍼레이터의 강도를 확보하여 취급성을 양호하게 하는 관점에서, 세퍼레이터의 두께는, 6 μ m 이상인 것이 바람직하고, 13 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하다. 다른 한편, 전지의 에너지 밀도를 더욱 높이는 관점에서는, 세퍼레이터의 두께는, 45 μ m 이하인 것이 바람직하고, 20 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 또, 수지 다공질막 (I)의 두께는, 5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 10 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 40 μ m 이하인 것이 바람직하고, 30 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하며, 20 μ m 이하인 것이 특히 바람직하다. 그리고, 내열 다공질층 (II)의 두께는, 1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 3 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 15 μ m 이하인 것이 바람직하고, 10 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하며, 6 μ m 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 수지 다공질막 (I)의 두께 a와 내열 다공질층 (II)의 두께 b의 비 a/b는, 0.5 이상인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 바람직하다. 상기 a/b가 너무 작으면, 세퍼레이터에 있어서 수지 다공질막 (I)이 차지하는 비율이 너무 작아져, 세퍼레이터 본래의 기능이 손상되거나, 섯다운 특성이 저하될 우려가 있다. 또, 상기 a/b가 너무 크면, 세퍼레이터에 있어서 내열 다공질층 (II)가 차지하는 비율이 너무 작아져, 세퍼레이터 전체의 내열성 향상 효과가 작아질 우려가 있다.

[0091] 세퍼레이터의 강도로서는, 직경 1mm의 니들을 사용한 찌름 강도로 50g 이상인 것이 바람직하다. 이러한 찌름 강도가 너무 작으면, 리튬의 덴드라이트 결정이 발생한 경우에, 세퍼레이터의 찢어짐에 의한 단락이 발생하는 경우가 있다. 세퍼레이터를 상기의 구성으로 함으로써, 상기 찌름 강도를 확보할 수 있다.

[0092] 또, 본 발명의 세퍼레이터는, 150℃에서의 열수축률이 5% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 특성의 세퍼레이터이면, 전지 내부가 150℃ 정도가 되어도, 세퍼레이터의 수축이 거의 생기지 않기 때문에, 정부극의 접촉에 의한 단락을 더욱 확실하게 방지할 수 있어, 고온에서의 전지의 안전성을 더욱 높일 수 있다. 세퍼레이터를 상기의 구성을 채용함으로써, 상기 열수축률을 확보할 수 있다.

[0093] 상기의 「150℃의 열수축률」이란, 세퍼레이터를 항온조에 넣고, 온도를 150℃까지 상승시켜서 3시간 방치한 후

에 꺼내, 항온조에 넣기 전의 세퍼레이터의 치수와 비교함으로써 구해지는 치수의 감소 비율을 백분율로 나타낸 것이다.

