



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월15일  
(11) 등록번호 10-1867759  
(24) 등록일자 2018년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 5/32 (2006.01) B32B 5/18 (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 10-2017-0041366  
(22) 출원일자 2017년03월31일  
심사청구일자 2017년03월31일  
(65) 공개번호 10-2017-0143422  
(43) 공개일자 2017년12월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2016-123052 2016년06월21일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2016051695 A\*  
KR101430975 B1\*  
KR1020130036043 A\*  
KR101510972 B1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
스미토모 가가꾸 가부시카이가이사  
일본국 도쿄도 주오꾸 신카와 2조메 27번 1고  
(72) 발명자  
오가타, 도시히코  
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가  
스가데나카 3조메 1방 98고 스미토모 가가꾸 가부  
시키가이사 내  
마츠오, 다카히로  
일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1방  
1고 스미토모 가가꾸 가부시키가이사 내  
무라카미, 치카라  
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가  
스가데나카 3조메 1방 98고 스미토모 가가꾸 가부  
시키가이사 내  
(74) 대리인  
양영준, 신수범, 이규연, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이인철

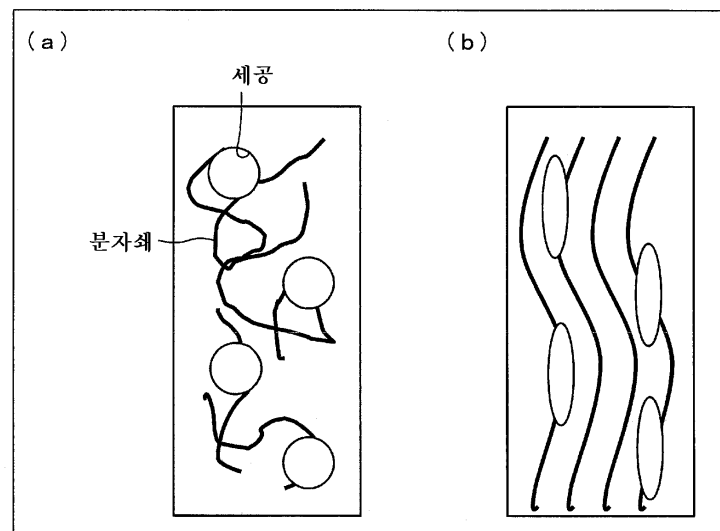
(54) 발명의 명칭 적층체

(57) 요약

폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하고, 특정한 위상차 및 공극률을 갖는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하고,

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 34몰% 이상인, 적층체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/05* (2013.01)

*H01M 2/1653* (2013.01)

*H01M 2/166* (2013.01)

*H01M 2/1673* (2013.01)

*H01M 2/1686* (2013.01)

*B32B 2266/0221* (2013.01)

*B32B 2266/025* (2013.01)

*B32B 2305/30* (2013.01)

*B32B 2457/10* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀계 수지를 50부피% 이상 포함하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된, 폴리불화비닐리텐계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체로서,

상기 다공질 기재는, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이며, 또한, 공극률이 30 내지 60부피%이고,

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

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

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리불화비닐리텐계 수지가, 불화비닐리텐의 단독 중합체, 또는 불화비닐리텐과, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 불화비닐로부터 선택되는 적어도 1종류의 단량체와의 공중합체, 또는 이들의 혼합물인, 적층체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리불화비닐리텐계 수지의 중량 평균 분자량이 20만 이상, 300만 이하인, 적층체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공질층이 필러를 포함하고 있는, 적층체.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 필러의 부피 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 순으로 배치되어 이루어지는, 비수 전해액 이차 전지용 부재.

#### 청구항 7

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

## 발명의 설명

### 기술 분야

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

[0001]

것이다.

## 배경 기술

- [0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지는 에너지 밀도가 높으므로, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고, 또한 최근에는 차량 탑재용 전지로서 개발이 진행되고 있다.
- [0003] 비수 전해액 이차 전지에서는, 충방전에 따라 전극이 팽창 수축을 반복하기 때문에, 전극과 세퍼레이터와의 사이에 응력이 발생하고, 전극 활물질이 탈락하거나 하여 내부 저항이 증대하여, 사이클 특성이 저하되는 문제가 있었다. 따라서, 세퍼레이터의 표면에 폴리불화비닐리덴 등의 접착성 물질을 코팅함으로써 세퍼레이터와 전극과의 밀착성을 높이는 수법이 제안되어 있다(특허문헌 1, 2). 그러나, 접착성 물질을 코팅했을 경우, 세퍼레이터의 겔이 현재화되는 문제가 있었다. 세퍼레이터에 겔이 발생하면, 제조 시의 핸들링이 나빠지기 때문에, 권회 불량 및 조립 불량 등, 전지의 제작에 문제가 발생하는 경우가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/073503호(2013년 5월 23일 공개)
- (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 겔 발생을 충분히 억제하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명자들은, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와 당해 다공질 기재 상에 적층된 폴리불화비닐리덴계 수지(이하, PVDF계 수지라고도 칭함)를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체이며, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정형이 적절하게 제어된 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용함으로써, 겔의 발생을 충분히 억제할 수 있는 세퍼레이터를 제조할 수 있음을 발견하였다. 또한, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 적층체에 포함되는, 광학 부품이 아닌 다공질 기재에 있어서, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 작을수록 비수 전해액 이차 전지를 조립한 직후의 전지의 내부 저항이 낮은 것을 발견하였다.
- [0007] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된, 폴리불화비닐리덴계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체이며,
- [0008] 상기 다공질 기재는, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이며, 또한, 공극률이 30 내지 60%이고,
- [0009] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 34몰% 이상이다.
- [0010] (여기서, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의  $765\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출되고, 상기  $\beta$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출됨)
- [0011] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체에 있어서,
- [0012] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가, 불화비닐리덴의 단독 중합체, 및/또는, 불화비닐리덴과, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 불화비닐로부터 선택되는 적어도 1종류의 단량체와의 공중합체인 것이 바람직하다.

- [0013] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체에 있어서,
- [0014] 상기 폴리불화비닐리텐계 수지의 중량 평균 분자량이 20만 이상, 300만 이하인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체에 있어서,
- [0016] 상기 다공질층이 필러를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 필러의 부피 평균 입자 직경이  $0.01\mu\text{m}$  이상,  $10\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0018] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 상기 적층체 및 부극이 이 순으로 배치되어 이루어진다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 포함한다.

### 발명의 효과

- [0020] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 결의 발생을 억제할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 다공질 기재를 구성하는 수지의 분자쇄 및 세공과 위상차의 관계를 도시하는 도면이다.
- 도 2는 제조에 및 비교예에 있어서의, 위상차와 10Hz 저항값의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 일 실시 형태에 대해 이하에 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니고, 특허 청구의 범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 「A 이상 B 이하」를 의미한다.
- [0023] [1. 적층체]
- [0024] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재와, 상기 다공질 기재 중 적어도 한쪽 면에 적층된, 폴리불화비닐리텐계 수지를 함유하는 다공질층을 포함하는 적층체이며, 상기 다공질 기재는, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이며, 또한, 공극률이 30 내지 60%이고, 또한, 상기 폴리불화비닐리텐계 수지에 있어서의,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량이 34몰% 이상이다.
- [0025] (여기서, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의  $765\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출되고, 상기  $\beta$ 형 결정의 함유량은, 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출됨)
- [0026] (1-1) 다공질 기재
- [0027] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질 기재는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체의 기재이며, 비수 전해액 이차 전지에 있어서 정극과 부극의 사이에 배치되는 막 형상의 다공질 필름이다. 상기 다공질 기재는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재이며, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이며, 또한, 공극률이 30 내지 60%인, 다공질 기재이다.
- [0028] 다공질 기재는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질이며 또한 막 형상의 기재(폴리올레핀계 다공질 기재, 또는 폴리올레핀계 수치 미세 다공막이라고도 칭함)이면 되고, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 및/또는 액체가 투과 가능한 필름이다.
- [0029] 다공질 기재는, 전지가 발열했을 때 용융되어 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 적층체를 무공화(無孔化)함으로써, 당해 적층체에 섯 다운 기능을 부여하는 것이다. 다공질 기재는, 1개의 층을 포함하는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다. 본 명세서에 있어서, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 간단히 세퍼레이터라 칭하는 경우도 있다.

