



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월04일

(11) 등록번호 10-1841849

(24) 등록일자 2018년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 2/1686 (2013.01)*H01M 10/0525* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0156186

(22) 출원일자 2016년11월23일

심사청구일자 2017년02월01일

(65) 공개번호 10-2017-0063369

(43) 공개일자 2017년06월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-233941 2015년11월30일 일본(JP)

JP-P-2016-224481 2016년11월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2013234263 A*

KR1020140119019 A

KR1020140046077 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

스미또모 가가꾸 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 죠오구 신카와 2조메 27반 1고

(72) 발명자

구라카네, 고스케

일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스
가데나카 3초메 1방 98고 스미또모 가가꾸 가부시
키가이샤 내

(74) 대리인

양영준, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터

(57) 요 약

방전 출력 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지에 적합한 세퍼레이터로서, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0 gf/g/m^2 이상이고, 또한 이하의 식을 충족하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공한다.

$$0.00 \leq |1-T/M| \leq 0.54$$

(0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, TD 방향에서의 임계 하중까지의 거리를 T, MD 방향에서의 임계 하중까지의 거리를 M으로 함)

(52) CPC특허분류

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀계 수지를 50체적% 이상 포함하는 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며,

상기 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0 gf/g/m^2 이상이고, 또한

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

상기 다공질막은, 연신 온도가 100°C 이상 110°C 이하이고, 또한 연신 배율이 600% 이상 800% 이하인 연신 조건에서 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

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

(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)

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 식 (2)로 표현되는 값이 0.00 이상 0.54 이하의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

$$1-T/M \dots (2)$$

(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)

청구항 3

제1항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 중 적어도 한쪽의 면에, 다공질층이 적층되어 있는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 다공질층이 내열성 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 다공질층이 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 다공질층이 절연성 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 7

정극, 제1항 또는 제2항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 있는 비수전해액 이차 전지용 부재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 비수전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 및 다공질막 상에 다공질층이 적층되어 이루어지는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수전해액 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지는, 에너지 밀도가 높으므로 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등에 사용하는 전지로서 널리 사용되고, 또한 최근에는 차량 탑재용의 전지로서 개발이 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터로서, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 미다공 필름이 사용되고 있다.

[0004] 비수전해액 이차 전지에서는, 충방전에 따라 전극이 팽창 및 수축을 반복하기 때문에, 전극과 세퍼레이터 사이에 응력이 발생하고, 전극 활물질이 탈락되거나 하여 내부 저항이 증대하여, 사이클 특성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 세퍼레이터의 표면에 폴리불화비닐리덴 등의 접착성 물질을 코팅함으로써 세퍼레이터와 전극의 밀착성을 높이는 방법이 제안되어 있다(특허문현 1, 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 제5355823호 공보(2013년 11월 27일 발행)」

(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 제2001-118558호 공보(2001년 4월 27일 공개)」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 비수전해액 이차 전지에 있어서는, 충반전 시에 전극의 팽창 및 수축이 일어나고, 그것에 기인하여 세퍼레이터의 전극에 대한 대향면 표층의 두께 방향의 변형이나, 세퍼레이터 전극 계면에 수평 방향의 힘이 발생함으로써, 상술한 종래의 세퍼레이터를 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서는, 상기 두께 방향의 변형 및 수평 방향의 힘에 의해, 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 저하되고, 결과적으로, 당해 비수전해액 이차 전지의 충방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성이 저하되는 경우가 있었다.

과제의 해결 수단

[0007] 발명자들은, 스크래치 시험에 의해 측정된, TD에 있어서의 임계 하중까지의 거리(T)와, MD에 있어서의 임계 하중까지의 거리(M)와의 비율이 일정한 범위인 다공질막을 사용한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가, 충방전 사이클 후의 레이트 특성 유지율이 우수한 것을 알아내고, 본 발명에 상도하였다.

[0008] 본 발명은 이하에 나타내는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수전해액 이차 전지용 부재 및 비수전해액 이차 전지를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며,

[0010] 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0 gf/g/m^2 이상이고, 또한

[0011] 하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상 0.54 이하의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

[0012] $|1-T/M| \dots (1)$

[0013] (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)

- [0014] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 하기 식 (2)로 표현되는 값이 0.00 이상 0.54 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0015] $|1-T/M| \dots (2)$
- [0016] (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)
- [0017] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 중 적어도 한쪽의 면에, 다공질층이 적층되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서, 상기 다공질층이 내열성 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 다공질층이 절연성 미립자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 비수전해액 이차 전지는, 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 당해 세퍼레이터를 내장한 비수전해액 이차 전지의 충방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율을 향상시킬 수 있고, 당해 비수전해액 이차 전지는, 방전 출력 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에서의 스크래치 시험에 있어서의, 장치 및 그 조작을 도시하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에서의 스크래치 시험의 결과로부터 작성한 그래프에 있어서의, 임계 하중 및 임계 하중까지의 거리를 도시한 도면이다.
- 도 3은 실시예 3 내지 5에 있어서, 열 고정 후의 연신 펄름을 냉각 후, 당해 연신 펄름의 추가 연신을 행하는 방법을 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 출원에 있어서, 「A 내지 B」란, 「A 이상 B 이하」인 것을 나타낸다.
- [0024] [실시 형태 1: 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 실시 형태 2: 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]
- [0025] 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0 gf/g/m^2 이상이고, 또한 하기 식 (1)로 표현되는 값이 0.00 이상 0.54 이하의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.
- [0026] $|1-T/M| \dots (1)$
- [0027] (식 (1) 중, T는 TD(Transverse Direction; 가로 방향)에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은 MD(Machine Direction; 세로 방향)에서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의 임계 하중까지의 거리를 나타냄)
- [0028] 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터(다공질막) 중 적어도 한쪽의 면에, 다공질층이 적층되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0029] <다공질막>
- [0030] 본 발명에서의 다공질막은, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 또는 후술하는 비수전해액 이차 전지용 적층