- [0094] 본 발명의 세퍼레이터의 제조 방법에는, 예를 들면, 하기의 (a) 또는 (b)의 방법을 채용할 수 있다. 제조 방법 (a)는, 다공질 기체에, 내열성 미립자를 함유하는 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물(슬러리 등의 액상 조성물 등)을 도포한 후, 수지 다공질막 (I)과 서로 겹쳐 건조하여, 1개의 세퍼레이터로 하는 방법이다.
- [0095] 상기의 경우의 다공질 기체로서는, 구체적으로는, 상기 예시한 각 재료를 구성 성분 포함시키는 섬유상 물질의 적어도 1종으로 구성되는 직포나, 이들 섬유상 물질끼리 서로 얽힌 구조를 가지는 부직포 등의 다공질 시트 등을 들 수 있다. 더 구체적으로는, 종이, PP 부직포, 폴리에스테르 부직포(PET 부직포, PEN 부직포, PBT 부직포 등), PAN 부직포 등의 부직포를 예시할 수 있다.
- [0096] 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물은, 내열성 미립자 외에, 수지 (C) 등으로 형성된 미립자, 유기 바인더 등을 함유하고, 이것들을 용매(분산매를 포함한다. 이하 동일.)에 분산시킨 것이다. 또한, 유기 바인더에 대해서는 용매에 용해시킬 수도 있다. 내열 다공질층 (I) 형성용 조성물에 사용되는 용매는, 내열성 미립자, 수지 (C)의 미립자 등을 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한, 유기 바인더를 균일하게 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이면 되는데, 예를 들면, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 테트라히드로푸란 등의 푸란류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등, 일반적으로 유기 용매가 적합하게 사용된다. 또한, 이들 용매에, 계면 장력을 제어할 목적으로, 알코올(에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등), 또는, 모노메틸아세테이트 등의 각종 프로필렌 옥사이드계 글리콜 에테르 등을 적절히 첨가해도 된다. 또, 유기 바인더가 수용성인 경우, 에멀션으로서 사용하는 경우 등에서는, 물을 용매로 해도 되고, 이때도 알코올류(메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜 등), 실리콘계, 불소계, 폴리에테르계 등의 각종 계면 활성제 등을 적절히 첨가하여 계면 장력을 제어할 수도 있다.
- [0097] 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물은, 내열성 미립자나 유기 바인더, 나아가서는 필요에 따라 수지 (C)의 미립자 등을 포함하는 고형분 함량을, 예를 들면, 10~80질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 다공질 기체의 공극의 개구 지름이 비교적 큰 경우, 예를 들면, 5 μ m 이상인 경우에는, 이것이 전지의 단락의 요인이 되기 쉽다. 따라서, 이 경우에는, 내열성 미립자나 수지 (C)의 미립자 등의 전부 또는 일부가, 다공질 기체의 공극 내에 존재하는 구조로 하는 것이 바람직하다. 다공질 기체의 공극 내에 내열성 미립자, 수지 (C)의 미립자 등을 존재시키기 위해서는, 예를 들면, 이들을 함유하는 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물을 다공질 기체에 도포한 후에 일정한 갭을 통과시켜, 여분의 조성물을 제거한 후, 건조시키는 등의 공정을 이용하면 된다.
