



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월03일
 (11) 등록번호 10-1079456
 (24) 등록일자 2011년10월27일

(51) Int. Cl.
H01M 10/02 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/05* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7011066
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년05월17일
 심사청구일자 2008년05월08일
 (85) 번역문제출일자 2008년05월08일
 (65) 공개번호 10-2008-0086429
 (43) 공개일자 2008년09월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/060144
 (87) 국제공개번호 WO 2007/135952
 국제공개일자 2007년11월29일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00141741 2006년05월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP09216964 A*
 JP2001135295 A*
 JP2004363048 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
파나소닉 주식회사
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006
 반치
 (72) 발명자
가사마쓰 신지
 일본국 오사카후 모리구치시 마쓰시타초 1반 1고
 마쓰시타덴치교교 가부시킴가이샤 내
오카무라 가즈히로
 일본국 오사카후 모리구치시 마쓰시타초 1반 1고
 마쓰시타덴치교교 가부시킴가이샤 내
 (74) 대리인
홍기천, 강일우

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강상윤

(54) 세퍼레이터 및 비수 전해질 이차전지

(57) 요약

비수 전해질 이차전지에 있어서, 압자의 하중이 12kgf/cm²에 도달할 때의 다이내믹 경도 DH가 1000이상인 세퍼레이터를 이용한다. 이 세퍼레이터는, 폴리올레핀을 포함한 다공층 X를 적어도 1층 가지며, 내열성 수지를 포함한 다공층 Y를 적어도 1층 가진다. 다공층 X의 공극률은, 35%이상, 65%이하이다. 수은 포로시메터로 측정되는 다공층 X의 세공 지름 분포에 있어서, 구멍 지름 0.02 μ m 이상, 0.2 μ m 이하의 세공은, 전체 세공 체적의 40 체적% 이상을 차지하고 있다. 내열성 수지의 열변형 온도는, 160℃ 이상이다.

특허청구의 범위

청구항 1

압자에 인가되는 하중이 $12\text{kgf}/\text{cm}^2$ 에 도달할 때까지, 상기 압자를 세퍼레이터에 밀어 넣은 때에 측정된, 상기 압자가 도달한 상기 세퍼레이터의 표면으로부터의 밀어 넣은 깊이 D로부터 계산된 다이내믹 경도 DH가, 3000 이상, 7000 이하이고,

폴리올레핀을 포함한 다공층 X를 적어도 1층 가지며,

상기 다공층 X의 공극률이, 38%이상, 55% 이하이고,

수는 포로시메터로 측정되는 상기 다공층 X의 세공 지름 분포에 있어서, 구멍 지름 $0.02\mu\text{m}$ 이상, $0.2\mu\text{m}$ 이하의 세공이, 전체 세공 체적의 45체적% 이상, 75체적% 이하를 차지하며,

상기 다공층 X가, 비중 0.93 이하인 저밀도 폴리에틸렌과, 비중 0.94 이상인 고밀도 폴리에틸렌을 포함하고,

상기 저밀도 폴리에틸렌과 상기 고밀도 폴리에틸렌의 합계에 있어서, 상기 고밀도 폴리에틸렌의 양이 40 중량% 이상인 비수 전해질 이차전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 내열성 수지를 포함한 다공층 Y를 적어도 1층 더 가지며,

상기 내열성 수지의 열변형 온도가, 160°C 이상이고,

상기 열변형 온도가, 미국 재료시험협회의 시험법 ASTM-D648에 준거하여, 1.82MPa의 하중으로 구해지는 하중 굴곡 온도인, 세퍼레이터.

청구항 3

양극과, 음극과, 비수 전해질과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 개재되는 제 1 항에 기재된 세퍼레이터를 구비한 비수 전해질 이차전지.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 양극이, 리튬 함유 복합 산화물을 포함한 양극 활물질을 포함하고, 상기 복합 산화물이, 리튬, 코발트, 니켈 및 알루미늄을 포함한, 비수 전해질 이차전지.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 음극이, 규소를 포함한 음극 활물질을 포함한, 비수 전해질 이차전지.

청구항 6

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 주로, 비수 전해질 이차전지용 세퍼레이터의 개량에 관한 것이다. 본 발명의 세퍼레이터는, 사이클 특성이 뛰어난 비수 전해질 이차전지를 제공한다.

배경기술

[0002] 근래, 민생용 전자기기의 포터블화, 코드리스화가 급격하게 진행되고 있다. 또한, 이들 전자기기의 구동용 전원을 담당하는 소형이고 경량이며, 고에너지 밀도를 가진 이차전지에의 요망이 높아지고 있다. 특히 비수 전해질 이차전지(예를 들면 리튬이온 이차전지)는, 고전압이고 고에너지 밀도를 가졌기 때문에, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화, AV기기 등의 전원으로로서, 향후의 큰 성장이 기대되고 있다. 지금까지 주류를 차지하고 있던 알칼리 수용액을 전해질로 하는 니켈-카드뮴 축전지 혹은 니켈-수소 축전지는, 리튬 이온 이차전지로 옮겨지고 있다. 리튬

이온 이차전지로 상징되는 비수 전해질 이차전지의 대부분은, 양극과 음극의 사이에 개재된 세퍼레이터로서, 폴리올레핀계의 다공막을 구비한다.

[0003] 비수 전해질 이차전지에는, 사이클 특성의 향상이라고 하는 과제가 있다. 사이클 시험에 있어서, 비수 전해질 이차전지의 충방전을 반복하면, 전지 성능은 점차 저하한다. 전지 성능을 저하시키는 원인의 하나로서, 음극의 팽창 현상을 들 수 있다. 예를 들면 음극이 흑연을 포함한 경우, 흑연은 충전시에 리튬을 흡장한다. 따라서, 충전에 의해 음극은 팽창한다. 또한, 전극과 비수 전해질의 계면에서는, 충방전시에 부반응으로서 전해질의 분해 반응이 일어나, 가스가 발생한다. 음극의 팽창이나 가스 발생에 의해, 전지 내압이 상승함에도 불구하고, 밀폐된 전지의 내용적은 크게 변화하지 않는다. 그 때문에, 양극과 음극의 사이에도 큰 압력이 인가된다.

[0004] 양극과 음극의 사이에는, 세퍼레이터가 개재하고 있다. 세퍼레이터는, 다공질이며, 양극이나 음극에 비해, 압축이나 변형을 일으키기 쉽다. 즉, 전지 내압이 상승하면, 세퍼레이터는 눌러 찌부러지는 경향이 있다. 세퍼레이터의 압축이나 변형에 따라서 세퍼레이터의 공극(세공 체적)은 감소한다. 그 결과, 세퍼레이터의 공극에 함침되는 전해질의 양이 감소하고, 리튬 이온의 이동은 방해되어 버린다. 따라서, 충방전의 반복에 따라, 전지 저항은 점차 증대한다.

[0005] 종래, 사이클 특성을 개선하기 위한 세퍼레이터의 개량은, 세퍼레이터의 임피던스나 투기도의 최적화에 의해 이루어져 왔다. 그러나, 현실에는, 상기와 같은 세퍼레이터의 압축이나 변형이, 사이클 특성에 크게 영향을 준다고 생각된다.

[0006] 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 음극의 압축 탄성률을, 양극 또는 세퍼레이터의 압축 탄성률보다 크게 하는 것도 제안되어 있다(특허 문헌 1).

[0007] 한편, 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 세퍼레이터에 있어서, 중량 분자량이 다른 복수종의 폴리에틸렌을 복합화한 재료를 이용하는 것이 제안되어 있다(특허 문헌 2).