- [0030] 다공질 기재의 막 두께는, 비수 전해액 이차 전지를 구성하는 비수 전해액 이차 전지용 부재의 막 두께를 고려하여 적절히 결정하면 되고, 4 내지 40 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 5 내지 30 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, 6 내지 15 $\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 다공질 기재의 부피 기준의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셋 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 30 내지 60%이고, 40 내지 60%인 것이 바람직하다. 또한, 다공질 기재가 갖는 세공의 평균 직경(평균 세공 직경)은 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한, 정극 및 부극으로의 입자의 인입을 방지할 수 있도록 0.3 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.14 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 또한, 다공질 기재는, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이다. 바람직하게는 5nm 이상 80nm 이하이고, 보다 바람직하게는 20nm 이상 80nm 이하이다. 또한, 다공질 기재의 복굴절률은 0.004 이하인 것이 바람직하고, 0.001 이상 0.004 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.002 이상 0.004 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0033] 다공질 기재면 내의 서로 직교하는 x축 방향과 y축 방향에 있어서 광의 굴절률이 다르면(복굴절), 다공질 기재면의 법선 방향으로부터 입사하여 다공질 기재를 투과한 광은, 당해 복굴절에 의해 x축 방향과 y축 방향에 있어서 위상차가 발생한다. 이와 같은 위상차는 다공질 기재를 광학 부품으로서 사용하는 경우에 착안되는 물성이다. 그러나, 본 발명자들은 광학 부품이 아닌 다공질 기재에 있어서, 위상차가 작을수록, 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비한 비수 전해액 이차 전지를 조립한 직후의, 전지의 내부 저항이 낮은 것을 발견하였다.
- [0034] 즉, 상기와 같이 전해액의 유지량을 높이기 위해 다공질 기재의 부피 기준의 공극률을 30 내지 60%로 해도, 다공질 기재를 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비한 비수 전해액 이차 전지를 조립하여, 전해액을 주액했을 때, 상기 적층체를 포함하는 세퍼레이터로의 전해액의 침투 속도에 따라 전지의 내부 저항이 상이한 것에 본 발명자들은 착안하였다. 그리고, 상기와 같이 다공질 기재에 있어서의 파장 590nm의 광에 대한 위상차를 80nm 이하로 함으로써, 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를 구비한 비수 전해액 이차 전지를 조립했을 때, 상기 적층체를 포함하는 세퍼레이터로의 전해액의 침투 속도가 빨라져, 전지의 내부 저항을 낮게 할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0035] 다공질 기재에 있어서의 위상차는, 다공질 기재를 구성하고 있는 수지의 분자쇄 및 세공의 구조에 의존한다. 도 1은 위상차와 다공질 기재의 구조의 관계를 나타내는 모식도이고, (a)는 위상차가 상대적으로 작은 다공질 기재의 구조를, (b)는 위상차가 상대적으로 큰 다공질 기재의 구조를 나타내고 있다. 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 위상차가 작은 다공질 기재에서는, 다공질 기재를 구성하는 수지의 분자쇄 및 세공이 랜덤하게 배치되어 있고, 이방성이 거의 없다. 한편, 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 위상차가 큰 다공질 기재에서는, 분자쇄가 특정한 방향으로 배향되어 있고, 세공도 같은 방향으로 연신된 형상을 갖고 있다.
- [0036] 비수 전해액 이차 전지를 조립할 때, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 적층체는, 정극 시트와 부극 시트의 사이에 끼워진 상태로 전해액에 침지된다. 그로 인해, 다공질 기재를 포함하는 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 그 단부면으로부터 전해액을 흡수하게 된다. 이때, 적층체에 포함되는 다공질 기재가, 도 1의 (b)에 나타나는 다공질 기재인 경우, 분자쇄의 배향 방향을 따라 전해액이 흡수되기 쉬워지고, 당해 배향 방향에 수직인 방향으로 전해액이 흡수되기 어렵다. 그로 인해, 주로 분자쇄의 배향 방향에 수직인 단부면으로부터 전해액이 흡수되고, 흡수된 전해액이 배향 방향을 따라 침투된다. 그 결과, 전해액이 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 전체에 침투될 때까지 시간이 걸린다.
- [0037] 한편, 적층체에 포함되는 다공질 기재가, 도 1의 (a)에 나타나는 다공질 기재인 경우, 세공이 랜덤하게 배치되어 있으므로, 어느 단부면으로부터든 전해액을 흡수할 수 있고, 전해액이 상기 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 전체에 단시간에 침투할 수 있다.
- [0038] 이에 의해, 위상차가 작은 다공질 기재일수록, 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지를 조립한 직후의 전지의 내부 저항을 낮게 할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용하는 다공질 기재는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 한다. 즉, 다공질 기재에 있어서의 폴리올레핀계 수지의 비율은, 다공질 기재 전체의 50부피% 이상인 것을 필수로 하고, 90부피% 이상인 것이 바람직하고, 95부피% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재의 폴리올레핀계 수지에는, 중량



평균 분자량이  $5 \times 10^5$  내지  $15 \times 10^6$ 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 특히 다공질 기재의 폴리올레핀계 수지로서 중량 평균 분자량 100만 이상의 폴리올레핀계 수지가 포함됨으로써, 다공질 기재 및 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 전체의 강도가 높아지므로 바람직하다.

[0040] 다공질 기재를 구성하는 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 다공질 기재는, 이들 폴리올레핀계 수지를 단독으로 포함하는 층, 및/또는 이들 폴리올레핀계 수지의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 기재는 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것도 무방하다.

[0041] 다공질 기재의 투기도는 통상 걸리값으로 30 내지 500초/100cc의 범위이고, 바람직하게는 50 내지 300초/100cc의 범위이다. 다공질 기재가 상기 범위의 투기도를 가지면, 당해 다공질 기재를 포함하는 적층체를 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.

[0042] 다공질 기재의 단위 면적당 중량은, 상기 적층체의 강도, 막 두께, 핸들링성 및 중량, 나아가서는 상기 적층체를 비수 전해액 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도 및 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 20g/m<sup>2</sup>이고, 4 내지 12g/m<sup>2</sup>가 바람직하다.

[0043] (1-2) 다공질 기재의 제조 방법

[0044] 이어서, 다공질 기재의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0045] 먼저, 다공질 기재의 원재료가 되는 수지 조성물을 제조한다. 예를 들어, 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리에틸렌과, 탄산칼슘 또는 가소제 등의 구멍 형성제와, 산화 방지제를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

[0046] 계속해서, 수지 조성물을 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤로 인장하면서 단계적으로 냉각하여 시트를 성형한다. 그리고, 성형된 시트로부터 구멍 형성제를 제거하고, 설정된 연신 배율이 되도록 연신한다.

[0047] 여기서, 권취 롤의 속도와 압연 롤의 속도의 비인 압연 인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도), 및 상기의 연신 배율을 적절히 변경함으로써, 다공질 기재의 위상차를 제어할 수 있다.