- [0099] 내열성 미립자로서 판상 입자를 사용하는 경우, 세퍼레이터에 함유시키는 판상 입자의 배향성을 높여 그 기능을 더욱 유효하게 작용시키기 위해서는, 판상 입자를 함유하는 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물을 다공질 기체에 도포하고 함침시킨 후, 상기 조성물에 시어(shear)나 자장을 가하는 방법을 이용하면 된다. 예를 들면, 상기와 같이, 판상 입자를 함유하는 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물을 다공질 기체에 도포한 후, 일정한 갭을 통과 시킴으로써, 상기 조성물에 시어를 가할 수 있다.
- [0100] 또, 판상 입자를 비롯한 내열성 미립자나 수지 (C)의 미립자 등, 각각의 구성물이 가지는 작용을 더욱 유효하게 발휘시키기 위하여, 상기 구성물을 편재시켜, 세퍼레이터의 막 면과 평행 또는 대략 평행하게, 상기 구성물이 층상으로 모인 형태로 해도 된다.
- [0101] 본 발명의 세퍼레이터의 제조 방법 (b)는, 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물에, 추가로 필요에 따라 섬유상 물질을 함유시키며, 이것을 수지 다공질막 (I)의 표면에 도포하고, 소정의 온도로 건조시키는 방법이다. 제조 방법 (b)로 세퍼레이터를 제조함에 있어서, 수지 다공질막 (I)로서 폴리올레핀 등의 소수성을 가지는 막을 사용하고, 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물의 매체로서 물 등을 사용하는 경우, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 수지 다공질막 (I) 표면에 미리 실시함으로써, 수지 다공질막 (I)의 표면의 습윤성을 높이고 나서, 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물의 도포를 행하는 것이 바람직하다. 또, 상기 서술한 바와 같이 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물의 계면 장력을 적절히 조정하고 나서, 수지 다공질막 (I)의 표면에 도포해도 된다.
- [0102] 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물은, 그라비아 코터, 다이 코터, 딥 코터, 스프레이 코터 등의 각종 공지된 방법에 의해 도포할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 세퍼레이터를 적용할 수 있는 전지, 즉, 본 발명의 전지는, 유기 전해액을 사용하는 이차 전지이면

특별히 한정되는 것이 아니고, 각종 구성이나 구조를 가지는 이차 전지가 해당한다.