[0008] 특허 문헌 1 : 일본 특허공개공보 2000-285966호

[0009] 특허 문헌 2 : 일본 특허공개공보 평성5-25305호

발명의 상세한 설명

[0010] [발명의 개시]

[0011] [발명이 해결하고자 하는 과제]

[0012] 특허 문헌 1의 제안은, 음극내에 전해질을 확보하는데 있어서는 유효하다. 그러나, 세퍼레이터의 압축이나 변형에 의한 사이클 특성의 저하에 대해서는 유효하지 않다.

[0013] 특허 문헌 2가 나타낸 바와 같은 종래의 세퍼레이터는, 연신(延伸) 공정에서 연신 배율을 높게 설정함으로써, 다공질화를 도모하고 있다. 그러나, 연신 배율을 높게 하면, 폴리에틸렌 분자의 결정의 배향성이 높아져, 세공의 형상이 편평한 형상이 되어, 높은 탄성율을 확보하는 것이 곤란하게 된다.

[0014] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0015] 본 발명은, 압자의 하중이 12kgf/cm²에 도달할 때의 다이내믹 경도 DH가, 1000이상인, 비수 전해질 이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[0016] 다이내믹 경도 DH는, 이하의 식으로부터 산출된다.

[0017] $DH = \alpha \times 9.8P \times d / D^2$

[0018] P:하중(mN/cm²)

[0019] d:압자의 선단 면적(cm²)

[0020] D:압자의 시료(세퍼레이터)에 밀어 넣는 깊이(μm)

[0021] α:압자 형상에 의한 정수

[0022] 본 발명의 세퍼레이터는, 폴리올레핀을 포함한 다공층 X를 적어도 1층 가지는 것이 바람직하다. 다공층 X의 공

극률(porosity)은, 35%이상, 65% 이하인 것이 바람직하다. 수은 포로시미터로 측정되는 다공층 X의 세공 지름 분포에 있어서, 구멍 지름 0.02 μ m이상, 0.2 μ m이하의 세공은, 전체 세공 체적의 40체적%이상을 차지하는 것이 바람직하다

[0023] 본 발명의 세퍼레이터는, 내열성 수지를 포함한 다공층 Y를 적어도 1층 가지는 것이 바람직하다. 내열성 수지의 열변형 온도는, 160 $^{\circ}$ C이상인 것이 바람직하다. 여기서, 열변형 온도는, 미국 재료 시험 협회의 시험법ASTM-D648에 준거하여, 1.82MPa의 하중으로 구해지는 하중 굴곡 온도이다.

[0024] 본 발명의 세퍼레이터는, 다공층 X 및 다공층 Y를 양쪽 모두 가진 것이 특히 바람직하다.

[0025] 본 발명은, 또한, 양극과, 음극과, 비수 전해질과, 양극과 음극의 사이에 개재하는 세퍼레이터를 구비한 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다. 여기서, 압자의 하중이 12kgf/cm²에 도달할 때의 세퍼레이터의 다이내믹 경도 DH는, 1000이상이다.

[0026] 양극은, 리튬 함유 복합 산화물을 포함한 양극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명은, 복합 산화물이, 리튬, 코발트, 니켈 및 알루미늄을 포함한 경우에, 특히 유효하다.

[0027] 본 발명은, 음극이, 규소를 포함한 음극 활물질을 포함한 경우에, 특히 유효하다.

[0028] [발명의 효과]

[0029] 세퍼레이터의 다이내믹 경도는, 사이클 특성과의 상관성이 높다. 압자의 하중이 12kgf/cm²에 도달할 때의 다이내믹 경도 DH가 1000 \leq DH를 만족할 때, 사이클 특성이 양호한 비수 전해질 이차전지를 얻을 수 있다. 다이내믹 경도가 1000 이상인 세퍼레이터에 함침된 비수 전해질은, 전극의 팽창이나 가스 발생에 따라서 전지 내압이 상승해도, 세퍼레이터로부터 압출되기 어렵다. 따라서, 리튬 이온의 이동이 확보되어, 전지 저항의 증대가 억제된다.

[0030] 세퍼레이터가 폴리올레핀을 포함한 다공층 X를 가지며, 다공층 X의 공극률이 35%이상, 65%이하인 경우, 세퍼레이터내의 공간은 리튬 이온의 이동에 적합하게 된다. 따라서, 세퍼레이터의 전기특성은 특히 양호해진다. 수은 포로시미터로 측정되는 다공층 X의 세공 지름 분포에 있어서, 구멍 지름 0.02 μ m이상, 0.2 μ m이하의 세공이, 전체 세공 체적의 40체적% 이상을 차지하는 경우, 작은 구멍지름의 세공이 다수 존재하기 때문에, 세퍼레이터는 균질해진다. 따라서, 세퍼레이터는, 적절한 탄성을 가짐과 함께 높은 강도가 된다.

[0031] 세퍼레이터가 내열성 수지를 포함한 다공층 Y를 가지며, 내열성 수지의 열변형 온도(하중 굴곡 온도)가 160 $^{\circ}$ C이상인 경우, 세퍼레이터는, 압축이나 변형이 보다 발생하기 어렵다. 또한, 전지의 고온 시험에서도, 내열성 수지의 존재에 의해, 높은 안전성을 얻을 수 있다.

[0032] 본 발명에 의하면, 사이클 특성이 뛰어난 비수 전해질 이차전지를 제공할 수 있다.

실시예

[0080] <<실시예 1>>

[0081] (a) 양극의 제작

[0082] 양극 활물질인 코발트산리튬 3kg와, 양극 결합제인 쿠레하 화학공업(주) 제품 「#1320(상품명)」(PVDF를 12중량% 포함한 NMP 용액) 1kg와, 도전제인 아세틸렌 블랙 90g와, 적량의 NMP를, 쌍완식 연합기로 교반하여, 양극 합제 페이스트를 조제했다. 양극 합제 페이스트를, 두께 15 μ m의 알루미늄박으로 이루어진 띠형상의 양극집전체의 양면에, 양극 리드의 접속부를 제외하고 도포했다. 도포된 양극 합제 페이스트를 건조시키고, 압연 롤로 압연하여, 양극 합제층을 형성했다. 양극 합제층의 활물질층 밀도(활물질중량/합제층 체적)는 3.3g/cm³로 했다. 양극 집전체와 그 양면에 담지된 양극 합제층과의 합계 두께는 160 μ m로 제어했다. 얻어진 극판을, 원통형 전지(직경 18mm, 길이 65mm)의 전지캔에 삽입 가능한 폭으로 재단하여, 양극을 얻었다.

[0083] (b) 음극의 제작

[0084] 음극 활물질인 인조 흑연 3kg와, 음극결합제인 일본 계온(주) 제품 「BM 400B(상품명)」(SBR의 변성체를 40중량% 포함한 수성 분산액) 75g와, 증점제인 CMC를 30g와, 적량의 물을, 쌍완식 연합기로 교반하여, 음극 합제 페이스트를 조제했다. 음극 합제 페이스트를, 두께 10 μ m의 구리박으로 이루어진 띠형상의 음극집전체의 양면에, 음극 리드 접속부를 제외하고 도포했다. 도포된 음극 합제 페이스트를 건조시켜, 압연 롤로 압연하여, 음극 합제

층을 형성했다. 음극 합제층의 활물질층 밀도(활물질중량/합제층 체적)는 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 로 했다. 음극집전체와 그 양면에 담지된 음극 합제층과의 합계 두께는 $180\mu\text{m}$ 로 제어했다. 얻어진 극판을, 상기의 전지캔에 삽입 가능한 폭으로 재단하여, 음극을 얻었다.