세페레이터의 기재가 될 수 있고, 폴리올레핀을 주성분으로 하고, 그 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면에 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다.

[0031] 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는」 이란, 다공질막에서 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이 다공질막 전체의 50체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 95체적% 이상인 것을 의미한다. 또한, 상기 폴리올레핀계 수지에는, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 당해 다공질막인 비수전해액 이차 전지용 세페레이터 및 당해 다공질막을 포함하는 적층체인 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

[0032] 다공질막의 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 폴리에틸렌으로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- α -올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있고, 이 중, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다.

[0033] 다공질막의 막 두께는, 상기 다공질막이 단독으로 비수전해액 이차 전지용 세페레이터가 되는 경우, $4\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $5\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, 6 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 다공질막을 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터의 기재로서 사용하고, 다공질막의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터(적층체)를 형성하는 경우에는, 다공질막의 막 두께는, 당해 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 4 내지 $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 5 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0034] 다공질막의 막 두께가 상술한 범위보다도 작은 경우, 당해 다공질막을 사용한, 비수전해액 이차 전지 세페레이터 및 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터를 구비하는 비수전해액 이차 전지에 있어서, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질막에 있어서의 전해액의 유지량이 저하된다. 한편, 다공질막의 막 두께가 상술한 범위보다도 큰 경우에는, 당해 다공질막을 사용한, 비수전해액 이차 전지 세페레이터 및 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터 전역에 있어서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가한다. 따라서, 당해 세페레이터를 구비하는 비수전해액 이차 전지에 있어서, 충방전 사이클을 반복하면 정극이 열화되고, 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다. 또한, 정극 및 부극간의 거리가 증가하므로 비수전해액 이차 전지가 대형화된다.

[0035] 다공질막의 단위 면적당 중량은, 당해 다공질막을 구비하는, 비수전해액 이차 전지 세페레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 된다. 구체적으로는, 상기 비수전해액 이차 전지용 세페레이터 또는 상기 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터를 구비하는 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지 $20\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 4 내지 $12\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 $10\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도는 $26.0\text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 이상이 바람직하고, $30.0\text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 이상이 보다 바람직하다. 찌르기 강도가 너무 작은 경우, 즉 $26.0\text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 미만인 경우에는, 전지 조립 프로세스의 정부극과 세페레이터와의 적층 권회 조작이나, 권회군의 압체 조작, 또는 전지에 외부로부터 압력이 걸린 경우 등에 있어서, 정부극 활물질 입자에 의해 세페레이터가 찢어져, 정부극이 단락될 우려가 있다.

[0037] 다공질막의 투기도는, 결리(Gurley)값으로 30 내지 500초/ 100mL 인 것이 바람직하고, 50 내지 300초/ 100mL 인 것이 보다 바람직하다. 다공질막이 상기 투기도를 가짐으로써, 당해 다공질막을 구비하는, 비수전해액 이차 전지 세페레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세페레이터가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.

[0038] 다공질막의 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.

[0039] 다공질막의 공극률이 20체적%를 하회하면, 당해 다공질막의 저항이 증가한다. 또한, 다공질막의 공극률이 80체적%를 상회하면, 당해 다공질막의 기계적 강도가 저하된다.

