



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091471
(43) 공개일자 2015년08월11일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 2/1686 (2013.01) H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7012687</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년10월25일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년05월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079032</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/083988 국제공개일자 2014년06월05일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2012-262515 2012년11월30일 일본(JP) (뒷면에 계속)</p>	<p>(71) 출원인 데이진 가부시킴가이사 일본 오사카후 오사카시 주오구 미나미혼마찌 1쵸메 6방 7고</p> <p>(72) 발명자 혼다 스스무 일본국 야마구치켄 이와쿠니시 히노데초 2-1 데이진 가부시킴가이사 이와쿠니 리썬치 센터 내 요시토미 다카시 일본국 야마구치켄 이와쿠니시 히노데초 2-1 데이진 가부시킴가이사 이와쿠니 리썬치 센터 내 니시카와 사토시 일본국 야마구치켄 이와쿠니시 히노데초 2-1 데이진 가부시킴가이사 이와쿠니 리썬치 센터 내</p> <p>(74) 대리인 문두현, 문기상</p>
---	--

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 비수계 이차전지용 세퍼레이터 및 비수계 이차전지

(57) 요약

다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 입자와 무기 필러의 집합체이고, 하기의 식(1)을 만족시키는 내열성 다공질층을 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

$$\text{식(1)} \quad 0.65 \leq V_f / \text{CPVC} \leq 0.99$$

식(1) 중, V_f 는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 무기 필러의 입계 안료 체적 농도(체적%)이다. 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 및 필러를 함유하고, 하기의 식(2)을 만족시키는 내열성 다공질층과, 상기 다공질 기재 및 상기 내열성 다공질층의 적층체의 양면에 마련되며, 접착성 수지를 함유하는 접착성 다공질층을 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

$$\text{식(2)} \quad 0.40 \leq V_f / \text{CPVC} \leq 0.99$$

식(2) 중, V_f 는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 필러의 입계 안료 체적 농도(체적%)이다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/162 (2013.01)
H01M 2/1646 (2013.01)
H01M 2/1653 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2012-262516	2012년11월30일	일본(JP)
JP-P-2013-056710	2013년03월19일	일본(JP)
JP-P-2013-056712	2013년03월19일	일본(JP)
JP-P-2013-123873	2013년06월12일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

다공질 기재와,

상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 입자와 무기 필러의 집합체이고, 하기의 식(1)을 만족시키는 내열성 다공질층,

을 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

$$\text{식(1)} \quad 0.65 \leq Vf/CPVC \leq 0.99$$

식(1) 중, Vf는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 무기 필러의 임계 안료 체적 농도(체적%)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내열성 다공질층의 공공률(空孔率)이 40% 이상 70% 이하인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 내열성 다공질층의 공공률과 상기 Vf/CPVC와의 곱이 40% 이상 60% 이하인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 함유량이 2.0g/m² 이상 20.0g/m² 이하인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 필러의 임계 안료 체적 농도가 20체적% 이상 70체적% 이하인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공질 기재는, 열가소성 수지를 함유하고,

상기 비수계 이차전지용 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로 상기 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의, 길이 방향의 열치수 변화율 및 폭 방향의 열치수 변화율이 3% 이하인,

비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수계 이차전지용 세퍼레이터는, 150℃에서 30분간 열처리했을 때의, 길이 방향의 열수축률 및 폭 방향의 열수축률이 3% 이하인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 입자가, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 필러가 수산화마그네슘 또는 산화마그네슘인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 10

다공질 기재와,

상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 및 필러를 함유하고, 하기의 식(2)을 만족시키는 내열성 다공질층과,

상기 다공질 기재 및 상기 내열성 다공질층의 적층체의 양면에 마련되며, 접착성 수지를 함유하는 접착성 다공질층

을 구비한 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

$$\text{식(2)} \quad 0.40 \leq V_f / \text{CPVC} \leq 0.99$$

식(2) 중, V_f 는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 필러의 임계 안료 체적 농도(체적%)이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 내열성 다공질층의 공공률과 상기 접착성 다공질층의 공공률의 평균이 30% 이상 70% 이하인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 내열성 다공질층에 있어서, 상기 수지와 상기 필러의 합계량에 차지하는 상기 필러의 비율이 50질량% 이상 98질량% 이하인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필러의 임계 안료 체적 농도가 20체적% 이상 80체적% 이하인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내열성 다공질층과 상기 접착성 다공질층과의 사이의 박리 강도가 0.05N/cm 이상인, 비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지가, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자이고,

상기 필러가, 무기 필러이고,

상기 내열성 다공질층이, 상기 수지 입자와 상기 무기 필러의 집합체인,

비수계 이차전지용 설퍼레이터.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 필러가 수산화마그네슘 또는 산화마그네슘인, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 내열성 다공질층은, 추가로 증점제를 함유하는, 비수계 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 18

양극과, 음극과, 상기 양극 및 상기 음극의 사이에 배치된 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터를 구비하며, 리튬의 도프·탈(脫)도프에 의해 기전력을 얻는, 비수계 이차전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 비수계 이차전지용 세퍼레이터 및 비수계 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 이차전지로 대표되는 비수계 이차전지는, 휴대전화나 노트북 PC와 같은 휴대용 전자 기기의 주전원으로 서 광범위하게 보급되고 있다. 그리고, 전기 자동차나 하이브리드카의 주전원, 야간 전기의 축전 시스템 등으로 적용이 넓어지고 있다. 비수계 이차전지의 보급에 수반하여, 안정한 전지 특성과 안전성을 확보하는 것이 과제로 되고 있다.

[0003] 비수계 이차전지의 안전성 확보에 있어서 세퍼레이터의 역할은 중요하다. 특히 섀다운 기능의 관점에서, 현상 황에서는 폴리올레핀을 주성분으로 하는 폴리올레핀 다공막이 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 폴리올레핀 다공막만으로 이루어지는 세퍼레이터는, 섀다운 기능이 발현하는 온도보다도 높은 온도에 노출되었을 경우, 세퍼레이터 전체가 용융(소위 멜트 다운)할 우려가 있다.

[0005] 또한, 폴리올레핀은, 다른 수지나 다른 재료와의 접착성이 부족하기 때문에, 폴리올레핀 다공막과 전극과의 접착성이 충분하지 않고, 그 결과, 전지 용량의 저하나 사이클 특성의 저하를 일으키는 경우가 있었다.

[0006] 그래서, 폴리올레핀 다공막의 편면 또는 양면에, 세퍼레이터의 내열성의 향상이나, 전극과 세퍼레이터와의 접착성의 향상을 목적으로, 수지 및 필러를 함유하는 다공질층을 마련하는 제안이 이루어지고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1~9 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 특개2000-030686호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특표 2012-529742호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특개2011-171290호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특개2010-065088호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특개2000-057846호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특개2009-021265호 공보
- (특허문헌 0007) 일본국 특개2006-286531호 공보
- (특허문헌 0008) 일본국 특개2009-187702호 공보
- (특허문헌 0009) 일본국 특개2002-141042호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 지금까지 각종 비수계 이차전지용 세퍼레이터가 제안되어는 있지만, 한층 더 성능의 향상이 요구되고 있으며, 이온 투과성과 열치수안정성의 양쪽이 우수한 세퍼레이터나, 내열성, 전극과의 접착성, 및 이온 투과성을 밸런스 좋게 구비한 세퍼레이터가 요구되고 있다.
- [0009] 본 발명은, 상기 상황을 기초로 이루어졌다.
- [0010] 본 발명의 제1 실시형태는, 이온 투과성과 열치수안정성이 우수한 비수계 이차전지용 세퍼레이터, 그리고, 전지 특성이 우수하며 또한 안전성이 높은 비수계 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 하여, 당해 목적을 달성하는 것을 과제로 한다.
- [0011] 본 발명의 제2 실시형태는, 내열성, 전극과의 접착성, 및 이온 투과성을 밸런스 좋게 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터, 그리고, 전지 특성이 우수하며 또한 안전성이 높은 비수계 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 하여, 당해 목적을 달성하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 제1 실시형태는, 상기 과제를 해결하기 위하여, 이하의 구성을 채용한다.
- [0013] <1> 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 입자와 무기 필러의 집합체이고, 하기의 식(1)을 만족시키는 내열성 다공질층을 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0014] 식(1) $0.65 \leq Vf/CPVC \leq 0.99$
- [0015] 식(1) 중, Vf는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 무기 필러의 입계 안료 체적 농도(체적%)이다.
- [0016] <2> 상기 내열성 다공질층의 공공률(空孔率)이 40% 이상 70% 이하인, <1>에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0017] <3> 상기 내열성 다공질층의 공공률과 상기 Vf/CPVC와의 곱이 40% 이상 60% 이하인, <2>에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0018] <4> 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 함유량이 2.0g/m² 이상 20.0g/m² 이하인, <1>~<3> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0019] <5> 상기 무기 필러의 입계 안료 체적 농도가 20체적% 이상 70체적% 이하인, <1>~<4> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0020] <6> 상기 다공질 기재는, 열가소성 수지를 함유하고, 상기 비수계 이차전지용 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로 상기 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의, 길이 방향의 열치수 변화율 및 폭 방향의 열치수 변화율이 3% 이하인, <1>~<5> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0021] <7> 상기 비수계 이차전지용 세퍼레이터는, 150℃에서 30분간 열처리했을 때의, 길이 방향의 열수축률 및 폭 방향의 열수축률이 3% 이하인, <1>~<6> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0022] <8> 상기 수지 입자가, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자인, <1>~<7> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0023] <9> 상기 무기 필러가 산화마그네슘 또는 산화마그네슘인, <1>~<8> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0024] <10> 상기 내열성 다공질층에 있어서, 상기 수지 입자와 상기 무기 필러의 합계량에 차지하는 상기 무기 필러의 비율이 65질량% 이상 99질량% 이하인, <1>~<9> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0025] <11> 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 수지 입자의 함유량이, 0.5질량% 이상 30질량% 이하인, <1>~<10> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0026] <12> 상기 내열성 다공질층은, 추가로 증점제를 함유하는, <1>~<11> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지

용 세퍼레이터.

- [0027] <13> 양극과, 음극과, 상기 양극 및 상기 음극의 사이에 배치된 <1>~<12> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하며, 리튬의 도프·탈(脫)도프에 의해 기전력을 얻는, 비수계 이차전지.
- [0028] 본 발명의 제2 실시형태는, 상기 과제를 해결하기 위하여, 이하의 구성을 채용한다.
- [0029] <101> 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련되며, 수지 및 필러를 함유하고, 하기의 식 (2)을 만족시키는 내열성 다공질층과, 상기 다공질 기재 및 상기 내열성 다공질층의 적층체의 양면에 마련되며, 접착성 수지를 함유하는 접착성 다공질층을 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0030] 식(2) $0.40 \leq Vf/CPVC \leq 0.99$
- [0031] 식(2) 중, Vf는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 필러의 임계 안료 체적 농도(체적%)이다.
- [0032] <102> 상기 내열성 다공질층의 공공률과 상기 접착성 다공질층의 공공률의 평균이 30% 이상 70% 이하인, <101>에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0033] <103> 상기 내열성 다공질층에 있어서, 상기 수지와 상기 필러의 합계량에 차지하는 상기 필러의 비율이 50질량% 이상 98질량% 이하인, <101> 또는 <102>에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0034] <104> 상기 필러의 임계 안료 체적 농도가 20체적% 이상 80체적% 이하인, <101>~<103> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0035] <105> 상기 내열성 다공질층과 상기 접착성 다공질층과의 사이의 박리 강도가 0.05N/cm 이상인, <101>~<104> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0036] <106> 상기 수지가, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자이고, 상기 필러가, 무기 필러이고, 상기 내열성 다공질층이, 상기 수지 입자와 상기 무기 필러의 집합체인, <101>~<105> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0037] <107> 상기 필러가 산산화마그네슘 또는 산화마그네슘인, <101>~<106> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0038] <108> 상기 다공질 기재가 열가소성 수지를 함유하는, <101>~<107> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0039] <109> 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 수지의 함유량이, 1질량% 이상 50질량% 이하인, <101>~<108> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0040] <110> 상기 접착성 다공질층이, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는, <101>~<109> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0041] <111> 상기 내열성 다공질층은, 추가로 증점제를 함유하는, <101>~<110> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터.
- [0042] <112> 양극과, 음극과, 상기 양극 및 상기 음극의 사이에 배치된 <101>~<111> 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터를 구비하며, 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는, 비수계 이차전지.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 제1 실시형태에 따르면, 이온 투과성과 열치수안정성이 우수한 비수계 이차전지용 세퍼레이터, 그리고, 전지 특성이 우수하며 또한 안전성이 높은 비수계 이차전지가 제공된다.
- [0044] 본 발명의 제2 실시형태에 따르면, 내열성, 전극과의 접착성, 및 이온 투과성을 밸런스 좋게 구비한 비수계 이차전지용 세퍼레이터, 그리고, 전지 특성이 우수하며 또한 안전성이 높은 비수계 이차전지가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또, 이들의 설명 및 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

- [0046] 본 명세서에 있어서 「~」를 사용해서 표시된 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다.
- [0047] 본 명세서에 있어서 「공정」이라는 단어는, 독립한 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확히 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0048] 본 명세서에 있어서 「(메타)아크릴」이라는 표기는 「아크릴」 또는 「메타크릴」을 의미한다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 비수계 이차전지용 세퍼레이터에 관하여, 「길이 방향」이란, 장치상으로 제조되는 세퍼레이터의 장치 방향을 의미하며, 「폭 방향」이란, 세퍼레이터의 길이 방향에 직교하는 방향을 의미한다. 「길이 방향」을 「MD 방향」이라고도 하고, 「폭 방향」을 「TD 방향」이라고도 한다.
- [0050] 본 명세서에 있어서, 「내열성」이란, 200℃ 미만의 온도 영역에서 용융 또는 분해를 일으키지 않는 성상을 의미한다.
- [0051] 이하에, 본 발명에 따른 비수계 이차전지용 세퍼레이터(이하 「세퍼레이터」라고도 함)의 2개의 형태에 대하여 설명한다.
- [0052] <제1 실시형태에 따른 비수계 이차전지용 세퍼레이터>
- [0053] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련된 내열성 다공질층을 구비하고 있다. 그리고, 상기 내열성 다공질층은, 수지 입자와 무기 필러의 집합체이며, 하기의 식(1)을 만족시킨다.
- [0054] 식(1) $0.65 \leq Vf/CPVC \leq 0.99$
- [0055] 식(1) 중, Vf는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 무기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 무기 필러의 임계 안료 체적 농도(체적%)이다.
- [0056] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터가 구비하는 내열성 다공질층은, 복수의 수지 입자와 복수의 무기 필러가 연결해서 이루어지는 층상의 집합체이며, 다공질 기재의 표면공(表面孔)을 폐색시키기 어렵고, 그 결과, 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는 이온 투과성이 우수하다.
- [0057] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 내열성 다공질층이 함유하는 무기 필러에 대하여, 무기 필러의 체적 비율(체적%)과, 무기 필러의 임계 안료 체적 농도(Critical Pigment Volume Concentration; CPVC)(체적%)와의 비 Vf/CPVC가, 0.65~0.99이다. Vf/CPVC가 0.65 이상임에 의해, 세퍼레이터의 이온 투과성과 열치수안정성이 함께 우수하다. 이 관점에서, Vf/CPVC는 0.70 이상이 바람직하며, 0.80 이상이 보다 바람직하다. 한편, Vf/CPVC가 0.99 이하임에 의해, 내열성 다공질층으로부터 무기 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어려우므로, 열치수안정성을 유지할 수 있다. 이 관점에서, Vf/CPVC는 0.985 이하가 바람직하며, 0.98 이하가 보다 바람직하다.
- [0058] 무기 필러의 임계 안료 체적 농도(Critical Pigment Volume Concentration; CPVC)란, 단위 질량당의 아미노유 흡유량을 JIS K-5101-13-1(2004)에 따라서 측정하고, 하기의 식에 의하여 산출되는 물성값이다.
- [0059] 무기 필러의 CPVC(체적%)=단위 질량당의 아미노유 흡유량(ml/g)×무기 필러의 비중(g/cm³)×100
- [0060] 무기 필러의 CPVC는, 무기 필러의 재질, 입경, 입도 분포, 형상 등의 인자가 총합하여 결정되는 물성이며, 이들 인자를 각각 조정함에 의하여 제어 가능하다. 예를 들면, 무기 필러를 분쇄하거나, 입경이 다른 무기 필러를 혼합하거나 함으로써, CPVC를 조정할 수 있다.
- [0061] 내열성 다공질층에 있어서의 무기 필러의 체적 비율 Vf는, 이하의 식에 의하여 산출한다.
- [0062] 무기 필러의 체적 비율 Vf(체적%)=단위 면적당의 무기 필러의 체적(cm³/m²)÷단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)×100
- [0063] 단위 면적당의 무기 필러의 체적(cm³/m²)은, 단위 면적당의 무기 필러의 중량(g/m²)을, 무기 필러의 비중(g/cm³)으로 나눈셈하여 구한다. 단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)은, 내열성 다공질층의 두께와 단위 면적의 곱에 의하여 구한다. 단위 면적당의 무기 필러의 중량(g/m²)은, 단위 면적당의 내열성 다공질층의 중량(평균, g/m²)과 내열성 다공질층의 조성으로부터 구해도 되고, 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)으로 구해도 된다.

