



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년06월22일  
 (11) 등록번호 10-1870077  
 (24) 등록일자 2018년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B32B 5/32 (2006.01) B32B 5/18 (2006.01)  
 B32B 7/02 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)  
 H01M 2/16 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 B32B 5/32 (2013.01)  
 B32B 5/18 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0041604  
 (22) 출원일자 2017년03월31일  
 심사청구일자 2017년03월31일  
 (65) 공개번호 10-2017-0143426  
 (43) 공개일자 2017년12월29일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2016-123057 2016년06월21일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2016051695 A\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1고  
 (72) 발명자  
 오가타, 도시히코  
 일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
 가테나카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
 키키가이샤 내  
 구라카네, 고스케  
 일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
 가테나카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
 키키가이샤 내  
 무라카미, 치카라  
 일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
 가테나카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
 키키가이샤 내  
 (74) 대리인  
 양영준, 신수범, 이규연, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이인철

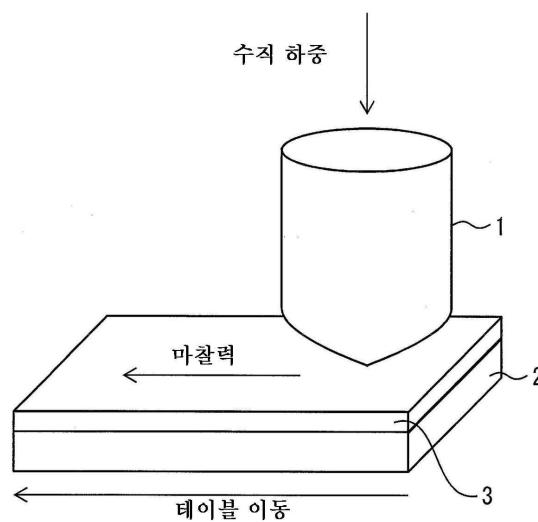
(54) 발명의 명칭 **적층체**

**(57) 요약**

폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 폴리불화비닐리텐계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하고, 다공질 기재의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0gf/g/m<sup>2</sup> 이상이며, 하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위이며, 또한

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



|1-T/M| ... (1)

(식 (1) 중, T는, TD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α형 결정의 함유량이 36몰% 이상인 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 결의 발생을 억제할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- B32B 7/02** (2013.01)
- H01M 10/05** (2013.01)
- H01M 2/1673** (2013.01)
- H01M 2/1686** (2013.01)
- B32B 2266/0235** (2013.01)
- B32B 2266/025** (2013.01)
- B32B 2305/30** (2013.01)
- B32B 2457/10** (2013.01)
- Y02E 60/122** (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

- KR1020130036043 A\*
- JP6104736 B2\*
- JP2016040354 A\*
- KR101430975 B1\*
- \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀계 수지를 50체적% 이상 포함하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체로서,

다공질 기재의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가  $26.0\text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$  이상이며,

하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위에 있고, 또한

$$|1-T/M| \quad \dots (1)$$

(식 (1) 중, T는, TD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 70몰% 이상인, 적층체.

(여기서,  $\alpha$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $765\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출되고,  $\beta$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출됨)

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가, 불화비닐리덴의 단독 중합체, 또는 불화비닐리덴과, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 불화비닐에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와의 공중합체, 또는 이들의 혼합물인 적층체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량이 20만 이상, 300만 이하인 적층체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공질층이 필러를 포함하는 적층체.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 필러의 체적 평균 입자 직경이  $0.01\mu\text{m}$  이상,  $10\mu\text{m}$  이하인 적층체.

#### 청구항 6

정극, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 적층체, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 이루어지는 것인 비수 전해액 이차 전지용 부재.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 세퍼레이터로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지.

## 발명의 설명

### 기술분야

본 발명은, 적층체, 보다 상세하게는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용할 수 있는 적층체에 관한 것이다.

### 배경기술

[0001]

- [0002] 비수 전해액 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지는 에너지 밀도가 높으므로 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등에 사용하는 전지로서 널리 사용되며, 또한 최근에는 차량 탑재용의 전지로서 개발이 진행되고 있다.
- [0003] 비수 전해액 이차 전지에서는, 충방전에 수반하여 전극이 팽창 수축을 반복하기 때문에, 전극과 세퍼레이터의 사이에서 응력이 발생하여, 전극 활물질이 탈락하거나 하여 내부 저항이 증대하여, 사이클 특성이 저하되는 문제가 있었다. 따라서, 세퍼레이터의 표면에 폴리불화비닐리덴 등의 접착성 물질을 코팅함으로써 세퍼레이터와 전극의 밀착성을 높이는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1, 2). 그러나, 접착성 물질을 코팅한 경우, 세퍼레이터의 겉이 현재화하는 문제가 있었다. 세퍼레이터에 겉이 발생하면, 제조 시의 취급이 나빠지기 때문에, 권회 불량이나 조립 불량 등, 전지의 제작에 문제가 발생하는 경우가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「특허 제5355823호(2013년 11월 27일 발행)」  
(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 「특개 제2001-118558호(2001년 4월 27일 공개)」

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 세퍼레이터의 겉의 발생을 충분히 억제하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 발명자들은, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와 당해 다공질 기재 상에 적층된 폴리불화비닐리덴계 수지(이하, PVDF계 수지라고도 칭함)를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체로서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정형이 적절하게 제어된 적층체를 세퍼레이터로서 사용함으로써, 겉의 발생을 충분히 억제할 수 있는 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있음을 알아내었다. 또한, 발명자들은, 스크래치 시험에 의해 측정된, TD에서의 임계 하중까지의 거리(T)와, MD에서의 임계 하중까지의 거리(M)와의 비율이 일정한 범위인 다공질 기재를 사용한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가, 충방전 사이클 후의 레이트 특성 유지율이 우수한 것을 알아내었다.
- [0007] 본 발명은 이하에 나타내는 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지를 포함할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체로서,
- [0009] 다공질 기재의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가  $26.0\text{gf/g/m}^2$  이상이며,
- [0010] 하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위에 있는 것을 특징으로 하고, 또한
- [0011]  $|1-T/M| \quad \dots (1)$
- [0012] (식 (1) 중, T는, TD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)
- [0013] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 36몰% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0014] (여기서,  $\alpha$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $765\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출되고,  $\beta$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출됨)
- [0015] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가, 불화비닐리덴의 단독 중합

체, 및/또는 불화비닐리덴과, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 불화비닐에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와의 공중합체인 것이 바람직하다.

- [0016] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량이 20만 이상, 300만 이하인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체에 있어서, 상기 다공질층이 필러를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기 필러의 체적 평균 입자 직경이 0.01 $\mu\text{m}$  이상, 10 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 적층체 및 부극이 이 순서대로 배치되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 본 발명의 적층체를 세퍼레이터로서 포함하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는 결의 발생을 억제할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 스크래치 시험에 있어서의, 장치 및 그 조작을 도시하는 도면이다.  
 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 스크래치 시험의 결과로 작성한 그래프에서의, 임계 하중 및 임계 하중까지의 거리를 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 출원에서, 「A 내지 B」란, 「A 이상, B 이하」인 것을 나타낸다.
- [0024] [실시 형태 1: 적층체]
- [0025] 본 발명의 실시 형태 1에 관한 적층체는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재의 적어도 한쪽의 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체로서,
- [0026] 다공질 기재의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0gf/g<sup>2</sup> 이상이며,
- [0027] 하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위에 있는 것을 특징으로 하고, 또한
- [0028]  $|1-T/M| \quad \dots (1)$
- [0029] (식 (1) 중, T는, TD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)
- [0030] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 36몰% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0031] (여기서,  $\alpha$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의 765cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 강도로부터 산출되고,  $\beta$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의 840cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 강도로부터 산출됨)
- [0032] <다공질 기재>
- [0033] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질 기재는, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체의 기재이며, 폴리올레핀을 주성분으로 하고, 그의 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다. 다공질 기재는, 1개의 층으로 형성되는 것이어도 되고, 복수의 층이 적층되어 형성되는 것이어도 된다.
- [0034] 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 한다」란, 다공질 기재에서 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이, 다공질 기재 전체의 50체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 95체적% 이상인 것을 의미한다. 또한, 상기 폴리올레핀계 수지에는, 중량 평균 분자량이 5 $\times 10^5$  내지 15 $\times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어

있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체, 및 당해 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