- [0040] 또한, 다공질막이 갖는 세공의 구멍 직경은, 당해 다공질막을 구비하는, 비수전해액 이차 전지 세퍼레이터 또는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터가, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극에의 임자의 인입을 방지할 수 있도록, $0.3\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.14\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 다공질막은, 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 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0042] $|1-T/M| \dots (1)$
- [0043] (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)
- [0044] 또한, 본 발명의 다공질막은, 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.
- [0045] $1-T/M \dots (2)$
- [0046] (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)
- [0047] 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.
- [0048] 본 발명에서의 「스크래치 시험」이란, 도 1에 도시한 바와 같이, 압자에 일정한 하중을 가하고, 측정 대상의 다공질막의 표층을 두께 방향으로 압축 변형(=압자를 압입한 상태)시킨 상태에서 수평 방향으로 다공질막을 이동시켰을 때의, 어떤 압자 이동 거리에 있어서의 발생 응력을 측정하는 시험이며, 구체적으로는, 이하에 나타내는 방법으로 실시된다:
- [0049] (1) 측정 대상의 다공질막을 $20\text{mm} \times 60\text{mm}$ 로 재단한 후, 당해 재단한 다공질막과, $30\text{mm} \times 70\text{mm}$ 의 유리제 프레파라트를, 당해 프레파라트 상의 전체면에 단위 면적당 중량 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 정도로 소량으로 얇게 도포한, 물로 5배 희석한 아라빅 야마토 수성 액상 풀(야마토 가부시끼가이샤 제조)을 사용하여 접합하고, 25°C 의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작한다. 또한, 상기 접합 시에는, 다공질막과 유리제 프레파라트와의 사이에 기포가 들어가지 않도록 주의한다.
- [0050] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM 인스트루먼츠(Instruments)사 제조)에 설치한다. 당해 시험 장치에 있어서의 다이아몬드 압자(꼭지각 120° , 선단 반경 0.2mm 의 원추 형상)를, 당해 시험용 샘플 상에, 0.1N의 크기의 수직 하중을 가한 채의 상태에서, 당해 시험 장치에 있어서의 테이블을, 다공질막의 TD를 향해서 $5\text{mm}/\text{min}$ 의 속도로, 10mm 의 거리를 이동시키고, 그동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플과의 사이에 발생하는 응력(마찰력)을 측정한다.
- [0051] (3) 공정 (2)에서 측정된 응력의 변위와, 상기 테이블의 이동 거리와의 관계를 나타내는 곡선 그래프를 작성하여, 당해 곡선 그래프로부터, 도 2에 도시한 바와 같이, TD에서의 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0052] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하여, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복해서 행하고, MD에서의 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0053] 또한, 상기 스크래치 시험에 있어서의, 상술한 조건 이외의 측정 조건 등에 대해서는, JIS R 3255에 기재된 방법과 마찬가지의 조건에서 실시된다.
- [0054] 상기 스크래치 시험은, 측정 대상의 다공질막을 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서, 전지 충방전 시의 전극 합재층이 팽창(충전시: 부극이 팽창, 방전시: 정극이 팽창)함으로 인한, 세퍼레이터(다공질막)의 팽창하는 전극에 대항하는 면측의 표층 및 그의 반대측의 세퍼레이터(다공질막)의 표층과, 상기 표층에 대향하는 전극과의 계면 밀착성에의 영향 기구를, 모델화해서 측정 · 산출하는 시험이다.
- [0055] 여기서, 충방전 시의 전극 합재층의 팽창 및 수축에 기인하여 세퍼레이터(다공질막)의 팽창하는 전극에 대항하는 면측의 표층은, 접촉하는 팽창한 활물질 입자에 의해 두께 방향으로 변형(압축 변형)됨과 함께, 당해 합재층의 수평 방향으로의 팽창에 의해, 세퍼레이터(다공질막)를 두께 방향으로 변형시킨 입자를 통해 전단 응력(세퍼

레이터 전극 계면에 수평 방향의 힘)이 발생하고, 나아가 이 전단 응력이, 세퍼레이터 내부의 수지를 통해, 팽창한 전극과 반대의 면의 세퍼레이터/전극 계면에 전달된다.

[0056] 따라서, 상기 스크래치 시험에서 산출되는 임계 하중값까지의 거리는, (a) 다공질막(세퍼레이터) 표층의 소성 변형 용이성의 지표, (b) 측정면과 반대의 면에의 전단 응력의 전달성의 지표가 된다. 상기 임계 하중값까지의 거리가 긴 것은, 측정 대상의 다공질막에 있어서, (a') 표층부가 소성 변형되기 어렵고, (b') 측정면과 반대의 면에의 전단 응력의 전달성이 낮은(응력이 전해지기 어려운) 것을 나타낸다.

[0057] 이상으로부터, 다공질막에 있어서의 식 (1)의 값이 0.54를 초과하는 것은, 상기 임계 하중값까지의 거리에 있어서, TD와 MD와의 사이에 큰 이방성이 존재하는 것을 나타낸다. 이를 큰 이방성을 갖는 다공질막을, 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 포함하는 비수전해액 이차 전지에 있어서는, 충방전에 수반하는 세퍼레이터(다공질막) 표층의 소성 변형, 및 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면에의 표면 응력의 전달성의, TD와 MD와의 크기의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극이 특정한 방향으로 우선적으로 발생하고, 결과로서 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 저하됨으로써, 당해 비수전해액 이차 전지의 방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율이 저하된다.