[0048] (1-3) 다공질 기재의 친수화 처리

[0049] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 다공질 기재 상에 후술하는 폴리불화비닐리텐계 수지를 함유하는 다공질층이 적층된 것인데, 그 이외의 다공질층으로서 접착층, 내열층, 및 보호층 등의 공지된 다공질층을 더 구비하고 있어도 된다.

[0050] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 상기 적층체를 제작하는 경우, 즉 상기 다공질 기재 상에 상기 다공질층을 적층시킬 경우에는, 상기 다공질층을 형성하기 전에, 즉 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 상기 다공질 기재에 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질 기재에 친수화 처리를 실시해 둠으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그로 인해 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다.

[0051] 상기 친수화 처리로서는, 구체적으로는 예를 들어 산 및 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리를 들 수 있다. 상기 친수화 처리 중, 비교적 단시간에 다공질 기재를 친수화할 수 있는 데다가, 친수화가 다공질 기재의 표면 근방만으로 한정되어, 다공질 기재의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.

[0052] (1-4) 다공질층

[0053] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층은, 폴리불화비닐리텐계 수지를 함유하는 다공질층이며, 상기 폴리불화비닐리텐계 수지에 있어서의, α형 결정과 β형 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α형 결정의 함유량이 34몰% 이상이다.

[0054] 여기서, α형 결정의 함유량은 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의 765cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 강도로부터 산출되

고,  $\beta$ 형 결정의 함유량은 상기 다공질층의 IR 스펙트럼에 있어서의  $840\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 강도로부터 산출된다.

- [0055] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층은, 폴리불화비닐리덴계 수지(PVDF계 수지)를 포함한다. 다공질층은 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층이다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층이 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용되는 경우, 상기 다공질층은 당해 세퍼레이터의 최외층으로서, 전극과 접촉할 수 있는 층이 될 수 있다.
- [0056] 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, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. PVDF계 수지는, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 합성할 수 있다.
- [0057] PVDF계 수지는 그 구성 단위의 총량을 100몰%로 한 경우에, 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 가압 및 가열에 견딜 수 있는 기계적 강도와 내열성을 확보하기 쉽다.
- [0058] 또한, 다공질층은, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 서로 다른 2종류의 PVDF계 수지(하기 제1 수지와 제2 수지)를 함유하는 형태도 바람직하다.
- [0059] · 제1 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%를 초과하고, 1.5몰% 이하인 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 불화비닐리덴 단독 중합체(헥사플루오로프로필렌의 함유량이 0몰%).
- [0060] · 제2 수지: 헥사플루오로프로필렌의 함유량이 1.5몰%를 초과하는 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 공중합체.
- [0061] 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비해 전극과의 접촉성이 향상된다. 또한, 상기 2종류의 PVDF계 수지를 함유하는 다공질층은 어느 한쪽을 함유하지 않는 다공질층에 비해, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구성하는 다른 층(예를 들어, 다공질 기재층)과의 접촉성이 향상되고, 이들 층간의 박리력이 향상된다. 제1 수지와 제2 수지의 혼합비(질량비, 제1 수지:제2 수지)는 15:85 내지 85:15의 범위가 바람직하다.
- [0062] PVDF계 수지는, 중량 평균 분자량이 20만 내지 300만의 범위인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 20만 이상이면, 다공질층이 전극과의 접촉 처리를 견딜 수 있는 역학 물성을 확보할 수 있어, 충분한 접촉성이 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.
- [0063] PVDF계 수지의 피브릴 직경은 상기 다공질층을 포함하는 비수 전해액 이차 전지의 사이클 특성의 관점에서, 10 nm 내지 1000nm의 범위인 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층은, PVDF계 수지 이외의 다른 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 수지로서는, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 비닐리트리류의 단독 중합체 또는 공중합체; 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류; 등을 들 수 있다.
- [0065] 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 총량에 차지하는 상기 필러의 비율이 1질량% 이상, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이상, 98질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 필러를 함유함으로써, 상기 다공질층을 포함하는 세퍼레이터의 미끄럼성 및 내열성을 향상시킬 수 있다. 필러로서는, 비수 전해액에 안정적이고 또한 전기 화학적으로 안정된, 무기 필러 또는 유기 필러라면 특별히 한정되지 않는다. 전지의 안전성을 확보하는 관점에서는, 내열 온도가  $150^{\circ}\text{C}$  이상인 필러가 바람직하다.
- [0066] 유기 필러로서는, 예를 들어 가교 폴리아크릴산, 가교 폴리아크릴산에스테르, 가교 폴리메타크릴산, 가교 폴리



메타크릴산메틸 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.

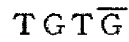
- [0067] 유기 필러를 구성하는 수지(고분자)는 상기 예시한 분자중의 혼합물, 변성체, 유도체, 공중합체(랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체), 또는 가교체여도 된다.
- [0068] 무기 필러로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 알루미늄, 지르코니아 등의 금속 산화물 및 그의 수화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물; 등을 들 수 있다. 난연성 부여 등의 전지 안전성 향상의 관점에서, 금속 수산화물, 금속 산화물의 수화물 및 탄산염이 바람직하고, 절연성 및 내산화성의 관점에서 금속 산화물이 바람직하다. 금속 산화물인 알루미늄에는,  $\alpha$ -알루미늄,  $\beta$ -알루미늄,  $\gamma$ -알루미늄,  $\theta$ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하는데, 모두 적합하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에,  $\alpha$ -알루미늄이 가장 바람직하다.
- [0069] 상기 필러는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 되고, 또는 유기 필러 및 무기 필러를 조합하여 사용해도 된다.
- [0070] 상기 필러의 부피 평균 입자 직경은 양호한 접착성과 미끄럼성과의 확보, 및 적층체의 성형성의 관점에서, 0.01  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서는 0.05  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 0.1  $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다. 그 상한값으로서는 5  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 1  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다.
- [0071] 상기 필러의 형상은 임의이며, 특별히 한정되지 않는다. 상기 필러의 형상은, 입자상일 수 있고, 예를 들어 구형상, 타원형상, 판형상, 봉형상, 부정형상 중 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서, 상기 필러는, 판형상의 입자 또는 응집되지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다.
- [0072] 필러는 다공질층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 것인데, 필러가 판형상의 입자 또는 응집되지 않은 1차 입자인 경우에는, 필러에 의해 다공질층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 다공질층과 전극의 접착성이 보다 양호해진다.
- [0073] 상기 다공질층의 막 두께는, 상기 다공질 기재를 기재로서 사용하고, 당해 다공질 기재의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층하여 적층체를 형성하는 경우에 있어서는, 전극과의 접착성 및 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.5  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하고, 2  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 다공질층의 막 두께가 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5  $\mu\text{m}$  미만이면, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 비수 전해액 이차 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하된다.
- [0075] 한편, 다공질층의 막 두께가 다공질 기재의 편면에 있어서 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 당해 세퍼레이터 전역에 있어서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 충방전의 사이클을 반복하면 비수 전해액 이차 전지의 정극이 열화되고, 방전 레이트 특성 및 충방전의 사이클 특성(이하, 간단히 사이클 특성이라 칭하는 경우도 있음)이 저하된다. 또한, 정극 및 부극 간의 거리가 증가하므로 당해 비수 전해액 이차 전지가 대형화된다.
- [0076] 다공질층의 물성에 관한 하기 설명에 있어서는, 다공질 기재의 양면에 다공질층이 적층될 경우에는, 물성이란, 당해 다공질 기재 및 다공질층을 포함하는 적층체를, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지를 제조했을 때의, 당해 적층체에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층된 다공질층의 물성을 적어도 가리킨다.
- [0077] 다공질층의 단위 면적당 중량(편면당)은 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려하여 적절히 결정하면 된다. 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 다공질층의 단위 면적당 중량은 통상 0.5 내지 20  $\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10  $\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0078] 다공질층의 단위 면적당 중량을 이러한 수치 범위로 함으로써, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비한 비수 전해액 이차 전지의 중량 에너지 밀도 및 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 상기 비수 전해액 이차 전지가 무기

워진다.