[0085] (c) 세퍼레이터의 제작

[0086] 원료 수지에는, 고밀도 폴리에틸렌(일본 폴리에틸렌(주) 제품 「HJ560(상품명)」)과, 저밀도 폴리에틸렌(일본 폴리에틸렌(주) 제품 「LJ803(상품명)」)을 이용했다.

[0087] 고밀도 폴리에틸렌(HPE) 30중량부와, 저밀도 폴리에틸렌(LPE) 25중량부와, 조공재인 디옥틸프탈레이트 45중량부를 220°C 에서 혼합하여, 조립된 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물을, 선단에 T다이를 장착한 압출기중에서, 220°C 로 용해혼련하고, 그 후, 압출했다. 압출된 시트를, $120\sim 125^\circ\text{C}$ 에 가열된 롤을 통하게 하는 것에 의해, 면적이 5배가 될 때까지 압연하여, 두께 $100\mu\text{m}$ 의 시트를 형성했다.

[0088] 이 시트를 메틸에틸케톤에 침지시키고, 디옥틸프탈레이트를 추출하고, 제거했다. 이것에 의해 얻어진 시트에 대해, 125°C 환경하에서 1축연신을 실시하고, 폭이 3.8배가 될 때까지 연신을 행하여, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 PO세퍼레이터(로트 No.1)을 얻었다.

[0089] 얻어진 세퍼레이터의 다이내믹 경도 $\text{DH}(12\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 를, (주)시마즈 제작소 제품 다이내믹 초미소경도계 DUH-W201를 이용하여 측정했다. 여기서는, 삼각주 압자(능선각 1200 , 선단지름 0.5mm , 선단 면적 $d0.0019625\text{cm}^2$, 정수 $a=3.8584$)를 이용했다. 압자의 선단을 시료와 접촉시키고 나서, 부하 속도 $7.2\text{gf}/\text{초}$ 로 압자를 시료에 밀어붙여, 압자에 인가되는 하중이 $12\text{kgf}/\text{cm}^2$ 에 도달한 후, 10초간 유지했다. 이 때의 밀어 넣는 깊이 D와 하중으로부터, 다이내믹 경도를 산출했다. 다이내믹 경도의 측정은, 환경 온도 20°C 의 항온실에서 행하였다.

[0090] 세퍼레이터의 공극률은, 세퍼레이터의 단위면적당의 중량 W 및 단위 체적당의 진밀도 D와 두께 T로부터 계산했다.

[0091] 수은 포로시메터를 이용하여, 세퍼레이터의 세공 지름 분포를 측정했다. 수은 포로시메터에는, (주)시마즈 제작소 제품 오토포아 III9410를 이용했다. $3\text{cm}\times 2\text{cm}$ 의 사이즈로 컷한 세퍼레이터편 30매를 1세트로 하는 시료를 준비했다. 압력 범위 $20\sim 20000\text{psia}$ 로 세공 지름 분포를 측정하고, 세공 지름의 범위가 $0.009\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 인 세공 지름 분포를 얻었다. 그리고, 구멍 지름 $0.02\mu\text{m}$ 이상, $0.2\mu\text{m}$ 이하의 세공이, 적산 세공 용적(전체 세공 용적)에 대해서 차지하는 체적 비율을 구했다.

[0092] (d) 비수 전해질의 조제

[0093] 에틸렌카보네이트(EC)와, 디메틸카보네이트(DMC)와, 에틸메틸카보네이트(EMC)를, 체적비 2:3:3로 포함한 비수용매의 혼합물에, LiPF_6 를 $1\text{mol}/\text{L}$ 의 농도로 용해하여, 비수 전해질을 얻었다. 얻어진 비수 전해질 100중량부당, 3중량부의 비닐렌카보네이트(VC)를 첨가했다.

[0094] (e) 전지의 제작

[0095] 상술의 양극, 음극, 세퍼레이터 및 비수 전해질을 이용하여, 이하의 요령으로 도 1에 나타내는 원통형 전지를 제작했다.

[0096] 먼저, 양극(5) 및 음극(6)의 리드 접속부에, 각각 양극 리드(5a) 및 음극 리드(6a)의 일단을 접속했다. 그 후, 양극(5)과 음극(6)을 세퍼레이터(7)를 개재하여 감아 돌리고, 최외주가 세퍼레이터(7)로 덮인 원기둥형상의 전극군을 구성했다. 이 전극군을 상부 절연 링(8a)과 하부 절연 링(8b)으로 사이에 끼워, 전지캔(1)에 수용했다. 그 다음에, 상기의 비수 전해질 5g을 전지캔(1) 내에 주입했다. 그 후, 전지캔(1)내를 133Pa 로 감압하고, 전극군에 전해질을 함침시켰다. 그 때, 전극군의 표면에 전해질의 잔사가 확인되지 않게 될 때까지 방치했다.

[0097] 그 후, 양극 리드(5a)의 타단을 전지덮개(2)의 이면에, 음극 리드(6a)의 타단을 전지캔(1)의 내저면에 각각 용접했다. 마지막으로 돌레가장자리에 절연 패키징(3)이 배치된 전지뚜껑(2)에서, 전지캔(1)의 개구부를 막아, 이론 용량 2Ah의 원통형 리튬 이온 이차전지를 제작했다.

[0098] [평가 시험]

[0099] 이하의 조건(1) 및 (2)에 따라서, 전지에 2번의 예비 충방전을 실시하였다.

- [0100] (1) 정전류 방전:400mA(중지 전압 3V)
- [0101] (2) 정전류 충전:1400mA(중지 전압 4.2V)
- [0102] 예비 충방전이 실시된 충전 상태의 전지를, 45℃ 환경하에서, 7일간 보존했다. 그 후, 20℃ 환경하에서, 이하의 조건 (1)~(6)에 따라서 충방전을 실시하여, 초기 상태의 전지를 얻었다.
- [0103] (1) 정전류 방전:400mA(중지 전압 3V)
- [0104] (2) 정전류 충전:1400mA(중지 전압 4.2V)
- [0105] (3) 정전압 충전:4.2V(중지 전류 100mA)
- [0106] (4) 정전류 방전:2000mA(중지 전압 3V)
- [0107] (5) 정전류 충전:1400mA(중지 전압 4.2V)
- [0108] (6) 정전압 충전:4.2V(중지 전류 100mA)
- [0109] 한편 조건(4)로 정전류 방전할 때, 20℃에서의 방전 용량 C_{20} 를 측정했다.
- [0110] (사이클 시험)
- [0111] 초기 상태(4.2V로 정전압 충전된 직후)의 전지에 대해, 45℃ 환경하에서, 이하의 조건(7a)~(9a)에 따라서, 사이클 시험을 실시했다.
- [0112] (7a) 정전류 방전:2000mA(중지 전압 3V)
- [0113] (8a) 정전류 충전:1400mA(중지 전압 4.2V)
- [0114] (9a) 정전압 충전:4.2V(중지 전류 100mA)
- [0115] 한편, 방전 용량이 초기 용량의 70%가 된 시점에서 사이클 시험을 종료했다. 시험을 종료하기까지 반복한 사이클수를, 사이클 특성으로서 표 1에 나타낸다.
- [0116] (저온 레이트 시험)
- [0117] 초기 상태(4.2V에서 정전압 충전된 직후)의 전지를, -10℃의 환경 온도에 5시간 방치했다. 그 후, 이하의 조건 (7b)으로, -10℃인 채로 정전류 방전을 행하여, 저온에서의 방전 용량 C_{low} 를 구했다.
- [0118] (7b) 정전류 방전 :2000mA(중지 전압 3V)
- [0119] 20℃에서의 방전 용량 C_{20} 에 대한, 저온에서의 방전 용량 C_{low} 의 비율을, 백분율로 산출했다. 얻어진 값을, 저온 레이트 특성으로서 표 1에 나타낸다.
- [0120] <<실시에 2>>
- [0121] 고밀도 폴리에틸렌 30중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 20중량부와, 디옥틸프탈레이트 50중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.3배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, PO세퍼레이터(로트 No.2)를 제작했다. 로트 No.2의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.2의 세퍼레이터의 두께는 23 μ m였다.
- [0122] <<실시에 3>>
- [0123] 고밀도 폴리에틸렌 30중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 15중량부와, 디옥틸프탈레이트 55중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여, 연신의 배율을 2.9배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.3)을 제작했다. 로트 No.3의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.3의 세퍼레이터의 두께는 24 μ m였다.
- [0124] <<실시에 4>>
- [0125] 고밀도 폴리에틸렌 40중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 40중량부와, 디옥틸프탈레이트 20중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.9배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.4)를 제작했다. 로트 No.4의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게