- [0064] 내열성 다공질층에 있어서의 무기 필러의 체적 비율 V_f 는, 내열성 다공질층의 조성이나 공공률에 의하여 제어할 수 있다.
- [0065] 이하에, 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터를 구성하는 구성 요소, 및 구성 요소에 함유되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0066] [다공질 기재]
- [0067] 본 발명에 있어서 다공질 기재란, 내부에 공공 내지 공극을 갖는 기재를 의미한다. 이러한 기재로서는, 미다공막; 부직포, 지상(紙狀) 시트 등의 섬유상물(纖維狀物)로 이루어지는 다공성 시트; 등을 들 수 있다. 특히, 세퍼레이터의 박막화 및 고강도화의 관점에서, 미다공막이 바람직하다. 미다공막이란, 내부에 다수의 미세공을 가지며, 이들 미세공이 연결된 구조로 되어 있고, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 이루어진 막을 의미한다.
- [0068] 다공질 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 재료이면 유기 재료 및 무기 재료의 어느 것이어도 된다.
- [0069] 다공질 기재를 구성하는 재료는, 다공질 기재에 섫다운 기능을 부여하는 관점에서는, 열가소성 수지가 바람직하다. 여기에서, 섫다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 구성 재료가 용해하여 다공질 기재의 구멍을 폐색함에 의해 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 등을 들 수 있다. 열가소성 수지는, 섫다운 기능을 부여하는 관점에서, 유동 신장 변형 온도가 200℃ 미만인 수지가 바람직하다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도란, 시료의 온도를 일정한 속도로 상승시키면서, 일정한 인장력을 가하여 시료의 신장을 측정했을 때에, 신장률(=신장량÷당초의 시료 길이×100)이 15%로 되는 온도를 말한다. 구체적으로는, 하기의 방법으로 구해지는 온도이다.
- [0071] 열가소성 수지로 이루어지는 다공질 기재를, TD 방향 3mm×MD 방향 16mm, 및, MD 방향 3mm×TD 방향 16mm로 잘라낸다. TMA 측정 장치에 샘플을 설치하고, 샘플의 길이 방향으로 하중 19.6mN을 가하고 승온 속도 5℃/분으로 TMA(열기계 분석, Thermomechanical Analysis)를 행하여, MD 방향 및 TD 방향 각각에 대하여, 횡축에 온도, 종축에 샘플 길이를 플롯한 TMA 차트를 작성한다. MD 방향 및 TD 방향 각각에 대하여, TMA 차트로부터, 샘플의 신장률이 15%로 된 온도를 구하고, 양자의 평균을 산출하여, 다공질 기재를 구성하는 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도로 한다.
- [0072] 다공질 기재로서는, 폴리올레핀을 함유하는 미다공막(「폴리올레핀 미다공막」이라 함)이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막으로서, 종래의 비수계 이차전지용 세퍼레이터에 적용되고 있는 폴리올레핀 미다공막 중에서, 충분한 역학 특성과 이온 투과성을 갖는 것을 선택하면 된다.
- [0073] 폴리올레핀 미다공막은, 섫다운 기능을 발현하는 관점에서, 폴리에틸렌을 함유하는 것이 바람직하며, 폴리에틸렌의 함유량으로서 95질량% 이상이 바람직하다.
- [0074] 폴리올레핀 미다공막은, 고온에 노출되었을 때에 용이하게 과막하지 않는 정도의 내열성을 부여한다는 관점에서는, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 함유하는 폴리올레핀 미다공막이 바람직하다. 이러한 폴리올레핀 미다공막으로서, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 1개의 층에 있어서 혼재해 있는 미다공막을 들 수 있다. 이러한 미다공막에 있어서는, 섫다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서, 95질량% 이상의 폴리에틸렌과 5질량% 이하의 폴리프로필렌을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 섫다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서는, 폴리올레핀 미다공막이 2층 이상의 적층 구조를 구비하고 있으며, 적어도 1층은 폴리에틸렌을 함유하고, 적어도 1층은 폴리프로필렌을 함유하는 구조의 폴리올레핀 미다공막도 바람직하다.
- [0075] 폴리올레핀 미다공막에 함유되는 폴리올레핀은, 중량 평균 분자량이 10만~500만인 것이 호적(好適)하다. 중량 평균 분자량이 10만 이상이면, 충분한 역학 특성을 확보할 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 500만 이하이면, 섫다운 특성이 양호하여, 막의 성형이 하기 쉽다.
- [0076] 폴리올레핀 미다공막은, 예를 들면 이하의 방법으로 제조 가능하다. 즉, 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출하여 시트화하고, 이를 결정화 처리한 후 연신하고, 추가로 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법이다. 또는, 유동 파라핀 등의 가소제와 함께 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출하고, 이를 냉각하여 시트화하고, 연신한 후, 가소제를 추출하고 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법이다.

- [0077] 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트로서는, 열가소성 수지의 섬유상물로 이루어지는 부직포, 종이 등의 다공성 시트를 들 수 있다.
- [0078] 다공질 기재의 두께는, 양호한 역학 특성과 내부 저항을 얻는 관점에서, 3 μ m~25 μ m가 바람직하며, 5 μ m~25 μ m가 보다 바람직하다.
- [0079] 다공질 기재의 걸리값(JIS P8117(2009))은, 전지의 단락 방지와 이온 투과성을 얻는 관점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하며, 50초/100cc~400초/100cc가 보다 바람직하다.
- [0080] 다공질 기재의 공공률은, 적절한 막저항이나 섫다운 기능을 얻는 관점에서, 20%~60%가 바람직하다.
- [0081] 다공질 기재의 돌자(突起) 강도는, 제조 수율을 향상시키는 관점에서, 300g 이상이 바람직하다.
- [0082] 다공질 기재의 표면에는, 내열성 다공질층 또는 접착성 다공질을 형성하기 위한 도공액과의 젖음성을 향상시킬 목적으로, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 화염 처리, 자외선 조사 처리 등을 실시해도 된다.
- [0083] [내열성 다공질층]
- [0084] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 내열성 다공질층을 갖는다. 내열성 다공질층이 다공질 기재의 편면에만 있는 경우는, 세퍼레이터 전체의 두께를 억제할 수 있기 때문에, 전지 용량의 향상에 기여할 수 있으며, 또한, 적층수가 적음으로써 양호한 이온 투과성이 얻어지기 쉽다. 한편, 내열성 다공질층이 다공질 기재의 양면에 있는 경우는, 세퍼레이터의 내열성이 보다 우수하여, 전지의 안전성을 높일 수 있다. 또한, 양면에 있는 경우는, 세퍼레이터에 결이 발생하기 어렵다.
- [0085] 제1 실시형태에 있어서, 내열성 다공질층은, 수지 입자와 무기 필러의 집합체이다. 즉, 복수의 수지 입자와 복수의 무기 필러가 연결하여 층상의 집합체를 형성하고, 당해 집합체는, 수지 입자의 적어도 일부를 개재해서 다공질 기재의 표면에 고정되어 있다. 당해 집합체는, 전체적으로 다공질의 층형상을 구성하고 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 되어 있다. 당해 집합체를 구성하는 수지 입자는, 입자 형상을 유지하면서 서로 및 무기 필러와 연결해 있는 것이 바람직하다. 수지 입자가 입자 형상을 유지하고 있음은, 내열성 다공질층 표면을 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰함에 의해 확인할 수 있다.
- [0086] -수지 입자-
- [0087] 수지 입자로서는, 전해액에 안정하고, 전기 화학적으로 안정하며, 또한, 무기 필러를 연결하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 폴리불화비닐리덴계 수지, 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 가교 아크릴 수지 등의 수지를 함유하는 입자를 들 수 있다. 그 중에서도, 내산화성이 우수한 점에서, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 입자가 바람직하다.
- [0088] 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 예를 들면, 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 모노머와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체), 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물을 들 수 있다.
- [0089] 불화비닐리덴과 공중합 가능한 모노머로서는, 예를 들면, 불화비닐, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 트리플루오로퍼플루오로프로필에테르, 에틸렌, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에스테르, 아세트산비닐, 염화비닐, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0090] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체의 중량 평균 분자량은, 1000~500만이 바람직하며, 1만~200만이 보다 바람직하고, 5만~100만이 더 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0091] 수지 입자를 구성하는 아크릴계 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리(메타)아크릴산, 폴리(메타)아크릴산염, 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산염, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있으며, 변성된 아크릴계 폴리머여도 된다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0092] 수지 입자를 구성하는 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화

비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 불화비닐리덴과 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물이 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계 강도를 얻는 관점에서, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위를 50몰% 이상 갖는 공중합체가 바람직하다.

[0093] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 및 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물은, 내산화성의 관점에서, 폴리불화비닐리덴 또는 폴리불화비닐리덴 공중합체를 20질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다.

[0094] 수지 입자의 체적 평균 입자경은, 헨들링성이나 제조성의 관점에서, $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $0.02\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.

[0095] 내열성 다공질층에 있어서의 수지 입자의 함유량은, 0.5질량%~30질량%가 바람직하다. 수지 입자의 함유량이 0.5질량% 이상임으로써, 내열성 다공질층으로부터 무기 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 수지 입자의 함유량은 1질량% 이상이 보다 바람직하며, 3질량% 이상이 더 바람직하고, 5질량% 이상이 더 바람직하다. 한편, 수지 입자의 함유량이 30질량% 이하임으로써, 세퍼레이터의 열치수안정성 및 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 수지 입자의 함유량은 25질량% 이하가 보다 바람직하며, 20질량% 이하가 더 바람직하다.

[0096] -무기 필러-

[0097] 무기 필러로서는, 전해액에 안정하며, 또한, 전기 화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화세륨, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 금속 수산화물 및 금속 산화물이 바람직하며, 난연성 부여나 제전(除電) 효과의 관점에서, 마그네슘의 수산화물 또는 산화물이 바람직하며, 특히 수산화마그네슘이 바람직하다. 무기 필러는, 실란 커플링제 등에 의해 표면 수식된 것이어도 된다. 무기 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0098] 무기 필러의 CPVC는, 20체적%~70체적%가 바람직하다. 무기 필러의 CPVC가 70체적% 이하이면, 다공질 기재와 내열성 다공질층과의 계면에 있어서 공공이 폐색되기 어려워, 세퍼레이터의 이온 투과성이 보다 양호하다. 또한, 무기 필러의 CPVC가 70체적% 이하이면, 내열성 다공질층으로부터의 무기 필러의 탈락이 발생하기 어렵다. 이러한 관점에서, 무기 필러의 CPVC는, 65체적% 이하가 보다 바람직하며, 60체적% 이하가 더 바람직하고, 50체적% 이하가 더 바람직하다. 한편, 무기 필러의 CPVC가 20체적% 이상이면, 내열성 다공질층을 습식 도공에 의하여 형성할 때, 도공액의 도공성이 양호하여, 도공선 등의 결함 발생이 억제된다. 이 관점에서, 무기 필러의 CPVC는, 30체적% 이상이 보다 바람직하며, 40체적% 이상이 더 바람직하다.

[0099] 무기 필러의 체적 평균 입자경은, $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 그 하한값으로서는 $0.1\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, 상한값으로서는 $5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0100] 무기 필러의 입도 분포는, $0.1\mu\text{m}<d_{90}<d_{10}<3\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 여기에서, d_{10} 은, 입도 분포에 있어서, 소립자측으로부터 누계 10질량%의 입자경(μm)을 나타내고, d_{90} 은 누계 90질량%의 입자경(μm)을 나타낸다. 입도 분포 측정은, 예를 들면, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하며, 분산매로서 물을 사용하고, 필요에 따라서 분산제로서 비이온성 계면 활성제(예를 들면 TritonX-100)를 사용해서 측정한다.

[0101] 무기 필러의 입자 형상은 임의이며, 구형, 타원형, 판상, 봉상, 부정형의 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서는, 판상의 입자나, 응집해 있지 않은 일차 입자인 것이 바람직하다.

[0102] 내열성 다공질층에 있어서의 무기 필러의 함유량은, $2.0\text{g}/\text{m}^3\sim 20.0\text{g}/\text{m}^3$ 가 바람직하다. 무기 필러의 함유량이 $2.0\text{g}/\text{m}^3$ 이상이면, 세퍼레이터의 열치수안정성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 무기 필러의 함유량은, $2.5\text{g}/\text{m}^3$ 이상이 보다 바람직하며, $3.0\text{g}/\text{m}^3$ 이상이 더 바람직하다. 한편, 무기 필러의 함유량이 $20.0\text{g}/\text{m}^3$ 이하이면, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 무기 필러의 함유량은, $15.0\text{g}/\text{m}^3$ 이하가 보다 바람직하며, $12.0\text{g}/\text{m}^3$ 이하가 더 바람직하다.

[0103] 내열성 다공질층에 있어서 무기 필러는, 수지 입자와 무기 필러의 합계량의 65질량%~99질량%를 차지하는 것이 바람직하다. 무기 필러의 비율이 65질량% 이상임으로써, 세퍼레이터의 열치수안정성 및 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 무기 필러의 비율은 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 73질량% 이상이 더 바람직하고,

75질량% 이상이 더 바람직하고, 80질량% 이상이 더 바람직하다. 한편, 무기 필러의 비율이 99질량% 이하임으로써, 내열성 다공질층으로부터 무기 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 무기 필러의 비율은 98.5질량% 이하가 보다 바람직하며, 98질량% 이하가 더 바람직하다.

[0104]

-증점제-

[0105]

내열성 다공질층은, 증점제를 함유하고 있어도 된다. 증점제를 함유하는 도공액으로 형성된 내열성 다공질층은, 수지 입자 및 무기 필러의 치우침이 억제되어 있다.

[0106]

증점제로서는, 예를 들면, 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리아크릴산, 고급알코올류 등의 수지 및 이들의 염을 들 수 있다. 그 중에서도, 셀룰로오스 및 셀룰로오스염이 바람직하며, 예를 들면, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 및 이들의 나트륨염이나 암모늄염이 바람직하다.

[0107]

수지 입자, 무기 필러, 및 증점제의 합계량에 차지하는 증점제의 비율은, 세퍼레이터의 열치수안정성, 수분량, 및 이온 투과성의 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하며, 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 3질량% 이하가 더 바람직하다. 수지 입자, 무기 필러, 및 증점제의 합계량에 차지하는 증점제의 비율은, 내열성 다공질층에 있어서의 수지 입자 및 무기 필러의 치우침을 억제하여 이온 투과성을 향상시키는 관점에서, 0.1질량% 이상이 바람직하며, 0.3질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더 바람직하다.

[0108]

-그 밖의 성분-

[0109]

내열성 다공질층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상술한 화합물 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 성분으로서, 내열성 다공질층을 형성하기 위한 도공액에 첨가할 수 있는, 분산제, 습윤제, 소포제, pH 조정제 등을 들 수 있다. 단, 내열성 다공질층은, 층 전량의 90질량% 이상을 수지 입자 및 무기 필러가 차지하는 것이 바람직하다.

[0110]

[내열성 다공질층의 형성 방법]

[0111]

내열성 다공질층을 다공질 기재 위에 형성하는 방법은, 특히 제한되지 않는다. 세퍼레이터를 효율 좋게 제조하는 관점에서는, 다음의 방법이 바람직하다. 즉, 수지 입자와 무기 필러를 함유하는 수계 분산물을 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공하는 도공 공정과, 도공된 수계 분산물을 건조하는 건조 공정을 실시하는 방법이다.

[0112]

· 도공 공정

[0113]

도공 공정은, 수지 입자와 무기 필러를 함유하는 수계 분산물을, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공하는 공정이다.

[0114]

수계 분산물은, 내열성 다공질층을 형성하기 위한 도공액이며, 수지 입자와 무기 필러를, 용매에 분산, 현탁, 또는 유화함으로써 조제된다. 수계 분산물의 용매로서는, 적어도 물이 사용되며, 추가로, 물 이외의 용매를 가해도 된다. 물 이외의 용매로서는, 수지 입자를 용해하지 않고, 고체 상태에서, 분산, 현탁 또는 유화할 수 있는 용매이면 특히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 테트라히드로퓨란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 유기 용제를 들 수 있다. 환경에의 부하의 낮음, 안전성 및 경제적인 관점에서는, 물, 또는, 물과 알코올의 혼합액에, 수지 입자 및 무기 필러를 유화한 수계 에멀전이 바람직하다.