[0058] 계속해서, 다공질막을 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 사용하는, 전극과 세퍼레이터를 포함하는 적층체의 일 형태인, 적층체가 권회한 형태의 비수전해액 이차 전지를 생각한다. 당해 권회한 형태의 비수전해액 이차 전지 내에서는, 세퍼레이터에 대하여, MD 방향으로 장력이 가해진 상태에서, 상기 적층체가 권회하고 있기 때문에, 다공질막의 MD의 평활성이 향상되는 한편, TD에 대해서는 내측으로 내부 응력이 발생하고 있다. 따라서, 적층체가 권회한 형태의 비수전해액 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 경우도, 구체적으로는 식 (2)의 값이 -0.54 이상 0.00 미만인 다공질막을, 적층체가 권회한 형태의 비수전해액 이차 전지의 세퍼레이터 또는 세퍼레이터의 부재로서 사용하는 경우, MD 방향의 임계 하중까지의 거리가 증가하고, TD 방향의 임계 하중까지의 거리가 저하되기 때문에, 실제로는, TD에의 세퍼레이터(다공질막) 표층의 소성 변형, 및 MD로의 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면에의 표면 응력의 전달성의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극이 TD에 우선적으로 발생하고, 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 저하된다. 한편, 적층체가 권회한 형태의 비수전해액 이차 전지에서도, 이방성이 큰, 구체적으로는, 식 (1)의 값이 0.54를 초과하는 경우에는, 상술한 이유와 마찬가지의 이유로, 임계 하중까지의 거리가 큰 방향으로의, 세퍼레이터(다공질막) 표층의 소성 변형, 및 팽창한 전극과의 대향면과 반대측의 면에의 표면 응력의 전달성의, TD와 MD와의 차에 기인한 세퍼레이터와 전극간 계면에서의 주름 및 간극의 발생이, 임계 하중까지의 거리가 큰 방향으로 증가한다. 그 결과, 당해 비수전해액 이차 전지의 방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율이 저하된다. 그러므로, 적층체가 권회한 형태의 비수전해액 이차 전지와 같은 형태의 비수전해액 이차 전지에도 적절하게 사용할 수 있다는 관점에서, 식 (2)의 값은 0.00 이상 0.54 이하인 것이 바람직하다.

[0059] 또한, TD 방향, MD 방향에서의 임계 하중까지의 거리는, 이하에 나타내는 다공질막의 구조 인자에 강하게 영향을 받는다고 생각된다.

[0060] (i) 다공질막에 있어서의 MD로의 수지의 배향 상태

[0061] (ii) 다공질막에 있어서의 TD로의 수지의 배향 상태

[0062] (iii) 다공질막의 두께 방향에 있어서의 MD 방향, TD 방향으로 배향한 수지의 접촉 상태

[0063] 따라서, 식 (1) 및 식 (2)의 값을 제어하는 방법으로서는, 후술하는 다공질막의 제조 방법에 있어서의, 이하의 제조 조건을 조절함으로써, 상기 (i) 내지 (iii)의 구조 인자를 제어하는 방법을 들 수 있다.

[0064] (1) 압연 롤의 주속[m/min]

[0065] (2) 연신 온도/연신 배율의 비[°C/배]

[0066] 구체적으로는, 압연 롤의 주속, 연신의 연신 온도 및 연신 배율이, 다공질막의 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.

[0067] $Y \geq -2.3 \times X + 22.2$

… (3)

[0068] (식 (3) 중, X는 압연 롤의 주속을 나타내고, Y는 TD의 연신 온도/연신 배율의 비를 나타냄)

[0069] 한편, 상술한 식 (3)의 관계에서 일탈하는 범위로 설정한 경우, 상기 다공질막의 MD 또는 TD 중 어느 한쪽으로의 수지의 배향, 및/또는 MD 또는 TD 중 어느 한쪽으로 배향한 수지의, 다공질막의 두께 방향에 있어서의 연결성이 촉진되어, 식 (1)로 표현되는 다공질막의 이방성이 커져, 식 (1)의 값을 0.00 이상 0.54 이하의 범위로 제어할 수 없다. 예를 들어, 압연 롤의 주속을 2.5m/min, 연신 온도/연신 배율의 비를 16.5°C/배 미만으로 조절한 경우, 다공질막의 TD로의 수지 배향, 및 그 두께 방향의 연결성이 증가함으로써, TD에 있어서의 임계 하중까지의 거리가 작아져, 결과로서 식 (1)로 표현되는 이방성이 0.54 이상이 된다.

[0070] 뿐만 아니라, 연신 온도가 90°C 이상 120°C 이하인 것이 바람직하고, 100°C 이상 110°C 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 연신 배율이 600% 이상 800% 이하인 것이 바람직하고, 620% 이상 700% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 또한, 다공질막 상에 다공질층을 형성하여, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제작하는 경우에는, 상기 다공질층을 형성하기 전에, 즉, 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질막에 친수화 처리를 실시해 둠으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그 때문에, 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는, 구체적으로는, 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 다공질막의 표면 근방에만 한정되어, 다공질막의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.

[0072] <다공질막의 제조 방법>

[0073] 다공질막의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리올레핀 등의 수지에 가소제를 첨가해서 필름(막 형상)으로 성형한 후, 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법을 들 수 있다.

[0074] 구체적으로는, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지를 사용해서 다공질막을 제조하는 경우에는, 제조 비용의 관점에서, 이하에 나타내는 방법에 의해 당해 다공질막을 제조하는 것이 바람직하다.

[0075] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량이 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 또는 가소제 등의 구멍 형성제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,

[0076] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 압연함으로써, 압연 시트를 성형하는 공정,

[0077] 계속해서,

[0078] (3) 공정 (2)에서 얻어진 압연 시트로부터 구멍 형성제를 제거하는 공정,

[0079] (4) 공정 (3)에서 구멍 형성제를 제거한 시트를 연신하는 공정,

[0080] (5) 공정 (4)에서 연신된 시트에 대하여, 100°C 이상 150°C 이하의 열 고정 온도에서 열 고정을 행하여, 다공질막을 얻는 공정.