평가했다. 로트 No.4의 세퍼레이터의 두께는 21 μ m였다.

- [0126] <<실시에 5>>
- [0127] 고밀도 폴리에틸렌 40중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 35중량부와, 디옥틸프탈레이트 25중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.9배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.5)를 제작했다. 로트 No.5의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.5의 세퍼레이터의 두께는 22 μ m이었다.
- [0128] <<실시에 6>>
- [0129] 고밀도 폴리에틸렌 15중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 15중량부와, 디옥틸프탈레이트 70중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.5배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.6)를 제작했다. 로트 No.6의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.6의 세퍼레이터의 두께는 24 μ m였다.
- [0130] <<실시에 7>>
- [0131] 고밀도 폴리에틸렌 10중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 10중량부와, 디옥틸프탈레이트 80중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.5배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.7)를 제작했다. 로트 No.7의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.7의 세퍼레이터의 두께는 23 μ m였다.
- [0132] <<실시에 8>>
- [0133] 고밀도 폴리에틸렌 25중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 35중량부와, 디옥틸프탈레이트 40중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.8배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.8)를 제작했다. 로트 No.8의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.8의 세퍼레이터의 두께는 20 μ m였다.
- [0134] <<실시에 9>>
- [0135] 고밀도 폴리에틸렌 50중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 10중량부와, 디옥틸프탈레이트 40중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 3.8배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.9)를 제작했다. 로트 No.9의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.9의 세퍼레이터의 두께는 21 μ m였다.
- [0136] <<실시에 10>>
- [0137] 실시예 2에서 제작한 PO세퍼레이터(로트 No.2)의 한 면에, 내열성 수지로 이루어지는 다공층 Y를 형성했다. 내열성 수지에는, 열변형 온도(ASTM-D648에 준거하여, 1.82MPa의 하중으로 구해지는 하중 굴곡 온도)가 260℃의 아라미드 수지를 이용했다.
- [0138] 아라미드 수지는 이하의 요령으로 합성했다.
- [0139] NMP 100중량부에 대해, 건조한 무수염화칼슘을 6.5중량부 첨가하고, 반응조내에서 80℃로 가온하여 완전하게 용해시켰다. 얻어진 염화 칼슘의 NMP용액을 상온으로 되돌린 후, 파라페닐렌디아민을 3.2중량부 첨가하여, 완전하게 용해했다. 이 후, 반응조를 20℃의 항온실에 넣고, 테레프탈산디클로라이드 5.8중량부를, 1시간에 걸쳐 NMP 용액에 적하했다. 그 후, NMP용액을 20℃의 항온조내에서 1시간 방치하여, 중합 반응을 진행시킴으로써, 폴리 파라페닐렌테레프탈아미드(이하, PPTA라 약기)를 합성했다.
- [0140] 반응 종료후, NMP 용액(중합액)을, 항온실로부터 진공실로 바꾸어 넣어, 감압하에서 30분간 교반하여 탈기했다. 얻어진 중합액을, NMP로 더 희석했다. 용액으로부터 아라미드 수지를 분리하여, ASTM에 준거한 소정 형상으로 성형하고 나서 열변형 온도의 측정을 실시한바, 260℃였다.
- [0141] 또한, 필러와 아라미드(내열성 수지)를 포함한 다공층 Y를 형성하기 위해서, 아라미드 수지(PPTA) 100중량부당, 미립자 알루미늄(평균 입자지름 0.05 μ m)를 200중량부 가하여 교반했다. 이에 따라, PPTA 농도가 1.4중량%인, 아라미드 수지와 필러를 포함한 NMP 분산액을 얻었다.
- [0142] 얻어진 아라미드 수지와 필러를 포함한 NMP 분산액을, 로트 No.2의 PO세퍼레이터(다공층 X)의 한 면에, 닥터 블레이드에 의해 얇게 도포하고, 80℃의 열풍(풍속 0.5m/초)으로 건조하여, 다공층 Y를 형성했다. 이렇게 해서 얻

어진 POPA 세퍼레이터(로트 No.10)은, 순수로 충분히 세정하고, 염화 칼슘을 제거하는 동시에 다공층 Y에 미세한 구멍을 형성하고, 그 후, 건조시켰다. 다공층 Y의 두께는 4 μ m였다.

[0143] 로트 No.10의 세퍼레이터를 이용하여 아라미드 수지로 이루어지는 다공층 Y를 양극측에 배치(즉 다공층 X를 음극측에 배치)한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.

[0144] <<실시예 11>>

[0145] 로트 No.2의 PO 세퍼레이터 대신에, 실시예 3에서 제작한 로트 No.3의 PO세퍼레이터(다공층 X)를 이용한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게, POPA 세퍼레이터(로트 No.11)를 제작했다. 로트 No.11의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 여기서도, 다공층 Y의 두께는 4 μ m였다.

[0146] <<비교예 1>>

[0147] 고밀도 폴리에틸렌 30중량부와, 저밀도 폴리에틸렌 30중량부와, 디옥틸프탈레이트 40중량부를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 연신의 배율을 6.3배로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, PO세퍼레이터(로트 No.12)를 제작했다. 로트 No.12의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 로트 No.12의 세퍼레이터의 두께는 22 μ m였다.