- [0035] 다공질 기체의 주성분인 폴리올레핀계 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 열가소성 수지인, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 단량체를 (공)중합해서 이루어지는 단독 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐) 또는 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체)를 들 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셋 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 당해 폴리에틸렌으로서, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있고, 이 중, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다.
- [0036] 다공질 기체의 막 두께는, 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 4 내지 40 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 5 내지 30 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 다공질 기체의 막 두께가 상술한 범위보다도 작은 경우, 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체를, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질 기체에 있어서의 전해액의 유지량이 저하된다. 한편, 다공질 기체의 막 두께가 상술한 범위보다도 큰 경우에는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체 전역에서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가한다. 따라서, 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체를, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 충방전 사이클을 반복하면 정극이 열화되어, 방전 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다. 또한, 정극 및 부극간의 거리가 증가하므로 비수 전해액 이차 전지가 대형화된다.
- [0038] 다공질 기체의 단위 면적당 중량은, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 취급성을 고려해서 적절히 결정하면 된다. 구체적으로는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체를 구비하는 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지 20g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 4 내지 12g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 10g/m<sup>2</sup>인 것이 더욱 바람직하다.
- [0039] 다공질 기체의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도는 26.0gf/g/m<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 30.0gf/g/m<sup>2</sup> 이상이 보다 바람직하다. 찌르기 강도가 너무 작은 경우, 즉 26.0gf/g/m<sup>2</sup> 미만인 경우에는, 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체를 세퍼레이터로서 사용할 때, 전지 조립 프로세스의 정부극과 세퍼레이터와의 적층 권회 조작이나, 권회 균의 압제 조작, 또는 전지에 외부로부터 압력이 가해진 경우 등에 있어서, 정부극 활물질 입자에 의해 세퍼레이터가 찢어져, 정부극이 단락할 우려가 있다.
- [0040] 다공질 기체의 투기도는, 걸리 값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 다공질 기체가 상기 투기도를 가짐으로써, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0041] 다공질 기체의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셋 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 20 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다.
- [0042] 다공질 기체의 공극률이 20체적%를 하회하면, 당해 다공질 기체의 저항이 증가한다. 또한, 다공질 기체의 공극률이 80체적%를 상회하면, 당해 다공질막의 기계적 강도가 저하된다.
- [0043] 또한, 다공질 기체가 갖는 세공의 구멍 직경은, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 당해 다공질 기체를 포함하는 적층체가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 때, 정극이나 부극에 대한 입자의 인입을 방지할 수 있도록, 0.3 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 0.14 $\mu$ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질 기체는, 이하의 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위에 있고, 0.00 이상, 0.50 이하인 것이 바람직하고, 0.00 이상, 0.45 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0045] |1-T/M|           … (1)
- [0046] (식 (1) 중, T는, TD 방향에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD 방향에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)
- [0047] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질 기재는, 이하의 식 (2)로 표현되는 값이 0.00 이상, 0.54 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.00 이상, 0.50 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.00 이상, 0.45 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 1-T/M           … (2)
- [0049] (식 (2) 중, T는, TD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타냄)
- [0050] 상기 식 (1), 식 (2)로 표현되는 값은, 스크래치 시험에 있어서의 임계 하중까지의 거리의 이방성을 나타내는 값이며, 그 값이 제로에 가까울수록, 상기 임계 하중까지의 거리가 등방성인 것을 나타낸다.
- [0051] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 「스크래치 시험」이란, 도 1에 도시한 바와 같이, 압자에 일정한 하중을 가하여, 측정 대상의 다공막의 표층을 두께 방향으로 압축 변형(=압자를 압입한 상태)시킨 상태에서 수평 방향으로 다공막을 이동시켰을 때의, 어떤 압자 이동 거리에 있어서의 발생 응력을 측정하는 시험이며, 구체적으로는, 이하에 나타내는 방법으로 실시된다:
- [0052] (1) 측정 대상의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터인 다공질 기재를 20mm×60mm로 재단한 후, 당해 재단한 다공질 기재를, 30mm×70mm의 유리제 프레파라트 상에 수성 풀(糊)로 접합하고, 25℃의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작한다. 또한, 상기 접합 시에는, 다공질 기재와 유리제 프레파라트와의 사이에 기포가 들어가지 않도록 주의한다.
- [0053] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM Instruments사 제조)에 설치하고, 당해 시험 장치에서의 다이아몬드 압자를, 당해 시험용 샘플 상에 0.1N의 크기의 수직 하중을 가한 상태에서, 당해 시험 장치에서의 테이블을, 다공질 기재의 TD를 향해서, 5mm/min의 속도로, 10mm의 거리를 이동시켜, 그동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플과의 사이에 발생하는 응력(마찰력)을 측정한다.
- [0054] (3) 공정 (2)에서 측정된 응력의 변위와, 상기 테이블의 이동 거리와의 관계를 나타내는 곡선 그래프를 작성하고, 당해 곡선 그래프로부터, 도 2에 도시한 바와 같이, TD에서의, 임계 하중값, 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0055] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하고, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복해서 행하여, MD에서의, 임계 하중값, 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0056] 또한, 상기 스크래치 시험에서의, 상술한 조건 이외의 측정 조건 등에 대해서는, JIS R 3255에 기재된 방법과 마찬가지로의 조건에서 실시된다.
- [0057] 상기 스크래치 시험은, 측정 대상의 다공질 기재를 포함하는 적층체를 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 내장한 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 전지 충방전 시의 전극합재층이 팽창(충전시: 부극이 팽창, 방전시: 정극이 팽창)함으로 인한, 세퍼레이터 기재(다공질 기재)의 팽창하는 전극에 대항하는 면층의 표층 및 그 반대측의 세퍼레이터 기재(다공질 기재)의 표층과, 상기 표층에 대항하는 전극과의 계면 밀착성에 대한 영향 기구를, 모델화해서 측정·산출하는 시험이다.
- [0058] 여기서, 충방전 시의 전극합재층의 팽창 및 수축에 기인하여, 세퍼레이터 기재(다공질 기재)의 팽창하는 전극에 대항하는 면층의 표층은, 접촉하는 팽창한 활물질 입자에 의해 두께 방향으로 변형(압축 변형)됨과 함께, 당해 합재층의 수평 방향으로의 팽창에 의해, 세퍼레이터 기재(다공질 기재)를 두께 방향으로 변형시킨 입자를 통한 전단 응력(세퍼레이터 전극 계면에 수평 방향의 힘)이 발생하고, 또한 이 전단 응력이, 세퍼레이터 내부의 수지를 통해서, 팽창한 전극과 반대인 면의 세퍼레이터/전극 계면에 전달된다.
- [0059] 따라서, 상기 스크래치 시험에서 산출되는 임계 하중값까지의 거리는, (a) 다공질 기재(세퍼레이터 기재) 표층의 소성 변형 용이성의 지표, (b) 측정 면과 반대의 면으로의 전단 응력의 전달성의 지표가 된다. 상기 임계 하중값까지의 거리가 긴 것은, 측정 대상의 다공질 기재에 있어서, (a') 표층부가 소성 변형되기 어렵고, (b')

측정 면과 반대의 면으로의 전단 응력의 전달성이 낮은(응력이 전해지기 어려운) 것을 나타낸다.

[0060] 이상으로부터, 다공질 기재에 있어서의 식 (1)의 값이 0.54를 초과하는 것은, 상기 임계 하중값까지의 거리에 있어서, TD와 MD 사이에 큰 이방성이 존재하는 것을 나타낸다. 이러한 큰 이방성을 갖는 다공질 기재를 포함하는 적층체를, 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 포함하는 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 충방전에 수반하는 세퍼레이터 기재(다공질 기재) 표층의 소성 변형, 및 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면으로의 표면 응력의 전달성의, TD와 MD의 크기의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극이, 특정한 방향에 우선적으로 발생하고, 결과로서 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 저하됨으로써, 당해 비수 전해액 이차 전지의 방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율이 저하된다.

[0061] 다공질 기재와 다공질층을 포함하는 적층체에 있어서의, 상기 다공질 기재의 물성값은, 당해 적층체로부터, 당해 다공질층을 제거해서 측정하면 된다. 적층체로부터 다공질층을 제거하는 방법으로서, N-메틸피롤리돈 또는 아세톤 등의 용제에 의해 다공질층을 구성하는 수지를 용해 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0062] 계속해서, 다공질 기재를 포함하는 적층체를 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 사용하는, 전극과 세퍼레이터를 포함하는 적층형 이차 전지의 일 형태인, 적층형 이차 전지가 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지를 생각할 수 있다. 또한, 본 명세서에서, 적층형 이차 전지란, 전극과 다공질 기재를 포함하는 적층체인 세퍼레이터가 적층한 구조를 구비하는 비수 전해액 이차 전지를 의미한다. 당해 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지 내에서는, 세퍼레이터에 대하여 MD 방향으로 장력이 가해진 상태에서, 상기 적층형 이차 전지가 권회하고 있기 때문에, 다공질 기재의 MD의 평활성이 향상되는 한편, TD에 대해서는 내측 방향으로 내부 응력이 발생해 있다. 따라서, 적층형 이차 전지가 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 실제의 작동 시의 MD의 임계 하중까지의 거리는, 상기 스크래치 시험에서 산출한 MD의 임계 하중까지의 거리보다도 크게 되어 있고, TD 방향의 임계 하중까지의 거리는, 상기 스크래치 시험에서 산출한 TD의 임계 하중까지의 거리보다도 작게 되어 있다. 따라서, TD와 MD의 임계 하중까지의 거리가 가까운, 즉 등방성이 높은 경우에도, 구체적으로는 식 (2)의 값이 -0.54 이상 0.00 미만의 다공질 기재를 포함하는 적층체를, 적층형 이차 전지가 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지의, 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 사용하는 경우, MD 방향의 임계 하중까지의 거리가 증가하고, TD 방향의 임계 하중까지의 거리가 저하되기 때문에, 실제로는, TD로의 세퍼레이터 기재(다공질 기재) 표층의 소성 변형, 및 MD로의 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면으로의 표면 응력의 전달성의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극이, TD에 우선적으로 발생하여, 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 저하된다. 한편, 적층형 이차 전지가 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지에서도, 이방성이 큰, 구체적으로는, 식 (1)의 값이 0.54를 초과하는 경우에는, 상술한 이유와 마찬가지로, 임계 하중까지의 거리가 큰 방향으로의, 세퍼레이터 기재(다공질 기재) 표층의 소성 변형, 및 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면으로의 표면 응력의 전달성의, TD와 MD의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극의 발생이, 임계 하중까지의 거리가 큰 방향으로 증가한다. 그 결과, 당해 비수 전해액 이차 전지의 방전 사이클 후에 있어서의 방전 레이트 특성 유지율이 저하된다. 그러므로, 적층형 이차 전지가 권회한 형태의 비수 전해액 이차 전지와 같은 형태의 비수 전해액 이차 전지에도 적합하게 사용할 수 있다는 관점에서, 식 (2)의 값은 0.00 이상, 0.54 이하인 것이 바람직하다.

[0063] 또한, TD 방향, MD 방향에서의 임계 하중까지의 거리는, 이하에 나타내는 다공질 기재의 구조 인자에 강하게 영향을 받는다고 생각된다.