- [0079] 또한, 다공질층의 1평방미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 부피(편면당)는 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 단위 면적당 성분 부피(편면당)는 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 단위 면적당 성분 부피가 0.5cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>를 하회하는 경우에는, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층의 단위 면적당 성분 부피가 20cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>를 상회하는 경우에는, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 세퍼레이터 전역에 있어서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 사이클을 반복하면 정극이 열화되어, 방전 레이트 특성 및 사이클 특성이 저하된다.
- [0080] 상기 다공질층의 단위 면적당 성분 부피는, 이하의 방법을 사용해서 산출한다.
- [0081] (1) 다공질층의 단위 면적당 중량에, 당해 다공질층을 구성하는 각 성분의 중량 농도(다공질층 중의 중량 농도)를 곱하여, 각 성분의 단위 면적당 중량을 산출한다.
- [0082] (2) (1)에서 얻어진 각 성분의 단위 면적당 중량을 각각, 각 성분의 진비중으로 나누어 얻어진 수치의 총합을, 다공질층의 단위 면적당 성분 부피로 한다.
- [0083] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 20 내지 90부피%인 것이 바람직하고, 30 내지 80부피%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 1μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 세공의 구멍 직경을 이 사이즈로 함으로써, 당해 다공질층을 포함하는 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지는, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층에 있어서의 표면 조도는 10점 평균 조도(Rz)로, 0.8μm 내지 8.0μm의 범위가 바람직하고, 0.9μm 내지 6.0μm의 범위가 보다 바람직하고, 1.0μm 내지 3.0μm의 범위가 더욱 바람직하다. 10점 평균 조도(Rz)는 JIS B 0601-1994(또는 JIS B 0601-2001의 Rzjis)에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, Rz는 고사카 갱규소사 제조의 ET4000을 사용하여, 측정 길이 1.25mm, 측정 속도 0.1mm/초, 온습도 25℃/50% RH의 조건에서 측정되는 값이다.
- [0085] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층에 있어서의 동마찰 계수는 0.1 내지 0.6이 바람직하고, 0.1 내지 0.4가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.3이 더욱 바람직하다. 동마찰 계수는 JIS K 7125에 준한 방법에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로는, 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 동마찰 계수는 헤이돈사 제조의 표면성 측정기를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0086] (1-5) PVDF계 수지의 결정형
- [0087] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지에 있어서, α형 결정 및 β형 결정의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의 α형 결정의 함유량은 34몰% 이상이며, 바람직하게는 39몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 95몰% 이하이다. 상기 α형 결정의 함유량이 34몰% 이상임으로써, 상기 다공질층을 포함하는 적층체가 사이클 특성이 우수하고, 컬의 발생이 억제된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 등의 비수 전해액 이차 전지를 구성하는 부재로서 이용될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체가 컬 형상으로 변형되는 것을 억제할 수 있는 이유로서는, 다공질 기재와의 밀착성이 강한 β형 결정의 PVDF계 수지의 함유량이 적어짐으로써, 다공질 기재의 변형에 대한 추종성이 적절하게 작아지는 것, 강성이 있는 α형 결정의 PVDF계 수지의 함유량이 많아짐에 따라, 변형에 대한 내성의 향상과 같은 것 등을 생각할 수 있다.
- [0089] 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 고유의 위치(60°의 위치)에 존재하여, 그 입체 구조의 연쇄가 2개 이상 연속되는

( $TGT\overline{G}$ 형 구조)

이고, 분자쇄가



형태로 C-F<sub>2</sub>, C-H<sub>2</sub> 결합의 쌍극자 능률이 분자쇄에 수직인 방향과 평행한 방향으로 각각 성분을 갖고 있다.

$\alpha$ 형 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, 2 $\theta$ =17.7° 부근, 18.3° 부근 및 19.9° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

$\beta$ 형 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 존재한다.

$\beta$ 형 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 연속되는 PVDF 단량체 단위의 유닛에 있어서 상기 TT형 구조의 분자쇄를 갖는 것이어도 된다. 어떠한 경우든 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 능률이 분자쇄에 수직인 방향의 성분을 갖고 있다.

$\beta$ 형 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, 2 $\theta$ =21° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

또한,  $\gamma$ 형 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, 2 $\theta$ =18° 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

(1-6) PVDF계 수지에 있어서의  $\alpha$ 형 결정,  $\beta$ 형 결정의 함유율의 산출 방법

PVDF계 수지에 있어서의  $\alpha$ 형 결정,  $\beta$ 형 결정의 함유율은, 예를 들어 이하의 (i) 내지 (iii)에 기재된 방법으로 산출될 수 있다.

(i) 계산식

베르(Beer)의 법칙:  $A = \epsilon bC$  ... (1)

(식 중, A는 흡광도,  $\epsilon$ 은 몰 흡광 상수, b는 광로 길이, C는 농도를 나타냄)

상기 식 (1)에서,  $\alpha$ 형 결정의 특성 흡수의 흡광도를 A <sup>$\alpha$</sup> ,  $\beta$ 형 결정의 특성 흡수의 흡광도를 A <sup>$\beta$</sup> ,  $\alpha$ 형 결정의 PVDF계 수지의 몰 흡광 상수를  $\epsilon^{\alpha}$ ,  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 몰 흡광 상수를  $\epsilon^{\beta}$ ,  $\alpha$ 형 결정의 PVDF계 수지의 농도를 C <sup>$\alpha$</sup> ,  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 농도를 C <sup>$\beta$</sup> 라 하면,  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정과의 각각의 흡광도의 비율은

$$A^{\beta}/A^{\alpha} = (\epsilon^{\beta}/\epsilon^{\alpha}) \times (C^{\beta}/C^{\alpha}) \quad \dots (1a)$$

가 된다.