[0115]

수계 분산물은, 다공질 기재 위에 도공하기에 적절한 점도로 조정할 목적으로, 증점제를 함유하고 있어도 된다. 수계 분산물은, 수지 입자 및 무기 필러의 분산성을 올릴 목적으로, 계면 활성제 등의 분산제를 함유하고 있어도 된다. 수계 분산물은, 다공질 기재와의 친화성을 좋게 할 목적으로, 습윤제를 함유하고 있어도 된다. 수계 분산물은, 소포제나 pH 조정제를 함유하고 있어도 된다. 이들 첨가제는, 전지의 사용 환경 하에 있어서 전기화학적으로 안정하며 전지 내 반응을 저해하지 않는 것이면, 잔존하는 것이어도 된다.

[0116]

수계 분산물 중의 수지 입자의 함유량은, 1질량%~25질량%인 것이 바람직하다. 수계 분산물 중의 무기 필러의 함유량은, 2질량%~50질량%인 것이 바람직하다.

[0117]

다공질 기재에의 수계 분산물의 도공에는, 예를 들면, 마이어 바, 다이 코터, 리버스롤 코터, 그라비아 코터, 마이크로 그라비아 코터, 스프레이 코팅 등을 사용한 종래의 도공 방식을 적용해도 된다. 내열성 다공질층을 다공질 기재의 양면에 형성할 경우, 수계 분산물을 편면씩 도공해서 건조해도 되고, 수계 분산물을 양면 동시에

도공해서 건조해도 된다. 생산성의 관점에서는, 후자가 바람직하다.

- [0118] · 건조 공정
- [0119] 건조 공정은, 도공 공정에서 다공질 기재에 도공된 수계 분산물을 건조하는 공정이다. 수계 분산물을 건조시킴으로써, 용매가 제거되고, 수지 입자가 바인더로서 기능하여, 내열성 다공질층이 다공질 기재 위에 고정화된다.
- [0120] 상술한 형성 방법은, 습식 도공법에 의해 다공질 기재 위에 내열성 다공질층을 직접 형성하는 방법이다. 그 밖에, 별도 제조한 내열성 다공질층의 시트를, 다공질 기재 위에, 접착제 등을 사용해서 접착하는 방법이나 열융착 또는 압착하는 방법에 의해서도, 다공질 기재 위에 내열성 다공질층을 형성할 수 있다.
- [0121] [내열성 다공질층의 제반 특성]
- [0122] 내열성 다공질층의 두께는, 내열성 및 핸들링성의 관점에서, 편면 0.5 μm 이상이 바람직하며, 편면 1 μm 이상이 보다 바람직하고, 핸들링성 및 전지 용량의 관점에서, 편면 15 μm 이하가 바람직하며, 편면 10 μm 이하가 보다 바람직하다. 내열성 다공질층이 다공질 기재의 편면에만 있는 경우여도 양면에 있는 경우여도, 양면의 합계로서, 하한값은 1 μm 가 바람직하며, 2 μm 가 보다 바람직하고, 3 μm 가 더 바람직하고, 상한값은 20 μm 가 바람직하며, 15 μm 가 보다 바람직하고, 12 μm 가 더 바람직하다.
- [0123] 내열성 다공질층의 공공률은, 40%~70%가 바람직하다. 내열성 다공질층의 공공률이 40% 이상이면, 세퍼레이터의 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 공공률은 45% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하고, 55% 이상이 더 바람직하다. 한편, 내열성 다공질층의 공공률이 70% 이하이면, 세퍼레이터의 열치수안정성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 공공률은 68% 이하가 보다 바람직하며, 65% 이하가 더 바람직하다.
- [0124] 내열성 다공질층은, 공공률과 상기 Vf/CPVC의 곱이 40%~60%인 것이 바람직하다. 당해 곱이 상기 범위이면, 세퍼레이터의 이온 투과성과 열치수안정성이 양립되기 쉽다. 그 하한값으로서는 43%가 보다 바람직하며, 45%가 더 바람직하고, 상한값으로서는 55%가 보다 바람직하며, 50%가 더 바람직하다.
- [0125] [제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 제반 특성]
- [0126] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 두께는, 기계 강도와 전지의 에너지 밀도의 관점에서, 5 μm ~35 μm 가 바람직하며, 5 μm ~30 μm 가 보다 바람직하고, 10 μm ~25 μm 가 더 바람직하다.
- [0127] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 이온 투과성의 관점에서, 30%~60%가 바람직하다.
- [0128] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 걸리값(JIS P8117(2009))은, 기계 강도와 이온 투과성의 밸런스가 좋은 점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하며, 100초/100cc~500초/100cc가 보다 바람직하고, 100초/100cc~400초/100cc가 더 바람직하다.
- [0129] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 돌자 강도는, 내단락성, 기계 강도, 및 핸들링성의 관점에서, 250g~1000g이 바람직하며, 300g~1000g이 보다 바람직하고, 300g~600g이 더 바람직하다.
- [0130] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 막저항은, 전지의 부하 특성의 관점에서, 0.5ohm·cm²~10ohm·cm²가 바람직하며, 1ohm·cm²~8ohm·cm²가 보다 바람직하다.
- [0131] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 150℃에서 30분간 열처리했을 때의 열수축률이, MD 방향, TD 방향 모두, 3% 이하가 바람직하며, 2% 이하가 보다 바람직하다. 열수축률이 이 범위이면, 세퍼레이터의 형상 안정성이 높아, 고온에 노출되어도 단락이 생기기 어려운 전지를 제공할 수 있다.
- [0132] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로, 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의 MD 방향의 열치수 변화율이, 3% 이하가 바람직하며, 2% 이하가 보다 바람직하다. MD 방향의 열치수 변화율이 이 범위이면, 세퍼레이터와 전극을 길이 방향으로 권회(卷回)하여 제작한 전지에 있어서, 세퍼레이터의 MD 방향의 열변형도가 적어, 내열성이 높은 전지를 제공할 수 있다.
- [0133] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로, 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의 TD 방향의 열치수 변화율이, 3% 이하가 바람직하며, 2% 이하가 보다 바람직하다. TD 방향의 열치수 변화율이 이 범위이면, 세퍼레이터와 전극을 중첩시켜서 제작한 전지(원통형 전지, 각형 전지, 라미네이트 전지 등)에 있어서, 세퍼레이터의 TD 방향의 열변형도가 적어, 내열성이 높은 전지를 제공할 수 있다. 또한, 세퍼레이터의 TD 방향에의 열변형을 예측하여 세퍼레이터의 폭을 조정할 필요가 없어, 전지 용량의 향상에도

기여한다.

- [0134] 상기 열치수 변화율은, 구체적으로는, 하기의 방법으로 구해지는 온도이다. 세퍼레이터를, TD 방향 3mm×MD 방향 16mm, 및, MD 방향 3mm×TD 방향 16mm로 잘라낸다. TMA 측정 장치에 샘플을 설치하고, 샘플의 길이 방향으로 하중 19.6mN을 가하고, 승온 속도 : 5℃/분, 도달 온도 : 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도의 조건에서 TMA(열기계 분석, Thermomechanical Analysis)를 행하여, MD 방향 및 TD 방향 각각에 대해서, 횡축에 온도, 종축에 샘플 길이를 플롯한 TMA 차트를 작성한다. TMA 차트로부터, 세퍼레이터의 최대의 변형량을 추출하여, 그 절대값을 최대 변형량으로 하고, 이하의 식에 의하여 열치수 변화율을 산출한다.
- [0135] MD 방향의 열치수 변화율(%)=(MD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 MD 방향 길이)×100
- [0136] TD 방향의 열치수 변화율(%)=(TD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 TD 방향 길이)×100
- [0137] 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터의 열수축률 및 열치수 변화율은, 예를 들면, 내열성 다공질층 중의 무기 필러의 함유량, 내열성 다공질층의 두께, 내열성 다공질층의 공공률, 세퍼레이터 전체의 내부 응력 등에 의하여 제어할 수 있다.
- [0138] <제2 실시형태에 따른 비수계 이차전지용 세퍼레이터>
- [0139] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련된 내열성 다공질층과, 상기 다공질 기재 및 상기 내열성 다공질층의 적층체의 양면에 마련된 접착성 다공질층을 구비하고 있다. 그리고, 상기 내열성 다공질층은, 수지 및 필러를 함유하며, 하기의 식(2)을 만족시키고, 상기 접착성 다공질층은, 접착성 수지를 함유한다.
- [0140] 식(2) $0.40 \leq Vf/CPVC \leq 0.99$
- [0141] 식(2) 중, Vf는, 상기 내열성 다공질층에 있어서의 상기 필러의 체적 비율(체적%)이고, CPVC는, 상기 필러의 임계 안료 체적 농도(체적%)이다.
- [0142] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 내열성 다공질층을 가짐에 의해 내열성이 우수하다. 또한, 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 접착성 다공질층을 양면에 가짐에 의해 전극과의 접착성이 우수하며, 그 결과, 사이클 특성이 우수하다. 제2 실시형태의 세퍼레이터를 적용한 전지는, 전지 내에 이물이 혼입했을 경우에도 발화가 일어나기 어렵다.
- [0143] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 내열성 다공질층이 함유하는 필러에 대하여, 필러의 체적 비율(체적%)과, 필러의 임계 안료 체적 농도(Critical Pigment Volume Concentration; CPVC)(체적%)와의 비 Vf/CPVC가, 0.40~0.99이다. Vf/CPVC가 0.40 이상임에 의해, 내열성 다공질층의 열수축률이 낮아, 전지의 안전성을 확보할 수 있다. 이 관점에서, Vf/CPVC는 0.45 이상이 바람직하며, 0.50 이상이 보다 바람직하다. 한편, Vf/CPVC가 0.99 이하임에 의해, 내열성 다공질층으로부터 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어려우므로, 내열성을 유지할 수 있다. 이 관점에서, Vf/CPVC는 0.95 이하가 바람직하며, 0.90 이하가 보다 바람직하다.
- [0144] 필러의 임계 안료 체적 농도(Critical Pigment Volume Concentration; CPVC)란, 단위 질량당의 아미노유 흡유량을 JIS K-5101-13-1(2004)에 따라서 측정하고, 하기의 식에 의하여 산출되는 물성값이다.
- [0145] 필러의 CPVC(체적%)=단위 질량당의 아미노유 흡유량(ml/g)×필러의 비중(g/cm³)×100
- [0146] 필러의 CPVC는, 필러의 재질, 입경, 입도 분포, 형상 등의 인자가 총합하여 결정되는 물성이며, 이들 인자를 각각 조정함에 의하여 제어 가능하다. 예를 들면, 필러를 분쇄하거나, 입경이 다른 필러를 혼합하거나 함으로써, CPVC를 조정할 수 있다.
- [0147] 내열성 다공질층에 있어서의 필러의 체적 비율 Vf는, 이하의 식에 의하여 산출한다.
- [0148] 필러의 체적 비율 Vf(체적%)=단위 면적당의 필러의 체적(cm³/m²)÷단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)×100
- [0149] 단위 면적당의 필러의 체적(cm³/m²)은, 단위 면적당의 필러의 중량(g/m²)을, 필러의 비중(g/cm³)으로 나눈셈하여 구한다. 단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)은, 내열성 다공질층의 두께와 단위 면적의 곱에 의하여 구한다. 단위 면적당의 필러의 중량(g/m²)은, 단위 면적당의 내열성 다공질층의 중량(평균, g/m²)과 내열성 다공질층의 조성으로부터 구해도 되고, 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)으로 구해도 된다.

- [0150] 내열성 다공질층에 있어서의 필터의 체적 비율 V_f 는, 내열성 다공질층의 조성이나 공공률에 의하여 제어할 수 있다.
- [0151] 이하에, 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터를 구성하는 구성 요소, 및 구성 요소에 함유되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0152] [다공질 기재]
- [0153] 제2 실시형태에 있어서의 다공질 기재는, 제1 실시형태에 있어서의 다공질 기재와 동의(同義)이다. 제2 실시형태에 있어서의 다공질 기재의 구체적 태양 및 바람직한 태양은, 제1 실시형태에 있어서의 다공질 기재의 구체적 태양 및 바람직한 태양과 같다.
- [0154] [내열성 다공질층]
- [0155] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 내열성 다공질층을 갖는다. 내열성 다공질층이 다공질 기재의 편면에만 있는 경우에는, 세퍼레이터 전체의 두께를 억제할 수 있기 때문에, 전지 용량의 향상에 기여할 수 있으며, 또한, 적층수가 적음으로써 양호한 이온 투과성이 얻어지기 쉽다. 한편, 내열성 다공질층이 다공질 기재의 양면에 있는 경우에는, 세퍼레이터의 내열성이 보다 우수하여, 전지의 안전성을 높일 수 있다. 또한, 양면에 있는 경우에는, 세퍼레이터에 결이 발생하기 어렵다.
- [0156] 제2 실시형태에 있어서, 내열성 다공질층은, 수지 및 필터를 함유하는 층이다. 내열성 다공질층은, 하기의 태양 A 및 태양 B가 바람직한 태양이다.
- [0157] -태양 A-
- [0158] 태양 A의 내열성 다공질층은, 내부에 다수의 미세공을 갖는 층이고, 미세공이 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면에 연통(連通)한 구조로 되어 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 이루어진 층이다. 태양 A는, 예를 들면, 수지가 피브릴상으로 이루어져 3차원의 망목 구조를 형성하고, 이 망목 구조에 필터가 보족(補足)된 태양; 필터의 함유량이 비교적 많을 경우, 수지가 필터 표면의 적어도 일부에 부착해서 필터끼리를 연결하여, 필터간에 간극이 형성된 태양이 바람직하다.
- [0159] -태양 B-
- [0160] 태양 B의 내열성 다공질층은, 입자상의 수지(수지 입자)와 필터(무기 필터가 바람직함)의 집합체이다. 즉, 복수의 수지 입자와 복수의 필터가 연결하여 층상의 집합체를 형성하고, 당해 집합체는, 수지 입자의 적어도 일부를 개재해서 다공질 기재의 표면에 고정되어 있다. 당해 집합체는, 전체적으로 다공질의 층형상을 구성하고 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 되어 있다. 당해 집합체를 구성하는 수지 입자는, 입자 형상을 유지하면서 서로 및 필터와 연결해 있는 것이 바람직하다. 수지 입자가 입자 형상을 유지하고 있음은, 내열성 다공질층 표면을 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰함에 의해 확인할 수 있다. 태양 B는, 태양 A보다도, 세퍼레이터의 생산성이 우수하다.
- [0161] -수지-
- [0162] 수지로서는, 전해액에 안정하고, 전기 화학적으로 안정하며, 또한, 필터를 연결하는 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0163] 필터로서 내열성이 낮은 재료를 사용하는 경우는, 내열성 수지(용점이 200℃ 이상인 폴리머, 또는, 용점을 갖지 않고 분해 온도가 200℃ 이상인 폴리머)를 사용하는 것이 바람직하다. 필터로서 내열성이 우수한 재료를 사용하는 경우는, 내열성이 아닌 수지를 사용해도 되고, 내열성 수지를 사용해도 되며, 세퍼레이터의 내열성을 보다 향상시키는 관점에서는, 내열성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0164] 내열성 수지로서는, 예를 들면, 전(全) 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드, 셀룰로오스, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 전해액의 유지성이 우수한 관점에서, 전 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리설폰이 바람직하다.
- [0165] 내열성 수지 이외의 수지로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리텐계 수지, 폴리올레핀, 폴리메틸펜텐, 폴리에스테르 등을 들 수 있다.
- [0166] 입자상의 수지(수지 입자)로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리텐계 수지, 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 고무,

에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 가교 아크릴 수지 등의 수지를 함유하는 입자를 들 수 있다. 그 중에서도, 내산화성이 우수한 점에서, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 입자가 바람직하다.

- [0167] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 예를 들면, 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 모노머와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체), 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물을 들 수 있다.
- [0168] 불화비닐리덴과 공중합 가능한 모노머로서는, 예를 들면, 불화비닐, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 트리플루오로퍼플루오로프로필에테르, 에틸렌, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에스테르, 아세트산비닐, 염화비닐, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0169] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체의 중량 평균 분자량은, 1000~500만이 바람직하며, 1만~200만이 보다 바람직하고, 5만~100만이 더 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0170] 수지 입자를 구성하는 아크릴계 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리(메타)아크릴산, 폴리(메타)아크릴산염, 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산염, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있으며, 변성된 아크릴계 폴리머여도 된다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0171] 수지 입자를 구성하는 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 불화비닐리덴과 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물이 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계 강도를 얻는 관점에서, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위를 50몰% 이상 갖는 공중합체가 바람직하다.
- [0172] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 및 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물은, 내산화성의 관점에서, 폴리불화비닐리덴 또는 폴리불화비닐리덴 공중합체를 20질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다.
- [0173] 수지 입자의 체적 평균 입자경은, 핸들링성이나 제조성의 관점에서, 0.01 μm ~1 μm 가 바람직하며, 0.02 μm ~1 μm 가 보다 바람직하고, 0.05 μm ~1 μm 가 더 바람직하다.
- [0174] 내열성 다공질층에 있어서의 수지의 함유량은, 1질량%~50질량%가 바람직하다. 수지의 함유량이 1질량% 이상임으로써, 내열성 다공질층으로부터 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵고, 접착성 다공질층이 내열성 다공질층으로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 수지의 함유량은 2질량% 이상이 보다 바람직하며, 3질량% 이상이 더 바람직하다. 한편, 수지의 함유량이 50질량% 이하임으로써, 세퍼레이터의 열수안정성 및 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 수지의 함유량은 40질량% 이하가 보다 바람직하며, 30질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0175] -필러-
- [0176] 필러로서는, 전해액에 안정하며, 또한, 전기 화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 필러는, 유기 필러 및 무기 필러의 어느 것이어도 된다. 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0177] 유기 필러로서는, 예를 들면, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자로 이루어지는 입자; 폴리실폰, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 고분자로 이루어지는 입자; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리실리콘이 바람직하다.
- [0178] 무기 필러로서는, 예를 들면, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화코발트, 수산화지르코늄, 수산화세륨, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 금속 수산화물 및 금속 산화물이 바람직하며, 난연성 부여나 제전 효과의 관점에서, 마그네슘의 수산화물 또는 산화물이 바람직하며, 특히 수산화마그네슘이 바람직하다. 무기 필러는, 실란 커플링제 등에 의해

표면 수식된 것이어도 된다.