[0081] 또는,

[0082] (3') 공정 (2)에서 얻어진 압연 시트를 연신하는 공정,

[0083] (4') 공정 (3')에서 연신된 시트로부터 구멍 형성제를 제거하는 공정,

[0084] (5') 공정 (4')에서 얻어진 시트에 대하여, 100°C 이상 150°C 이하의 열 고정 온도에서 열 고정을 행하여, 다공질막을 얻는 공정.

[0085] 여기서, 상기 공정 (2)에서의 압연 처리에 사용하는 압연 롤의 주속, 및/또는 상기 공정 (4), 공정 (3')에서의 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 조절함으로써, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질막을 제조할 수 있다.

[0086] 구체적으로는, 이하의 식 (3)의 관계를 만족하도록, 압연 롤의 주속과 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 조절

하는 것이 바람직하다.

[0087] $Y \geq -2.3 \times X + 22.2$... (3)

[0088] (식 (3) 중, X는 압연 룰의 주속을 나타내고, Y는 TD의 연신의 연신 온도/연신 배율의 비를 나타냄)

[0089] 또한, 열 고정 후의 연신 필름을 냉각 후, 다시, 연신·열 고정 조작을 반복하여 행함으로써도, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질막을 제조할 수 있다. 구체적으로는, MD 방향, TD 방향으로, 더욱 추가 연신을 행하는 방법을 들 수 있고, 당해 추가 연신의 방향으로서는 MD 방향이 바람직하다.

[0090] 뿐만 아니라, 필요에 따라, 다공질막의 조성, 열 고정 온도 등의 다른 조건을 적절히 조합함으로써, 식 (1), 식 (2)를 충족하는 다공질막을 제조할 수도 있다.

[0091] 또한, 다공질막 상에 접착층이나 내열층, 보호층 등의 공지된 다공질층을 구비하고 있어도 된다. 본 명세서에서, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 다공질층을 구비하는 세퍼레이터를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터(이하, 적층 세퍼레이터라고도 함)라고 한다. 다공질막 상에 다공질층을 형성하고, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 제작하는 경우에는, 상기 다공질층을 형성하기 전에, 즉, 후술하는 도공액을 도공하기 전에, 상기 다공질막에 대하여 친수화 처리를 실시해 두는 것이 보다 바람직하다. 다공질막에 친수화 처리를 실시해서 둠으로써, 도공액의 도공성이 보다 향상되고, 그 때문에, 보다 균일한 다공질층을 형성할 수 있다. 이 친수화 처리는, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에서 차지하는 물의 비율이 높은 경우에 유효하다. 상기 친수화 처리로서는, 구체적으로는, 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 다공질막의 표면 근방에만 한정되어, 다공질막의 내부를 변질시키지 않는 점에서, 코로나 처리가 보다 바람직하다.

[0092] <다공질층>

[0093] 본 발명에 따른 다공질층은, 통상 수지를 포함하여 이루어지는 수지층이고, 미립자를 포함하고 있어도 된다. 본 발명에 따른 다공질층은, 바람직하게는 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되는 내열층 또는 접착층이다. 다공질층을 구성하는 수지는, 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다. 다공질막의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은, 바람직하게는 비수전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질막에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.

[0094] 당해 수지로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴의 공중합체(예를 들어, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체), 테트라플루오로에틸렌의 공중합체(예를 들어, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체) 등의 불소 함유 수지; 상기 불소 함유 수지 중에서도 유리 전이 온도가 23°C 이하인 불소 함유 고무; 방향족 폴리아미드; 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지); 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류; 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용접이나 유리 전이 온도가 180°C 이상인 수지; 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등의 수용성 중합체 등을 들 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명에 따른 다공질층에 포함되는 수지로서는, 비수용성 중합체도 적합하게 사용할 수 있다. 바꾸어 말하면, 본 발명에 따른 다공질층을 제조할 때에, 비수용성 중합체(예를 들어, 아크릴레이트계 수지)를 수계 용매에 분산시킨 에멀젼이나 디스퍼션을 사용하고, 상기 수지로서 상기 비수용성 중합체를 포함하는, 본 발명에 따른 다공질층을 제조하는 것도 바람직하다.

[0096] 여기서, 비수용성 중합체란, 수계 용매에는 용해되지 않고, 입자가 되어 수계 용매에 분산하는 중합체이다. 비수용성 중합체의 정의는 명확하지 않지만, 예를 들어 국제 공개 2013/031690호에 의하면, 「중합체가 비수용성인」이란, 25°C에서, 당해 중합체 0.5g을 100g의 물에 용해했을 때에, 불용분이 90중량% 이상이 되는 것을 말한다고 정의되어 있다. 한편, 「중합체가 수용성인」이란, 25°C에서, 당해 중합체 0.5g을 100g의 물에 용해했을 때에, 불용분이 0.5중량% 미만이 되는 것을 말한다는 것이 정의되어 있다. 상기 비수용성 중합체의 입자의

형상은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구 형상인 것이 바람직하다.