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

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

- [0109] 
$$=A^{\beta}/\{(E^{\beta/\alpha}\times A^{\alpha})+A^{\beta}\} \quad \cdots (2a)$$
- [0110] 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.
- [0111] (ii) 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 의 결정 방법
- [0112]  $\alpha$ 형 결정만을 포함하는 PVDF계 수지의 샘플과  $\beta$ 형 결정만을 포함하는 PVDF계 수지의 샘플을 혼합해서,  $\beta$ 형 결정의 PVDF계 수지의 함유율  $F(\beta)$ 를 알고 있는 샘플을 제조하여, 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.
- [0113] 계속해서, 식 (2a)를  $E^{\beta/\alpha}$ 에 대해서 풀, 이하의 식 (3a)에 대입해서 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 를 구한다.
- [0114] 
$$E^{\beta/\alpha}=\{A^{\beta}\times(1-F(\beta))\}/(A^{\alpha}\times F(\beta)) \quad \cdots (3a)$$
- [0115] 혼합비를 변경한 복수의 샘플에 대해서, IR 스펙트럼의 측정을 행하고, 상기 방법으로, 각각의 샘플에 대해 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 를 구하고, 그것들의 평균값을 산출한다.
- [0116] (iii) 시료 중의  $\alpha$ 형 결정,  $\beta$ 형 결정의 함유율의 산출
- [0117] 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.
- [0118] 구체적으로는, 후술하는 제작 방법으로 상기 다공질층을 포함하는 적층체를 제작하고, 당해 적층체를 잘라내서 측정용의 시료를 제작한 후, 실온(약 25℃) 하에, FT-IR 스펙트로미터(브루커·옵티스 가부시끼가이샤 제조; ALPHA Platinum-ATR 모델)를 사용하여, 상기 시료에 대해서, 분해능  $4\text{cm}^{-1}$ , 스캔 횟수 512회로, 측정 영역인 파수  $4000\text{cm}^{-1}$  내지  $400\text{cm}^{-1}$ 의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한다. 여기서, 잘라내지는 측정용 시료는 바람직하게는  $80\text{mm}\times 80\text{mm}$ 인 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  $765\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 강도( $A^{\alpha}$ )와  $\beta$ 형 결정의 특성 흡수인  $840\text{cm}^{-1}$ 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  $775\text{cm}^{-1}$  내지  $745\text{cm}^{-1}$ 의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을  $765\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 강도( $A^{\alpha}$ )라 하고,  $\beta$ 형 결정은 파수  $850\text{cm}^{-1}$  내지  $815\text{cm}^{-1}$ 의 범위 내에서 취할 수 있는 흡수 강도의 최댓값을  $840\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 강도( $A^{\beta}$ )라 한다. 또한, 본 명세서에서는, 상기 보정 계수  $E^{\beta/\alpha}$ 의 평균값은 1.681(일본 특허 공개 제2005-200623호 공보의 기재참고)로 해서, 상기  $\alpha$ 형 결정의 함유율  $F(\alpha)(\%)$ 를 산출하고 있다. 그 산출식은 이하의 식 (4a)이다.
- [0119] 
$$F(\alpha)(\%)=[1-\{840\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}(A^{\beta})/(765\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}(A^{\alpha})\times\text{보정 계수}(E^{\beta/\alpha})(1.681)+840\text{cm}^{-1}\text{의 흡수 강도}(A^{\beta}))\}]\times 100 \quad \cdots (4a)$$
- [0120] (1-7) 다공질층의 제조 방법
- [0121] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층은, 예를 들어 후술하는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체 및 당해 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법과 마찬가지로 제조될 수 있다.
- [0122] (1-8) 적층체
- [0123] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 상술한 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상술한 다공질층이 적층하고

있는 구성을 구비한다.

- [0124] 세퍼레이터의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은 바람직하게는 세퍼레이터를 비수 전해액 이차 전지의 부재로서 사용한 경우의 세퍼레이터의 면 중, 당해 비수 전해액 이차 전지의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 상기 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0125] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체의 막 두께는, 5.5 $\mu$ m 내지 45 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 6 $\mu$ m 내지 25 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 상기 적층체의 투기도는 걸리값으로 30 내지 1000초/100cc인 것이 바람직하고, 50 내지 800초/100cc인 것이 보다 바람직하다. 적층체가 상기 투기도를 가짐으로써, 상기 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다. 투기도가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체의 공극률이 높기 때문에 적층체의 적층 구조가 성기게 되어 있는 것을 의미하고, 결과적으로 적층체의 강도가 저하되고, 특히 고온에서의 형상 안정성이 불충분해질 우려가 있다. 한편, 투기도가 상기 범위 미만인 경우에는, 상기 적층체를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 없고, 당해 적층체를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 비수 전해액 이차 전지의 전지 특성을 저하시키는 경우가 있다.
- [0127] (1-9) 다공질층의 제조 방법
- [0128] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층 및 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않고 다양한 방법을 들 수 있다.
- [0129] 예를 들어, 다공질 기재가 되는 폴리올레핀계 수지 미세 다공막의 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 경우에 있어서는, 다공질층을 석출시킨 후에 더 건조시키고 용매를 제거함으로써, 제조될 수 있다. 또한, 공정 (1) 내지 (3)에 있어서의 도공액은, 필러를 포함하는 다공질층의 제조에 사용하는 경우에는, 필러가 분산되어 있고, 또한, PVDF계 수지가 용해되어 있는 상태인 것이 바람직하다.
- [0130] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층의 제조 방법에 사용되는 도공액은, 통상 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층에 포함되는 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 다공질층에 포함되는 미립자를 분산시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0131] (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.
- [0132] (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.
- [0133] (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.
- [0134] 상기 도공액에 있어서의 용매(분산매)는 다공질 기재에 악영향을 미치지 않고, PVDF계 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해 또는 분산하고, 상기 필러를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤 및 물을 들 수 있다. 상기 용매(분산매)는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0135] 상기 석출 용매에는, 예를 들어 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고 또한 도공액에 포함되는 PVDF계 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X라고도 칭함)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.
- [0136] 상기 공정 (3)에서, 저비점 유기산으로서, 예를 들어 파라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 사용할 수 있다.
- [0137] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻는 데 필요한 수지 고형분(수지 농도) 및 필러량 등의 조건을 충족할 수



있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도공액의 형성 방법으로서, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 쓰리윈 모터, 호모게나이저, 미디어형 분산기, 압력식 분산기 등의 종래 공지된 분산기를 사용해서 필러를 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.

[0138] 또한, 상기 도공액은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로서, 분산제 및 가소제, 계면 활성제, pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또한, 첨가제의 첨가량은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면 된다.

[0139] 도공액의 다공질 기재에의 도포 방법, 즉, 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질 기재의 표면의 다공질층의 형성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질 기재의 양면에 다공질층을 적층하는 경우에 있어서는, 다공질 기재의 한쪽 면에 다공질층을 형성한 후, 다른 쪽 면에 다공질층을 형성하는 순차 적층 방법, 또는 다공질 기재의 양면에 다공질층을 동시에 형성하는 동시 적층 방법을 행할 수 있다.

[0140] 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 제거하여 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 다공질 기재를 압착시키고, 이어서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질 기재를 압착시키고, 이어서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액 내에 다공질 기재를 침지하고, 딥 코팅을 행한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 등을 들 수 있다.

[0141] 다공질층의 두께는, 도공 후의 습윤 상태(웨트)의 도공막의 두께, 수지와 필러의 중량비, 도공액의 고형분 농도(수지 농도와 필러 농도의 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 지지체로서는, 예를 들어 수지체의 필름, 금속체의 벨트, 드럼 등을 사용할 수 있다.

[0142] 상기 도공액을 다공질 기재 또는 지지체에 도포하는 방법은, 필요한 단위 면적당 중량 및 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 되고, 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, 에어닥터 블레이드 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 바 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다.

[0143] 용매(분산매)의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 건조 방법으로서, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있지만, 용매(분산매)를 충분히 제거할 수 있는 것이라면 어떠한 방법이어도 된다.

[0144] 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 용해하고, 또한, 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용하고, 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질 기재 또는 지지체를 상기 용매 X에 침지하고, 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.

[0145] 또한, 다공질 기재 또는 지지체에 형성된 도공액의 도막으로부터 용매(분산매) 또는 용매 X를 제거할 때 가열을 행하는 경우에는, 다공질 기재의 세공이 수축되어 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해, 다공질 기재의 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는, 10 내지 120℃, 보다 바람직하게는 20 내지 80℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0146] 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.

[0147] 상기 건조에는, 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다.

[0148] 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)은 전극과의 접착성 및 이온 투과성의 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있



어서, 통상 고형분으로 0.5 내지 20g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 0.5g/m<sup>2</sup> 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.

[0149] 또한, 상기 적층체에 내열층 등의 다른 층을 더 적층하는 경우에는, 다공질층을 구성하는 수지 대신에 상기 내열층을 구성하는 수지를 사용하는 것 이외에는, 상술한 방법과 마찬가지로의 방법을 행함으로써, 내열층을 적층시킬 수 있다.