- [0179] 필러의 CPVC는, 20체적%~80체적%가 바람직하다. 필러의 CPVC가 80체적% 이하이면, 내열성 다공질층과 접착성 다공질층과의 계면에 있어서 공공이 폐색되기 어려워, 세퍼레이터의 이온 투과성이 보다 양호하다. 또한, 필러의 CPVC가 80체적% 이하이면, 필러 첨가량이 적어도, 내열성 다공질층의 열수축률을 억제할 수 있어, 전지의 안전성을 확보할 수 있다. 또한, 필러의 CPVC가 80체적% 이하이면, 내열성 다공질층으로부터 필러의 탈락이 발생하기 어렵다. 이러한 관점에서, 필러의 CPVC는, 75체적% 이하가 보다 바람직하며, 70체적% 이하가 더 바람직하고, 60체적% 이하가 더 바람직하다. 한편, 필러의 CPVC가 20체적% 이상이면, 내열성 다공질층을 습식 도공에 의하여 형성할 때, 도공액의 도공성이 양호하여, 도공선 등의 결함 발생이 억제된다. 이 관점에서, 필러의 CPVC는, 25체적% 이상이 보다 바람직하며, 40체적% 이상이 더 바람직하고, 43체적% 이상이 더 바람직하다.
- [0180] 필러의 체적 평균 입자경은, 0.01 μ m~10 μ m가 바람직하다. 그 하한값으로서는 0.1 μ m가 보다 바람직하고, 상한값으로서는 5 μ m가 보다 바람직하다.
- [0181] 필러의 입도 분포는, 0.1 μ m<d90-d10<3 μ m인 것이 바람직하다. 여기에서, d10은, 입도 분포에 있어서, 소립자측으로부터 누계 10질량%의 입자경(μ m)을 나타내고, d90은 누계 90질량%의 입자경(μ m)을 나타낸다. 입도 분포 측정은, 예를 들면, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하여, 분산매로서 물을 사용하고, 필요에 따라 분산제로서 비이온성 계면 활성제(예를 들면 TritonX-100)를 사용해서 측정한다.
- [0182] 필러의 입자 형상은 임의이며, 구형, 타원형, 판상, 봉상, 부정형의 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서는, 판상의 입자나, 응집해 있지 않은 일차 입자인 것이 바람직하다.
- [0183] 내열성 다공질층에 있어서의 필러의 함유량은, 2.0g/m³~20.0g/m³가 바람직하다. 필러의 함유량이 2.0g/m³ 이상이면, 세퍼레이터의 내열성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 필러의 함유량은, 2.5g/m³ 이상이 보다 바람직하며, 3.0g/m³ 이상이 더 바람직하다. 한편, 필러의 함유량이 20.0g/m³ 이하이면, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 필러의 함유량은, 15.0g/m³ 이하가 보다 바람직하며, 12.0g/m³ 이하가 더 바람직하다.
- [0184] 내열성 다공질층에 있어서 필러는, 수지와 필러의 합계량의 50질량%~98질량%를 차지하는 것이 바람직하다. 필러의 비율이 50질량% 이상임으로써, 세퍼레이터의 열치수안정성 및 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 필러의 비율은 60질량% 이상이 보다 바람직하며, 65질량% 이상이 더 바람직하고, 70질량% 이상이 더 바람직하고, 80질량% 이상이 더 바람직하고, 85질량% 이상이 더 바람직하다. 한편, 필러의 비율이 98질량% 이하임으로써, 내열성 다공질층으로부터 필러가 탈락하기 어려우며, 또한, 내열성 다공질층이 다공질 기재로부터 벗겨지기 어렵고, 접착성 다공질층이 내열성 다공질층으로부터 벗겨지기 어렵다. 이 관점에서, 필러의 비율은 97.5질량% 이하가 보다 바람직하며, 97질량% 이하가 더 바람직하고, 95질량% 이하가 더 바람직하고, 90질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0185] -증점제-
- [0186] 내열성 다공질층은, 증점제를 함유하고 있어도 된다. 증점제를 함유하는 도공액으로 형성된 내열성 다공질층은, 수지 및 필러의 치우침이 억제되어 있다.
- [0187] 증점제로서는, 예를 들면, 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리아크릴산, 고급알코올류 등의 수지 및 이들의 염을 들 수 있다. 그 중에서도, 셀룰로오스 및 셀룰로오스염이 바람직하며, 예를 들면, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 및 이들의 나트륨염이나 암모늄염이 바람직하다.
- [0188] 수지, 필러, 및 증점제의 합계량에 차지하는 증점제의 비율은, 세퍼레이터의 열치수안정성, 수분량, 및 이온 투과성의 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하며, 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 3질량% 이하가 더 바람직하다. 수지, 필러, 및 증점제의 합계량에 차지하는 증점제의 비율은, 내열성 다공질층에 있어서의 수지 입자 및 무기 필러의 치우침을 억제하여 이온 투과성을 향상시키는 관점에서, 0.1질량% 이상이 바람직하며, 0.3질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0189] -그 밖의 성분-
- [0190] 내열성 다공질층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상술한 화합물 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 성분으로서는, 내열성 다공질층을 형성하기 위한 도공액에 첨가할 수 있는, 분산제, 습윤제, 소포제, pH 조절제 등을 들 수 있다. 단, 내열성 다공질층은, 층 전량의 90질량% 이상을 수지 및 필러가 차지하는

것이 바람직하다.

[0191] [내열성 다공질층의 형성 방법]

[0192] 내열성 다공질층을 다공질 기재 위에 형성하는 방법은, 특히 제한되지 않는다. 내열성 다공질층은, 예를 들면, 하기의 방법 1이나 방법 2에 의하여 형성 가능하다.

[0193] -방법 1-

[0194] 방법 1은, 상기 태양 A의 내열성 다공질층을 형성하기 위한 방법이다. 방법 1은, 이하의 공정 A1~공정 A5를 갖는다.

[0195] · 공정 A1 : 슬러리의 제작 공정

[0196] 수지를 용제에 녹이고, 이것에 필러를 분산시켜서, 내열성 다공질층을 형성하기 위한 슬러리를 제작한다. 용제는 수지를 용해하는 것이면 되며, 특히 한정은 없다. 용제로서는, 극성 용제가 바람직하며, 예를 들면, 디메틸 설펝사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 당해 용제는, 극성 용제에 더하여 수지에 대해서 빈용제(貧溶劑)로 되는 용제도 가할 수 있다. 빈용제를 적용함으로써 마이크로 상분리 구조가 유발되어, 내열성 다공질층의 다공화가 용이해진다. 빈용제로서는, 알코올류가 호적하고, 특히 글리콜과 같은 다가 알코올이 호적하다. 슬러리 중의 수지의 농도는 4질량%~9질량%가 바람직하다. 필러로서 무기 필러를 사용할 경우, 무기 필러의 분산성이 바람직하지 않을 때에는, 무기 필러를 실란 커플링제 등으로 표면 처리하여, 분산성을 개선해도 된다.

[0197] 슬러리는, 다공질 기재 위에 도공하기에 적절한 점도로 조정할 목적으로, 증점제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 필러의 분산성을 올릴 목적으로, 계면 활성제 등의 분산제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 다공질 기재와의 친화성을 좋게 할 목적으로, 습윤제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 소포제나 pH 조정제를 함유하고 있어도 된다. 이들 첨가제는, 전지의 사용 환경 하에 있어서 전기 화학적으로 안정하며 전지 내 반응을 저해하지 않는 것이면, 잔존하는 것이어도 된다.

[0198] · 공정 A2 : 도공 공정

[0199] 슬러리를 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공한다. 다공질 기재의 양면에 내열성 다공질층을 형성하는 경우는, 기재의 양면에 동시에 도공하는 것이, 공정의 단축이라는 관점에서 바람직하다. 슬러리를 도공하는 방법으로서, 나이프 코터법, 그라비아 코터법, 마이어 바법, 다이 코터법, 리버스롤 코터법, 롤 코터법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법, 스프레이법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 도공층을 균일하게 형성한다는 관점에 있어서, 리버스롤 코터법이 호적하다.

[0200] · 공정 A3 : 응고 공정

[0201] 다공질 기재 위에 도공한 슬러리를, 응고액으로 처리함에 의해, 수지를 응고시켜서, 내열성 다공질층을 형성한다. 응고액으로 처리하는 방법으로서, 슬러리를 도공한 면에 응고액을 스프레이로 내뿜는 방법이나, 슬러리를 도공한 다공질 기재를 응고액이 든 욕(浴)(응고욕) 중에 침지하는 방법 등을 들 수 있다. 응고액으로서, 수지를 응고할 수 있는 것이면 되며, 물, 또는, 슬러리에 사용한 용제에 물을 적당량 혼합시킨 것이 바람직하다. 응고욕의 물의 혼합량은, 응고 효율이나 다공화의 관점에서, 40질량%~80질량%가 바람직하다.

[0202] · 공정 A4 : 수세 공정

[0203] 응고 후의 도공층을 수세함에 의하여, 도공층 중의 응고액을 제거한다.

[0204] · 공정 A5 : 건조 공정

[0205] 수세 후의 도공층을 건조하여, 물을 제거한다. 건조 방법은 특히 한정은 없다. 건조 온도는 50℃~80℃가 호적하고, 높은 건조 온도를 적용하는 경우는, 열수축에 의한 치수 변화가 일어나지 않도록 하기 위하여 톨에 접촉시키는 방법 등을 적용하는 것이 바람직하다.

[0206] -방법 2-

[0207] 방법 2는, 상기 태양 B의 내열성 다공질층을 형성하기 위한 방법이다. 방법 2는, 이하의 공정 B1~공정 B3을 갖는다.

[0208] · 공정 B1 : 슬러리의 제작 공정

- [0209] 수지 입자와 필러를, 용매에 분산, 현탁, 또는 유화함으로써, 내열성 다공질층을 형성하기 위한 슬러리를 조제한다. 용매로서는, 적어도 물이 사용되며, 추가로, 물 이외의 용매를 가해도 된다. 물 이외의 용매로서는, 수지 입자를 용해하지 않고, 고체 상태에서, 분산, 현탁 또는 유화할 수 있는 용매이면 특히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 테트라히드로퓨란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 유기 용제를 들 수 있다. 환경에의 부하의 낮음, 안전성 및 경제적인 관점에서는, 물, 또는, 물과 알코올의 혼합액에, 수지 입자 및 무기 필러를 유화한 수계 에멀전이 바람직하다.
- [0210] 슬러리는, 다공질 기재 위에 도공하기에 적절한 점도로 조정할 목적으로, 증점제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 수지 입자 및 필러의 분산성을 올릴 목적으로, 계면활성제 등의 분산제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 다공질 기재와의 친화성을 좋게 할 목적으로, 습윤제를 함유하고 있어도 된다. 슬러리는, 소포제나 pH 조정제를 함유하고 있어도 된다. 이들 첨가제는, 전지의 사용 환경 하에 있어서 전기 화학적으로 안정하며 전지 내 반응을 저해하지 않는 것이면, 잔존하는 것이어도 된다.
- [0211] 슬러리 중의 수지 입자의 함유량은, 1질량%~25질량%인 것이 바람직하다. 슬러리 중의 필러의 함유량은, 2질량%~50질량%인 것이 바람직하다.
- [0212] · 공정 B2 : 도공 공정
- [0213] 공정 B2는, 상기 공정 A2와 마찬가지로의 공정을 채용해도 된다.
- [0214] · 공정 B3 : 건조 공정
- [0215] 다공질 기재 위의 슬러리를 건조해서, 용매를 제거함으로써, 수지 입자가 바인더로서 기능하여, 수지 입자와 필러를 함유하는 도공층이 다공질 기재 위에 고정화된다.
- [0216] 방법 1 및 방법 2는, 습식 도공법에 의해 다공질 기재 위에 내열성 다공질층을 직접 형성하는 방법이다. 그 밖에, 별도 제조한 내열성 다공질층의 시트를, 다공질 기재 위에, 접착제 등을 사용해서 접착하는 방법이나 열융착 또는 압착하는 방법에 의해서도, 다공질 기재 위에 내열성 다공질층을 형성할 수 있다.
- [0217] [내열성 다공질층의 제반 특성]
- [0218] 내열성 다공질층의 두께는, 내열성 및 핸들링성의 관점에서, 편면 0.5 μm 이상이 바람직하며, 편면 1 μm 이상이 보다 바람직하고, 핸들링성 및 전지 용량의 관점에서, 편면 5 μm 이하가 바람직하다. 내열성 다공질층이 다공질 기재의 편면에만 있는 경우여도 양면에 있는 경우여도, 양면의 합계로서, 하한값은 1 μm 가 바람직하며, 2 μm 가 보다 바람직하고, 3 μm 가 더 바람직하고, 상한값은 10 μm 가 바람직하며, 8 μm 가 보다 바람직하고, 5 μm 가 더 바람직하다.
- [0219] 내열성 다공질층의 공공률은, 40%~70%가 바람직하다. 내열성 다공질층의 공공률이 40% 이상이면, 세퍼레이터의 이온 투과성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 공공률은 45% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하고, 55% 이상이 더 바람직하다. 한편, 내열성 다공질층의 공공률이 70% 이하이면, 세퍼레이터의 열치수안정성이 보다 우수하다. 이 관점에서, 공공률은 68% 이하가 보다 바람직하며, 65% 이하가 더 바람직하다.
- [0220] [접착성 다공질층]
- [0221] 제2 실시형태에 있어서, 접착성 다공질층은, 세퍼레이터의 양면에 최외층으로서 존재하며, 접착성 수지를 함유하여 전극과 접착할 수 있는 층이다. 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 접착성 다공질층을 양면에 가지므로, 전지의 양 전극과의 접착성이 우수하다. 또한, 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 접착성 다공질층을 양면에 가지므로, 당해 층을 편면에 갖는 경우에 비해서, 전지의 사이클 특성(용량 유지율)이 우수하다.
- [0222] 접착성 다공질층은, 하기의 태양 A' 및 태양 B'가 바람직한 태양이다.
- [0223] -태양 A'-
- [0224] 태양 A'의 접착성 다공질층은, 내부에 다수의 미세공을 갖는 층이고, 미세공이 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면에 연통한 구조로 되어 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 이루어진 층이다. 태양 A'는, 수지가 피브릴상으로 이루어져 3차원의 망목 구조를 형성한 태양이 바람직하며, 필러를 함유하는 경우는 이 망목 구조에 필러가 보족된 태양이 바람직하다.
- [0225] -태양 B'-

- [0226] 태양 B'의 접착성 다공질층은, 입자상의 수지(수지 입자)의 집합체이다. 즉, 복수의 수지 입자가 연결하여 층상의 집합체를 형성하고, 당해 집합체는, 수지 입자의 적어도 일부를 개재해서 다공질 기재 또는 내열성 다공질층의 표면에 고정되어 있다. 당해 집합체는, 전체적으로 다공질의 층형상을 구성하고 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 되어 있다. 필러를 함유하는 경우는, 수지 입자에 필러가 연결하여 집합체를 형성하는 태양이 바람직하다.
- [0227] -접착성 수지-
- [0228] 접착성 다공질층에 함유되는 접착성 수지는, 전극과 접착할 수 있는 것이면 특히 제한되지 않는다. 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴 공중합체 등의 폴리불화비닐리덴계 수지; 불소계 고무; 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐리트릴류의 단독 중합체 또는 공중합체; 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 등의 셀룰로오스; 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈 등의 폴리비닐 화합물; 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르; 등이 호적하다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴계 수지가 보다 호적하다. 접착성 다공질층은, 접착성 수지를 1종 함유해도 되고, 2종 이상 함유해도 된다.
- [0229] 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 모노머와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체), 이들의 혼합물을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 모노머로서는, 예를 들면, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있으며, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0230] 폴리불화비닐리덴계 수지는, 그 구성 단위로서 불화비닐리덴이 95몰% 이상(보다 바람직하게는 98몰% 이상) 함유되어 있는 것이 바람직하다. 불화비닐리덴이 95몰% 이상 함유되어 있으면, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.
- [0231] 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 전극과의 접착성의 관점에서, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가 바람직하며, 헥사플루오로프로필렌 유래의 구성 단위를 0.1몰%~5몰%(바람직하게는 0.5몰%~2몰%) 함유하는 공중합체가 보다 바람직하다.
- [0232] 접착성 수지(특히 폴리불화비닐리덴계 수지)는, 중량 평균 분자량이 30만~300만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30만 이상이면, 접착성 다공질층이 전극과의 접착 처리에 견딜 수 있는 역학 특성을 확보할 수 있어, 충분한 접착성이 얻어진다. 한편, 중량 평균 분자량이 300만 이하이면, 도공 성형할 때의 도공액의 점도가 지나치게 높아지지 않아 성형성 및 결정 형성이 좋고, 다공화가 양호하다. 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 30만~200만이며, 더 바람직하게는 50만~150만이고, 특히 바람직하게는 60만~100만이다.
- [0233] 입자상의 수지(수지 입자)로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴계 수지, 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 가교 아크릴 수지 등의 수지를 함유하는 입자를 들 수 있다. 그 중에서도, 내산화성이 우수한 점에서, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 입자가 바람직하다.
- [0234] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 예를 들면, 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 모노머와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체), 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물을 들 수 있다.
- [0235] 불화비닐리덴과 공중합 가능한 모노머로서는, 예를 들면, 불화비닐, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 트리플루오로퍼플루오로프로필에테르, 에틸렌, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에스테르, 아세트산비닐, 염화비닐, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0236] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체의 중량 평균 분자량은, 1000~500만이 바람직하며, 1만~200만이 보다 바람직하고, 5만~100만이 더 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0237] 수지 입자를 구성하는 아크릴계 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리(메타)아크릴산, 폴리(메타)아크릴산염, 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산염, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있으며, 변성된 아크릴계 폴리머여도 된다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을

조합해서 사용해도 된다.