[0064] (i) 다공질 기재에서의 MD로의 수지의 배향 상태

[0065] (ii) 다공질 기재에서의 TD로의 수지의 배향 상태

[0066] (iii) 다공질 기재의 두께 방향에서의 MD 방향, TD 방향으로 배향한 수지의 접촉 상태

[0067] 따라서, 식 (1) 및 식 (2)의 값을 제어하는 방법으로서, 후술하는 다공질 기재의 제조 방법에서의, 이하의 제조 조건을 조절함으로써, 상기 (i) 내지 (iii)의 구조 인자를 제어하는 방법을 들 수 있다.

[0068] (1) 압연 롤의 주속(周速)[m/min]

[0069] (2) 연신 온도/연신 배율의 비[℃/%]

[0070] 구체적으로는, 압연 롤의 주속, 연신의 연신 온도, 및 연신 배율이, 다공질 기재의 제조상 지장이 없는 범위에서, 이하의 식 (3)의 관계를 만족하도록, 압연 롤의 주속과 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 조절함으로써, 결과적으로, 식 (1) 및 식 (2)의 값을 0.00 이상, 0.54 이하의 범위로 제어할 수 있다.



- [0071]  $Y \geq -2.3 \times X + 22.2$  ... (3)
- [0072] (식 (3) 중, X는 압연 롤의 주속을 나타내고, Y는 TD의 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 나타냄)
- [0073] 한편, 상술한 식 (3)의 관계로부터 이탈하는 범위로 설정한 경우, 상기 다공질 기재의 MD 또는 TD의 어느 한쪽 으로의 수지의 배향, 및/또는 MD 또는 TD의 어느 한쪽으로 배향한 수지의, 다공질 기재의 두께 방향에서의 연결 성이 촉진되어, 식 (1)로 표현되는 다공질 기재의 이방성이 커지고, 식 (1)의 값을 0.00 이상, 0.54 이하의 범 위로 제어할 수 없다. 예를 들어, 압연 롤의 주속을 2.5m/min, 연신 온도/연신 배율의 비를 16.5℃/% 미만으 로 조절한 경우, 다공 기재의 TD로의 수지 배향, 및 그의 두께 방향의 연결성이 증가함으로써, TD에서의 임계 하중까지의 거리가 작아지고, 결과로서 식 (1)로 표현되는 이방성이 0.54 이상으로 된다.
- [0074] 뿐만 아니라, 연신 온도가 90℃ 이상, 120℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상, 110℃ 이하인 것이 보다 바 람직하다. 또한 그 밖에도, 연신 배율이 600% 이상, 800% 이하인 것이 바람직하고, 620% 이상, 700% 이하 인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 또한, 구조 인자 (i)은 주로 제조 조건 (1)로, 구조 인자 (ii)는 주로 제조 조건 (2)로, 그리고 구조 인자 (iii)은 주로 제조 조건 (1)과 (2) 양쪽의 조합으로 제어될 수 있다.
- [0076] 또한, 다공질 기재는, 상술한 물성을 갖는 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0077] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체에 있어서, 다공질 기재 상에, 후술하는 폴리불화비닐리덴계 수지 를 함유하는 다공질층이 적층되는데, 그 이외의 다공질층으로서, 접착층이나 내열층, 보호층 등의 공지된 다공 질층을 더 구비하고 있어도 된다. 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체를 제작하는 경우, 즉 상기 다공질 기 재 상에, 후술하는 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 적층시키는 경우에는, 상기 다공질층을 형 성하기 전에, 즉, 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공 질 기재에 친수화 처리를 실시해 둠으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그로 인해, 보다 균일한 다공질 층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경 우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는, 구체적으로는, 예를 들어 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로 나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질 기재 를 친수화할 수 있을 뿐 아니라, 친수화가 다공질 기재의 표면 근방에만 한정되어, 다공질 기재의 내부를 변질 시키지 않으므로, 코로나 처리가 보다 바람직하다.
- [0078] <다공질 기재의 제조 방법>
- [0079] 다공질 기재의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리올레핀 등의 수지에 가소제를 첨가해 서 필름(막 형상)으로 성형한 후, 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0080] 구체적으로는, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포 함하는 폴리올레핀 수지를 사용해서 다공질막을 제조하는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 방 법에 의해 당해 다공질 기재를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0081] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량 부와, 탄산칼슘 또는 가소제 등의 구멍 형성제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0082] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 압연함으로써, 압연 시트를 성형하는 공정,
- [0083] 계속해서,
- [0084] (3) 공정 (2)에서 얻어진 압연 시트로부터 구멍 형성제를 제거하는 공정,
- [0085] (4) 공정 (3)에서 구멍 형성제를 제거한 시트를 연신하는 공정,
- [0086] (5) 공정 (4)에서 연신된 시트에 대하여, 100℃ 이상, 150℃ 이하의 열 고정 온도에서 열 고정을 행하여, 다공 질 기재를 얻는 공정.
- [0087] 또는,
- [0088] (3') 공정 (2)에서 얻어진 압연 시트를 연신하는 공정,
- [0089] (4') 공정 (3')에서 연신된 시트로부터 구멍 형성제를 제거하는 공정,

- [0090] (5') 공정 (4')에서 얻어진 시트에 대하여, 100℃ 이상, 150℃ 이하의 열 고정 온도에서 열 고정을 행하여, 다공질 기재를 얻는 공정.
- [0091] 여기서, 상기 공정 (2)에서의 압연 처리에 사용하는 압연 롤의 주축, 및/또는 상기 공정 (4), 공정 (3')에서의 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 조절함으로써, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질 기재를 제조할 수 있다.
- [0092] 구체적으로는, 이하의 식 (3)의 관계를 만족하도록, 압연 롤의 주축과 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0093]  $Y \geq -2.3 \times X + 22.2 \quad \dots (3)$
- [0094] (식 (3) 중, X는 압연 롤의 주축을 나타내고, Y는 TD의 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 나타냄)
- [0095] 또한, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질 기재를 제조하기 위한 방법으로서, MD 방향, TD 방향으로, 또한 추가 연신을 행하는 것, 특히 MD 방향으로의 추가 연신을 행하는 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 열 고정 후의 연신 필름을 냉각한 후, 다시 연신·열 고정 조작을 반복해서 행하는 것도, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질 기재를 제조하기 위한 방법으로서 바람직하다.
- [0097] 더불어, 필요에 따라, 다공질 기재의 조성, 열 고정 온도 등의 다른 조건을 적절히 조합함으로써, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질 기재를 제조할 수도 있다.
- [0098] 또한, 다공질 기재 상에 접착층이나 내열층, 보호층 등의 공지된 다공질층을 구비하고 있어도 된다. 다공질 기재 상에 다공질층을 형성하여, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체를 제작하는 경우, 상기 다공질층을 형성하기 전에, 즉, 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 상기 다공질 기재에 대하여 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재에 친수화 처리를 실시해서 됨으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그로 인해, 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는, 예를 들어 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질막을 친수화할 수 있을 뿐 아니라, 친수화가 다공질 기재의 표면 근방에만 한정되어, 다공질 기재의 내부를 변질시키지 않으므로, 코로나 처리가 보다 바람직하다.
- [0099] [다공질층]
- [0100] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층이며, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지 중의, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α형 결정의 함유량이 36몰% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0101] 여기서, α형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $765\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출되고, β형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출된다.
- [0102] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF계 수지)를 포함한다. 다공질층은, 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층이다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층이 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용되는 경우, 상기 다공질층은, 당해 세퍼레이터의 최외층으로서, 전극과 접촉할 수 있는 층이 될 수 있다.
- [0103] PVDF계 수지로서는, 예를 들어 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴); 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체); 이들의 혼합물;을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있고, 1종 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. PVDF계 수지는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0104] PVDF계 수지는, 그의 구성 단위로서 불화비닐리덴이 통상 85몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상 포함되어 있다. 불화비닐리덴이 85몰% 이상 포함되어 있으면, 전지 제조 시의 가압이나 가열에 견딜 수 있는 기계적 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.
- [0105] 또한, 다공질층은, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 서로 다른 2종류의 PVDF계 수지(하기 제1 수지

와 제2 수지)를 함유하는 형태도 바람직하다.