[0150] 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 부피를 조정할 수 있다.

[0151] 또한, 다공질층을 형성하는 수지를 용해 또는 분산시키는 용매량을 변화시킴으로써, 전해액에 침지한 후의 다공질층의 공극률, 평균 세공 직경을 조정할 수 있다.

[0152] (1-10) PVDF계 수지의 결정형의 제어 방법

[0153] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 상술한 방법에 있어서의 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 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유량이 34몰% 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 따른 적층체가 제조될 수 있다.

[0154] 상기 PVDF계 수지에 있어서, α형 결정과 β형 결정과의 함유량의 합계를 100몰%로 한 경우의, α형 결정의 함유량을 34몰% 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.

[0155] 상기 공정 (1)과 같은 석출 용매를 사용하지 않고, 그저 도공액을 건조시키는 경우에는, 상기 건조 조건은 도공액에 있어서의, 용매, PVDF계 수지의 농도, 및 필러가 포함되는 경우에는, 포함되는 필러의 양, 및 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 알루미늄을 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.

[0156] 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.

[0157] [2. 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지]

[0158] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 상기 적층체를 세퍼레이터로서 포함한다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 정극, 상기 적층체 및 부극이 이 순으로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재를 포함하고 있다. 즉, 당해 비수 전해액 이차 전지용 부재도 본 발명의 범위에 포함된다. 이하, 비수 전해액 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명한다. 또한, 세퍼레이터 이외의 비수 전해액 이차 전지의 구성 요소는, 하기 설명의 구성 요소에 한정되는 것은 아니다.

[0159] (2-1) 비수 전해액

[0160] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여

이루어지는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 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 카르복실산리튬염,  $\text{LiAlCl}_4$  등을 들 수 있다. 상기 리튬염은 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0161] 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.

[0162] 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 구체적으로는 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 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, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 및 상기 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0163] 상기 유기 용매 중 카르보네이트류가 보다 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매, 또는 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다.

[0164] 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매로서는, 작동 온도 범위가 넓고, 또한, 부극 활물질로서 천연 흑연 및/또는 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에 있어서도 난분해성을 나타내는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매가 더욱 바람직하다.

[0165] (2-2) 정극

[0166] 정극으로서는, 통상 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 포함하는 정극 합제를 정극 집전체 위에 담지한 시트상의 정극을 사용한다.

[0167] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는 예를 들어 V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.

[0168] 상기 리튬 복합 산화물 중, 평균 방전 전위가 높으므로 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬망간스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물이 보다 바람직하다. 당해 리튬 복합 산화물은 다양한 금속 원소를 포함하고 있어도 되고, 복합 니켈산리튬이 더욱 바람직하다.

[0169] 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, 니켈산리튬 중의 Ni의 몰수의 합에 대해, 상기 적어도 1종의 금속 원소의 비율이 0.1 내지 20몰%가 되도록 당해 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수하므로 특히 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 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수하므로, 특히 바람직하다.

[0170] 상기 도전재로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전재는 1종류만을 사용해도 되고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합하여 사용하는 등, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0171] 상기 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지, 아크릴 수지, 및 스티렌부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.

[0172] 정극 합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 정극 집전체 위에서 가압하여 정극 합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 정극 활물질, 도전재 및 결합제를 페이스트상으로 하여 정

극 합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

- [0173] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있고, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴하므로 Al이 보다 바람직하다.
- [0174] 시트상의 정극의 제조 방법, 즉 정극 집전체에 정극 합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 정극 합제가 되는 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 정극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 페이스트상으로 하여 정극 합제를 얻은 후, 당해 정극 합제를 정극 집전체에 도공하고, 건조하여 얻어진 시트상의 정극 합제를 가압하여 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0175] (2-3) 부극
- [0176] 부극으로서, 통상 부극 활물질을 포함하는 부극 합제를 부극 집전체 위에 담지한 시트상의 부극을 사용한다. 시트상의 부극에는, 바람직하게는 상기 도전제 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0177] 상기 부극 활물질로서, 예를 들어 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는 예를 들어 (1) 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료; (2) 정극보다도 낮은 전위에서 리튬 이온의 도핑·탈도핑을 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물; (3) 알칼리 금속과 합금화하는 알루미늄(Al), 납(Pb), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 실리콘(Si) 등의 금속, (4) 알칼리 금속을 격자 사이에 삽입 가능한 입방정계의 금속간 화합물(AlSb, Mg<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub>); (5) 리튬 질소 화합물(Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M: 전이 금속)) 등을 사용할 수 있다. 상기 부극 활물질 중, 전위 평탄성이 높고, 또한 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우에 큰 에너지 밀도가 얻어지므로, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 보다 바람직하고, 흑연과 실리콘의 혼합물이며, 그의 C에 대한 Si의 비율이 5% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 부극 활물질이 더욱 바람직하다.
- [0178] 부극 합제를 얻는 방법으로서, 예를 들어 부극 활물질을 부극 집전체 위에서 가압하여 부극 합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 부극 활물질을 페이스트상으로 하여 부극 합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0179] 상기 부극 집전체로서, 예를 들어 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬우므로 Cu가 보다 바람직하다.
- [0180] 시트상의 부극의 제조 방법, 즉 부극 집전체에 부극 합제를 담지시키는 방법으로서, 예를 들어 부극 합제가 되는 부극 활물질을 부극 집전체 위에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 부극 활물질을 페이스트상으로 하여 부극 합제를 얻은 후, 당해 부극 합제를 부극 집전체에 도공하고, 건조하여 얻어진 시트상의 부극 합제를 가압하여 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전제 및 상기 결합제가 포함된다.
- [0181] (2-4) 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법
- [0182] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 정극과, 상기 적층체와, 상기 부극을 이 순으로 배치하는 방법을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 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, 이어서 당해 용기 내를 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 비수 전해액 이차 전지의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 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 아니고, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.
- [0183] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 위에 나타난 「PVDF계 수지를 함유하고, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 있어서, α형 결정과 β형 결정과의 함유량 합계를 100몰%로 한 경우의, 상기 α형 결정의 함유량이 34몰% 이상인」 다공질층을 포함한다. 그로 인해, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지에 있어서, 결의 발생이 억제된다.
- [0184] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지는, 에탄올을 함

침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차가 80nm 이하이며, 또한, 공극률이 30 내지 60%인 다공질 기재를 포함하는 적층체를 구비한다. 그로 인해, 비수 전해액 이차 전지를 조립한 직후의 전지 내부 저항이 우수하다.

[0185] [실시예]

[0186] <각종 물성의 측정 방법>

[0187] 이하의 제조예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 각종 물성을, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0188] (1) 공극률

[0189] 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용되는 다공질 기재를 한 변의 길이 8cm의 정사각형으로 잘라내고, 그 잘라낸 소편의 중량: W(g) 및 두께: E(cm)를 측정한다. 측정된 중량(W) 및 두께(E), 그리고 다공질 기재의 진비중  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)에 기초하여,

[0190] 
$$\text{공극률} = (1 - \{W / (\rho \times E)\}) / (8 \times 8 \times E) \times 100$$

[0191] 의 식에 따라 다공질 기재의 공극률을 산출하였다.