- [0238] 수지 입자를 구성하는 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 불화비닐리덴과 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물이 바람직하다. 폴리불화비닐리덴 공중합체는, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계 강도를 얻는 관점에서, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위를 50몰% 이상 갖는 공중합체가 바람직하다.
- [0239] 수지 입자를 구성하는 폴리불화비닐리덴과 아크릴계 폴리머의 혼합물, 및 폴리불화비닐리덴 공중합체와 아크릴계 폴리머의 혼합물은, 내산화성의 관점에서, 폴리불화비닐리덴 또는 폴리불화비닐리덴 공중합체를 20질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다.
- [0240] 수지 입자의 체적 평균 입자경은, 핸들링성이나 제조성의 관점에서, $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $0.02\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.
- [0241] -필러-
- [0242] 접착성 다공질층은, 필러를 함유하고 있어도 된다. 필러로서는, 전해액에 안정하며, 또한, 전기 화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 필러는, 유기 필러 및 무기 필러의 어느 것이어도 되고, 구체적으로는, 내열성 다공질층에 함유되는 것으로서 예시한 필러를 들 수 있다. 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0243] 접착성 다공질층에 필러를 함유시킬 경우, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율은, 1질량%~30질량%가 바람직하다.
- [0244] [접착성 다공질층의 형성 방법]
- [0245] 접착성 다공질층의 형성 방법에 특히 제한은 없다. 접착성 다공질층은, 예를 들면, 내열성 다공질층을 형성하는 상기 방법 1 및 방법 2와 마찬가지로의 방법에 의하여 형성 가능하다.
- [0246] [접착성 다공질층의 제반 특성]
- [0247] 접착성 다공질층의 두께는, 전극과의 접착성과 이온 투과성의 관점에서, 편면에 대해 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0248] 접착성 다공질층의 도공량은, 전극과의 접착성과 이온 투과성의 관점에서, 양면 합계로 $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 바람직하다.
- [0249] 접착성 다공질층은, 이온 투과성의 관점에서 충분히 다공화된 구조인 것이 바람직하며, 공공률이 30%~70%인 것이 바람직하다. 공공률이 70% 이하이면, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계 강도를 확보할 수 있다. 또한, 공공률이 70% 이하이면, 표면 개공율이 지나치게 높지 않아 전극과의 접착성이 양호하다. 이러한 관점에서, 공공률은 60% 이하가 보다 바람직하다. 한편, 공공률이 30% 이상이면, 이온 투과성이 양호하다. 이 관점에서, 공공률은 35% 이상이 보다 바람직하며, 40% 이상이 더 바람직하고, 45% 이상이 더 바람직하다.
- [0250] 내열성 다공질층과 접착성 다공질층과의 사이의 박리 강도는, $0.05\text{N}/\text{cm}$ 이상이 바람직하며, $0.06\text{N}/\text{cm}$ 이상이 보다 바람직하고, $0.07\text{N}/\text{cm}$ 이상이 더 바람직하다.
- [0251] [제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 제반 특성]
- [0252] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 두께는, 기계 강도와 전지의 에너지 밀도의 관점에서, $5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.
- [0253] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 이온 투과성의 관점에서, 30%~60%가 바람직하다.
- [0254] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 내열성 다공질층의 공공률과 접착성 다공질층의 공공률의 평균이, 양호한 이온 투과성을 얻는 관점에서, 30%~70%인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서는 35%가 보다 바람직하며, 40%가 더 바람직하고, 45%가 더 바람직하고, 상한값으로서는 65%가 보다 바람직하며, 60%가 더 바람직하다.
- [0255] 내열성 다공질층의 공공률과 접착성 다공질층의 공공률의 평균은, 하기의 식에 의하여 산출한다. 하기 식에 있어서, 내열성 다공질층의 두께 및 접착성 다공질층의 두께는 각각 양면의 합계이다.

- [0256] 공공률의 평균(%)={내열성 다공질층의 공공률(%)×내열성 다공질층의 두께(μm)+접착성 다공질층의 공공률(%)×접착성 다공질층의 두께(μm)}÷{내열성 다공질층의 두께(μm)+접착성 다공질층의 두께(μm)}
- [0257] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 걸리값(JIS P8117(2009))은, 기계 강도와 이온 투과성의 밸런스가 좋은 점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하며, 100초/100cc~500초/100cc가 보다 바람직하고, 100초/100cc~400초/100cc가 더 바람직하다.
- [0258] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 곡로율(曲路率)은, 이온 투과성의 관점에서, 1.5~2.5가 바람직하다.
- [0259] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 돌자 강도는, 내단락성, 기계 강도, 및 핸들링성의 관점에서, 250g~1000g이 바람직하며, 300g~1000g이 보다 바람직하고, 300g~600g이 더 바람직하다.
- [0260] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 인장 강도는, 내단락성, 기계 강도, 및 핸들링성의 관점에서, 10N 이상이 바람직하다.
- [0261] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 막저항은, 전지의 부하 특성의 관점에서, 0.5ohm·cm²~10ohm·cm²가 바람직하며, 1ohm·cm²~8ohm·cm²가 보다 바람직하다.
- [0262] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 기재를 사용할 경우, 섀다운 온도가 130℃~155℃인 것이 바람직하다.
- [0263] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 150℃에서 30분간 열처리했을 때의 열수축률이, MD 방향에 있어서는 20% 이하가 바람직하며, 10% 이하가 보다 바람직하고, TD 방향에 있어서는 10% 이하가 바람직하며, 5% 이하가 보다 바람직하다. 열수축률이 이 범위이면, 세퍼레이터의 형상 안정성이 높아, 고온에 노출되어도 단락이 생기기 어려운 전지를 제공할 수 있다.
- [0264] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 130℃에서 30분간 열처리했을 때의 열수축률이, MD 방향에 있어서는 10% 이하가 바람직하며, 8% 이하가 보다 바람직하고, TD 방향에 있어서는 5% 이하가 바람직하며, 3% 이하가 보다 바람직하다. 열수축률이 이 범위이면, 세퍼레이터의 형상 안정성이 높아, 고온에 노출되어도 단락이 생기기 어려운 전지를 제공할 수 있다.
- [0265] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로, 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의 MD 방향의 열치수 변화율이, 3% 이하가 바람직하며, 2% 이하가 보다 바람직하다. MD 방향의 열치수 변화율이 이 범위이면, 세퍼레이터와 전극을 길이 방향으로 권회하여 제작한 전지에 있어서, 세퍼레이터의 MD 방향의 열변형도가 적어, 내열성이 높은 전지를 제공할 수 있다.
- [0266] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터는, 승온 속도 5℃/분으로, 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도까지 가열했을 때의 TD 방향의 열치수 변화율이, 3% 이하가 바람직하며, 2% 이하가 보다 바람직하다. TD 방향의 열치수 변화율이 이 범위이면, 세퍼레이터와 전극을 중첩시켜서 제작한 전지(원통형 전지, 각형 전지, 라미네이트 전지 등)에 있어서, 세퍼레이터의 TD 방향의 열변형도가 적어, 내열성이 높은 전지를 제공할 수 있다. 또한, 세퍼레이터의 TD 방향의 열변형을 예측하여 세퍼레이터의 폭을 조정할 필요가 없어, 전지 용량의 향상에도 기여한다.
- [0267] 상기 열치수 변화율은, 구체적으로는, 하기의 방법으로 구해지는 온도이다. 세퍼레이터를, TD 방향 3mm×MD 방향 16mm, 및, MD 방향 3mm×TD 방향 16mm로 잘라낸다. TMA 측정 장치에 샘플을 설치하고, 샘플의 길이 방향으로 하중 19.6mN을 가하고, 승온 속도 : 5℃/분, 도달 온도 : 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도의 조건에서 TMA(열기계 분석, Thermomechanical Analysis)를 행하여, MD 방향 및 TD 방향 각각에 대해서, 횡축에 온도, 종축에 샘플 길이를 플롯한 TMA 차트를 작성한다. TMA 차트로부터, 세퍼레이터의 최대의 변화량을 추출하여, 그 절대값을 최대 변형량으로 하고, 이하의 식에 의하여 열치수 변화율을 산출한다.
- [0268] MD 방향의 열치수 변화율(%)=(MD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 MD 방향 길이)×100
- [0269] TD 방향의 열치수 변화율(%)=(TD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 TD 방향 길이)×100
- [0270] 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터의 열수축률 및 열치수 변화율은, 예를 들면, 내열성 다공질층 중의 필러의 함유량, 내열성 다공질층의 두께, 접착성 다공질층의 두께, 내열성 다공질층의 공공률과 접착성 다공질층의 공공률의 평균, 세퍼레이터 전체의 내부 응력 등에 의하여 제어할 수 있다.
- [0271] <비수계 이차전지>

- [0272] 본 발명의 비수계 이차전지는, 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차전지로서, 양극과, 음극과, 본 발명의 비수계 이차전지용 세퍼레이터를 구비한다. 비수계 이차전지는, 음극과 양극이 세퍼레이터를 개재해서 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가, 외장체 내에 봉입된 구조를 갖는다. 도프란, 흡장, 담지, 흡착, 또는 삽입을 의미하며, 전극의 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 의미한다.
- [0273] 본 발명의 비수계 이차전지는, 세퍼레이터로서, 상기 제1 실시형태의 세퍼레이터 및 상기 제2 실시형태의 세퍼레이터의 적어도 한쪽을 적용함에 의해, 전지 특성이 우수하며 또한 안전성이 높다.
- [0274] 본 발명의 비수계 이차전지는, 상기 제1 실시형태의 세퍼레이터를 적용할 경우, 전지의 내구성의 관점에서, 세퍼레이터의 내열성 다공질층이 폴리불화비닐리덴계 수지 입자를 함유하며, 또한 당해 층이 양극과 접하도록 세퍼레이터가 배치되어 있는 것이 바람직하다. 일반적으로 양극의 산화 분위기가 비수계 이차전지의 내구성에 영향을 미치는 바, 폴리불화비닐리덴계 수지는 산소 지수가 높아 내산화성이 높으므로, 당해 수지를 함유하는 내열성 다공질층을 양극과 접하도록 세퍼레이터를 배치하면, 세퍼레이터 표면이 산화나 탄화를 일으키기 어려워, 전지의 내구성이 양호하다.
- [0275] 본 발명의 비수계 이차전지는, 상기 제2 실시형태의 세퍼레이터를 적용할 경우, 전지의 내구성의 관점에서, 세퍼레이터의 접촉성 다공질층이 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 일반적으로 양극의 산화 분위기가 비수계 이차전지의 내구성에 영향을 미치는 바, 폴리불화비닐리덴계 수지는 산소 지수가 높아 내산화성이 높기 때문에, 접촉성 다공질층이 당해 수지를 함유하면, 세퍼레이터 표면이 산화나 탄화를 일으키기 어려워, 전지의 내구성이 양호하다.
- [0276] 본 발명의 비수계 이차전지는, 비수 전해질 이차전지, 특히 리튬 이온 이차전지에 호적하다.
- [0277] [양극]
- [0278] 양극은, 양극 활물질 및 바인더 수지를 함유하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은, 추가로 도전조제를 함유해도 된다.
- [0279] 양극 활물질로서는, 예를 들면 리튬 함유 천이 금속 산화물 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.
- [0280] 4.2V 이상의 고전압에서 작동 가능한 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 와 같은 양극 활물질은, 양극과 접하는 층에 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 세퍼레이터와 조합시키는 것이 바람직하다.
- [0281] 바인더 수지로서는, 예를 들면 폴리불화비닐리덴계 수지 등을 들 수 있다.
- [0282] 도전조제로서는, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0283] 집전체로서는, 예를 들면 두께 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 의, 알루미늄박, 티타늄박, 스테인리스박 등을 들 수 있다.
- [0284] [음극]
- [0285] 음극은, 음극 활물질 및 바인더 수지를 함유하는 활물질층이 집전체 위에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은, 추가로 도전조제를 함유해도 된다.
- [0286] 음극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있으며, 구체적으로는 예를 들면, 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬과의 합금; 등을 들 수 있다.
- [0287] 바인더 수지로서는, 예를 들면 폴리불화비닐리덴계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다.
- [0288] 도전조제로서는, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0289] 집전체로서는, 예를 들면 두께 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 의, 구리박, 니켈박, 스테인리스박 등을 들 수 있다.
- [0290] 상기한 음극 대신에, 금속리튬박을 음극으로서 사용해도 된다.
- [0291] [전해액]
- [0292] 전해액은, 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다.
- [0293] 리튬염으로서, 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 들 수 있다.

- [0294] 비수계 용매로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 및 그 불소 치환체 등의 쇄상 카보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 환상 에스테르; 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용해도 혼합해서 사용해도 된다.
- [0295] 전해액으로서는, 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트를 질량비(환상 카보네이트/쇄상 카보네이트) 20/80~40/60으로 혼합하고, 리튬염을 0.5M~1.5M 용해한 것이 호적하다.
- [0296] [비수계 이차전지의 제조 방법]
- [0297] 본 발명의 비수계 이차전지는, 예를 들면, 양극과 음극과의 사이에 본 발명의 세퍼레이터를 배치한 적층체에, 전해액을 함침시켜서 외장재에 수용하고, 상기 외장재 위로부터 상기 적층체를 프레스함으로써 제조할 수 있다.
- [0298] 양극과 음극과의 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은, 양극, 세퍼레이터, 음극을 이 순으로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 양극, 세퍼레이터, 음극, 세퍼레이터를 이 순으로 겹치고, 길이 방향으로 권회(捲回)하는 방식이어도 된다.
- [0299] 외장재로서는, 금속캔이나 알루미늄 라미네이트 필름제 팩 등을 들 수 있다.
- [0300] 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 최표면층을 갖는 세퍼레이터를 사용한 경우는, 세퍼레이터와 전극의 접촉성이 양호하므로, 외부로부터의 충격이나, 충방전에 수반하는 전극의 팽창·수축에 의해서도, 전극과 세퍼레이터의 사이에 간극이 형성되기 어렵다. 따라서, 상기 세퍼레이터는, 알루미늄 라미네이트 필름제 팩을 외장재로 하는 소프트 팩 전지에 호적하다.
- [0301] 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있지만, 본 발명의 비수계 이차전지는 어느 형상이어도 된다.
- [0302] [실시예]
- [0303] 이하에 실시예를 들어서, 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적의 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0304] <측정 방법>
- [0305] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 적용한 측정 방법은, 이하와 같다.
- [0306] [수지의 중량 평균 분자량]
- [0307] 수지의 중량 평균 분자량은, 겔침투 크로마토그래피(GPC)로 측정했다.
- [0308] · 장치 : 겔침투 크로마토그래프 Alliance GPC2000형(Waters제)
- [0309] · 칼럼 : TSKgel GMH6-HT를 2개, TSKgel GMH6-HTL을 2개(도소샤제)
- [0310] · 칼럼 온도 : 140℃,
- [0311] · 이동상 : o-디클로로벤젠
- [0312] · 칼럼 온도 : 140℃
- [0313] · 분자량 교정용의 표준 물질 : 단분산 폴리스티렌(도소샤제)
- [0314] [폴리불화비닐리덴계 수지의 조성]
- [0315] 폴리불화비닐리덴계 수지 20mg을 중(重)디메틸설폭시드 0.6ml에 100℃에서 용해하고, 100℃에서 ¹⁹F-NMR 스펙트럼을 측정하여, NMR 스펙트럼으로부터 폴리불화비닐리덴계 수지의 조성을 구했다.
- [0316] [수지 입자의 평균 입자경]
- [0317] 수지 입자를 물에 분산시키고, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시스멕스샤제 마스터사이저2000)를 사용해서 입자경을 측정하여, 체적 입도 분포에 있어서의 중심 입자경(D50)을 평균 입자경으로 했다.
- [0318] [필러의 CPVC]
- [0319] 단위 질량당의 아마인유 흡유량을 JIS K-5101-13-1(2004)에 따라서 측정하고, 하기의 식에 의하여 필러의 CPVC

를 산출했다.