- [0104] 이하, 일례로서, 리튬 2차 전지로서의 적용에 대하여 상세하게 설명한다. 리튬 2차 전지의 형태로서는, 스틸캔이나 알루미늄캔 등을 외장캔으로서 사용한 통형(각통형이나 원통형 등) 등을 들 수 있다. 또, 금속을 증착한 라미네이트 필름을 외장체로 한 소프트 패키지 전지로 할 수도 있다.
- [0105] 정극으로서, 종래부터 알려져 있는 리튬 2차 전지에 사용되고 있는 정극, 즉, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 함유하는 정극이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 활물질로서, $Li_{1+x}MO_2$ ($-0.1 < x < 0.1$, M : Co, Ni, Mn, Al, Mg 등)로 나타내지는 층상 구조의 리튬 함유 천이 금속 산화물, $LiMn_2O_4$ 나 그 원소의 일부를 타원소로 치환한 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물, $LiMPO_4$ (M : Co, Ni, Mn, Fe 등)로 나타내지는 올리빈형 화합물 등을 사용하는 것이 가능하다. 상기 층상 구조의 리튬 함유 천이 금속 산화물의 구체예로서는, $LiCoO_2$ 나 $LiNi_{1-x}Co_x-yAl_yO_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.2$) 등 외에, 적어도 Co, Ni 및 Mn을 포함하는 산화물($LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$, $LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O_2$ 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0106] 도전 조제(助劑)로서는, 카본 블랙 등의 탄소 재료가 사용되고, 바인더로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등 불소 수지가 사용되며, 이들 재료와 활물질이 혼합된 정극 합제에 의해 정극 합제층이, 예를 들면, 집전체 표면에 형성된다.
- [0107] 또, 정극의 집전체로서는, 알루미늄 등의 금속의 박(箔), 편칭 메탈, 망(網), 익스팬드 메탈 등을 사용할 수 있지만, 통상, 두께가 10~30 μ m의 알루미늄박이 적합하게 사용된다.
- [0108] 정극 측의 리드부는, 통상, 정극 제조 시에, 집전체 일부에 정극 합제층을 형성하지 않고 집전체의 노출부를 남겨, 그곳을 리드부로 함으로써 형성된다. 단, 리드부는 반드시 당초부터 집전체와 일체화되어 있을 것은 요구되지 않고, 집전체에 알루미늄제의 박 등을 나중에 접속함으로써 형성해도 된다.
- [0109] 부극으로서, 종래부터 알려져 있는 리튬 2차 전지에 사용되고 있는 부극, 즉, Li 이온을 흡장 방출 가능한 활물질을 함유하는 부극이면 특별히 제한은 없다.
- [0110] 예를 들면, 활물질로서, 흑연, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물의 소성체, 메소카본 마이크로 비즈(MCMB), 탄소 섬유 등의, 리튬을 흡장, 방출 가능한 탄소계 재료의 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용된다. 또, Si, Sn, Ge, Bi, Sb, In 등의 원소 및 그 합금, 리튬 함유 질화물, 또는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 등의 산화물 등의, 리튬 금속에 가까운 저전압으로 충방전할 수 있는 화합물, 혹은 리튬 금속이나 리튬/알루미늄 합금도 부극 활물질로서 사용할 수 있다. 이들 부극 활물질에 도전 조제(카본 블랙 등의 탄소 재료 등)나 PVDF 등의 바인더 등을 적절히 첨가한 부극 합제를, 집전체를 심재(芯材)로 하여 성형체(부극 합제층)로 완성한 것, 또는 상기 각종 합금이나 리튬 금속의 박을 단독 혹은 집전체 표면에 적층한 것 등이 사용된다.
- [0111] 부극에 집전체를 사용하는 경우에는, 집전체로서는, 구리제나 니켈제의 박, 편칭 메탈, 망, 익스팬드 메탈 등을 사용할 수 있지만, 통상, 구리박이 사용된다. 이 부극 집전체는, 고에너지 밀도의 전지를 얻기 위하여 부극 전체의 두께를 얇게 하는 경우, 두께의 상한은 30 μ m인 것이 바람직하고, 하한은 5 μ m인 것이 바람직하다. 또, 부극 측의 리드부는, 정극 측의 리드부와 동일하게 하여 형성하면 된다.
- [0112] 전극은, 상기 정극과 상기 부극을, 본 발명의 세퍼레이터를 개재하여 적층한 적층체나, 또한 이것을 권회한 전극 권회체의 형태로 사용할 수 있다.
- [0113] 또한, 내열 다공질층(II)에 사용하는 내열성 미립자로서, 내산화성이 우수한 재료(예를 들면, 무기 산화물)를 사용한 경우, 내열 다공질층(II)를 정극 측을 향하게 함으로써, 정극에 의한 세퍼레이터의 산화를 억제하는 것이 가능해져, 고온 시의 보존 특성이나 충방전 사이클 특성이 우수한 전지로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 전지에 있어서는, 세퍼레이터의 내열 다공질층(II)를 정극 측을 향하는 구성으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0114] 유기 전해액으로서, 리튬염을 유기 용매에 용해한 용액이 사용된다. 리튬염으로서, 용매 중에서 해리하여 Li^+ 이온을 형성하고, 전지로서 사용되는 전압 범위에서 분해 등의 부반응을 일으키기 어려운 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$ 등의 무기 리튬염, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ ($n \geq 2$), $LiN(R_fOSO_2)_2$ [여기서 R_f 는 플루오로알킬기] 등의 유기 리튬염 등을 사용할 수 있다.