[0097] 비수용성 중합체는, 예를 들어 후술하는 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 수계 용매 중에서 중합하여, 중합물의 입자로 함으로써 제조된다.

[0098] 상기 비수용성 중합체로서는 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸 등을 들 수 있다.

[0099] 또한, 상기 중합물에는, 단량체의 단독 중합체 이외에도, 2종류 이상의 단량체의 공중합체도 포함될 수 있다. 상기 중합물로서는 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체(예를 들어, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체), 테트라플루오로에틸렌 공중합체(예를 들어, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체)의 불소 함유 수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산부틸; 등을 들 수 있다.

[0100] 수계 용매는 물을 주성분으로 하고, 상기 비수용성 중합체 입자의 분산이 가능한 것이라면 각별히 한정되지 않고, 물과 임의의 비율로 혼합할 수 있는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈 등의 유기 용매를, 임의의 양으로 포함해도 되고, 또한, 도데실벤젠솔폰산나트륨 등의 계면 활성제, 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염 등의 분산제 등을 첨가해도 된다. 상기 용매나 계면 활성제 등의 첨가제를 사용하는 경우에는, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 유기 용매의 물에 대한 중량 비율은 0.1 내지 99중량%이고, 바람직하게는 0.5 내지 80중량%이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 50중량%이다.

[0101] 또한, 본 발명에 따른 다공질층에 포함되는 수지는 1종류여도 되고, 2종류 이상의 수지 혼합물이어도 된다.

[0102] 또한, 상기 방향족 폴리아미드로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리도테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체, 메타페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)가 보다 바람직하다. 상기 수지 중, 폴리올레핀, 불소 함유 수지, 방향족 폴리아미드, 수용성 중합체, 및 수계 용매에 분산된 입자 형상의 비수용성 중합체가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 다공질층이 정극에 대향하여 배치되는 경우에는, 전지 작동시의 산성 열화에 의한, 비수전해액 이차 전지의 레이트 특성이나 저항 특성(액 저항) 등의 각종 성능을 유지하기 쉽기 때문에, 불소 함유 수지 및 불소 함유 고무가 더욱 바람직하고, 불화비닐리덴과, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 불화비닐로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 단량체 등과의 공중합체(즉 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등), 및 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴)가 특히 바람직하다. 수용성 중합체, 및 수계 용매에 분산된 입자 형상의 비수용성 중합체는, 다공질층을 형성할 때의 용매로서 물을 사용할 수 있기 때문에, 프로세스나 환경 부하의 면에서 보다 바람직하다. 상기 수용성 중합체는 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨이 더욱 바람직하고, 셀룰로오스에테르가 특히 바람직하다.

[0103] 셀룰로오스에테르로서는, 구체적으로는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있고, 장시간에 걸친 사용에 있어서의 열화가 적고, 화학적인 안정성이 우수한 CMC 및 HEC가 보다 바람직하고, CMC가 특히 바람직하다.

[0104] 또한, 상기 수계 용매에 분산된 입자 형상의 비수용성 중합체는, 본 발명의 다공질층에 미립자가 포함되는 경우의 당해 미립자 사이(예를 들어, 무기 필러 사이)의 접착성의 관점에서, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸 등의 아크릴레이트계 단량체의 단독 중합체, 또는 2종류 이상의 단량체의 공중합체가 바람직하다.

[0105] 본 명세서에서의 미립자란, 일반적으로 필러라 칭해지는 유기 미립자 또는 무기 미립자이다. 따라서, 상기 수지는, 미립자끼리, 및 미립자와 다공질막을 결착시키는 결합제 수지로서의 기능을 갖게 된다. 또한, 상기 미립자는, 절연성 미립자가 바람직하다.

[0106] 본 발명에 있어서 다공질층에 포함되는 유기 미립자로서는, 구체적으로는, 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등

의 단량체의 단독 중합체 또는 2종류 이상의 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리텐 등의 불소 함유 수지; 멜라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산; 등을 들 수 있다. 이들 유기 미립자는, 절연성 미립자이다.

[0107] 본 발명에서 다공질층에 포함되는 무기 미립자로서는, 구체적으로는, 예를 들면 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미나(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 이들 무기 미립자는, 절연성 미립자이다. 상기 미립자는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0108] 상기 미립자 중, 무기물을 포함하는 미립자가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미나, 마이카, 제올라이트, 수산화알루미늄, 베마이트 등의 무기 산화물을 포함하는 미립자가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄, 수산화알루미늄, 베마이트 및 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 미립자가 더욱 바람직하고, 알루미나가 특히 바람직하다. 알루미나에는, α -알루미나, β -알루미나, γ -알루미나, Θ -알루미나 등의 많은 결정형이 존재하는데, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에, α -알루미나가 가장 바람직하다.