[0320] 필러의 CPVC(체적%)=단위 질량당의 아마인유 흡유량(ml/g)×필러의 비중(g/cm³)×100

[0321] [필러의 체적 비율 Vf]

[0322] 내열성 다공질층에 있어서의 필러의 체적 비율 Vf는, 이하의 식에 의하여 산출했다.

[0323] 필러의 체적 비율 Vf(체적%)=단위 면적당의 필러의 체적(cm³/m²)/단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)×100

[0324] 단위 면적당의 필러의 체적(cm³/m²)은, 단위 면적당의 필러의 중량(g/m²)을, 필러의 비중(g/cm³)으로 나눴셈하여 구했다. 단위 면적당의 필러의 중량(g/m²)은, 단위 면적당의 내열성 다공질층의 중량(평균, g/m²)과, 내열성 다공질층 형성용 도공액의 필러의 조성비로부터 구했다. 단위 면적당의 내열성 다공질층의 체적(cm³/m²)은, 내열성 다공질층의 두께와 단위 면적의 곱에 의하여 구했다.

[0325] [막두께]

[0326] 세퍼레이터 등의 막두께(μm)는, 접촉식의 두께계(미츠토요샤제 LITEMATIC)로, 10cm×30cm 내의 임의의 20점을 측정하고, 이를 평균함으로써 구했다. 측정 단자는 직경 5mm의 원주상의 것을 사용하고, 측정 중에 7g의 하중이 인가되도록 조정했다.

[0327] 내열성 다공질층의 두께는, 다공질 기재와 내열성 다공질층과의 적층체의 두께로부터 다공질 기재의 두께를 차감해서 구했다. 접착성 다공질층의 두께는, 다공질 기재와 내열성 다공질층과 접착성 다공질층과의 적층체의 두께로부터 다공질 기재와 내열성 다공질층과의 적층체의 두께를 차감해서 구했다.

[0328] [평균]

[0329] 평량(1m²당의 질량)은, 샘플을 10cm×30cm로 잘라내어 질량을 측정하고, 이 질량을 면적으로 나눔으로써 구했다.

[0330] [내열성 다공질층 중의 필러의 함유량]

[0331] 다공질 기재와 내열성 다공질층과의 적층체의 평량으로부터 다공질 기재의 평량을 차감함으로써, 내열성 다공질층의 단위 면적당의 질량(g/m²)을 구했다. 그리고, 내열성 다공질층 형성용 도공액의 필러의 조성비로부터, 내열성 다공질층에 있어서의 필러의 함유량(g/m²)을 산출했다. 이렇게 하여 산출되는 필러의 함유량은, 다공질 기재의 양면의 합계량이다.

[0332] [공공률]

[0333] 각 층의 공공률은, 하기의 산출 방법에 따라서 구했다.

[0334] 구성 재료가 a, b, c, ..., n이고, 각 구성 재료의 질량이 Wa, Wb, Wc, ..., Wn(g/cm³)이고, 각 구성 재료의 진밀도가 da, db, dc, ..., dn(g/cm³)이고, 주목하는 층의 막두께를 t(cm)로 했을 때, 공공률 ε(%)는 이하의 식으로부터 구해진다.

[0335]
$$\epsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$$

[0336] 내열성 다공질층의 공공률과 접착성 다공질층의 공공률의 평균(도공층의 공공률의 평균)은, 하기의 식에 의하여 산출했다. 하기의 식에 있어서, 내열성 다공질층의 두께 및 접착성 다공질층의 두께는 각각 양면의 합계이다.

[0337] 공공률의 평균(%)={내열성 다공질층의 공공률(%)×내열성 다공질층의 두께(μm)+접착성 다공질층의 공공률(%)×접착성 다공질층의 두께(μm)}÷{내열성 다공질층의 두께(μm)+접착성 다공질층의 두께(μm)}

[0338] [결리값]

[0339] 결리값(초/100cc)은, JIS P8117(2009)에 따라, 결리식 텐소미터(도요세이키샤제 G-B2C)를 사용해서 측정했다.

[0340] [열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도]

[0341] 다공질 기재를, TD 방향 3mm×MD 방향 16mm, 및, MD 방향 3mm×TD 방향 16mm로 잘라냈다. TMA 측정 장치(TA인스트루먼트사제 Q400 V22.4 Build 30)에 샘플을 설치하고, 샘플의 길이 방향으로 하중 19.6mN을 가하고 승온 속도 5°C/분으로 TMA(열기계 분석, Thermomechanical Analysis)를 행하여, MD 방향 및 TD 방향 각각에 대해서, 횡축에 온도, 종축에 샘플 길이를 플롯한 TMA 차트를 작성했다. MD 방향 및 TD 방향 각각에 대하여, TMA 차트

로부터, 샘플의 신장률 15%의 온도를 구하고, 양자의 평균을 산출하여, 다공질 기체를 구성하는 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도로 했다.

[0342] [열치수 변화율]

[0343] 세퍼레이터를, TD 방향 3mm×MD 방향 16mm, 및, MD 방향 3mm×TD 방향 16mm로 잘라냈다. TMA 측정 장치(TA인스트루먼트사제 Q400 V22.4 Build 30)에 샘플을 설치하고, 샘플의 길이 방향으로 하중 19.6mN을 가하고, 승온 속도 : 5℃/분, 도달 온도 : 열가소성 수지의 유동 신장 변형 온도의 조건에서 TMA를 행하여, MD 방향 및 TD 방향 각각에 대해서, 횡축에 온도, 종축에 샘플 길이를 플롯한 TMA 차트를 작성했다. TMA 차트로부터, 세퍼레이터의 최대의 변화량을 추출하여, 그 절대값을 최대 변형량으로 하고, 이하의 식에 의하여 열치수 변화율을 산출했다.

[0344] MD 방향의 열치수 변화율(%)=(MD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 MD 방향 길이)×100

[0345] TD 방향의 열치수 변화율(%)=(TD 방향의 최대 변형량)/(가열 전의 TD 방향 길이)×100

[0346] [열수축률]

[0347] 세퍼레이터를 MD 방향 18cm×TD 방향 6cm로 잘라내어, 시험편으로 했다. TD 방향을 2등분하는 직선 위이며, 또한, 한쪽 끝에서부터 2cm 및 17cm의 2점(점 A 및 점 B)에 표지를 붙였다. 또한, MD 방향을 2등분하는 직선 위이며, 또한, 한쪽 끝에서부터 1cm 및 5cm의 2점(점 C 및 점 D)에 표지를 붙였다. 점 A에서 가장 가까운 끝과 점 A와의 사이를 클립으로 파지하고, 150℃(또는 130℃)의 오븐 중에 MD 방향이 중력 방향으로 되도록 시험편을 매달고, 무장력 하에서 30분간 열처리를 행했다. 열처리 전후의 AB간의 길이 및 CD간의 길이를 측정하고, 이하의 식으로부터 열수축률(%)을 산출했다.

[0348] MD 방향의 열수축률(%)={{(열처리 전의 AB간의 길이-열처리 후의 AB간의 길이)/열처리 전의 AB의 길이}×100

[0349] TD 방향의 열수축률(%)={{(열처리 전의 CD간의 길이-열처리 후의 CD간의 길이)/열처리 전의 CD의 길이}×100

[0350] [막저항(1)]

[0351] 세퍼레이터를 2.6cm×2.0cm의 사이즈로 잘라내어, 비이온성 계면 활성제(가오사제 에멀젼210P)를 3질량% 용해한 메탄올 용액에 침지하고, 풍건(風乾)했다. 두께 20μm의 알루미늄박을 2.0cm×1.4cm로 잘라내고, 리드탭을 붙였다. 이 알루미늄박을 2매 준비하여, 알루미늄박간에 잘라낸 세퍼레이터를 알루미늄박이 단락하지 않도록 끼우고, 세퍼레이터에 전해액인 1M의 LiBF₄-프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트(질량비 1/1)를 함침시켰다. 이를 알루미늄 라미네이트팩 중에 탭이 알루미늄팩의 밖으로 나오도록 해서 감압 봉입했다. 이러한 셀을, 알루미늄박 중에 세퍼레이터가 1매, 2매, 3매로 되도록 각각 제작했다. 셀을 20℃의 항온조 중에 넣고, 교류 임피던스법으로 진폭 10mV, 주파수 100kHz의 조건에서 셀의 저항을 측정했다. 측정된 셀의 저항값을 세퍼레이터의 매수에 대해서 플롯하고, 이 플롯을 선형 근사하여, 기울기를 구했다. 이 기울기에, 전극 면적인 2.0cm×1.4cm를 곱해서 세퍼레이터 1매당의 막저항(ohm·cm²)을 구했다.

[0352] [막저항(2)]

[0353] 세퍼레이터에, 전해액으로서 1M LiBF₄-프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트(질량비 1/1)를 함침시키고, 이를 리드탭 부착 알루미늄박 전극에 끼우고 알루미늄팩에 봉입하여 시험셀을 제작했다. 이 시험셀의 저항(ohm·cm²)을, 20℃ 하, 교류 임피던스법(측정 주파수 100kHz)에 의해 측정했다.

[0354] [핸들링성(1)]

[0355] 접착성 다공질층을 갖지 않는 세퍼레이터의 핸들링성을 이하의 방법으로 평가했다.

[0356] 세퍼레이터를, 스테인리스제 레더 커터(leather cutter)를 사용해서 100mm×100mm의 크기로 잘랐을 때에, 절단부 주변의 내열성 다공질층의 벗겨짐의 유무를 육안으로 관찰하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다.

[0357] G : 벗겨짐이 확인되지 않았음

[0358] NG : 벗겨짐이 확인되었음

[0359] [핸들링성(2)]

[0360] 접착성 다공질층을 갖는 세퍼레이터의 핸들링성을 이하의 방법으로 평가했다.

[0361] 세퍼레이터를, 반송 속도 : 40m/분, 권출(卷出) 장력 : 0.3N/cm, 권취(卷取) 장력 : 0.1N/cm로 반송했을 때의

접착성 다공질층의 벗겨짐의 유무를 육안으로 관찰하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다. 벗겨짐에 의하여 발생한 이물은, 세퍼레이터로부터 탈락한 것, 권취 롤의 단면에 끼어 있는 것, 및, 롤 표면에 관찰되는 것을 세었다.

[0362] A : 벗겨짐이 없었음

[0363] B : 벗겨짐에 의하여 발생한 이물이 1000m²당 1개 이상 5개 이하였음

[0364] C : 벗겨짐에 의하여 발생한 이물이 1000m²당 6개 이상 20개 이하였음

[0365] D : 벗겨짐에 의하여 발생한 이물이 1000m²당 21개 이상이었음

[0366] [슬릿성]

[0367] 접착성 다공질층을 갖는 세퍼레이터의 슬릿성을 이하의 방법으로 평가했다.

[0368] 세퍼레이터를, 반송 속도 : 40m/분, 권출 장력 : 0.3N/cm, 권취 장력 : 0.1N/cm로 수평으로 반송하면서, 세퍼레이터에 스테인리스제 레더 커터를 60°의 각도로 맞대어, 1000m 슬릿 처리했다. 이 슬릿 처리 중에 발생한, 0.5mm 이상의 접착성 다공질층 유래의 절분(切粉)을 육안으로 세어, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다. 절분은, 세퍼레이터로부터 탈락한 것, 및, 슬릿 단면에 관찰되는 것을 세었다.

[0369] A : 0.5mm 이상의 접착성 다공질층 유래의 절분이 5개 이하였음

[0370] B : 0.5mm 이상의 접착성 다공질층 유래의 절분이 6개 이상 10개 이하였음

[0371] C : 0.5mm 이상의 접착성 다공질층 유래의 절분이 11개 이상 20개 이하였음

[0372] D : 0.5mm 이상의 접착성 다공질층 유래의 절분이 21개 이상이었음

[0373] [박리 강도]

[0374] 접착성 다공질층을 갖는 세퍼레이터에 T자 박리 시험을 행했다. 구체적으로는, 3M사제의 멘딩 테이프를 양면에 발라붙인 세퍼레이터를 10mm폭으로 절취하고, 멘딩 테이프의 끝을 인장 시험기(ORIENTEC사제 RTC-1210A)로 속도 20mm/분으로 인장하여, 응력을 측정하고, SS 곡선을 작성했다. SS 곡선에 있어서 10mm에서부터 40mm까지의 응력을 0.4mm 피치로 추출하여 평균하고, 추가로 시험편 3개의 결과를 평균하여, 박리 강도로 했다.

[0375] [전극과의 접착성]

[0376] 시험용 전지 10개를 해체하여, 세퍼레이터로부터 음극과 양극을 각각 벗길 때의 힘의 크기를, 인장 시험기를 사용해서 측정하고, 합계 20개의 측정값을 평균했다. 단, 접착성 다공질층을 편면에밖에 형성하고 있지 않은 세퍼레이터에 있어서는, 접착성 다공질층과 접촉해 있는 전극을 벗길 때의 힘의 크기를 측정하여, 합계 10개의 측정값을 평균했다. 실시예 101 또는 실시예 201에 있어서의 힘의 크기를 지수 100으로 하고, 각 실시예·비교예의 지수를 산출하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다.

[0377] A : 60 이상

[0378] B : 40 이상 60 미만

[0379] C : 40 미만

[0380] [사이클 특성(용량 유지율)]

[0381] 시험용 전지 10개에, 충전 조건을 1C, 4.2V의 정전류 정전압 충전, 방전 조건을 1C, 2.75V 컷오프의 정전류 방전으로 하여, 30℃의 환경 하에서 충방전을 반복했다. 300사이클째의 방전 용량을 초기 용량으로 나눠서 얻은 값을 용량 유지율(%)로 하여, 시험용 전지 10개의 평균을 산출했다.

[0382] [오븐 테스트]

[0383] 시험용 전지 10개를 4.2V까지 충전한 후, 오븐에 넣고, 5kg의 추를 얹었다. 이 상태에서 전지 온도가 2℃/분으로 승온하도록 오븐을 설정하여, 오븐 내를 150℃까지 승온시키고, 그때의 전지 전압의 변화를 관찰하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다.

[0384] G : 전지 10개 모두 150℃까지 전지 전압의 변화가 거의 없었음

- [0385] NG : 적어도 전지 1개에 있어서, 150℃ 근방에서 급격한 전지 전압의 저하가 확인되었음
- [0386] [단락 테스트(1) 및 (2)]
- [0387] 시험용 전지 3개 또는 5개에, JIS C8714(2007)에 따라서 강제 내부 단락 시험을 행하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다.
- [0388] -단락 테스트(1) : 시험수 3개-
- [0389] A : 1개도 발화하지 않았음
- [0390] B : 1개 발화했음
- [0391] C : 2개 또는 3개 발화했음
- [0392] -단락 테스트(2) : 시험수 5개-
- [0393] AA : 1개도 발화하지 않았음
- [0394] A : 1개 발화했음
- [0395] B : 2개 또는 3개 발화했음
- [0396] C : 4개 또는 5개 발화했음
- [0397] [내산화성]
- [0398] 시험용 전지 10개에, 60℃의 환경 하, 8mA/4.3V의 정전류·정전압 충전을 100시간 행했다. 100시간의 충전 후에 전지를 분해해서 세퍼레이터를 육안으로 관찰하여, 하기의 평가 기준에 따라서 평가했다. 세퍼레이터는, 내산화성이 높으면, 착색이 일어나기 어렵다.
- [0399] G : 세퍼레이터에 착색이 확인되지 않았음
- [0400] NG : 세퍼레이터에 착색이 확인되었음
- [0401] <<본 발명의 제1 실시형태>>
- [0402] 본 발명의 제1 실시형태에 따른 세퍼레이터, 및 당해 세퍼레이터를 사용한 전지를 제작하여, 세퍼레이터 및 전지의 성능 평가를 행했다.
- [0403] <실시예 1>
- [0404] [세퍼레이터의 제작]
- [0405] 폴리불화비닐리덴계 수지(불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 250nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.
- [0406] 무기 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.
- [0407] 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, 수산화마그네슘, 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 이온 교환수, 및 2-프로판올을 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 28.4질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비가 94.0/5.0/1.0으로 되도록 조정하고, 이온 교환수 및 2-프로판올의 질량비가 72.7/27.3으로 되도록 조정했다.
- [0408] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 20μm, 결리값 170초/100cc, 공공률 48%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 138.1℃)의 편면에, #6 바 코터를 사용해서 도공하고, 60℃에서 건조했다.
- [0409] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다.
- [0410] [시험용 전지의 제작]
- [0411] -음극의 제작-
- [0412] 음극 활물질인 인조 흑연 300g, 바인더인 스티렌-부타디엔 공중합체의 변성체를 40질량% 함유하는 수용성 분산

액 7.5g, 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스 3g, 및 적량의 물을 쌍완식 혼합기로 교반하여, 음극 형성용 슬러리를 제작했다. 이 음극 형성용 슬러리를 음극 집전체인 두께 10 μ m의 구리박에 도포하고, 건조 후 프레스해서, 음극 활물질층을 갖는 음극을 얻었다.