[0148]

[표 1]

	양극 활물질	음극 활물질	세퍼레이터 로트 No.	HPE		LPE		조공제		연신		다공층Y	다이나믹 경도	공극률		0.02-0.2 μ m 체적비율		사이클 특성		저온레이트 특성	
				wt%	wt%	wt%	wt%	배	DH	%	%			%	%	회	%				
비교예1			12	30	30	30	30	40	6.3		500		42	45	200	80					
실시예1			1	30	25	45	3.8			1000		43	46	300	83						
실시예2			2	30	20	50	3.3			3000		44	47	350	81						
실시예3			3	30	15	55	2.9			5000		45	45	700	82						
실시예4			4	40	40	20	3.9			2600		30	42	310	65						
실시예5			5	40	35	25	3.9			2600		35	46	330	78						
실시예6	코발트산 리튬	인조흑연	6	15	15	70	3.5			2000		65	42	290	83						
실시예7			7	10	10	80	3.5			1000		70	43	250	86						
실시예8			8	25	35	40	3.8			1600		46	30	280	82						
실시예9			9	50	10	40	3.8			3500		42	55	420	83						
실시예10			10	30	20	50	3.3	아라미드		3500		44	47	450	84						
실시예11			11	30	15	55	2.9	아라미드		7000		45	45	750	83						

[0149]

[0150]

실시예 1~11과 비교예 1의 대비에 의해, 세퍼레이터의 다이나믹 경도를 1000이상으로 함으로써, 사이클 특성이 개선하는 것이 확인되었다. 이것은 전극이 팽창이나 수축을 반복하거나, 혹은 전지내에 가스가 발생해도, 세퍼레이터의 압축이나 변형이 억제되어 세퍼레이터의 임피던스 변화가 억제되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 세퍼레이터의 다이나믹 경도가 동등한 경우를 대비하면, 세퍼레이터의 공극률이 35%이상, 65% 이하의 경우에, 특히 사이클 특성의 향상이 현저하였다.

[0151]

한편, 실시예 4에서는, 사이클 특성의 향상은 확인되었지만, 저온시의 방전 특성(저온 레이트 특성)이 저하하는 경향을 볼 수 있었다. 저온 레이트 특성의 저하는, 세퍼레이터의 공극률이 30%인 것과 관련되었다고 생각할 수 있다. 다이나믹 경도가 2600이기 때문에, 사이클 시험시의 전지 내압의 상승에 대해서는 열화가 억제되었지만, 세퍼레이터의 임피던스가 원래 높기 때문에, 저온에서는 리튬 이온의 이동이 제한되었다고 생각할 수 있다.

[0152]

실시예 7에서는, 사이클 특성의 향상은 확인되었지만, 많은 전지를 제작하면, OCV불량이 되는 전지를 볼 수 있

었다. 이것은, 세퍼레이터의 공극률이 70%로 높기 때문에, 찌르는 강도가 저하했기 때문이라고 생각할 수 있다.

- [0153] 실시예 10 및 실시예 11에서는, 특히 사이클 특성의 향상이 현저하였다. 이들 실시예에서는, 아라미드 수지로 이루어지는 다공층 Y를 가진 세퍼레이터가 이용되고 있다. 아라미드 수지와 같은 내열성 수지는, 폴리에틸렌과 비교하여, 압축 탄성이 작기 때문에, 세퍼레이터의 변형이 현저하게 억제된 것이라고 생각할 수 있다.
- [0154] <<실시예 12>>
- [0155] 양극 활물질로서, 코발트산리튬 대신에, 코발트 및 알루미늄을 포함한 니켈산리튬(LiCo_{0.2}Ni_{0.65}Al_{0.15}O₂)을 이용한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.
- [0156] <<실시예 13>>
- [0157] 음극 활물질로서, 규소 단체를 이용한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 음극에는, 음극집전체상에, 두께 약 15 μ m의 규소 단체로 이루어지는 박막을 형성한 것을 이용했다. 규소 단체로 이루어지는 박막은, 진공 증착법으로 형성했다.
- [0158] <<실시예 14>>
- [0159] 음극 활물질로서 산화 규소를 이용하여 로트 No.10의 세퍼레이터 대신에, 로트 No.2의 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다. 산화 규소를 포함한 음극은, 이하의 조건으로 제작했다.
- [0160] 음극집전체인 전해구리박(후루카와 서킷 포일(주) 제품, 두께 18 μ m)을, 증착 장치내에 설치한 수냉 물러에 붙여 고정했다. 음극집전체의 바로 아래에, 규소(순도 99.999%, 프루우치 화학(주) 제품 잉곳)을 넣은 흑연계 도가니를 배치하여, 도가니와 구리박의 사이에 산소 가스를 도입하는 노즐을 설치했다. 산소 가스(일본 산소(주) 제품, 순도 99.7%)를 유량 10sccm(20cm³/min)로서 증착 장치내에 도입하고, 전자빔을 이용하여 증착을 실시했다. 증착 조건은, 가속 전압 -8kV, 전류 150mA로 했다. 이에 따라, 전해구리박의 한 면상에, 두께 약 15 μ m의 음극 활물질을 형성했다.
- [0161] 음극 활물질에 포함되는 산소량을 연소법에 따라 측정한 결과, 음극 활물질은, SiO_{0.3}로 나타나는 산화 규소였다. X선회절을 실시한바, 얻어진 산화 규소는 비정질이었다.
- [0162] <<실시예 15>>
- [0163] 로트 No.2의 세퍼레이터 대신에, 실시예 10에서 제작한 로트 No.10의 POPA 세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 14와 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.
- [0164] <<비교예 2>>
- [0165] 로트 No.10의 세퍼레이터 대신에, 비교예 1에서 제작한 로트 No.12의 PO세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.
- [0166] <<비교예 3>>
- [0167] 로트 No.10의 세퍼레이터 대신에, 비교예 1에서 제작한 로트 No.12의 PO세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 13과 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.
- [0168] <<비교예 4>>
- [0169] 로트 No.2의 세퍼레이터의 대신에, 비교예 1에서 제작한 로트 No.12의 PO세퍼레이터를 이용한 것 이외에는, 실시예 14와 동일하게, 원통형 전지를 제작하여, 동일하게 평가했다.
- [0170] 실시예 12~15 및 비교예 2~4의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0171] [표 2]

	양극 활물질	음극 활물질	세퍼레이터 포트 No.	HPE		LPE		조공재 wt%	연신 배	다공층 Y	다이나믹 경도 DH	공극률 %	0.02-0.2µm 체적비율		사이클 특성		저온레이트 특성	
				wt%	wt%	%	%						회	%				
비교예2	Co,Al 함유 니켈산 리튬	인조흑연	12	30	30	30	40	6.3		500	42	45	180	81				
비교예3		규소	12	30	30	40	6.3		500	42	45	150	77					
비교예4		산화규소	12	30	30	40	6.3		500	42	45	170	79					
실시예12		인조흑연	10	30	20	50	3.3	아라미드	3500	44	47	410	82					
실시예13		규소	10	30	20	50	3.3	아라미드	3500	44	47	320	78					
실시예14		산화규소	2	30	20	50	3.3		3500	44	47	360	80					
실시예15			10	30	20	50	3.3	아라미드	3500	44	47	400	81					

- [0172]
- [0173] 표 2의 결과로부터, 전지 내압의 상승을 촉진하기 쉬운 양극 활물질이나 음극 활물질을 이용하는 경우에도, 본 발명의 세퍼레이터를 이용하면, 뛰어난 사이클 특성과 저온 레이트 특성을 얻을 수 있는 것이 확인되었다.
- [0174] 통상, 코발트 및 알루미늄을 포함한 니켈산리튬 또는 코발트 및 니켈을 포함한 망간산리튬은, 코발트산리튬과 비교하여, 전해질과 반응하기 쉽고, 가스 발생이 많아지는 경향이 있다. 따라서, 전지 내압의 상승도 일으키기 쉽다.
- [0175] 또한, 규소를 포함한 음극 활물질은, 용량이 크기 때문에, 리튬의 흡장에 의한 팽창율이 큰 것이 알려져 있다. 따라서, 규소를 포함한 음극 활물질을 이용하면, 전지 내압의 상승도 일으키기 쉽다. 이러한 사정이 있음에도 불구하고, 뛰어난 평가 결과를 얻을 수 있는 것은, 세퍼레이터의 압축이나 변형이 억제되었기 때문이라고 생각할 수 있다.
- [0176] 실시예 14 및 15와 같이, 산화 규소(SiO_{0.3})를 포함한 음극 활물질을 이용하는 경우에도, 규소를 포함한 음극 활

물질과 동일하게, 전지 내압의 상승이 일어나기 쉽다. 그러나, 본 발명의 세퍼레이터를 이용함으로써, 뛰어난 효과를 얻을 수 있었다. 이것은, 규소를 포함한 음극 활물질을 이용했을 경우와 마찬가지로, 세퍼레이터의 압축이나 변형이 억제되었기 때문이라고 생각할 수 있다.