[0109] 미립자의 형상은, 원료인 유기물 또는 무기물의 제조 방법이나, 다공질층을 형성하기 위한 도공액을 제작할 때의 미립자의 분산 조건 등에 따라 변화하고, 구형, 타원형, 직사각형, 표주박형 등의 형상, 또는 특정한 형상을 갖지 않는 부정형 등, 어느 형상이어도 된다.

[0110] 다공질층이 미립자를 포함하고 있는 경우에 있어서, 미립자의 함유량은, 다공질층의 1 내지 99체적%인 것이 바람직하고, 5 내지 95체적%인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이 수지 등에 의해 폐색되는 경우가 적어져서, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.

[0111] 미립자는, 입자 직경이나 비표면적이 서로 다른 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0112] 다공질층에 포함되는 미립자의 함유량은, 다공질층의 1 내지 99체적%인 것이 바람직하고, 5 내지 95체적%인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이 수지 등에 의해 폐색되는 경우가 적어져서, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.

[0113] 본 발명에 따른 다공질층의 막 두께는, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체의 막 두께를 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 다공질막을 기재로서 사용하여, 다공질막의 편면 또는 양면에 다공질층을 적층해서 적층체를 형성하는 경우에는, 0.5 내지 $15\mu\text{m}$ (편면당)인 것이 바람직하고, 2 내지 $10\mu\text{m}$ (편면당)인 것이 보다 바람직하다.

[0114] 다공질층의 막 두께가 $1\mu\text{m}$ 미만이면, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하된다. 한편, 다공질층의 막 두께가 양면의 합계로 $30\mu\text{m}$ 를 초과하면, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 세퍼레이터 전역에 있어서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 사이클을 반복하면 정극이 열화되어, 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다. 또한, 정극 및 부극간의 거리가 증가하므로 비수전해액 이차 전지가 대형화된다.

[0115] 다공질층의 물성에 관한 하기 설명에서는, 다공질막의 양면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 비수전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질막에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층된 다공질층의 물성을 적어도 가리킨다.

[0116] 다공질층의 단위 면적당 중량(편면당)은, 적층체의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려해서 적절히 결정하면 되지만, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 1 내지 $20\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 4 내지 $10\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 비수전해액 이차 전지가 무거워진다.

[0117] 또한, 다공질층의 1평방미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적(편면당)은 0.5 내지 20cm^3 인 것이 바람직하고, 1 내지 10cm^3 인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7cm^3 인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 다공질층의 성분 체적 단

위 면적당 중량(편면당)은 0.5 내지 $20\text{cm}^2/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하고, 1 내지 $10\text{cm}^2/\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 $7\text{cm}^2/\text{m}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 다공질층의 성분 체적 단위 면적당 중량이 $0.5\text{cm}^3/\text{m}^2$ 를 하회하는 경우에는, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없다. 또한, 다공질층의 성분 체적 단위 면적당 중량이 $20\text{cm}^2/\text{m}^2$ 를 상회하는 경우에는, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 당해 세퍼레이터 전역에 있어서의 리튬 이온의 투과 저항이 증가하므로, 사이클을 반복하면 정극이 열화되어, 레이트 특성이나 사이클 특성이 저하된다.

[0118] 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 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, $3\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0119] <적층체>

[0120] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터인 적층체는, 상술한 다공질막의 편면 또는 양면에 상술한 다공질층이 적층되어 있는 구성을 구비한다.

[0121] 본 발명에서의 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.

[0122] 본 발명에서의 적층체의 투기도는, 걸리값으로 30 내지 $1000\text{초}/100\text{mL}$ 인 것이 바람직하고, 50 내지 $800\text{초}/100\text{mL}$ 인 것이 보다 바람직하다. 적층체가 상기 투기도를 가짐으로써, 적층체를 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다. 투기도가 상기 범위를 초과하는 경우에는, 적층체의 공극률이 높기 때문에 적층 구조가 성기게 되어 있는 것을 의미하고, 결과로서 적층체의 강도가 저하되어, 특히 고온에서의 형상 안정성이 불충분해질 우려가 있다. 한편, 투기도가 상기 범위 미만인 경우에는, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터로서 사용했을 때, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 없어, 비수전해액 이차 전지의 전지 특성을 저하시키는 경우가 있다.

[0123] 또한, 본 발명에서의 적층체는, 상기 다공질막 및 다공질층 이외에, 필요에 따라, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 다공질막을, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있어도 된다.

[0124] <다공질층, 적층체의 제조 방법>

[0125] 본 발명에서의 다공질층 및 적층체의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 후술하는 도공액을 상기 다공질막의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 다공질층을 셜출시키는 방법을 들 수 있다.

[0126] 본 발명에서의 다공질층의 제조 방법에 사용되는 도공액은, 통상 본 발명에서의 다공질층에 포함되는 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 본 발명에서의 다공질층에 포함되는 미립자를 분산시킴으로써 제조될 수 있다.

[0127] 상기 용매(분산매)는, 다공질막에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하면서도 또한 안정적으로 용해하여, 상기 미립자를 균일하면서도 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매(분산매)로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, t-부틸알코올 등의 저급 알코올; 아세톤, 톨루엔, 크릴렌, 헥산, N-메틸파롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 상기 용매(분산매)는 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0128] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻는데 필요한 수지 고형분(수지 농도)이나 미립자량 등의 조건을 충족할 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도공액의 형성 방법으로서는, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 쓰리원 모터, 호모게나이저, 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.