[0413]

-양극의 제작-

[0414]

양극 활물질인 코발트산리튬 분말 89.5g, 도전조제인 아세틸렌 블랙 4.5g, 및 바인더인 폴리불화비닐리덴 6g을, 폴리불화비닐리덴의 농도가 6질량%로 되도록 N-메틸-2-피롤리돈에 용해하고, 쌍완식 혼합기로 교반하여, 양극 형성용 슬러리를 제작했다. 이 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체인 두께 20 μ m의 알루미늄박에 도포하고, 건조 후 프레스해서, 양극 활물질층을 갖는 양극을 얻었다.

[0415]

-전지의 제작-

[0416]

양극과 음극에 리드탭을 용접하고, 양극, 세퍼레이터, 음극의 순으로 적층하여, 적층체를 제작했다. 적층체에 전해액을 스며들게 하여, 알루미늄 라미네이트 필름제 팩 중에 수용했다. 전해액은 1M LiPF₆-에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(질량비 3/7)를 사용했다. 다음으로, 진공 셀러를 사용하여 팩 내를 진공 상태로 해서 가봉지(假封止)하고, 열프레스기를 사용해서 팩마다 적층체를 열프레스하여, 이에 따라, 전극과 세퍼레이터와의 접착과, 팩의 봉지를 행했다. 열프레스의 조건은, 전극 1cm²당 20kg의 하중, 온도 90℃, 프레스 시간 2분으로 했다.

[0417]

<실시에 2>

[0418]

실시에 1과 마찬가지로 해서, 단, 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하여, 고형분 농도 28.4질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다.

[0419]

내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4℃)의 양면에, #6 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60℃에서 건조했다.

[0420]

이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시에 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0421]

<실시에 3~5, 7~9>

[0422]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시에 2와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 각 세퍼레이터를 사용해서, 실시에 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0423]

<실시에 6>

[0424]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 도공한 이외는 실시에 2와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시에 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0425]

<실시에 10>

[0426]

폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 250nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.

[0427]

무기 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.

[0428]

수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, 수산화마그네슘, CMC, 및 이온 교환수를 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 30.8질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비가 73.8/25.0/1.2로 되도록 조정했다.

[0429]

내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4℃)의 양면에, #6 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60℃에서 건조했다.

[0430]

이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시에 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

다.

- [0431] <실시예 11>
- [0432] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하며, 고형분 농도를 31.4질량%로 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 10과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0433] <실시예 12>
- [0434] 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)로 이루어지는 평균 입자경 150nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.
- [0435] 무기 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘을 준비했다.
- [0436] 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, 수산화마그네슘, CMC, 및 이온 교환수를 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 28.4질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비가 94.0/5.0/1.0으로 되도록 조정했다.
- [0437] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 표면을 코로나 처리한 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에, #6 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0438] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0439] <실시예 13>
- [0440] 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 250nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.
- [0441] 무기 필러로서, 평균 입자경 1.0 μ m, 비중 3.95g/cm³, CPVC 58체적%의 α -알루미나(Al₂O₃)를 준비했다.
- [0442] 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, α -알루미나, CMC, 및 이온 교환수를 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 28.4질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비가 98.5/1.0/0.5로 되도록 조정했다.
- [0443] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 표면을 코로나 처리한 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에, #6 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0444] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0445] <실시예 14>
- [0446] α -알루미나를 산화마그네슘(MgO)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 3.58g/cm³, CPVC 50체적%)으로 바꾸며, 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 13과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0447] <실시예 15>
- [0448] α -알루미나를 수산화알루미늄(Al(OH)₃)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 2.42g/cm³, CPVC 48체적%)으로 바꾸며, 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 13과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

- [0449] <실시예 16>
- [0450] α-알루미나를 카올린($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$) (평균 입자경 $1.0\mu m$, 비중 $2.60g/cm^3$, CPVC 46체적%)으로 바꾸며, 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 13과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0451] <비교예 1>
- [0452] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하며, 고형분 농도를 26.3질량%로 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 2와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0453] <비교예 2>
- [0454] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 무기 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하며, 고형분 농도를 35.3질량%로 변경하고, 도공량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 2와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0455] <비교예 3>
- [0456] 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 $250nm$ 의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다. 또한, 폴리에틸렌 입자(미쓰이기가쿠샤제 케미파르 W100, 평균 입자경 $3\mu m$)를 준비했다.
- [0457] 무기 필러로서, 평균 입자경 $880nm$, 비중 $2.35g/cm^3$, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 준비했다.
- [0458] 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, 폴리에틸렌 입자, 수산화마그네슘, CMC, 및 이온 교환수를 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 30.8질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 무기 필러, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 수지 입자, 폴리에틸렌 입자, 및 CMC의 질량비가 54.5/3.6/36.4/5.5로 되도록 조정했다.
- [0459] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 $9\mu m$, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 $140.4^\circ C$)의 양면에, #6 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, $60^\circ C$ 에서 건조했다.
- [0460] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자 및 무기 필러를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0461] 실시예 1~16 및 비교예 1~3의 세퍼레이터 및 시험용 전지의 제반 특성 및 평가 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0462]

[표 1]

	내열성 다공질층의 재료				내열성 다공질층의 조성 [질량%]				내열성 다공질층						
	수지 입자	무기 필러	CPVC [체적%]	그 외	무기 필러	수지 입자	그 외	적층	두께 (합계) [μm]	도공량 (연조 종량) [g/m^2]	무기 필러 함유량 [g/m^2]	공공률 [%]	Vf [체적%]	Mf/CPVC	공공률 \times Vf/CPVC [%]
실시예 1	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	94.0	5.0	1.0	편면	12.1	9.5	8.9	65	31.4	0.73	47
실시예 2	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	83.7	15.0	1.3	양면	9.1	8.5	7.1	57	33.3	0.77	44
실시예 3	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	88.7	10.0	1.3	양면	13.8	12.1	10.7	60	33.1	0.77	46
실시예 4	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	93.7	5.0	1.3	양면	10.1	8.8	8.2	61	34.7	0.81	49
실시예 5	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	94.0	5.0	1.0	양면	12.2	10.5	9.8	62	34.4	0.80	50
실시예 6	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	94.0	5.0	1.0	편면	7.6	5.6	5.3	67	29.5	0.69	46
실시예 7	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	94.2	5.0	0.8	양면	9.4	8.3	7.8	61	35.4	0.82	50
실시예 8	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	97.0	2.0	1.0	양면	11.4	9.7	9.4	62	35.1	0.82	51
실시예 9	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	98.0	1.0	1.0	양면	13.3	11.0	10.8	64	34.5	0.80	51
실시예 10	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	73.8	25.0	1.2	양면	7.0	9.2	6.8	45	41.3	0.96	43
실시예 11	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	80.4	18.4	1.2	양면	7.0	7.7	6.2	52	37.6	0.88	46
실시예 12	SBR	Mg(OH) ₂	43	CMC	94.0	5.0	1.0	양면	12.2	10.4	9.8	60	34.1	0.79	47
실시예 13	PVDF계	알루미나	58	CMC	98.5	1.0	0.5	양면	11.6	18.9	18.6	57	40.6	0.70	40
실시예 14	PVDF계	MgO	50	CMC	94.0	5.0	1.0	양면	12.1	15.5	14.6	60	33.6	0.67	40
실시예 15	PVDF계	Al(OH) ₃	48	CMC	94.0	5.0	1.0	양면	12.0	10.7	10.1	61	34.6	0.72	44
실시예 16	PVDF계	카올린	46	CMC	94.0	5.0	1.0	양면	12.4	10.9	10.2	64	31.8	0.69	44
비교예 1	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	63.8	34.7	1.5	양면	7.6	7.5	4.8	51	26.8	0.62	32
비교예 2	PVDF계	Mg(OH) ₂	43	CMC	78.4	20.4	1.2	양면	3.4	4.6	3.6	37	45.1	1.05	39
비교예 3	PVDF계, PE	Mg(OH) ₂	43	CMC	54.5	40.0	5.5	양면	5.0	5.4	2.9	20	25.0	0.58	12

[0463]

[0464]

[표 2]

	결리값 [초/cc]	막저항(1) [ohm · cm ²]	열치수 변화율 [%]		열수축률(150℃) [%]		헨들링성 (1)	내산화성	오븐 테스트	사이클 특성[%]
			MD	TD	MD	TD				
실시예 1	270	5.58	0.2	0.2	2.2	2.3	G	G	G	75
실시예 2	321	7.37	0.1	0.2	2.3	1.8	G	G	G	72
실시예 3	253	5.85	0	0.1	1.1	1.0	G	G	G	75
실시예 4	198	3.77	0	0.1	2.4	2.0	G	G	G	83
실시예 5	193	3.84	0	0.2	3.0	2.8	G	G	G	81
실시예 6	161	3.57	0.8	0.2	2.7	2.0	G	G	G	84
실시예 7	187	3.57	0.1	0.2	2.9	2.3	G	G	G	84
실시예 8	181	3.35	0	0.3	2.5	1.8	G	G	G	85
실시예 9	180	3.39	0	0.2	2.6	3.0	G	G	G	85
실시예 10	398	7.81	0.1	0.3	2.2	1.7	G	G	G	70
실시예 11	227	7.54	0.1	0.4	2.9	2.5	G	G	G	72
실시예 12	195	3.70	0.1	0.2	2.5	2.1	G	NG	G	70
실시예 13	208	3.39	0	0.2	2.6	3.0	G	G	G	85
실시예 14	195	3.57	0.1	0.2	2.9	2.3	G	G	G	84
실시예 15	203	3.35	0	0.3	2.5	1.8	G	G	G	86
실시예 16	210	3.39	0	0.2	2.6	3.0	G	G	G	85
비교예 1	895	11.20	3.1	4.8	8.9	19.9	G	G	NG	51
비교예 2	316	9.03	0.1	0.2	2.3	1.8	NG	G	G	63
비교예 3	165	4.69	4.7	10.1	32.5	25.0	G	NG	NG	69

[0465]

[0466]

표 2에 나타내는 결과로부터, 실시예 1~16의 세퍼레이터는, 이온 투과성과 열치수안정성이 우수한 것, 실시예 1~16의 세퍼레이터를 사용해서 제작한 전지는, 전지 특성 및 안전성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0467]

실시예 1~16의 세퍼레이터에 대하여, 이하의 방법으로 수분률을 측정했다.

[0468]

세퍼레이터로부터, 수분 기화 장치(미쓰비시아날리테크샤제 VA-100형)를 사용하여 120℃에서 수분을 기화시킨 후, 칼-피셔 수분계(미쓰비시가카쿠샤제 CA-100)를 사용해서 수분을 측정했다. 그 결과, 실시예 1~16의 세퍼레이터의 수분률은, 어느 것도 1000ppm 이하였다.

[0469]

《본 발명의 제2 실시형태(1)》

[0470]

본 발명의 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터, 및 당해 세퍼레이터를 사용한 전지를 제작하여, 세퍼레이터 및 전지의 성능 평가를 행했다.

[0471]

<실시예 101>

[0472]

[세퍼레이터의 제작]

- [0473] -내열성 다공질층의 형성-
- [0474] 폴리불화비닐리덴계 수지(불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 250 nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.
- [0475] 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.
- [0476] 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전에, 수산화마그네슘을 분산시켜서, 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 수지의 농도가 7.4질량%로 되도록 조정하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율이 90질량%로 되도록 조정했다.
- [0477] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에, 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0478] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0479] -접착성 다공질층의 형성-
- [0480] 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HFP, 몰비 97/3, 중량 평균 분자량 100만)를 준비했다.
- [0481] PVDF-HFP를 농도가 5질량%로 되도록, 디메틸아세트아미드와 트리프로필렌글리콜의 혼합 용매(디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=7/3[질량비])에 용해하여, 접착성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다.
- [0482] 접착성 다공질층 형성용 도공액을 상기 적층체의 양면에 등량 도공하고, 이를 40 $^{\circ}$ C의 응고액(물/디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=57/30/13[질량비])에 침지하여 고화시켰다. 다음으로, 이를 수세하고 건조시켰다.
- [0483] 이렇게 하여, 상기 적층체의 양면에, PVDF-HFP로 이루어지는 접착성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다.
- [0484] [시험용 전지의 제작]
- [0485] -음극의 제작-
- [0486] 음극 활물질인 인조 흑연 300g, 바인더인 스티렌-부타디엔 공중합체의 변성체를 40질량% 함유하는 수용성 분산액 7.5g, 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스 3g, 및 적량의 물을 쌍완식 혼합기로 교반하여, 음극 형성용 슬러리를 제작했다. 이 음극 형성용 슬러리를 음극 집전체인 두께 10 μ m의 구리박에 도포하고, 건조 후 프레스해서, 음극 활물질층을 갖는 음극을 얻었다.
- [0487] -양극의 제작-
- [0488] 양극 활물질인 코발트산리튬 분말 89.5g, 도전조제인 아세틸렌 블랙 4.5g, 및 바인더인 폴리불화비닐리덴 6g을, 폴리불화비닐리덴의 농도가 6질량%로 되도록 N-메틸-2-피롤리돈에 용해하고, 쌍완식 혼합기로 교반하여, 양극 형성용 슬러리를 제작했다. 이 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체인 두께 20 μ m의 알루미늄박에 도포하고, 건조 후 프레스해서, 양극 활물질층을 갖는 양극을 얻었다.
- [0489] -전지의 제작-
- [0490] 양극과 음극에 리드탭을 용접하고, 양극, 세퍼레이터, 음극의 순으로 적층하여, 적층체를 제작했다. 적층체에 전해액을 스며들게 하여, 알루미늄 라미네이트 필름제 팩 중에 수용했다. 전해액은 1M LiPF₆-에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(질량비 3/7)를 사용했다. 다음으로, 진공 쥘러를 사용해서 팩 내를 진공 상태로 해서 가봉지하고, 열프레스기를 사용해서 팩마다 적층체를 열프레스하여, 이에 따라, 전극과 세퍼레이터와의 접착과, 팩의 봉지를 행했다. 열프레스의 조건은, 전극 1cm²당 20kg의 하중, 온도 90 $^{\circ}$ C, 프레스 시간 2분으로 했다.
- [0491] <실시에 102~104>
- [0492] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 각 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0493] <실시에 105>

- [0494] 내열성 다공질층 형성용 도공액을 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 도공한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0495] <실시예 106>
- [0496] 내열성 다공질층 형성용 도공액을 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 도공한 이외는 실시예 104와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0497] <실시예 107>
- [0498] -내열성 다공질층의 형성-
- [0499] 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)로 이루어지는 평균 입자경 150nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.
- [0500] 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.
- [0501] SBR을 함유하는 수계 에멀전에, 수산화마그네슘을 분산시켜서, 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, SBR의 농도가 7.4질량%로 되도록 조정하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율이 70질량%로 되도록 조정했다.
- [0502] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 표면을 코로나 처리한 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에, 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0503] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0504] 상기 적층체의 양면에, 실시예 101과 마찬가지로 해서 접착성 다공질층을 형성하여, 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0505] <실시예 108>
- [0506] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, SBR의 농도를 5.0질량%로 변경하며, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 80질량%로 변경하고, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 도공한 이외는 실시예 107과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0507] <실시예 109>
- [0508] -내열성 다공질층의 형성-
- [0509] 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF-HFP, 몰비 97/3, 중량 평균 분자량 100만)를 준비했다.
- [0510] 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.
- [0511] PVDF-HFP를 농도가 5질량%로 되도록, 디메틸아세트아미드와 트리프로필렌글리콜의 혼합 용매(디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=7/3[질량비])에 용해시키고, 여기에 수산화마그네슘을 분산시켜서, 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율이 90질량%로 되도록 조정했다.
- [0512] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에 등량 도공하고, 이를 40 $^{\circ}$ C의 응고액(물/디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=57/30/13[질량비])에 침지하여 고화시켰다. 다음으로, 이를 수세하고 건조시켰다.
- [0513] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 및 필러를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0514] 상기 적층체의 양면에, 실시예 101과 마찬가지로 해서 접착성 다공질층을 형성하여, 세퍼레이터를 얻었다. 그

리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

- [0515] <실시예 110>
- [0516] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, PVDF-HFP를 폴리불화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride), PVDF, 중량 평균 분자량 100만)으로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 80질량%로 변경한 이외는 실시예 109와 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0517] <실시예 111>
- [0518] -내열성 다공질층의 형성-
- [0519] 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA, 비누화도 98 이상, 평균 중합도 2400)을 함유하는 수용액을 준비했다.
- [0520] 필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.
- [0521] PVA를 함유하는 수용액에, 수산화마그네슘을 분산시켜서, 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, PVA의 농도가 7.4질량%로 되도록 조정하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율이 70질량%로 되도록 조정했다.
- [0522] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μ m, 걸리값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}$ C)의 양면에, 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0523] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 및 필러를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0524] 상기 적층체의 양면에, 실시예 101과 마찬가지로 해서 접착성 다공질층을 형성하여, 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0525] <실시예 112>
- [0526] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 α -알루미나(Al₂O₃)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 3.95g/cm³, CPVC 58체적%)로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 65질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0527] <실시예 113>
- [0528] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 산화마그네슘(MgO)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 3.58g/cm³, CPVC 50체적%)으로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 70질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0529] <실시예 114>
- [0530] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 수산화알루미늄(Al(OH)₃)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 2.42g/cm³, CPVC 48체적%)으로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 86질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0531] <실시예 115>
- [0532] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 카올린(Al₄Si₄O₁₀(OH)₈)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중 2.60g/cm³, CPVC 46체적%)으로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0533] <실시예 116>
- [0534] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 탈크(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)(평균 입자경 1.0 μ m, 비중

2.70g/cm³, CPVC 51체적%)로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 80질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0535]

<실시예 117>

[0536]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 판상 베마이트($Al_2O_3 \cdot H_2O$)(평균 입자경 1.2 μm , 비중 2.70g/cm³, CPVC 26체적%)로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0537]

<실시예 118>

[0538]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수산화마그네슘을 판상 탄산칼슘($CaCO_3$)(평균 입자경 1.1 μm , 비중 2.60g/cm³, CPVC 24체적%)으로 바꾸고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0539]

<실시예 119>

[0540]

-내열성 다공질층의 형성-

[0541]

폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA, 비누화도 98 이상, 평균 중합도 2400)을 함유하는 수용액을 준비했다.