- [0115] 유기 전해액에 사용하는 유기 용매로서는, 상기 리튬염을 용해하고, 전지로서 사용되는 전압 범위에서 분해 등의 부반응을 일으키지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트 ; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸 에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트 ; 프로피온산메틸 등의 사슬형 에스테르 ; γ -부티로락톤 등의 고리형 에스테르 ; 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 1,3-디옥소란, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등의 사슬형 에테르 ; 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 고리형 에테르 ; 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴 등의 니트릴류 ; 에틸렌글리콜설파이트 등의 아황산 에스테르류 ; 등을 들 수 있고, 이것들은 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 더욱 양호한 특성의 전지로 하기 위해서는, 에틸렌카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합 용매 등, 높은 도전율을 얻을 수 있는 조합으로 사용하는 것이 바람직하다. 또, 이것들의 전해액에 안전성이나 충방전 사이클성, 고온 저장성과 같은 특성을 향상시킬 목적으로, 비닐렌카보네이트류, 1,3-프로판설통, 디페닐디설파이드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 플루오로벤젠, t-부틸벤젠 등의 첨가제를 적절히 가할 수도 있다.
- [0116] 이 리튬염의 유기 전해액 중의 농도로서는, 0.5~1.5mol/l로 하는 것이 바람직하고, 0.9~1.25mol/l로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0117] 또한, 상기와 같은 정극 합제층을 가지는 정극이나, 부극 합제층을 가지는 부극은, 예를 들면, 정극 합제를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 용매에 분산시킨 정극 합제층 형성용 조성물(슬러리 등)이나, 부극 합제를 NMP 등의 용매에 분산시킨 부극 활물질층 형성용 조성물(슬러리 등)을 집전체 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 제조된다.
- [0118] 실시예
- [0119] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0120] 본 실시예에서 나타나는 수지 다공질막 (I)을 구성하는 수지 (A)의 용점은, JIS K 7121의 규정에 준하여, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정된 용해 온도이며, 수지 다공질막 (I) 및 내열 다공질층 (II)의 공공률은, 상기 서술한 방법에 의해 구한 공공률이다. 또, 하기에 나타내는 방법으로 세퍼레이터의 물성값을 측정하였다.
- [0121] <열수축률>
- [0122] 4cm×4cm로 잘라낸 각 세퍼레이터의 시험편을, 클립으로 고정된 2매의 스테인리스 강관으로 끼워넣고, 이것들을 150℃의 항온조 내에 30분 방치한 후에 꺼내, 각 시험편의 길이를 측정하고, 시험 전의 길이와 비교하여 길이의 감소 비율을 열수축률이라고 하였다.
- [0123] <셋다운 온도, 셋다운 속도 및 셋다운 후의 저항값>
- [0124] 16mm ϕ 의 스테인리스 강관으로, 25mm ϕ 로 자른 세퍼레이터를 끼워넣고, 전해액(에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트를 체적비 1:2로 혼합하고, LiPF₆을 1.0mol/l의 농도로 용해한 용액)을 주입하여 밀폐된 셀을 제조하였다. 이 셀을 항온조 중에서, 1℃/min의 비율로 150℃까지 승온하고, HIOKI제 「3560형 밀리옴하이테스터」로 1KHz에서의 저항값을 측정하였다. 또, 열전대를 셀 표면에 배치하여, 셀 표면의 온도를 동시에 관독하였다. 상기의 측정으로, 저항값이 40 Ω 가 된 온도를 셋다운 온도로 하였다. 또, 셋다운 온도의 전후 각각 10 Ω , 합계 20 Ω 의 저항값의 변화로부터, 상기 (1)식을 이용하여 셋다운 속도를 계산하였다.
- [0125] 또, 셋다운 후, 이어서 세퍼레이터의 저항값의 측정을 계속하여, 최고 도달 저항값을 측정하고, 상기 (2)식에 의해 셋다운 후의 세퍼레이터의 저항값을 구하였다. 또한, 장치의 사양 상 3k Ω 를 넘는 저항값은 측정할 수 없기 때문에, 그 경우의 저항값은 「>3k Ω 」로 하였다(측정에 사용한 스테인리스 강관의 면적이 약 2cm²인 점에서, 후기하는 각 실시예에서는, 측정 결과가 3k Ω 를 넘는 경우, 「>1.5k Ω /cm²」로 기재한다).
- [0126] 실시예 1
- [0127] 내열성 미립자로서 관상 베마이트(평균 입경 1 μ m, 애스펙트비 10) 1000g을 물 1000g에 분산시키고, 추가로 유기 바인더로서 SBR 라텍스(고형분 비율 40질량%) 120g을 가하여 균일하게 분산시켜, 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물을 조제하였다.
- [0128] 또, 수지 다공질막 (I)로서, PP층과 PE층을, PP/PE/PP의 순으로 3층 적층한 미다공막(총 두께 : 16 μ m, 각 층의