[0192] (2) 위상차 및 복굴절률

[0193] 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용되는 다공질 기재를 4cm×4cm로 잘라내고, 에탄올 0.5mL를 흘리고, 에탄올에 함침시킴으로써 반투명상 기재를 얻었다. 이때, 완전히 흡수되지 않은 여분의 에탄올은 닦아내어 제거하였다. 그리고, 오지 게이스쿠 기기 제조 위상차 측정 장치(KOBRA-WPR)를 사용하여, 얻어진 반투명상 기재의 25℃에 있어서의 파장 590nm의 광에 대한 복굴절률을 측정하고, 위상차를 산출하였다.

[0194] (3) 전기 저항

[0195] 후술하는 바와 같이 하여 조립한 비수 전해액 이차 전지를 히오키 덴키 제조 LCR 미터(제품명: 케미컬 임피던스 미터(형식 3532-80))에 의해, 실온 25℃에 있어서, 전압 진폭 10mV 인가하고, 교류 임피던스를 측정하였다. 그리고, 측정 주파수 10Hz의 실수부의 저항값 R을, 전지 조립 직후의 저항값(전지의 내부 저항값)으로 하였다.

[0196] <비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제작>

[0197] 이하와 같이 하여, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용되는 제조예 1 내지 4에 관한 다공질 기재를 제작하였다.

[0198] [제조예 1]

[0199] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사 제조)을 68중량%, 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로사 제조)를 32중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스와의 합계를 100중량부로 하고, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.1중량%, 및 스테아르산나트륨 1.3중량%를 가하고, 또한 전체 부피에 대해 38부피%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오 칼슘사 제조)을 가하고, 이들을 분말인 채로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 그리고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤로 인장하면서 단계적으로 냉각하였다. 여기서, 압연 인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도) 1.4배로 하여, 막 두께 약 62 $\mu$ m의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 6.2배로 연신하여 제조예 1의 다공질 기재를 제작하였다.

[0200] [제조예 2]

[0201] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032, 티코나사 제조)을 68.5중량%, 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 분지도 1/1000C, 닛본 세이로사 제조)를 31.5중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스와의 합계를 100중량부로 하고, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.1중량%, 및 스테아르산나트륨 1.3중량%를 가하고, 또한 전체 부피에 대하여 36부피%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu$ m의 탄산칼슘(마루오 칼슘사 제조)을 가하고, 이들을 분말인 채로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 그리고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤로 인



장하면서 단계적으로 냉각하였다. 여기서는, 압연 인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도) 1.4배로 하여, 막 두께 약 62 $\mu\text{m}$ 의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지 시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 7배로 연신하여 제조예 2의 다공질 기재를 제작하였다.

[제조예 3]

초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량%, 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 분지도 1/1000C, 닛본 세이로사 제조)를 20중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스와의 합계를 100중량부로 하고, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.1중량%, 및 스테아르산나트륨 1.3중량%를 가하고, 또한 전체 부피에 대해 37부피%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu\text{m}$ 의 탄산칼슘(마루오 칼슘사 제조)을 가하고, 이들을 분말인 채로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 그리고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤로 인장하면서 단계적으로 냉각하였다. 여기서는, 압연 인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도) 1.4배로 하여, 막 두께 약 62 $\mu\text{m}$ 의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지 시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 4배로 연신하여 제조예 3의 다공질 기재를 제작하였다.

[제조예 4]

초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4012, 티코나사 제조)을 80중량%, 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 분지도 1/1000C, 닛본 세이로사 제조)를 20중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스와의 합계를 100중량부로 하고, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 0.1중량%, 및 스테아르산나트륨 1.3중량%를 가하고, 또한 전체 부피에 대해 37부피%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 $\mu\text{m}$ 의 탄산칼슘(마루오 칼슘사 제조)을 가하고, 이들을 분말인 채로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 그리고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 압연 롤로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤로 인장하면서 단계적으로 냉각하였다. 여기서는, 압연 인장비(권취 롤 속도/압연 롤 속도) 1.4배로 하여, 막 두께 약 62 $\mu\text{m}$ 의 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지 시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 105℃에서 5.8배로 연신하여 제조예 4의 다공질 기재를 제작하였다.

[비교예 1]

시판품의 폴리올레핀 다공질 기재(폴리올레핀 세퍼레이터)를 비교예 1로서 사용하였다.

[비교예 2]

비교예 1과는 별도의 시판품의 폴리올레핀 다공질 기재(폴리올레핀 세퍼레이터)를 비교예 2로서 사용하였다.

[비교예 3]

비교예 1 및 2와는 별도의 시판품의 폴리올레핀 다공질 기재(폴리올레핀 세퍼레이터)를 비교예 3으로서 사용하였다.

<비수 전해액 이차 전지의 제작>

이어서, 상기와 같이 하여 제작한 제조예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 다공질 기재를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 각각을 사용하여 비수 전해액 이차 전지를 이하에 따라 제작하였다.

(정극)

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 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판의 정극을 사용하였다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이고, 또한 그의 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내어 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 58 $\mu\text{m}$ , 밀도는 2.50g/cm<sup>3</sup>였다.

(부극)

흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판의 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이고, 또한 그의 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내어 부극으로 하였

다. 부극 활물질층의 두께는  $49\mu\text{m}$ , 밀도는  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 였다.

(조립)

라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 제조예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 다공질 기재를 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극을 이 순으로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 제작하였다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.

계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수 전해액을  $0.25\text{mL}$  넣었다. 상기 비수 전해액은 농도  $1.0\text{mol}/\text{리터}$ 의  $\text{LiPF}_6$ 을 에틸메틸 카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨  $25^\circ\text{C}$ 의 전해액을 사용하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수 전해액 이차 전지를 제작하였다.

<각종 물성의 측정 결과>

제조예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 다공질 기재에 대한, 공극률, 복굴절률, 및 위상차의 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 이들 다공질 기재를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 비수 전해액 이차 전지에 있어서의, 조립 후의 저항값의 측정 결과도 표 1에 함께 나타낸다.

표 1

	공극률 [%]	복굴절률	위상차값 [nm]	10Hz 저항 [Ω]
제조예 1	37	0.0019	19	0.91
제조예 2	50	0.0028	34	0.79
제조예 3	58	0.0039	78	0.82
제조예 4	47	0.0012	14	0.87
비교예 1	53	0.0053	133	0.99
비교예 2	42	0.0060	149	1.03
비교예 3	42	0.0058	146	1.15

도 2는, 표 1에 나타나는 위상차를 횡축으로 하고, 10Hz 저항을 종축으로 하여, 각 제조예 및 비교예의 측정 결과를 플롯팅한 그래프이다. 표 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 공극률이 30 내지 60%이고, 위상차가 80nm 이하인 제조예 1 내지 4의 다공질 기재를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 비수 전해액 이차 전지에서는, 조립 후의 저항값이  $0.91\Omega$  이하로 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1 내지 3은, 공극률이 30 내지 60%이지만, 위상차가 100nm 이상으로 커서, 비수 전해액 이차 전지의 조립 후의 저항값이  $0.99\Omega$  이상으로 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 위상차와 비수 전해액 이차 전지의 조립 후의 전지의 내부 저항이 상관하고 있는 것이 확인되고, 공극률 30 내지 60%, 및 위상차 80nm 이하의 다공질 기재를 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용함으로써, 비수 전해액 이차 전지의 조립 후의 전지의 내부 저항이 우수한 것을 알 수 있었다.

[적층체 물성 각종 측정 방법]

이하의 각 실시예 1 내지 8 및, 비교예 4 및 비교예 5에 있어서, 얻어진 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의  $\alpha$ 형 결정의 함유량, 및 얻어진 적층체의 겉 특성을, 이하의 방법으로 측정하였다.