- [0106] · 제1 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%를 초과하고, 1.5몰% 이하인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 불화비닐리덴 단독 중합체(헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%).
- [0107] · 제2 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 1.5몰%를 초과하는 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체.
- [0108] 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은, 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비하여, 전극과의 접착성이 향상된다. 또한, 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은, 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비하여, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 다른 층(예를 들어, 다공질 기재층)과의 접착성이 향상되고, 이들 층간의 박리력이 향상된다. 제1 수지와 제2 수지와와의 혼합비(질량비, 제1 수지:제2 수지)는 15:85 내지 85:15의 범위가 바람직하다.
- [0109] PVDF계 수지는, 중량 평균 분자량이 20만 내지 300만의 범위인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 20만 이상이면, 다공질층이 전극과의 접촉 처리에 견딜 수 있는 역학 물성을 확보할 수 있고, 충분한 접착성이 얻어지는 경향이 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 300만 이하이면, 도공 성형할 때의 도공액의 점도가 너무 높아지지 않아 성형성이 우수한 경향이 있다. 중량 평균 분자량은, 보다 바람직하게는 20만 내지 200만의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50만 내지 150만의 범위이다.
- [0110] PVDF계 수지의 피브릴 직경은, 상기 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성의 관점에서, 10nm 내지 1000nm의 범위인 것이 바람직하다.
- [0111] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, PVDF계 수지 이외의 다른 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 수지로서는, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐리트리류의 단독 중합체 또는 공중합체; 폴리에틸렌옥시드나 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리에테르류; 등을 들 수 있다.
- [0112] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은 필러를 포함할 수 있다. 상기 필러는, 무기 필러 또는 유기 필러일 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층이 필러를 포함하는 경우, 상기 필러의 함유량은, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지 및 상기 필러의 총량에서 차지하는 상기 필러의 비율이, 1질량% 이상, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이상, 98질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이, 수지 등에 의해 폐색되는 경우가 적어져, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다. 필러를 함유함으로써, 상기 다공질층을 포함하는 세퍼레이터의 미끄럼성이나 내열성을 향상시킬 수 있다. 필러로서는, 비수 전해액에 안정하고, 또한 전기 화학적으로 안정한 무기 필러 또는 유기 필러이면 특별히 한정되지 않는다. 전지의 안전성을 확보하는 관점에서는, 내열 온도가 150℃ 이상인 필러가 바람직하다.
- [0113] 유기 필러로서는, 예를 들어 가교 폴리아크릴산, 가교 폴리아크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산, 가교 폴리메타크릴산메틸 등의 가교 폴리메타크릴산에스테르; 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자 미립자; 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 고분자 미립자; 등을 들 수 있다.
- [0114] 유기 필러를 구성하는 수지(고분자)는, 상기 예시한 분자종의 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체), 가교체여도 된다.
- [0115] 무기 필러로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물 및 그의 수화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물; 등을 들 수 있다. 난연성 부여 등의 전지 안전성 향상의 관점에서, 금속 수산화물, 금속 산화물의 수화물, 탄산염이 바람직하고, 절연성 및 내산화성의 관점에서 금속 산화물이 바람직하다.
- [0116] 상기 필러는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 되고, 또는 유기 필러 및 무기 필러를 조합하여 사용해도 된다.
- [0117] 상기 필러의 체적 평균 입자 직경은, 양호한 접착성과 미끄럼성의 확보, 및 적층체의 성형성의 관점에서, 0.01 μm 내지 10 μm의 범위인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서 0.05 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.1 μm 이상이 더

욱 바람직하다. 그 상한값으로서는 5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 1 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다.

- [0118] 상기 필터의 형상은 임의이며, 특별히 한정되지 않는다. 상기 필터의 형상은 입자상일 수 있으며, 예를 들어 구 형상, 타원 형상, 판 형상, 막대 형상, 부정 형상의 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서, 상기 필터는 판 형상의 입자나 응집하지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0119] 필터는, 다공질층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것인데, 필터가 판 형상의 입자나 응집하지 않은 1차 입자인 경우에는, 필터에 의해 다공질층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 다공질층과 전극과의 접촉성이 보다 양호해진다.
- [0120] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 있어서의 평균 막 두께는, 전극과의 접촉성 및 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 1 $\mu$ m 내지 5 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0121] 다공질층의 막 두께가 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5 $\mu$ m 미만이면, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하된다. 한편, 다공질 기재의 편면에 있어서 10 $\mu$ m를 초과하면, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 세퍼레이터 전역에서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 사이클을 반복하면 정극이 열화되어, 방전 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다. 또한, 정극 및 부극간의 거리가 증가하므로 비수 전해액 이차 전지가 대형화된다.
- [0122] 다공질층의 물성에 관한 하기 설명에서는, 다공질 기재의 양면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질 기재에서의 정극과 대향하는 면에 적층된 다공질층의 물성을 적어도 가리킨다.
- [0123] 다공질층의 단위 면적당 중량(편면당)은 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 취급성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 0.5 내지 20g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수 전해액 이차 전지가 무거워진다.
- [0124] 또한, 다공질층의 1제곱미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적(편면당)은, 0.5 내지 20cm<sup>3</sup>인 것이 바람직하고, 1 내지 10cm<sup>3</sup>인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7cm<sup>3</sup>인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 다공질층의 성분의 단위 면적당 체적(편면당)은, 0.5 내지 20cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 1 내지 10cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>인 것이 더욱 바람직하다. 다공질층의 성분의 단위 면적당 체적이 0.5cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>를 하회하는 경우에는, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층의 성분의 단위 면적당 체적이 20cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>를 상회하는 경우에는, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 세퍼레이터 전역에서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 사이클을 반복하면 정극이 열화되고, 방전 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다.
- [0125] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 20 내지 90체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 80체적%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 상기 다공질층 및 상기 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 3 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 1 $\mu$ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] <PVDF계 수지의 결정형>
- [0127] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지에 있어서,  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의  $\alpha$ 형 결정의 함유량은 36몰% 이상이며, 바람직하게는 39몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 95몰% 이하이다. 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 36몰% 이상임으로써, 상기 다공질층을 포함하는 적층체가, 켈의 발생이 억제된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 등의 비수 전해액 이차 전지를 구성하는 부재로서 이용될 수 있다.
- [0128] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체가 켈 형상으로 변형되는 것을 억제할 수 있는 이유로서는, 다공질 기재와의 밀착성이 강한  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유량이 적어짐으로써, 다공질 기재의 변형에 대한 추종성이 적절하게 작아지는 것, 강성이 있는  $\alpha$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유량이 많아짐으로써, 변형에 대한 내성의 향

상과 같은 것 등을 생각할 수 있다.

[0129] α형 결정의 PVDF계 수지는, PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 중의 분자쇄에 있는 1개의 주쇄 탄소 원자에 결합하는 불소 원자(또는 수소 원자)에 대하여, 한쪽의 인접하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자(또는 불소 원자)가 트랜스의 위치에 존재하고, 또한 다른 한쪽(반대측)에 인접하는 탄소 원자에 결합하는 수소 원자(또는 불소 원자)가 고슈(gauche)의 위치(60°의 위치)에 존재하고, 그 입체 구조의 연쇄가 2개 이상 연속되는

[0130] (TG $\overline{TG}$ 형 구조)

[0131] 인 것을 특징으로 하는 것으로서, 분자쇄가,

[0132] TG $\overline{TG}$

[0133] 형태로, C-F<sub>2</sub>, C-H<sub>2</sub> 결합의 쌍극자 능력이 분자쇄에 수직인 방향과 평행한 방향에 각각 성분을 갖고 있다.

[0134] α형 결정의 PVDF계 수지는, IR 스펙트럼에 있어서, 1212cm<sup>-1</sup> 부근, 1183cm<sup>-1</sup> 부근 및 765cm<sup>-1</sup> 부근에 특징적인 피크(특성 흡수)를 갖고, 분말 X선 회절 분석에 있어서, 2θ=17.7° 부근, 18.3° 부근 및 19.9° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

[0135] β형 결정의 PVDF계 수지는, PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 중의 분자쇄의 1개의 주쇄 탄소에 인접하는 탄소 원자에 결합한 불소 원자와 수소 원자가 각각 트랜스의 입체 배치(TT형 구조), 즉 인접하는 탄소 원자에 결합하는 불소 원자와 수소 원자가, 탄소-탄소 결합의 방향에서 보아 180°의 위치에 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0136] β형 결정의 PVDF계 수지는, PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, 상기 골격 전체가, TT형 구조를 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 골격의 일부가 TT형 구조를 갖고, 또한 적어도 4개의 연속하는 PVDF 단량체 단위의 유닛에 있어서 상기 TT형 구조의 분자쇄를 갖는 것이어도 된다. 어떠한 경우에도 TT형 구조의 부분이 TT형의 주쇄를 구성하는 탄소-탄소 결합은, 평면 지그재그 구조를 갖고, C-F<sub>2</sub>, C-H<sub>2</sub> 결합의 쌍극자 능력이 분자쇄에 수직인 방향의 성분을 갖고 있다.

[0137] β형 결정의 PVDF계 수지는, IR 스펙트럼에 있어서, 1274cm<sup>-1</sup> 부근, 1163cm<sup>-1</sup> 부근 및 840cm<sup>-1</sup> 부근에 특징적인 피크(특성 흡수)를 갖고, 분말 X선 회절 분석에 있어서, 2θ=21° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

[0138] 또한, γ형 결정의 PVDF계 수지는, PVDF계 수지를 구성하는 중합체에 포함되는 PVDF 골격에 있어서, TT형 구조와 TG형 구조가 교대로 연속해서 구성된 입체 구조를 갖고 있으며, IR 스펙트럼에 있어서, 1235cm<sup>-1</sup> 부근 및 811cm<sup>-1</sup> 부근에 특징적인 피크(특성 흡수)를 갖고, 분말 X선 회절 분석에 있어서, 2θ=18° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

[0139] <PVDF계 수지에 있어서의 α형 결정, β형 결정의 함유율의 산출 방법>

[0140] PVDF계 수지에 있어서의 α형 결정, β형 결정의 함유율은, 예를 들어 이하의 (i) 내지 (iii)에 기재된 방법으로 산출될 수 있다.

[0141] (i) 계산식

[0142] Beer의 법칙:  $A = \epsilon bC$  ... (1)

[0143] (식 중, A는 흡광도, ε는 몰 흡광 상수, b는 광로 길이, C는 농도를 나타냄)

[0144] 상기 식 (1)에서, α형 결정의 특성 흡수의 흡광도를 A<sup>α</sup>, β형 결정의 특성 흡수의 흡광도를 A<sup>β</sup>, α형 결정의 PVDF계 수지의 몰 흡광 상수를 ε<sup>α</sup>, β형 결정의 PVDF계 수지의 몰 흡광 상수를 ε<sup>β</sup>, α형 결정의 PVDF계 수지의 농도를 C<sup>α</sup>, β형 결정의 PVDF계 수지의 농도를 C<sup>β</sup>로 하면, α형 결정과 β형 결정의 각각의 흡광도의 비율은,

[0145]  $A^\beta/A^\alpha = (\epsilon^\beta/\epsilon^\alpha) \times (C^\beta/C^\alpha) \quad \dots (1a)$

[0146] 가 된다.