두께 ; PP층 : 5 μ m / PE층 : 6 μ m / PP층 : 5 μ m, 공공률 39%, PE의 용점 134 $^{\circ}$ C, PP의 용점 163 $^{\circ}$ C)을 준비하였다. 수지 다공질막 (I)의 편면에, 상기 내열 다공질층 (II) 형성용 조성물을 블레이드 코터에 의해 도포하여 건조하고, 두께가 5 μ m가 되도록, 내열성 미립자인 판상 베마이트를 주체로서 포함하는 내열 다공질층 (II)를 형성하여, 세퍼레이터를 제조하였다. 또한, 유기 바인더의 밀도를 1.2g/cm³, 베마이트의 밀도를 3g/cm³로 하여 산출한 내열 다공질층 (II)의 공공률은 53%이며, 내열 다공질층 (II)에 있어서의 내열성 미립자의 체적 비율은, 89%(89체적%)이었다.

[0129] 또, 이 세퍼레이터의 열수축률은 5%이고, 섯다운 온도는 131 $^{\circ}$ C, 섯다운 속도는 79 Ω /min·cm²이었다. 또, 섯다운 후의 저항값은 >1.5k Ω /cm²이었다.

[0130] 실시예 2

[0131] 내열성 미립자로서 2차 입자상 베마이트(평균 입경 0.6 μ m)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 세퍼레이터를 제조하였다. 이 세퍼레이터는, 내열 다공질층 (II)의 공공률이 59%이며, 내열 다공질층 (II)에 있어서의 내열성 미립자의 체적 비율은 89%이었다. 또, 이 세퍼레이터는, 열수축률이 3%이고, 섯다운 온도, 섯다운 속도 및 섯다운 후의 저항값은, 실시예 1과 대략 동일하였다.

[0132] 실시예 3

[0133] 내열성 미립자로서 입상 알루미나(평균 입경 0.4 μ m)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 세퍼레이터를 제조하였다. 이 세퍼레이터는, 내열 다공질층 (II)의 공공률이 50%이며, 내열 다공질층 (II)에 있어서의 내열성 미립자의 체적 비율은 86%이었다. 또, 이 세퍼레이터는, 열수축률이 7%이고, 섯다운 온도, 섯다운 속도, 및 섯다운 후의 저항값은, 실시예 1과 대략 동일하였다.

[0134] 비교예 1

[0135] 수지 다공질막 (I)로서, PE제 미다공막(두께 16 μ m, 공공률 39%, PE의 용점 137 $^{\circ}$ C)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 세퍼레이터를 제조하였다. 이 세퍼레이터는, 열수축률이 5%, 섯다운 온도는 134 $^{\circ}$ C, 섯다운 속도는 9.2 Ω /min·cm²이었다. 또, 섯다운 후의 저항값은 139 Ω /cm²이었다.

[0136] 비교예 2

[0137] 실시예 1에서 사용한 수지 다공질막 (I)에 내열 다공질층 (II)를 형성하지 않고 세퍼레이터로 하였다. 이 세퍼레이터는, 열수축률이 49%, 섯다운 온도는 130 $^{\circ}$ C, 섯다운 속도는 79 Ω /min·cm², 섯다운 후의 저항값은 >1.5k Ω /cm²이었다.

[0138] 제조예 1(부극의 제조)

[0139] 부극 활물질인 흑연 : 95질량부와, 바인더인 PVDF : 5질량부를, NMP를 용제로서 균일해지도록 혼합하여 부극 합제 함유 페이스트를 조제하였다. 이 부극 합제함유 페이스트를, 구리막으로 이루어지는 두께 10 μ m의 집전체의 양면에, 도포 길이가 표면 790mm, 이면 810mm가 되도록 간헐 도포하고, 건조한 후, 캘린더 처리를 행하여 전체 두께가 80 μ m가 되도록 부극 합제층의 두께를 조정하고, 폭 56mm가 되도록 절단하여, 길이 920mm, 폭 56mm의 부극을 제조하였다. 또한 이 부극의 구리막의 노출부에 탭을 용접하여 리드부를 형성하였다.

[0140] 제조예 2(정극의 제조)

[0141] 정극 활물질인 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ : 85질량부, 도전 조제인 아세틸렌 블랙 : 10질량부, 및 바인더인 PVDF : 5질량부를, NMP를 용제로 하고 균일해지도록 혼합하여, 정극 합제 함유 페이스트를 조제하였다. 이 페이스트를, 집전체가 되는 두께 20 μ m의 알루미늄박의 양면에, 도포 길이가 표면 795mm, 이면 805mm가 되도록 간헐 도포하고, 건조한 후, 캘린더 처리를 행하며, 전체 두께가 95 μ m가 되도록 정극 합제층의 두께를 조정하고, 폭 54mm가 되도록 절단하여, 길이 910mm, 폭 54mm의 정극을 제조하였다. 또한 이 정극의 알루미늄박의 노출부에 탭을 용접하여 리드부를 형성하였다.