(1)  $\alpha$ 비 산출법

이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층체에 있어서의 다공질층에 포함되는 PVDF계 수지의  $\alpha$ 형 결정과  $\beta$ 형 결정의 합계의 함유량에 대한,  $\alpha$ 형 결정의 몰비(%)를  $\alpha$ 비(%)라 하고, 이하에 나타내는 방법으로 그  $\alpha$ 비를 측정하였다.

적층체를  $80\text{mm} \times 80\text{mm}$ 인 정사각형으로 잘라내고, 실온(약  $25^\circ\text{C}$ ) 하에, FT-IR 스펙트로미터(브루커·옵티스 가부 시끼가이샤 제조; ALPHA Platinum-ATR 모델)를 사용하여, 분해능  $4\text{cm}^{-1}$ , 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 파수 사이의 길이를 흡수 강도라 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 강도라 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 강도라 하였다.

[0230] α 비 산출은, 상기와 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.

[0231] α 비(%)= [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)

[0232] (2) 결 측정

[0233] 적층체를 8cm×8cm인 정사각형으로 잘라내고, 실온(약 25℃) 하에, 노점 -30℃에서 하루 유지한 후, 외관을 이하의 기준으로 판단하였다.

[0234] ·A: 단부의 솟아오름 없음.

[0235] ·B: 양단부가 가까워져, 통 형상으로 말린 형상.

[0236] [실시예 1]

[0237] 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 1평방미터 당 6.0g이 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-i)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 별도의 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(1-ii)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(1-ii)을 65℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(1)를 제작하였다. 얻어진 적층체(1)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0238] [실시예 2]

[0239] 다공질 기재에, 제조예 2에서 제작한 다공질 기재를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법을 사용함으로써 적층체(2)를 제작하였다. 얻어진 적층체(2)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0240] [실시예 3]

[0241] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, 0℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(3-i)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(3-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 별도의 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(3-ii)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(3-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(3)를 제작하였다. 얻어진 적층체(3)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0242] [실시예 4]

[0243] 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 처리함으로써 적층체(4)를 제작하였다. 얻어진 적층체(4)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0244] [실시예 5]

[0245] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, -5℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(5-i)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 별도의 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(5-ii)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(5-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(5)를 제작하였다. 얻어진 적

층체(5)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0246] [실시예 6]

[0247] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 5와 마찬가지로 방법으로 처리함으로써 적층체(6)를 제작하였다. 얻어진 적층체(6)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0248] [실시예 7]

[0249] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, -10℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(7-i)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(7-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 별도의 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(7-ii)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(7-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(7)를 제작하였다. 얻어진 적층체(7)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0250] [실시예 8]

[0251] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 실시예 7과 마찬가지로 방법으로 처리함으로써 적층체(8)를 제작하였다. 얻어진 적층체(8)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0252] [비교예 4]

[0253] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 도막이 용매 습윤 상태 그대로 2-프로판올 중에 침지하고, -78℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(9-i)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(9-i)을 침지 용매 습윤 상태에서, 재차 별도의 2-프로판올 중에 침지하고, 25℃에서 5분간 정치시켜, 적층 다공질 필름(9-ii)을 제작하였다. 얻어진 적층 다공질 필름(9-ii)을 30℃에서 5분간 건조시켜, 적층체(9)를 제작하였다. 얻어진 적층체(9)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0254] [비교예 5]

[0255] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 얻어진 도포물을, 비교예 4와 마찬가지로 방법으로 처리함으로써 적층체(10)를 제작하였다. 얻어진 적층체(10)의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	$\alpha$ 비 (%)	결 측정
실시예 1	1 0 0	A
실시예 2	1 0 0	A
실시예 3	8 4	A
실시예 4	9 2	A
실시예 5	6 3	A
실시예 6	7 8	A
실시예 7	3 4	A
실시예 8	4 5	A
비교예 4	2 1	B
비교예 5	2 9	B

[0256]

[0257] [결과]

[0258] 적층체에 있어서의 다공질층에 포함되는,  $\alpha$ 형 결정 및  $\beta$ 형 결정을 포함하는 PVDF계 수지 중,  $\alpha$ 형 결정의 함 유율( $\alpha$ 비)이 34% 이상인, 실시예 1 내지 8에서 제작된 적층체(1) 내지 (8)에 있어서는, 측정 결과로부터 결의 발생이 억제되어 있는 것이 관측되었다. 한편, 상기  $\alpha$ 비가 34% 미만인, 비교예 4, 5에서 제작된 적층체(9), (10)에 있어서는, 강한 결이 발생되어 있는 것이 관측되었다.

[0259] 상술한 사항으로부터, 상기  $\alpha$ 비가 34% 이상인 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체에 있어서, 결의 발생이 억제되는 것이 나타났다.

[0260] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체를 구비하는 비수 전해액 이차 전지를 조립한 직후의 전지의 내부

저항은, 상기 적층체가 구비하는 다공질 기재의, 에탄올을 함침한 상태에 있어서의, 파장 590nm의 광에 대한 위상차와, 공극률에 의존한다. 여기서, 실시예 1 내지 8에서 제작된 적층체는, 제조예 1 내지 4 중 어느 하나로 제작된 다공질 기재를 사용하여 제작되어 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예 1 내지 4 중 어느 하나로 제작된 다공질 기재를 사용한 비수 전해액 이차 전지는, 조립 후, 낮은 내부 저항률을 나타내고 있다. 이로 인해, 실시예 1 내지 8에서 제조된 적층체를 사용한 비수 전해액 이차 전지도 또한 마찬가지로, 우수한 내부 저항률을 나타내는 것이 이해된다.

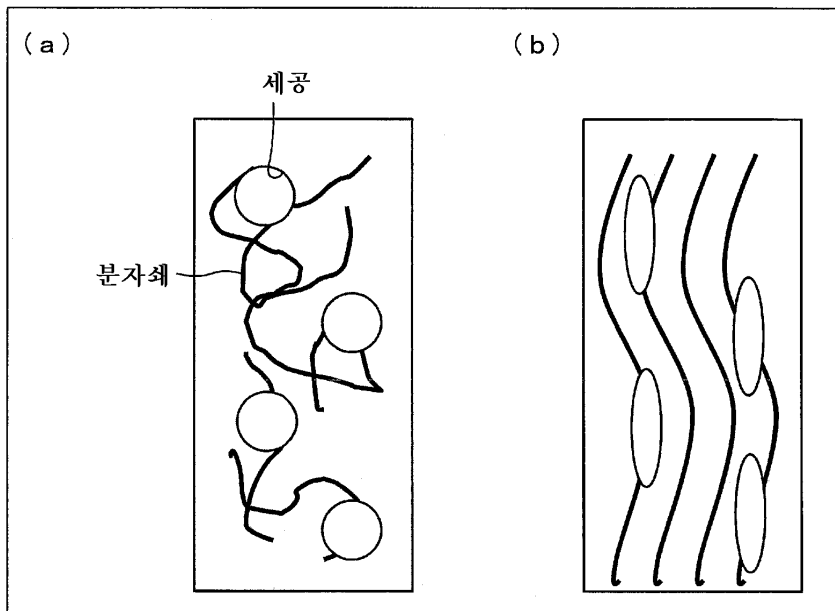
[0261] 그러므로, 상술한 제조예, 실시예, 비교예의 결과로부터, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체인, 실시예 1 내지 8에서 제조된 적층체는, 당해 적층체를 세퍼레이터로서 구비하는 비수 전해액 이차 전지에 우수한 내부 저항률을 부여할 수 있으며, 또한, 결의 발생을 억제할 수 있음을 이해할 수 있다.

### 산업상 이용가능성

[0262] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체는, 결의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 비수 전해액 이차 전지의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.

### 도면

#### 도면1



도면2