[0177] 이상과 같이, 본 발명은, 부반응에 의한 가스 발생이나 전극의 팽창율이 높은 전지에 있어서, 특히 유효하다.

산업상 이용 가능성

[0178] 본 발명은, 여러가지 비수 전해질 이차전지에 적용할 수 있지만, 특히 가스 발생이나 전극의 팽창에 의한 전지 내압의 상승이 일어나기 쉬운 전지에 대해 유용하다. 본 발명을 적용 가능한 비수 전해질 이차전지의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 원통형, 각형, 코인형, 버튼형, 시트형 및 편평형의 어느 쪽의 형상이라도 좋다. 양극, 음극 및 세퍼레이터로 이루어지는 전극군의 형태는, 권회형이라도 좋고 적층형이라도 좋다. 전지의 크기는, 소형 휴대 기기 등에 이용하는 소형이어도 좋고 전기자동차 등에 이용하는 대형이라도 좋다. 본 발명의 비수 전해질 이차전지는, 예를 들면 휴대 정보 단말, 휴대 전자기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 자동이륜차, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 전원에 이용할 수 있다. 다만, 용도는 특별히 한정되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0033] [도 1] 본 발명의 실시예와 관련되는 원통형 리튬 이온 이차전지의 종단면도이다.

[0034] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0035] 다이내믹 경도는, 시료(세퍼레이터) 표면에 압자를 밀어넣는 과정에서 얻어지는 재료 강도 특성이다. 다이내믹 경도는, 시료의 소성변형뿐만 아니라, 탄성변형을 반영한다. 따라서, 세퍼레이터의 다이내믹 경도는, 세퍼레이터의 압축이나 변형의 용이성의 지표가 되어, 사이클 특성과의 상관성이 높다.

[0036] 본 발명자들의 지견에 의하면, 충방전시에 가스 발생이나 전극의 팽창에 의해 높아진 전지 내압은, 최대로도 12kgf/cm² 정도이다. 따라서, 압자의 하중을 12kgf/cm²로 설정함으로써, 전지 내압의 상승시와 동일한 환경에서, 세퍼레이터의 다이내믹 경도를 측정할 수 있다.

[0037] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 세퍼레이터는, 압자의 하중이 12 kgf/cm²에 도달할 때의 다이내믹 경도(이하, 다이내믹 경도(12kgf/cm²))가 1000이상이다.

[0038] 종래의 세퍼레이터는, 임피던스를 적합하게 하기 위해서, 연신(延伸) 배율을 높게 하거나, 세퍼레이터 원료와 혼합하는 용매량을 증가시키거나 하여, 제조되고 있다. 그러나, 세퍼레이터의 임피던스를 적합하게 하는 경우, 구멍 지름 0.2μm를 넘는 세공의 비율이 커져, 공극률이 매우 커지는 경향이 있다. 따라서, 다이내믹 경도는 낮아진다.

[0039] 다이내믹 경도(12kgf/cm²)가 1000이상인 세퍼레이터는, 전지내의 압력이 상승했을 때에도, 압축이나 변형을 발생하기 어렵게 하고, 세퍼레이터의 변형 전후에 있어서의 두께 치수의 유지율은 75%이상을 유지할 수 있다. 여기서, 세퍼레이터의 변형전의 두께를 T, 변형 후의 두께를 t로 하면, 두께 치수 유지율은, 100t/T(%)로 표시된다. 따라서, 세퍼레이터의 공극률이 크게 저감하는 경우가 없고, 양호한 전지 특성이 유지된다. 사이클 특성의 저하를, 보다 효과적으로 억제하려면, 다이내믹 경도(12kgf/cm²)는 2000이상, 8000이하인 것이 바람직하다. 다이내믹 경도(12kgf/cm²)가 1000미만인 경우, 세퍼레이터의 두께 치수의 유지율이 75% 미만이 되어, 세퍼레이터의 공극률도 크게 저감한다. 따라서, 세퍼레이터내를 투과하는 리튬 이온수도 반 이하가 된다고 추측된다. 또한, 세퍼레이터의 압축이나 변형에 의해, 세공의 구멍 지름이 현저하게 작아져, 전해질의 용매가 투과할 수 없는 세공이 증가한다. 따라서, 전지 저항(특히 확산 저항 성분)이 현저하게 증가한다.

[0040] 이어서, 다이내믹 경도(12kgf/cm²)를 측정하는 방법에 대하여 설명한다.

[0041] 다이내믹 경도는, (주) 시마즈 제작소 제품 다이내믹 초미소경도계 DUH-W201을 이용하여 측정할 수 있다. 다이내믹 초미소경도계 DUH-W201에서는, 압자에 인가되는 하중이 소정의 값(하중 P)에 도달할 때까지, 압자를 시료(세퍼레이터)에 밀어넣고, 압자가 도달한 시료 표면으로부터의 밀어넣은 깊이 D를 측정한다. 다이내믹 경도는 다음 식으로 나타난다.