[0142] 실시예 4

[0143] 제조예 1에서 제조한 부극과 제조예 2에서 제조한 정극 사이에, 실시예 1의 세퍼레이터를, 내열 다공질층 (II)가 정극 측이 되도록 개재시키고, 소용돌이상으로 권회하여 전극 권회체를 제조하였다. 이 전극 권회체를 직경 18mm, 길이 650mm의 원통상 철제 외장캔에 넣고, 유기 전해액(에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트를 체적비 1:2로 혼합한 용매에 LiPF₆을 농도 1.2mol/l로 용해한 용액)을 주입한 후에 봉지(封止)를 행하여 리튬 2차 전지

를 제조하였다.

- [0144] 실시예 5~6, 비교예 3~4
- [0145] 실시예 1의 세퍼레이터 대신, 각각 실시예 2~3, 비교예 1~2의 세퍼레이터를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0146] 또, 실시예 4~6 및 비교예 3~4의 리튬 2차 전지에 대하여, 이하의 조건으로 충방전을 행하여 충전 용량 및 방전 용량을 각각 측정하고, 이것들의 전지 특성(충전 특성)을 평가하였다.
- [0147] 충전은, 0.2C의 전류값으로 전지 전압이 4.2V가 될 때까지 정전류 충전을 행하고, 이어서, 4.2V에서의 정전압 충전을 행하는 정전류-정전압 충전으로 하였다. 충전 종료까지의 총 충전 시간은 15시간으로 하였다. 충전 후의 각 전지를, 0.2C의 방전 전류로, 전지 전압이 3.0V가 될 때까지 방전시켜서 충방전 특성을 평가한바, 모든 전지에서 정상적으로 충방전하는 것을 확인하였다.
- [0148] 또, 상기와 동일한 조건으로 충전한 실시예 4~6 및 비교예 3~4의 리튬 2차 전지를, 20V, 1C의 전류값으로 1시간의 연속 충전을 행하고, 과충전 시험을 실시하였다.
- [0149] 또한, 상기와 동일한 조건으로 충전한 실시예 4~6 및 비교예 3~4의 리튬 2차 전지에 대하여, 이하의 방법에 의해, 승온 시험을 행하였다. 충전 후의 각 전지를 항온조에 넣고, 30℃에서 150℃까지 매분 1℃의 비율로 온도 상승시켜서 가열하며, 150℃에 도달한 상태에서 추가로 30분간 온도를 유지하여, 전지의 표면 온도를 측정하였다.
- [0150] 실시예 4~6 및 비교예 3~4의 리튬 2차 전지에 있어서의 상기 각 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0151]	사용한 세퍼레이터	과충전 시험	승온 시험
실시예 4	실시예 1	이상 없음	이상 없음
실시예 5	실시예 2	이상 없음	이상 없음
실시예 6	실시예 3	이상 없음	이상 없음
비교예 3	비교예 1	급격한 전압 저하와 온도 상승	이상 없음
비교예 4	비교예 2	이상 없음	온도 상승

[0152] 표 1로부터 분명하게 나타나는 바와 같이, 비교예 1의 전지는, 승온 시험에 있어서는 실시예 4~6의 전지에 비해 차가 없었지만, 과충전 시험에 있어서는, 1시간에 도달하기 전에, 급격한 전압 저하와 온도 상승이 일어났다. 한편, 비교예 2의 전지는, 과충전 시험에 있어서는 실시예 4~6에 비해 차가 없었지만, 승온 시험에 있어서는 온도 상승을 볼 수 있었다. 이것으로부터 실시예 4~6의 전지는 안전성이 우수한 것이 판명되었다.

산업상 이용가능성

[0153] 본 발명의 전지는, 각종 전자 기기의 전원 용도 등, 종래부터 알려져 있는 전지가 사용되고 있는 각종 용도와 동일한 용도에 적용할 수 있다.