[0147] 여기서, 물 흡광 상수의 보정 계수( $\epsilon^\beta/\epsilon^\alpha$ )를  $E^{\beta/\alpha}$ 로 하면,  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정의 합계에 대한  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\beta) = (C^\beta / (C^\alpha + C^\beta))$ 는, 이하의 식 (2a)로 표현된다.

[0148] 
$$F(\beta) = \{(1/E^{\beta/\alpha}) \times (A^\alpha/A^\beta)\} / \{1 + (1/E^{\beta/\alpha}) \times (A^\alpha/A^\beta)\}$$

[0149] 
$$= A^\beta / \{(E^{\beta/\alpha} \times A^\alpha) + A^\beta\} \quad \dots (2a)$$

[0150] 따라서, 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 를 결정하면, 실측한  $\alpha$ 형 결정의 특성 흡수의 흡광도  $A^\alpha$ ,  $\beta$ 형 결정의 특성 흡수의 흡광도  $A^\beta$ 의 값으로부터,  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정의 합계에 대한  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\beta)$ 를 산출할 수 있다. 또한, 산출한  $F(\beta)$ 로부터  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정의 합계에 대한  $\alpha$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\alpha)$ 를 산출할 수 있다.

[0151] (ii) 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 의 결정 방법

[0152]  $\alpha$ 형 결정만을 포함하는 PVDF계 수지의 샘플과  $\beta$ 형 결정만을 포함하는 PVDF계 수지의 샘플을 혼합하여,  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\beta)$ 를 알고 있는 샘플을 제조하고, IR 스펙트럼을 측정한다. 얻어지는 IR 스펙트럼에 있어서,  $\alpha$ 형 결정의 흡광 특성의 흡광도(피크 높이)  $A^\alpha$ ,  $\beta$ 형 결정의 흡광 특성의 흡광도(피크 높이)  $A^\beta$ 를 측정한다.

[0153] 계속해서, 식 (2a)를  $E^{\beta/\alpha}$ 에 대해서 풀, 이하의 식 (3a)에 대입해서 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 를 구한다.

[0154] 
$$E^{\beta/\alpha} = \{A^\beta \times (1 - F(\beta))\} / \{A^\alpha \times F(\beta)\} \quad \dots (3a)$$

[0155] 혼합비를 변경한 복수의 샘플에 대해서, IR 스펙트럼의 측정을 행하고, 상기 방법으로, 각각의 샘플에 대해서 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 를 구하여, 그들의 평균값을 산출한다.

[0156] (iii) 시료 중의  $\alpha$ 형 결정,  $\beta$ 형 결정의 함유율의 산출

[0157] 상기 (ii)에서 산출한 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 의 평균값과, 시료의 IR 스펙트럼의 측정 결과에 기초하여, 각 시료에 있어서의  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정의 합계에 대한  $\alpha$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\alpha)$ 를 산출한다.

[0158] 구체적으로는, 후술하는 제작 방법으로 상기 다공질층을 포함하는 적층체를 제작하고, 당해 적층체를 잘라내서 측정용 시료를 제작한 후, 실온(약 25℃) 하, FT-IR 스펙트로미터(브루커·옵티스 가부시끼가이샤 제조; ALPHA Platinum-ATR 모델)를 사용하여, 상기 시료에 대해서, 분해능 4cm<sup>-1</sup>, 스캔 횟수 512회로, 측정 영역인 파수 4000cm<sup>-1</sup> 내지 400cm<sup>-1</sup>의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한다. 여기서, 잘라내지는 측정용 시료는, 바람직하게는 80mm×80mm 변의 정사각형이다. 그러나, 상기 적외선 흡수 스펙트럼을 측정할 수 있는 크기라면 충분하므로, 측정용 시료의 크기, 형태는 이것에 한정되지 않는다. 그리고, 얻어진 스펙트럼으로부터,  $\alpha$ 형 결정의 특성 흡수인 765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도( $A^\alpha$ )와  $\beta$ 형 결정의 특성 흡수인 840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도( $A^\beta$ )를 구한다. 상기 파수에 대응하는 각 피크를 형성하는 개시의 점과 종료의 점을 직선으로 연결하고, 그 직선과 피크 파수와의 길이를 흡수 강도로 한다.  $\alpha$ 형 결정은, 파수 775cm<sup>-1</sup> 내지 745cm<sup>-1</sup>의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을 765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도( $A^\alpha$ )로 하고,  $\beta$ 형 결정은, 파수 850cm<sup>-1</sup> 내지 815cm<sup>-1</sup>의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을 840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도( $A^\beta$ )로 한다. 또한, 본 명세서에서는, 상기 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 의 평균값은 1.681(일본 특허 공개 제2005-200623호 공보의 기재를 참고)로 해서, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유율  $F(\alpha)(\%)$ 을 산출하고 있다. 그 산출식은 이하의 식 (4a)이다.

[0159] 
$$F(\alpha)(\%) = [1 - \{840\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}(A^\beta) / (765\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}(A^\alpha) \times \text{보정 계수}(E^{\beta/\alpha})\}] \times 1.681 + 840\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}$$

$$\text{도}(A^{\beta}))\} \times 100 \quad \dots (4a)$$

- [0160] [다공질층의 제조 방법]
- [0161] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 예를 들어 후술하는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법과 마찬가지로 방법으로 제조될 수 있다.
- [0162] <적층체>
- [0163] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는, 상술한 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상술한 다공질층이 적층되어 있는 구성을 구비한다.
- [0164] 본 발명에서의 일 실시 형태에 관한 적층체의 막 두께는 5.5 $\mu\text{m}$  내지 45 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 6 $\mu\text{m}$  내지 25 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0165] 본 발명에서의 일 실시 형태에 관한 적층체의 투기도는, 걸리 값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 적층체가 상기 투기도를 가짐으로써, 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다. 투기도가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체의 공극률이 높기 때문에 적층 구조가 거칠게 되어 있는 것을 의미하고, 결과로서 적층체의 강도가 저하되고, 특히 고온에서의 형상 안정성이 불충분해질 우려가 있다. 한편, 투기도가 상기 범위 미만인 경우에는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 없어, 비수 전해액 이차 전지의 전지 특성을 저하시키는 경우가 있다.
- [0166] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는, 상기 다공질 기재 및 다공질층 이외에, 필요에 따라, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 다공막을, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있어도 된다.
- [0167] <다공질층, 적층체의 제조 방법>
- [0168] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층 및 적층체의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않고 다양한 방법을 들 수 있다.
- [0169] 예를 들어, 다공질 기재가 되는 폴리올레핀계 수지 미다공막의 표면 상에, 이하에 나타내는 공정 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 공정을 사용하여, PVDF계 수지 및 임의로 필러를 포함하는 다공질층을 형성한다. 공정 (2) 및 (3)의 경우에는, 다공질층을 석출시킨 후에 또한 건조시켜, 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 또한, 공정 (1) 내지 (3)에서의 도공액은, 필러를 포함하는 다공질층의 제조에 사용하는 경우에는, 필러가 분산되어 있고, 또한 PVDF계 수지가 용해하고 있는 상태인 것이 바람직하다.
- [0170] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층의 제조 방법에 사용되는 도공액은, 통상 본 발명에서의 다공질층에 포함되는 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 포함되는 미립자를 분산시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0171] (1) 상기 다공질층을 형성하는 PVDF계 수지의 미립자 및 임의로 필러의 미립자를 포함하는 도공액을, 다공질 기재 상에 도공하고, 상기 도공액 내의 용매(분산매)를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 공정.
- [0172] (2) 상기 다공질층을 형성하는 PVDF계 수지의 미립자 및 임의로 필러의 미립자를 포함하는 도공액을, 상기 다공질 기재의 표면에 도공한 후, 그 다공질 기재를 상기 PVDF계 수지에 대하여 빈용매인, 석출 용매에 침지함으로써, 상기 PVDF계 수지 및 임의로 상기 필러를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0173] (3) 상기 다공질층을 형성하는 PVDF계 수지의 미립자 및 임의로 필러의 미립자를 포함하는 도공액을, 상기 다공질 기재의 표면에 도공한 후, 저비점 유기산을 사용하여, 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 PVDF계 수지 및 임의로 상기 필러를 포함하는 다공질층을 석출시키는 공정.
- [0174] 상기 도공액에 있어서의 용매(분산매)는, 다공질 기재에 악영향을 미치지 않고, PVDF계 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산시키고, 상기 필러를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤 및 물을 들 수 있다.
- [0175] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해되고, 또한 도공액에 포함되는 PVDF계 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X라고도 함)를 사용할 수 있다. 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 기재를 상기 용매 X에 침지하여, 다공질 기재 상 또는 지지체 상의 도막 내의 용매(분산매)를 용매 X로