- [0042] $DH = a \times 9.8P \times d / D^2$
- [0043] P: 하중(mN/cm²)
- [0044] d: 압자의 선단 면적(cm²)
- [0045] D: 압자의 시료(세퍼레이터)에 밀어 넣는 깊이(μm)
- [0046] a: 압자 형상에 의한 정수
- [0047] 시료인 세퍼레이터는, 시료대에 세팅한다. 압자의 선단을 시료와 접촉시키고 나서, 일정한 부하 속도로 압자를 시료에 밀어붙인다. 압자에 인가되는 하중이 소정의 값(12kgf/cm²)에 도달한 후, 10초간 유지한다. 이 때의 밀어넣는 깊이 D와 하중 P로부터, 다이내믹 경도를 산출한다. 한편, 다이내믹 경도의 측정은, 세퍼레이터 강도를 일정하게 유지하기 위해서, 환경 온도 20℃의 항온실에서 행한다.
- [0048] 본 발명의 세퍼레이터는, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공층 X를 적어도 1층 가지는 것이 바람직하다. 다공층 X의 공극률(porosity)은, 35% 이상, 65% 이하인 것이 바람직하고, 38~55%가 특히 바람직하다. 공극률이 35% 미만이면, 다공층 X의 임피던스가, 초기 충방전 반응도 충분히 행할 수 없을 정도로 커지고, 양호한 전지 특성이나 사이클 특성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 한편, 공극률이 65%를 넘으면, 다공층 X의 단위면적당의 중량이 작아지기 때문에, 세퍼레이터의 인장 강도나 찌름 강도가 대폭 저감하는 경우가 있다. 이러한 경우, 리크 불량이나 OCV 불량이 발생하기 쉽다. 공극률은, 다공층 X의 단위면적당의 중량 W 및 단위체적당의 진밀도 D와 두께 T로부터 계산에 의해 구할 수 있다. 이 경우, 공극률=100[1-W/(D×T)]로 표시된다.
- [0049] 수은 포로시미터로 측정되는 다공층 X의 세공 지름 분포에 있어서, 구멍 지름 0.02μm 이상, 0.2μm 이하의 세공은, 전체공 체적의 40체적% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 45체적% 이상, 75체적% 이하를 차지하는 것이 특히 바람직하다. 구멍 지름 0.02μm 이상, 0.2μm 이하의 작은 세공이 많이 존재하는 것에 의해, 세퍼레이터가 균질하게 되어, 탄성과 강도와와의 밸런스가 최적화된다. 수은 포로시미터에는, (주)시마즈 제작소 제품 오토포아 III9410를 이용할 수 있다. 시료인 다공층 X는, 소정 사이즈로 잘라, 장치에 세팅한다. 압력 범위 20~20000psia로 세공 지름 분포를 측정할 때, 얻어지는 세공 지름의 범위는 0.009μm~10μm이다. 이 때 측정되는 적산 세공 용적(전체 세공 용적)에 차지하는, 구멍 지름 0.02μm 이상, 0.2μm 이하의 세공의 체적 비율을 구한다.
- [0050] 본 발명의 세퍼레이터는, 내열성 수지를 포함한 다공층 Y를 적어도 1층 가지는 것이 바람직하다. 내열성 수지의 열변형 온도는, 160℃ 이상인 것이 바람직하고, 230℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 내열성 수지란, 통상, 유리전이점(Tg)과 용점(Tm)이 충분히 높고(예를 들면 Tg는 100℃ 이상, Tm는 130℃ 이상), 화학변화를 수반하는 열분해 개시 온도도 충분히 높은 수지를 의미한다. 다만, 본 발명에서는, 고온에서도 기계적 강도를 유지할 수 있는 수지를 내열성 수지라고 정의한다. 따라서, 내열성은, 열변형 온도(하중 굴곡 온도)에 의해 평가하는 것이 바람직하다. 열변형 온도가 높은 수지일수록, 압축이나 변형에 강하고, 세퍼레이터의 형상을 유지하기 쉽다. 여기서, 열변형 온도는, 미국 재료시험협회의 시험법ASTM-D648에 준거하여, 1.82MPa의 하중으로 구해지는 하중 굴곡 온도이다.
- [0051] 본 발명의 세퍼레이터에는, 다공층 X만으로 이루어진 세퍼레이터(이하, PO세퍼레이터), 다공층 Y만으로 이루어진 세퍼레이터(이하, PA세퍼레이터), 및 다공층 X와 다공층 Y를 포함한 세퍼레이터(이하, POPA 세퍼레이터)를 모두 포함한다. 이들 중에서는, 특히 PO세퍼레이터와 POPA 세퍼레이터가 바람직하다.
- [0052] 다음에, PO세퍼레이터의 제조법의 일례에 대하여 설명한다.
- [0053] 먼저, 폴리올레핀으로 이루어진 원료 수지와 조공재(造孔材)가 되는 유기물을 혼합하여, 수지 조성물을 조제한다. 얻어진 수지 조성물은, 박막 형상의 시트로 성형한다. 얻어진 시트로부터 조공재를 추출하고, 연신 시트하면, PO세퍼레이터를 얻을 수 있다. 조공재의 추출에 의해, 연신 시트에는 미공이 형성된다. 조공성을 높이기 위해서, 무기 미분말을 수지 조성물에 첨가해도 좋다. 원료 수지에는, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 적어도 하나가 이용된다. 다만, 원료 수지는, 적어도 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0054] 수지 조성물을 박막 형상의 시트로 성형하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 압출기를 이용하여, 수지 조성물을 T다이로부터 폭이 넓게 압출하고, 냉각 롤로 감아 꺼내는 방법이 바람직하다. 수지 조성물은, 압출기의 내부에서 가열하면서 교반하여, 그 후, T다이로부터 압출한다.
- [0055] 얻어진 시트를 연신하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 1축 연신, 순서대로 혹은 동시 2축 연신, 연속 순서

대로 2축 연신, 또는 연속 텐타크립 방식의 연속 동시 2축 연신을 적용할 수 있다.

- [0056] 조공재를 추출할 때의 용제는, 특별히 한정되지 않지만, 메탄올이나 에탄올과 같은 알코올류, 아세톤, 메틸에틸 케톤(MEK)과 같은 케톤류, 1,1,1-트리클로에탄과 같은 염화 탄화수소를 이용할 수 있다.
- [0057] PO세퍼레이터의 다이내믹 경도는, 원료 수지의 종류, 수지 조성물을 압출하는 조건, 연신 방법 등을, 적절히 선택하여, 조합함으로써 원하는 범위로 제어가 가능하다. 또한, PO세퍼레이터의 공극물이나 세공 지름 분포도, 마찬가지로 소망의 범위로 제어할 수 있다.
- [0058] 다이내믹 경도($12\text{kgf}/\text{cm}^2$)를 1000이상으로 하기 위해서는, 구부림 탄성율이 높은 고밀도 폴리에틸렌과 연신 유연성이 높고, 저융점을 가지는 저밀도 폴리에틸렌을 블랜드하여 원료 수지에 이용하는 것이 바람직하다. 고밀도 폴리에틸렌의 비율이 증가하면, PO세퍼레이터의 다이내믹 경도($12\text{kgf}/\text{cm}^2$)는, 보다 높아진다. 원료 수지에 있어서, 고밀도 폴리에틸렌의 양은, 저밀도 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌과의 합계중, 40중량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 저밀도 폴리에틸렌의 비중은 0.93이하이며, 고밀도 폴리에틸렌의 비중은 0.94이상이다.
- [0059] 조공재에는, 예를 들면 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 등을 이용할 수 있다. 높은 다이내믹 경도($12\text{kgf}/\text{cm}^2$)를 얻기 위해서는, 수지 조성물에 포함시킨 조공재의 양은, 원료 수지 100체적부당 50~160체적부가 적합하다. 조공재의 양이 너무 많으면, 공극물이 커지기 때문에, 세공의 구멍 지름이 커지기 쉽다. 조공재의 양이 너무 적으면, 원료 수지를 압출기의 내부에서 충분히 교반하지 못하고, 가공성이 저하한다.
- [0060] 다이내믹 경도($12\text{kgf}/\text{cm}^2$)는, 연신 조건에 의해서도 제어할 수 있다. 연신 배율이 커지면, 폴리에틸렌 분자가 연신 방향으로 크게 연신된다. 그 때문에, 세공의 형상이 편평하게 되거나, 세공 지름 분포에 있어서의 구멍 지름 $0.2\mu\text{m}$ 를 넘는 세공의 비율이 증대하거나 하는 경향이 있다. 따라서, 세퍼레이터에 두께 방향의 하중이 인가 되면, 세퍼레이터가 두께 방향으로 탄성변형하기 어려워진다. 한편, 연신 배율이 작아지면, 충분한 공극률을 가진 세퍼레이터를 얻을 수 없다.
- [0061] 세퍼레이터의 신축성을 향상시키기 위해서, 원료 수지에 고무 탄성을 가지는 수지(예를 들면 폴리부타디엔)를 첨가해도 좋다.
- [0062] 다음에, POPA 세퍼레이터의 제조법의 일례에 대하여 설명한다. POPA 세퍼레이터는, 예를 들면, 폴리올레핀을 포함한 PO세퍼레이터(다공층 X) 상에, 내열성 수지로 이루어지는 다공층 Y를 형성함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 내열성 수지를 용매에 용해하여 용액을 조제하고, 이것을 PO세퍼레이터상에 도착한다. 그 후, 용매를 제거하면, POPA 세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0063] 내열성 수지의 용액에, 무기산화물 필러를 첨가함으로써, 보다 내열성이 높은 다공층 Y를 형성할 수 있다. 무기산화물 필러에는, 예를 들면 알루미늄, 제오라이트, 질화규소, 탄화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화아연, 이산화규소 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 이들은 전지내 환경에서도 화학적으로 안정적이고, 전지 특성에 영향을 미치는 부반응을 일으키지 않는다. 무기산화물 필러에는, 고순도의 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 무기산화물 필러의 평균 입자지름은, $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 무기산화물 필러의 양은, 내열성 수지 100중량부당 50~400중량부가 바람직하다.
- [0064] 내열성 수지로서는, 아라미드(방향족 폴리아미드), 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 이들 중에서는, 아라미드, 폴리아미드이미드 및 폴리이미드가, 전해질을 유지하는 능력이 높고, 내열성도 극히 높은 점에서, 특히 바람직하다. 아라미드로서는, 예를 들면 폴리파라페닐렌테레프탈아미드, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드, 파라페닐렌과 3,4-옥시디페닐렌테레프탈아미드와의 코폴리머 등이 바람직하다.
- [0065] 예를 들면 아라미드를 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP)에 용해하고, 얻어진 용액을 PO세퍼레이터상에 도착하여, 용매를 제거하면, POPA 세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0066] 다음에, PA세퍼레이터의 제조법의 일례에 대하여 설명한다.
- [0067] 먼저, 내열성 수지를 용매에 용해하여 용액을 조제한다. 얻어진 용액을, 평활한 표면을 가지는 기재(예를 들면 유리판이나 스테인리스강판)의 표면상에 도착하여, 용매를 제거한 후, 기재로부터 수지막을 박리한다. 이러한 방법에 의하면, 다공층 Y만으로 이루어지는 PA세퍼레이터를 얻을 수 있다.
- [0068] 세퍼레이터의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, $8\sim 30\mu\text{m}$ 가 비수 전해질 이차전지용으로서 적합하다. POPA 세퍼