[0542]

필러로서, 평균 입자경 1.1 μm , 비중 2.60g/cm³, CPVC 24체적%의 판상 탄산칼슘($CaCO_3$)을 준비했다.

[0543]

PVA를 함유하는 수용액에, 판상 탄산칼슘을 분산시켜서, 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다. 도공액은, PVA의 농도가 7.4질량%로 되도록 조정하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율이 80질량%로 되도록 조정했다.

[0544]

내열성 다공질층 형성용 도공액을, 폴리에틸렌 미다공막(막두께 9 μm , 길이값 160초/100cc, 공공률 43%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 140.4 $^{\circ}C$)의 양면에, 바 코터를 사용해서 등량 도공하고, 60 $^{\circ}C$ 에서 건조했다.

[0545]

이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 양면에, 수지 및 필러를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 적층체를 얻었다.

[0546]

상기 적층체의 양면에, 실시예 101과 마찬가지로 해서 접착성 다공질층을 형성하여, 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0547]

<실시예 120>

[0548]

접착성 다공질층 형성용 도공액에, 필러로서 평균 입자경 1.8 μm 의 폴리메타크릴산메틸 수지(poly(methyl methacrylate), PMMA)를 2.1질량% 분산시킨 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0549]

<실시예 121>

[0550]

스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)로 이루어지는 수지 입자(평균 입자경 150nm)를 농도 5.0질량%로 함유하는 수계 에멀전을, 접착성 다공질층 형성용 도공액으로서 사용하여, 도공 후에 건조시켜서 접착성 다공질층을 형성한 이외는 실시예 103과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0551]

<비교예 101>

[0552]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 70질량%로 변경하고, 접착성 다공질층을 편면에 형성한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0553]

<비교예 102>

[0554]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경하고, 접착성 다공질층을 편면에 형성한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당

해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0555]

<비교예 103>

[0556]

내열성 다공질층을 형성하지 않고, 접착성 다공질층의 두께를 바꾼 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0557]

<비교예 104>

[0558]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 99질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0559]

<비교예 105>

[0560]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 수지의 농도를 7.0질량%로 변경하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0561]

<비교예 106>

[0562]

내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서, 필러로서 2종류의 수산화마그네슘의 혼합물(평균 입자경 $0.8\mu\text{m}$ 의 수산화마그네슘과 평균 입자경 $0.2\mu\text{m}$ 의 수산화마그네슘을 질량비 1:1의 비율로 혼합한 혼합물. 비중 $2.36\text{g}/\text{cm}^3$, CPVC 80체적%)을 사용하고, 수지와 필러의 합계량에 차지하는 필러의 비율을 50질량%로 변경한 이외는 실시예 101과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.

[0563]

실시예 101~121 및 비교예 101~106의 세퍼레이터 및 시험용 전지의 제반 특성 및 평가 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다.

[0564]

[표 3]

	내열성 다공질층의 재료			내열성 다공질층					견작성 다공질층						
	수지	필러	CPVC [체적%]	적층 (합계) [μm]	수지와의 합계항에 차지하는 필러 비율 [질량%]	공공률 [%]	Vf [체적%]	Vf/CPVC	적층	수지	필러	두께 (합계) [μm]	공공률 [%]		
실시예 101	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	90	54	40	0.93	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 102	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	80	60	30	0.70	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 103	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	70	66	22	0.51	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 104	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	50	60	17	0.40	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 105	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	편면	3	90	54	40	0.93	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 106	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	편면	3	50	60	17	0.40	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 107	SBR 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	3	70	56	22	0.51	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 108	SBR 입자	Mg(OH) ₂	43	편면	3	80	56	34	0.79	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 109	PVDF-HFP	Mg(OH) ₂	43	양면	5	90	63	30	0.70	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 110	PVDF	Mg(OH) ₂	43	양면	5	80	50	21	0.49	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 111	PVA	Mg(OH) ₂	43	양면	3	70	61	22	0.51	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 112	PVDF계 입자	알루미늄 나노 입자	58	양면	3	65	36	29	0.50	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 113	PVDF계 입자	MgO	50	양면	3	70	53	25	0.50	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 114	PVDF계 입자	Al(OH) ₃	48	양면	3	86	74	21	0.44	양면	PVDF-HFP	—	2	65	
실시예 115	PVDF계 입자	카본블랙	46	양면	5	50	44	23	0.50	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 116	PVDF계 입자	탈크	51	양면	5	80	32	49	0.96	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 117	PVDF계 입자	판상 배미트	26	양면	5	50	54	18	0.69	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 118	PVDF계 입자	판상 CaCO ₃	24	양면	5	50	76	10	0.42	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 119	PVA	판상 CaCO ₃	24	양면	5	80	78	22	0.92	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
실시예 120	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	90	54	40	0.93	양면	PVDF-HFP	PMMA	3	55	
실시예 121	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	70	66	22	0.51	양면	SBR 입자	—	2	44	
비교예 101	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	70	53	30	0.70	편면	PVDF-HFP	—	1	40	
비교예 102	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	50	50	22	0.51	편면	PVDF-HFP	—	2	40	
비교예 103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	양면	PVDF-HFP	—	5	39
비교예 104	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	99	57	43	1.00	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
비교예 105	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	43	양면	5	50	62	16	0.37	양면	PVDF-HFP	—	2	40	
비교예 106	PVDF계 입자	Mg(OH) ₂	80	양면	5	50	35	28	0.35	양면	PVDF-HFP	—	2	40	

[0565]

[0566]

[표 4]

	두께 [μm]	도공액의 공공액의 평균 [%]	걸리값 [초/100cc]	막저항(2) [ohm · cm ²]	열수축률 (MD 방향)[%]		박리 강도 [N/cm]	전극과의 접착성	단락 테스트 (1)	단락 테스트 (2)	사이클 특성 [%]
					150°C	130°C					
실시예 101	16	50	340	3.2	6.2	4.7	0.07	A	A	AA	90
실시예 102	16	54	356	3.3	7.6	3.8	0.08	A	A	AA	89
실시예 103	16	59	375	3.4	11.3	5.7	0.13	A	A	AA	89
실시예 104	16	54	356	3.3	17.0	8.5	0.20	A	A	AA	89
실시예 105	14	48	444	3.8	9.0	4.7	0.12	A	A	AA	85
실시예 106	14	52	476	4.0	17.0	8.4	0.23	A	A	AA	79
실시예 107	14	50	454	3.9	11.3	5.8	0.05	A	A	A	81
실시예 108	14	50	330	3.4	13.0	6.6	0.06	A	-	A	82
실시예 109	16	56	335	3.3	10.2	5.0	0.07	A	A	AA	88
실시예 110	16	47	340	3.2	8.0	4.1	0.07	A	-	AA	85
실시예 111	14	53	481	4.0	11.3	5.6	0.18	A	A	AA	80
실시예 112	14	38	393	4.2	11.3	5.8	0.25	A	A	AA	76
실시예 113	14	48	441	3.8	11.3	5.7	0.20	A	A	AA	77
실시예 114	14	70	490	4.2	13.2	8.4	0.07	B	A	AA	74
실시예 115	16	43	307	3.0	12.2	5.7	0.24	A	-	AA	89
실시예 116	16	34	206	4.2	8.1	3.8	0.18	A	-	AA	75
실시예 117	16	50	338	3.5	2.8	0.5	0.15	A	-	AA	83
실시예 118	16	66	405	4.1	5.1	1.3	0.07	A	-	AA	78
실시예 119	16	67	358	3.3	8.4	3.5	0.06	A	-	AA	85
실시예 120	17	54	337	3.2	6.1	4.7	0.04	B	A	AA	90
실시예 121	16	60	375	3.4	11.3	5.8	0.11	A	A	AA	87
비교예 101	15	51	334	3.2	9.4	4.0	0.16	C	C	B	70
비교예 102	16	47	326	3.1	11.0	5.7	0.20	C	-	A	89
비교예 103	14	39	320	3.1	특정불가	50.0	0.15	A	C	C	85
비교예 104	16	52	282	3.5	2.0	0.0	0.02	B	B	A	72
비교예 105	16	56	362	3.6	30.0	13.0	0.14	A	B	B	78
비교예 106	16	36	362	3.6	21.0	9.4	0.25	A	-	C	80

[0567]

[0568]

표 4에 나타내는 결과로부터, 실시예 101~121의 세퍼레이터는, 내열성, 전극과의 접착성, 및 이온 투과성을 밸런스 좋게 구비하고 있는 것, 실시예 101~121의 세퍼레이터를 사용해서 제작한 전지는, 전지 특성 및 안전성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0569]

《본 발명의 제2 실시형태(2)》

[0570]

본 발명의 제2 실시형태에 따른 세퍼레이터, 및 당해 세퍼레이터를 사용한 전지를 제작하여, 세퍼레이터 및 전지의 성능 평가를 행했다.

[0571]

<실시예 201>

[0572]

[세퍼레이터의 제작]

[0573]

-내열성 다공질층의 형성-

[0574]

폴리불화비닐리덴계 수지(불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP, 몰비 95/5) 70질량%와 아크릴 폴리머 30질량%와의 혼합물인 평균 입자경 250nm의 수지 입자를 함유하는 수계 에멀전을 준비했다.

[0575]

필러로서, 평균 입자경 880nm, 비중 2.35g/cm³, CPVC 43체적%의 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 준비했다.

[0576]

수지 입자를 함유하는 수계 에멀전, 수산화마그네슘, 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 및 이온 교환수를 혼합하고 분산 처리해서, 고형분 농도 24.8질량%의 내열성 다공질층 형성용 도공액을 제작했

다. 도공액은, 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비가 96.0/3.0/1.0으로 되도록 조정했다.

- [0577] 내열성 다공질층 형성용 도공액을, 표면을 코로나 처리한 폴리에틸렌 미다공막(막두께 13 μ m, 걸리값 183초/100 cc, 공공률 36%, 폴리에틸렌의 유동 신장 변형 온도 132.4 $^{\circ}$ C)의 편면에, 마이크로 그라비어를 사용해서 도공하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조했다.
- [0578] 이렇게 하여, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에, 수지 입자와 무기 필러의 집합체인 내열성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다.
- [0579] -접착성 다공질층의 형성-
- [0580] 중합비[몰비] 98.9/1.1이며 중량 평균 분자량 195만인 PVDF-HFP와, 중합비[몰비] 95.2/4.8이고 중량 평균 분자량 47만인 PVDF-HFP를, 질량비 1:1의 비율로 혼합하여, 혼합물을 조제했다.
- [0581] 이 혼합물을 농도가 5질량% 되도록, 디메틸아세트아미드와 트리프로필렌글리콜의 혼합 용매(디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=8/2[질량비])에 용해하여, 접착성 다공질층 형성용 도공액을 제작했다.
- [0582] 접착성 다공질층 형성용 도공액을 상기 적층체의 양면에 등량 도공하고, 이를 40 $^{\circ}$ C의 응고액(물/디메틸아세트아미드/트리프로필렌글리콜=62.5/30/7.5[질량비])에 침지하여 고화시켰다. 다음으로, 이를 수세하고 건조시켰다.
- [0583] 이렇게 하여, 상기 적층체의 양면에, PVDF-HFP로 이루어지는 접착성 다공질층이 형성된 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0584] <실시예 202>
- [0585] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 94.0/5.0/1.0으로 변경한 이외는 실시예 201과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0586] <실시예 203>
- [0587] 내열성 다공질층 형성용 도공액에, 추가로 PVDF 수지 에멀전(알케마사제 Kynar Aquatec(등록상표))을 첨가하고, 필러, 수지 입자, Kynar Aquatec(등록상표), 및 CMC의 질량비를 81.0/9.0/9.0(고형분량)/1.0으로 되도록 조정 한 이외는 실시예 201과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0588] <실시예 204>
- [0589] 내열성 다공질층 형성용 도공액에 있어서의 필러, 수지 입자, 및 CMC의 질량비를 78.0/20.0/2.0으로 변경한 이외는 실시예 201과 마찬가지로 해서 세퍼레이터를 얻었다. 그리고, 당해 세퍼레이터를 사용해서, 실시예 101과 마찬가지로 하여, 시험용 전지를 제작했다.
- [0590] 실시예 201~204의 세퍼레이터 및 시험용 전지의 제반 특성 및 평가 결과를 표 5 및 표 6에 나타낸다.

[0591]

[표 5]

	내열성 다공질층							점착성 다공질층				
	적층	두께 [μm]	도공량 (건조 중량) [g/m ²]	전 재료에 차지하는 필러 비율 [질량%]	필러의 CPVC [체적%]	공공률 [%]	Vf [체적%]	Vf/CPVC	적층	두께 (합계) [μm]	도공량 (건조 중량) [g/m ²]	공공률 [%]
실시에 201	편면	2.3	2.4	96	43	54	42.6	0.99	양면	2	2.0	48
실시에 202	편면	2.4	2.4	94	43	53	40.0	0.93	양면	2	2.0	48
실시에 203	편면	2.3	2.2	81	43	65	33.0	0.77	양면	2	2.0	48
실시에 204	편면	2.2	2.4	78	43	47	36.2	0.84	양면	2	2.0	48

[0592]

[0593]

[표 6]

	평균 [g/m ²]	공용층의 평균 [%]	결리량 [초/100cc]	막저항(1) [ohm · cm ²]	열치수 변화율[%]		박리 강도 [N/cm]	변형률성 (2)	솔릿성	전극과의 접착성	단락 테스트 (2)	사이클 특성 [%]
					MD	TD						
실시예 201	12.4	51.2	236	4.30	0.1	0.1	0.12	A	A	A	AA	89
실시예 202	12.4	50.7	240	4.40	0.1	0.1	0.15	A	A	A	AA	88
실시예 203	12.2	57.1	250	4.90	0.4	0.2	0.16	A	A	A	AA	81
실시예 204	12.4	47.5	387	6.48	0.7	1.2	0.16	A	A	A	A	72

[0594]

[0595]

표 6에 나타내는 결과로부터, 실시예 201~204의 세퍼레이터는, 내열성, 전극과의 접착성, 및 이온 투과성을 밸런스 좋게 구비하고 있는 것, 실시예 201~204의 세퍼레이터를 사용해서 제작한 전지는, 전지 특성 및 안전성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0596]

2012년 11월 30일에 출원된 일본국 출원번호 제2012-262515호, 2012년 11월 30일에 출원된 일본국 출원번호 제2012-262516호, 2013년 3월 19일에 출원된 일본국 출원번호 제2013-056710호, 2013년 3월 19일에 출원된 일본국 출원번호 제2013-056712호, 및 2013년 6월 12일에 출원된 일본국 출원번호 제2013-123873호의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0597]

본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이고 개개에 기재된 경우와 같은 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 도입된다.