치환한 후에, 용매 X를 증발시킴으로써, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 석출 용매로서는, 예를 들어 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0176] 상기 공정 (3)에서, 저비점 유기산으로서, 예를 들어 파라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 사용할 수 있다.
- [0177] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻는데 필요한 수지 고형분(수지 농도)이나 미립자량 등의 조건을 충족할 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 상관없다. 도공액의 형성 방법으로서, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 쓰리원 모터, 균질기, 미디어형 분산기, 압력식 분산기 등의 종래 공지된 분산기를 사용해서 미립자를 용매(분산매)에 분산시켜도 된다. 또한, 수지를 용해 또는 팽윤시킨 액, 또는 수지의 유화액을, 원하는 평균 입자 직경을 갖는 미립자를 얻기 위한 습식 분쇄 시에, 습식 분쇄 장치 내에 공급하여, 미립자의 습식 분쇄와 동시에 도공액을 제조할 수도 있다. 즉, 미립자의 습식 분쇄와 도공액의 제조를 하나의 공정에서 동시에 행해도 된다. 또한, 상기 도공액은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로서, 분산제나 가소제, 계면 활성제, pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또한, 첨가제의 첨가량은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면 된다.
- [0178] 도공액의 다공질 기재에 대한 도포 방법, 즉, 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질 기재의 표면에 대한 다공질층의 형성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질 기재의 양면에 다공질층을 적층하는 경우에는, 다공질 기재의 한쪽 면에 다공질층을 형성한 후, 다른 쪽의 면에 다공질층을 형성하는 축차 적층 방법이나, 다공질 기재의 양면에 다공질층을 동시에 형성하는 동시 적층 방법을 행할 수 있다. 다공질층의 형성 방법, 즉 적층체의 제조 방법으로서, 예를 들어, 도공액을 다공질 기재의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거해서 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 다공질 기재를 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질 기재를 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액 내에 다공질 기재를 침지하여, 딥 코팅을 행한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 등을 들 수 있다. 다공질층의 두께는, 도공 후의 습윤 상태(웨트)의 도공막의 두께, 수지와 미립자와의 중량비, 도공액의 고형분 농도(수지 농도와 미립자 농도와 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 지지체로서는, 예를 들어 수지계의 필름, 금속계의 벨트, 드럼 등을 사용할 수 있다.
- [0179] 상기 도공액을 다공질 기재 또는 지지체에 도포하는 방법은, 필요한 단위 면적당 중량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 되며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 그라비아 코터법, 소직경 그라비아 코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터 블레이드 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 바 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다.
- [0180] 용매(분산매)의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 건조 방법으로서, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있는데, 용매(분산매)를 충분히 제거할 수 있는 것이라면 어떠한 방법이어도 된다. 또한, 도공액에 포함되는 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다. 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해되고, 또한 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용하여, 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 기재 또는 지지체를 상기 용매 X에 침지하여, 다공질 기재 상 또는 지지체 상의 도막 내의 용매(분산매)를 용매 X로 치환한 후에, 용매 X를 증발시키는 방법을 들 수 있다. 이 방법은, 도공액으로부터 용매(분산매)를 효율적으로 제거할 수 있다. 또한, 다공질 기재 또는 지지체에 형성된 도공액의 도막으로부터 용매(분산매) 또는 용매 X를 제거할 때 가열을 행하는 경우에는, 다공질 기재의 세공이 수축해서 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해, 다공질 기재의 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는, 10 내지 120℃, 보다 바람직하게는 20 내지 80℃에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0181] 용매(분산매)의 제거 방법으로서, 특히, 도공액을 기재에 도포한 후, 당해 도공액을 건조시킴으로써 다공질층을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 다공질층의 공극률의 변동률이 보다 작고, 또한 주름이 적은 다공질층을 실현할 수 있다.
- [0182] 상기 건조에는, 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다.
- [0183] 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)은, 전극과의 접촉성 및 이온 투과성의 관점에서, 다공질 기재의 편면에



있어서, 통상 고품분으로 0.5 내지 20g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 1.5g/m<sup>2</sup>의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 얻어지는 적층체 및 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서의 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)이 상술한 범위가 되도록, 상기 다공질 기재 상에 도포하는 상기 도공액의 양을 조절하는 것이 바람직하다.

[0184] 또한, 상기 적층체에, 또한 내열층 등의 다른 층을 적층하는 경우에는, 다공질층을 구성하는 수지 대신에 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써, 내열층을 적층시킬 수 있다.

[0185] 본 실시 형태에서는, 상기 공정 (1) 내지 (3)에서, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시킨 용액 중의 수지량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층 1제곱미터당 포함되는, 전해액을 흡수한 수지의 체적을 조정할 수 있다.

[0186] 또한, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시키는 용매량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층의 공극률, 평균 세공 직경을 조정할 수 있다.

[0187] <PVDF계 수지의 결정형의 제어 방법>

[0188] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체는, 상술한 방법에서의 건조 조건(건조 온도, 건조 시의 풍속 및 풍향 등) 및/또는 석출 온도(PVDF계 수지를 포함하는 다공질층을 석출 용매 또는 저비점 유기산을 사용해서 석출시키는 경우의 석출 온도)를 조절함으로써, 얻어지는 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의 결정형을 제어해서 제조된다. 구체적으로는, 상기 PVDF계 수지에 있어서, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유량이 36몰% 이상(바람직하게는 39몰% 이상, 보다 바람직하게는 60몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상. 또한 바람직하게는 95몰% 이하)이 되도록, 상기 건조 조건 및 상기 석출 온도를 조절하여, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체가 제조될 수 있다.

[0189] 상기 PVDF계 수지에 있어서, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유량을 36몰% 이상으로 하기 위한 상기 건조 조건 및 상기 석출 온도는, 상기 다공질층의 제조 방법, 사용하는 용매(분산매), 석출 용매 및 저비점 유기산의 종류 등에 따라 적절히 변경될 수 있다.

[0190] 상기 공정 (1)과 같은 석출 용매를 사용하지 않고, 단순히 도공액을 건조시키는 경우에는, 상기 건조 조건은, 도공액에 있어서의, 용매, PVDF계 수지의 농도, 및 필러가 포함되는 경우에는 포함되는 필러의 양, 그리고 도공액의 도공량 등에 따라 적절히 변경될 수 있다. 상술한 공정 (1)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 건조 온도는 30℃ 내지 100℃인 것이 바람직하고, 건조 시에 있어서의 열풍의 풍향은, 도공액을 도공한 다공질 기재 또는 전극 시트에 대하여 수직 방향인 것이 바람직하고, 풍속은 0.1m/s 내지 40m/s인 것이 바람직하다. 구체적으로는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈, PVDF계 수지를 1.0질량%, 무기 필러로서 알루미늄 나노 9.0질량% 포함하는 도공액을 도포하는 경우에는, 상기 건조 조건을, 건조 온도: 40℃ 내지 100℃로 하고, 건조 시에 있어서의 열풍의 풍향: 도공액을 도공한 다공질 기재 또는 전극 시트에 대하여 수직 방향으로 하고, 풍속: 0.4m/s 내지 40m/s로 하는 것이 바람직하다.

[0191] 또한, 상술한 공정 (2)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 석출 온도는 -25℃ 내지 60℃인 것이 바람직하고, 건조 온도는 20℃ 내지 100℃인 것이 바람직하다. 구체적으로는, PVDF계 수지를 용해시키는 용매로서 N-메틸피롤리돈을 사용하고, 석출 용매로서 이소프로필알코올을 사용하여, 상술한 공정 (2)에서 다공질층을 형성하는 경우에는, 석출 온도는 -10℃ 내지 40℃로 하고, 건조 온도는 30℃ 내지 80℃로 하는 것이 바람직하다.

[0192] [실시 형태 2: 비수 전해액 이차 전지용 부재, 실시 형태 3: 비수 전해액 이차 전지]

[0193] 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 적층체, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 실시 형태 3에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 적층체를 세퍼레이터로서 포함하는 것을 특징으로 하고, 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 실시 형태 3에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 그 밖에 비수 전해액을 포함한다.

[0194] [비수 전해액]

[0195] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수 전해액은, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 비수 전해액이며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수 전해액을 사용할 수

있다. 리튬염으로서, 예를 들어  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ , 저급 지방족 카르복실산 리튬염,  $\text{LiAlCl}_4$  등을 들 수 있다. 상기 리튬염은, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 리튬염 중,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  및  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 불소 함유 리튬염이 보다 바람직하다.

[0196] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들어 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술폰, 1,3-프로판술폰 등의 황 함유 화합물; 및 상기 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매; 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 유기 용매 중, 카르보네이트류가 보다 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트와의 혼합 용매, 또는, 환상 카르보네이트와 에테르류와의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트와의 혼합 용매로서는, 작동 온도 범위가 넓고, 또한 부극 활물질로서 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에도 난분해성을 나타내는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매가 더욱 바람직하다.

[0197] [정극]

[0198] 정극으로서, 통상, 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 포함하는 정극합체를 정극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 정극을 사용한다.

[0199] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는, 예를 들어 V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 상기 리튬 복합 산화물 중, 평균 방전 전위가 높은 점에서, 니켈산 리튬, 코발트산 리튬 등의  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬 망간 스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물이 보다 바람직하다. 당해 리튬 복합 산화물은, 다양한 금속 원소를 포함하고 있어도 되고, 복합 니켈산 리튬이 더욱 바람직하다.

[0200] 또한, Ti, Zr, Ce, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소의 몰수와 니켈산 리튬 중의 Ni의 몰수와와의 합에 대하여, 상기 적어도 1종의 금속 원소의 비율이 0.1 내지 20몰%가 되도록 당해 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산 리튬을 사용하면, 고용량으로의 사용에서의 사이클 특성이 우수하므로 또한 더욱 바람직하다. 그 중에서도 Al 또는 Mn을 포함하고, 또한 Ni 비율이 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상인 활물질이, 당해 활물질을 포함하는 정극을 구비하는 비수 전해액 이차 전지의 고용량으로의 사용에서의 사이클 특성이 우수하므로, 특히 바람직하다.

[0201] 상기 도전재로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전재는, 1종만을 사용해도 되고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합해서 사용하는 등, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0202] 상기 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-피플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지, 아크릴 수지, 및 스티렌 부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.

[0203] 정극합체를 얻는 방법으로서, 예를 들어, 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 상에서 가압해서 정극합체를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극합체를 얻는 방법; 등을 들 수 있다.

[0204] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있고, 박막으로 가공하기 쉽고,

저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.