레이터의 경우, 특별히 한정되지 않지만, 다공층 X의 두께를 8~25 μm 로 하고, 다공층 Y의 두께를 2~10 μm 로 하는 것이, 다공층 X와 다공층 Y의 유연성의 차이에 의한 접착성의 저해가 작은 점에서 바람직하다.

- [0069] 양극은, 리튬 함유 복합 산화물로 이루어지는 양극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 함유 복합 산화물로서는, 코발트산리튬, 코발트산리튬의 변성체, 니켈산리튬, 니켈산리튬의 변성체, 망간산리튬, 망간산리튬의 변성체 등을 들 수 있다. 코발트산리튬의 변성체는, 예를 들면 니켈, 알루미늄, 마그네슘 등을 포함한다. 니켈산리튬의 변성체는, 예를 들면 코발트나 망간을 포함한다.
- [0070] 양극은, 양극 활물질을 필수 성분으로서 포함하고, 결합제나 도전제를 임의 성분으로서 포함한다. 결합제로는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), PVDF의 변성체, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 변성아크릴로니트릴 고무 입자(예를 들면 일본 제온(주) 제품 BM-500B(상품명)) 등이 이용된다. PTFE나 고무 입자는, 증점효과가 있는 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 가용성 변성 아크릴로니트릴고무(예를 들면 일본 제온(주) 제품 BM-720H(상품명))와 조합하여 이용하는 것이 바람직하다. 도전제에는, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 각종 그래파이트 등이 이용된다.
- [0071] 음극은, 흑연과 같은 탄소 재료, 규소 함유 재료, 주석 함유 재료 등으로 이루어지는 음극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 흑연은, 천연 흑연 및 인조 흑연중의 어느 하나를 이용해도 좋다. 또한, 금속 리튬이나, 주석, 알루미늄, 아연, 마그네슘 등을 포함한 리튬 합금도 이용된다.
- [0072] 음극은, 음극 활물질을 필수 성분으로서 포함하고, 결합제나 도전제를 임의 성분으로서 포함한다. 결합제로는, PVDF, PVDF의 변성체, 스틸렌-부타디엔 공중합체(SBR), SBR의 변성체 등이 이용된다. 이들 중에서는, 화학적 안정성의 관점에서, 특히 SBR 및 그 변성체가 바람직하다. SBR 및 그 변성체는, CMC와 같은 셀룰로오스 수지와 조합하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0073] 본 발명은, 전지 내압이 상승하기 쉬운 전지 설계에서 특히 유효하다.
- [0074] 예를 들면 양극 활물질에 니켈산리튬을 이용하는 경우, 충방전을 반복하면, 비수 전해질의 분해에 의한 가스 발생이 일어나기 쉽다. 본 발명은, 코발트 및 알루미늄을 포함한 니켈산리튬 또는 코발트 및 니켈을 포함한 망간산리튬을 이용하는 경우에 특히 유효하고, 리튬, 코발트, 니켈 및 알루미늄을 포함한 복합 산화물(예를 들면 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{O}_w$, $0 < x \leq 1.05$, $0.1 \leq y \leq 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.25$, $1.8 \leq w \leq 2.1$, $0.11 \leq y+z \leq 0.95$)를 이용하는 경우에 유효하다.
- [0075] 그 중에서도, $0.3 \leq y \leq 0.75$, $0.05 \leq z \leq 0.20$ 인 것이 더 바람직하다. 리튬, 코발트, 니켈 및 알루미늄을 포함한 복합 산화물은, 활성이 높고, 전해질의 분해를 촉진하기 쉽기 때문에, 통상은 사이클 특성이 열화하기 쉽다. 한편, 본 발명의 세퍼레이터를 이용하는 경우에는, 가스 발생에 의해 전지 내압이 매우 상승해도, 사이클 특성의 열화를 방지할 수 있다.
- [0076] 음극 활물질에, 규소 합금, 주석 합금, 산화 규소, 산화 주석, 규소 단체(예를 들면 규소 증착막)와 같은 충전시의 팽창율이 큰 재료를 이용하는 경우, 전지 내압은 상승하기 쉽다. 특히, 규소를 포함한 음극 활물질은, 리튬을 흡장했을 때의 팽창율이 매우 크고, 전지 내압을 크게 상승시키는 원인이 된다. 따라서, 본 발명은, 특히 규소를 포함한 음극 활물질을 이용하는 경우에 특히 유효하다. 산화 규소(SiO_a)를 이용하는 경우, $0 < a < 2.0$ 인 것이 바람직하고, $0.1 \leq a \leq 1.5$ 인 것이 더 바람직하다.
- [0077] 비수 전해질에는, 리튬염을 용해한 비수용매를 이용하는 것이 바람직하다. 리튬염에는, 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 등을 이용할 수 있다. 비수용매에는, 예를 들면 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등을 이용할 수 있다. 이들은 복수종을 조합하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 비수 전해질에는, 양극 또는 음극상에 양호한 피막을 형성하는 첨가제를 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가제에는, 비닐렌카보네이트(VC), 비닐에틸렌카보네이트(VEC), 시클로헥실벤젠(CHB) 등이 이용된다.
- [0079] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 여기서 말하는 내용은 본 발명을 예시하는 것에 지나지 않는다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

도면1