- [0205] 시트 형상의 정극의 제조 방법, 즉, 정극 집전체에 정극합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어, 정극합제가 되는 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 해서 정극합제를 얻은 후, 당해 정극합제를 정극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 정극합제를 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법; 등을 들 수 있다.
- [0206] [부극]
- [0207] 부극으로서, 통상, 부극 활물질을 포함하는 부극합제를 부극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 부극을 사용하는. 시트 형상의 부극에는, 바람직하게는 상기 도전재 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0208] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료; 정극보다도 낮은 전위에서 리튬 이온의 도프·탈도프를 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물; 알칼리 금속과 합금화하는 알루미늄(Al), 납(Pb), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 실리콘(Si) 등의 금속, 알칼리 금속을 격자간에 삽입 가능한 입방정계의 금속간 화합물(AlSb, Mg<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub>), 리튬 질소 화합물(Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M: 전이 금속)) 등을 들 수 있다. 상기 부극 활물질 중, 전위 평탄성이 높고, 또한 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우에 큰 에너지 밀도가 얻어지는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 보다 바람직하다. 또한, 흑연과 실리콘의 혼합물이어도 되고, 그 흑연을 구성하는 탄소(C)에 대한 Si의 비율이 5% 이상인 부극 활물질이 바람직하고, 10% 이상인 부극 활물질이 보다 바람직하다.
- [0209] 부극합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압해서 부극합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극합제를 얻는 방법; 등을 들 수 있다.
- [0210] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.
- [0211] 시트 형상의 부극의 제조 방법, 즉, 부극 집전체에 부극합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어, 부극합제가 되는 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극합제를 얻은 후, 당해 부극합제를 부극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 부극합제를 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법; 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전 보조재 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0212] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 정극, 상술한 적층체 및 부극을 이 순서대로 배치하는 방법을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 방법으로 비수 전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수 전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수 전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 계속해서, 당해 용기 내를 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 비수 전해액 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 박판(페이퍼)형, 원반형, 원통형, 직육면체 등의 각기동형 등의 어떤 형상이어도 된다. 또한, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 다공질 기재의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0gf/g/m<sup>2</sup> 이상이고, 또한 상기 식 (1)을 충족하는 다공질 기재를 포함한다. 따라서, 충방전 시에 전극합제가 팽창한 경우에 있어서, 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 유지된다. 그러므로, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재를 구비하는 비수 전해액 이차 전지 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 우수한 방전 출력 특성을 구비하고, 충방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율이 보다 향상된다. 그리고, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 위에서 나타낸 「PVDF계 수지를 함유하고, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의, α형 결정과 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰 %로 한 경우의, 상기 α형 결정의 함유량이 36몰% 이상인」 다공질층을 포함한다. 그 때문에, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 결의 발생이 억제된다.

- [0214] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 각 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 조합함으로써, 새로운 기술적 특징을 형성할 수 있다.
- [0215] [실시예]
- [0216] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0217] [다공질 기재의 각종 물성 등의 측정 방법]
- [0218] 이하의 제조예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서, 다공질 기재에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중까지의 거리의 TD/MD비, 및 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성을, 이하의 방법으로 측정하였다.
- [0219] (스크래치 시험)
- [0220] 임계 하중값 및 임계 하중까지의 거리의 TD/MD비를 이하에 나타내는 스크래치 시험으로 측정하였다. 이하에 기재하는 것 이외의 측정 조건 등은, JIS R 3255와 마찬가지로의 조건 등으로 해서 측정을 행하였다. 또한, 측정 장치는, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM Instruments사 제조)를 사용하였다.
- [0221] (1) 제조예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 다공질 기재를 20mm×60mm로 재단한 후, 당해 재단한 다공질 기재를, 30mm×70mm의 유리제 프레파라트 상에 수성 폴로 접합하고, 25℃의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작하였다. 또한, 상기 접합 시에는, 다공질 기재와 유리제 프레파라트와의 사이에 기포가 들어가지 않도록 주의하였다.
- [0222] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM Instruments사 제조)에 설치하였다. 당해 시험 장치에서의 다이아몬드 압자를, 당해 시험용 샘플 상에 0.1N의 크기의 수직 하중을 가한 상태에서, 당해 시험 장치에서의 테이블을, 다공질 기재의 TD를 향해서, 5mm/min의 속도로, 10mm의 거리를 이동시켜, 그동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플과의 사이에 발생하는 응력(마찰력)을 측정하였다.
- [0223] (3) 공정 (2)에서 측정된 응력의 변위와, 상기 테이블의 이동 거리와의 관계를 나타내는 곡선 그래프를 작성하여, 당해 곡선 그래프로부터, TD에서의, 임계 하중값, 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출하였다.
- [0224] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하고, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복해서 행하여, MD에서의, 임계 하중값, 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출하였다.
- [0225] (사이클 시험)
- [0226] 제조예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된, 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 25℃에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간용의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간 동안 방전하는 전류값을 1C으로 함. 이하도 마찬가지로)을 1 사이클로 하고, 4 사이클의 초기 충방전을 행하였다.
- [0227] 계속해서, 55℃에서, 이하의 식 (4)에 따라, 초기 전지 특성 유지율을 산출하였다.
- [0228] 초기 전지 특성 유지율(%)=(20C 방전 용량/0.2C 방전 용량)×100 (4)
- [0229] 그에 이어, 55℃에서, 충전 전류값; 1C, 방전 전류값; 10C의 정전류로 충방전을 행하는 것을 1 사이클로 하고, 100 사이클의 충방전을 행하였다. 그 후, 이하의 식 (5)에 따라, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율을 산출하였다.
- [0230] 전지 특성 유지율(%)=(100 사이클째의 20C 방전 용량/100 사이클째의 0.2C 방전 용량)×100 (5)
- [0231] (찌르기 강도의 측정)
- [0232] 핸드 압축 시험기(가토테크 가부시끼가이샤 제조, 형식 번호; KES-G5)를 사용하여, 다공질 기재를 12mmΦ의 와셔로 고정하고, 핀을 200mm/min으로 찢렸을 때의 최대 응력(gf)을 해당 다공질 기재의 찢리기 강도로 하였다. 핀은, 핀 직경 1mmΦ, 선단 0.5R의 것을 사용하였다.

- [0233] [제조예 1]
- [0234] <비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조>
- [0235] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032, 티코나사 제조, 중량 평균 분자량 497만) 72중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로사 제조) 29중량%의 비율이 되도록 양자를 혼합한 후, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 해서, 산화 방지제(Irg1010, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 0.4중량부, 산화 방지제(P168, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 0.1중량부, 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하고, 또한 전체 체적에서 차지하는 비율이 37체적%가 되도록 평균 입경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가해서, 이들을 분말인 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합하여, 혼합물 1을 얻었다. 그 후, 혼합물 1을, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물 1을 얻었다. 폴리올레핀 수지 조성물 1을, 주속 4.0m/min의 롤로 압연하여, 압연 시트 1을 제작하였다. 계속해서, 압연 시트 1을 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써, 압연 시트 1로부터 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 100 $^{\circ}$ C에서 7.0배로 연신하고(연신 온도/배율비=14.3), 또한 123 $^{\circ}$ C에서 열 고정을 행하여, 다공질 기재 1을 얻었다. 얻어진 다공질 기재 1의 단위 면적당 중량은 5.4g/m<sup>2</sup>였다. 다공질 기재 1을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1로 하였다.
- [0236] <비수 전해액 이차 전지의 제작>
- [0237] (정극)
- [0238] LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/도전재/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄 박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 정극을 사용하였다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이며, 또한 그의 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄 박을 잘라내서 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 58 $\mu$ m, 밀도는 2.50g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0239] (부극)
- [0240] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리 박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이며, 또한 그의 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리 박을 잘라내서 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 49 $\mu$ m, 밀도는 1.40g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0241] (비수 전해액 이차 전지의 제작)
- [0242] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 다공질 기재 1(전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1), 및 부극을 이 순서대로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재 1을 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에서의 주면(主面)의 전부가, 부극의 부극 활물질층에서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.
- [0243] 계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수 전해액은, 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF<sub>6</sub>을 1mol/L가 되도록 용해해서 제조하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지 1을 제작하였다.
- [0244] [제조예 2]
- [0245] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032, 티코나사 제조, 중량 평균 분자량 497만)의 사용량을 70중량%로 하고, 중량 평균 분자량 1000인 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로사 제조)의 사용량을 30중량%로 하고, 평균 입경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)의 사용량을, 전체 체적에서 차지하는 비율이 36체적 %가 되도록 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 수지 조성물 2를 제조하였다. 계속해서, 폴리올레핀 수지 조성물 2를, 주속 3.0m/min의 롤로 압연하여, 압연 시트 2를 제작하였다. 그 후, 연신 온도를 105 $^{\circ}$ C로 하고, 연신 배율을 6.2배로 하고(연신 온도/배율비=16.9), 120 $^{\circ}$ C에서 열 고정을 행한 것 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 하여, 압연 시트 2에 대하여 탄산칼슘의 제거, 연신 및 열 고정을 행하여, 다공질 기재 2를 얻었다. 얻어진 다공질 기재 2의 단위 면적당 중량은 6.9g/m<sup>2</sup>였다. 다공질 기재 2를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2로

하였다.

[0246] 다공질 기재 1 대신에 다공질 기재 2를 사용한 것 이외는, 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비수 전해액 이차 전지 2를 제작하였다.

[0247] [비교예 1]

[0248] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사 제조, 중량 평균 분자량 497만)을 68중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로사 제조)를 32중량%의 비율이 되도록 양자를 혼합한 후, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 해서, 산화 방지제(Irg1010, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 0.4중량부, 산화 방지제(P168, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 0.1중량부, 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하고, 또한 전체 체적에서 차지하는 비율이 38체적%가 되도록 평균 입경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가해서, 이들을 분말인 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합하여, 혼합물 4를 얻었다. 그 후, 혼합물 4를, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리오레핀 수지 조성물 4를 얻었다. 계속해서, 폴리오레핀 수지 조성물 4를, 주속 2.5m/min의 롤로 압연하여, 압연 시트 4를 제작하였다. 그 후, 압연 시트 4를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서, 100 $^{\circ}$ C에서 6.2배로 연신하고(연신 온도/배율비=16.1), 또한 126 $^{\circ}$ C에서 열 고정을 행하여, 다공질 기재 3을 얻었다. 얻어진 다공질 기재 3의 단위 면적당 중량은 6.4g/m<sup>2</sup>였다. 다공질 기재 3을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3으로 하였다.

[0249] 다공질 기재 1 대신에 다공질 기재 3을 사용한 것 이외는, 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비수 전해액 이차 전지 3을 제작하였다.

[0250] [비교예 2]

[0251] 시판하고 있는 폴리오레핀 세퍼레이터(단위 면적당 중량: 13.9g/m<sup>2</sup>)를 다공질 기재 4(비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 4)로 하였다.

[0252] 다공질 기재 1 대신에 다공질 기재 4를 사용한 것 이외는, 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비수 전해액 이차 전지 4를 제작하였다.

[0253] 제조예 1 내지 2 및 비교예 1에서의 압연 롤의 주속, 연신 온도, 연신 배율 및 연신 온도/연신 배율의 비율을 이하의 표 1에 나타내었다.

표 1

	압연 롤의 주속 [m/min]	연신 온도 [ $^{\circ}$ C]	연신 배율 [%]	연신 온도/연신 배율 [ $^{\circ}$ C/%]
제조예1	4.0	100	7.0	14.3
제조예2	3.0	105	6.2	16.9
비교예1	2.5	100	6.2	16.1

[0254]

[0255] [측정 결과]

[0256] 제조예 1 내지 2 및 비교예 1, 2에서 얻어진 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 내지 4를 사용하여, 상술한 스크래치 시험을 행하고, TD, MD에서의 「임계 하중」, 「임계 하중까지의 거리」를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0257] 또한, 제조예 1 내지 2 및 비교예 1, 2에서 얻어진 비수 전해액 이차 전지 1 내지 4의 사이클 특성을 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도 [gf/(g/m <sup>2</sup> )]	스크래치 방향	임계 하중 (임계점)까지의 이동 거리 [mm]	1-TD/ MD	100사이클 후의 레이트 특성 [%]
제조예 1	64.1	MD	3.82	0.37	55
		TD	2.42		
제조예 2	52.5	MD	4.84	0.42	52
		TD	2.83		
비교예 1	67.0	MD	4.53	0.55	37
		TD	2.06		
비교예 2	25.0	MD	4.18	0.57	18
		TD	1.80		

[0258]

[0259] [결론]

[0260] 표 2에 나타난 바와 같이, 「1-TD/MD」의 값이 0.54를 초과하는, 즉 「TD/MD」의 값이 0.46 미만인어서, 스크래치 시험에서의 임계 하중까지의 거리의 이방성이 큰, 비교예 1, 2에서 제조된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3, 4를 포함하는 비수 전해액 이차 전지 3, 4는, 100 사이클 후의 레이트 특성(전지 특성 유지율)이 37%, 18%로 현저하게 낮은 것으로 확인되었다.

[0261] 이에 반해, 「1-TD/MD」의 값이 0.00 내지 0.54, 즉 「TD/MD」의 값이 0.45 내지 1.00인어서, 스크래치 시험에서의 임계 하중까지의 거리의 이방성이 작은, 제조예 1 내지 2에서 제조된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 내지 2를 포함하는 비수 전해액 이차 전지 1 내지 2는, 100 사이클 후의 레이트 특성(전지 특성 유지율)이 52% 이상으로, 사이클 특성이 보다 우수한 것으로 확인되었다.

[0262] [적층체 물성의 각종 측정 방법]

[0263] 이하의 각 실시예 및 비교예에서, α비 산출법, 켈 특성 등의 물성은, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0264] (1) α비 산출법

[0265] 이하의 실시예 1 내지 8 및 비교예 3 내지 4에서 얻어진 적층체에 있어서의 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의 α형 결정과 β형 결정과의 합계 함유량에 대한, α형 결정의 물비(%)를 α비(%)로 하고, 이하에 나타내는 방법으로 그 α비를 측정하였다.

[0266] 적층체를 80mm×80mm 변의 정사각형으로 잘라내어, 실온(약 25℃) 하, FT-IR 스펙트로미터(브루커·옵티스 가부시끼가이샤 제조; ALPHA Platinum-ATR 모델)를 사용해서, 분해능 4cm<sup>-1</sup>, 스캔 횟수 512회로, 측정 영역인 파수 4000cm<sup>-1</sup> 내지 400cm<sup>-1</sup>의 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 스펙트럼으로부터, α형 결정의 특성 흡수인 765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도와 β형 결정의 특성 흡수인 840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도를 구하였다. 상기 파수에 대응하는 각 피크를 형성하는 개시의 점과 종료의 점을 직선으로 연결하여, 그 직선과 피크 파수와의 길이를 흡수 강도로 하고, α형 결정은, 파수 775cm<sup>-1</sup> 내지 745cm<sup>-1</sup>의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을 765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도로 하고, β형 결정은, 파수 850cm<sup>-1</sup> 내지 815cm<sup>-1</sup>의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을 840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도로 하였다.

[0267] α비 산출은, 상기한 바와 같이 α형 결정에 대응하는 765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도 및 β형 결정에 대응하는 840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도를 구하고, 일본 특허 공개 제2005-200623호 공보의 기재를 참고로, α형 결정의 흡수 강도에 보정 계수 1.681을 곱한 수치를 사용하여, 이하의 식 (4a)에 의해 산출하였다.

[0268] α비(%)= [1-{840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도/(765cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도×보정 계수(1.681)+840cm<sup>-1</sup>의 흡수 강도)}] × 100  
... (4a)

- [0269] (2) 킬 측정
- [0270] 적층체를 8cm×8cm 변의 정사각형으로 잘라내어, 실온(약 25℃) 하, 노점-30℃에서 1일 유지한 후, 외관을 이하의 기준으로 판단하였다. 또한, C는 완전히 컬링된 상태를 나타내고, A 및 B의 상태가 바람직하고, A가 가장 바람직한 상태로 한다.
- [0271] ·A: 단부의 용기 없음
- [0272] ·B: 단부의 용기는 있지만, 단부 이외의 대부분은 용기 없이 평탄한 상태
- [0273] ·C: 양단부가 가까워져, 통 형상으로 말려든 상태
- [0274] [실시에 1]
- [0275] PVDF계 수지(폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」라고 칭하는 경우도 있음) 용액(가부시키가이샤 쿠레하 제조; 상품명 「L#9305」, 중량 평균 분자량; 1000000)을 도공액으로 하고, 제조예 1에서 제작한 다공질 기재 상에, 닥터 블레이드법에 의해, 도공액 내의 PVDF계 수지가 1제곱미터 당 6.0g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 다른 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-ii)을 65℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(1)를 제작하였다. 적층체(1)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0276] [실시에 2]
- [0277] 다공질 기재로서, 제조예 2에서 제작한 다공질 기재를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법을 사용함으로써 적층체(2)를 제작하였다. 적층체(2)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0278] [실시에 3]
- [0279] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, 0℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(3-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(3-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 다른 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(3-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(3-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(3)를 제작하였다. 적층체(3)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0280] [실시에 4]
- [0281] 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 3과 마찬가지로의 방법을 사용해서 처리함으로써 적층체(4)를 제작하였다. 적층체(4)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0282] [실시에 5]
- [0283] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, -5℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(5-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 다른 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(5-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(5)를 제작하였다. 적층체(5)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0284] [실시에 6]
- [0285] 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 5와 마찬가지로의 방법을 사용해서 처리함으로써 적층체(6)를 제작하였다. 적층체(6)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0286] [실시에 7]
- [0287] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, -10℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(7-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(7-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 다른 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(7-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(7-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(7)를 제작하였다. 적층체(7)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.



- [0288] [실시에 8]
- [0289] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 7과 마찬가지로 방법을 사용해서 처리함으로써 적층체(8)를 제작하였다. 적층체(8)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0290] [비교예 3]
- [0291] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하여, -78℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(9-i)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(9-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 또한 다른 2-프로판올 중에 침지하여, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(9-ii)을 얻었다. 얻어진 적층 다공질 필름(9-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(9)를 제작하였다. 적층체(9)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0292] [비교예 4]
- [0293] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 비교예 3과 마찬가지로 방법을 사용해서 처리함으로써 적층체(10)를 제작하였다. 적층체(10)의 평가 결과를 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	α 비 (%)	결 측정
실시예 1	100	A
실시예 2	100	A
실시예 3	92	A
실시예 4	87	A
실시예 5	78	A
실시예 6	74	A
실시예 7	45	A
실시예 8	36	B
비교예 3	21	C
비교예 4	27	C

- [0294]
- [0295] [결과]
- [0296] 적층체에 있어서의 다공질층에 포함되는, α형 결정 및 β형 결정을 포함하는 PVDF계 수지 중, α형 결정의 함유율(α비)이 36% 이상인, 실시예 1 내지 8에서 제조된 적층체 (1) 내지 (8)에서는, 측정 결과로부터 결의 발생이 억제되어 있는 것으로 관측되었다. 한편, 상기 α비가 36% 미만인, 비교예 3, 4에서 제조된 적층체 (9), (10)에서는, 강한 결이 발생해 있는 것으로 관측되었다.
- [0297] 상술한 사항으로부터, 상기 α비가 36% 이상인 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층체에 있어서, 결의 발생이 억제되는 것으로 나타났다.
- [0298] 또한, 적층체의 100 사이클 후의 레이트 특성(전지 특성 유지율), 즉 사이클 특성은, 당해 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지의 전극간 거리의 면 방향의 균일성에 의존한다. 그리고, 상기 면 방향의 균일성은, 당해 적층체에서의 다공질 기재의 표층의 소성 변형, 및 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면으로의 표면 응력



도면2