[0129] 도공액의 다공질막에의 도포 방법, 즉, 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질막의 표면에의 다공질층의 형

성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질막의 양면에 다공질층을 적층하는 경우에 있어서는, 다공질막의 한쪽 면에 다공질층을 형성한 후, 다른 쪽의 면에 다공질층을 형성하는 순차 적층 방법이나, 다공질막의 양면에 다공질층을 동시에 형성하는 동시 적층 방법을 행할 수 있다. 다공질층의 형성 방법, 즉 적층체의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 도공액을 다공질막의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거해서 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 다공질막을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질막을 압착시키고, 계속해서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액 내에 다공질막을 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 농도의 합) 등을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 지지체로서는, 예를 들어 수지체의 필름, 금속제의 벨트, 드럼 등을 사용할 수 있다.

[0130] 상기 도공액을 다공질막 또는 지지체에 도포하는 방법은, 필요한 단위 면적당 중량이나 도공 면적을 실현할 수 있는 방법이면 되며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 도공액의 도포 방법으로서는, 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.

[0131] 용매(분산매)의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 건조 방법으로서는, 자연 건조, 송풍 건조, 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있지만, 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 방법으로서는, 예를 들어, 도공액에 포함되는 용매(분산매)에 용해하고, 또한 도공액에 포함되는 수지를 용해하지 않는 다른 용매(이하, 용매 X)를 사용하여, 도공액이 도포되어 도막이 형성된 다공질막 또는 지지체를 상기 용매 X에 침지하고, 다공질막 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, 다공질막 또는 지지체에 형성된 도공액의 도막으로부터 용매(분산매) 또는 용매 X를 제거할 때 가열을 행하는 경우에는, 다공질막의 세공이 수축해서 투기도가 저하되는 것을 회피하기 위해, 다공질막의 투기도가 저하되지 않는 온도, 구체적으로는, 10 내지 120°C, 보다 바람직하게는 20 내지 80°C에서 행하는 것이 바람직하다.

[0132] 용매(분산매)의 제거 방법으로서는, 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.

[0133] 상기 건조에는, 통상의 건조 장치를 사용할 수 있다.

[0134] [실시 형태 3: 비수전해액 이차 전지용 부재, 실시 형태 4: 비수전해액 이차 전지]

[0135] 본 발명의 실시 형태 3에 관한 비수전해액 이차 전지용 부재는, 정극, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 및 부극이 이 순서대로 배치되어 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 실시 형태 4에 관한 비수전해액 이차 전지는, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 본 발명의 실시 형태 2에 관한 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 포함하는 것을 특징으로 하고, 본 발명의 실시 형태 3에 관한 비수전해액 이차 전지는, 그 밖에 비수전해액을 포함한다.

[0136] [비수전해액]

[0137] 본 발명에 있어서의 비수전해액은, 일반적으로 비수전해액 이차 전지에 사용되는 비수전해액이며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 예를 들어 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저금지방족 카르복실산 리튬염, LiAlCl_4 등을 들 수 있다. 상기 리튬염은, 1종만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 상기 리튬염 중, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_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.

- [0138] 본 발명에서의 비수전해액을 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, 웬타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ-부티로락тон 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포시드, 1,3-프로판술톤 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.
- [0139] [정극]
- [0140] 정극으로서는, 통상 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 포함하는 정극 합체를 정극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 정극을 사용한다.
- [0141] 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, 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의 α-NaFeO₂형 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.
- [0142] 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 몰수와의 합에 대하여, 상기 적어도 1종의 금속 원소의 비율이 0.1 내지 20몰 %가 되도록 당해 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량으로의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수하므로 더욱 바람직하다. 그 중에서도 Al 또는 Mn을 포함하고, 또한 Ni 비율이 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상인 활물질이, 당해 활물질을 포함하는 정극을 구비하는 비수전해액 이차 전지의 고용량으로의 사용에 있어서의 사이클 특성이 우수한 점에서, 특히 바람직하다.
- [0143] 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.
- [0144] 상기 결착제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리텐, 불화비닐리텐의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-페플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리텐-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리텐-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지, 아크릴 수지 및 스티렌부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결착제는, 중점제로서의 기능도 갖고 있다.
- [0145] 정극 합체를 얻는 방법으로서는, 예를 들어 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 정극 집전체 상에서 가압해서 정극 합체를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 페이스트상으로 해서 정극 합체를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있고, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.
- [0147] 시트 형상의 정극의 제조 방법, 즉, 정극 집전체에 정극 합체를 담지시키는 방법으로서는, 예를 들어, 정극 합체가 되는 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 페이스트상으로 해서 정극 합체를 얻은 후, 당해 정극 합체를 정극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 정극 합체를 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수

있다.

[0148] [부극]

부극으로서는, 통상, 부극 활물질을 포함하는 부극 합제를 부극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 부극을 사용한다. 시트 형상의 부극에는, 바람직하게는 상기 도전재, 및 상기 결착제가 포함된다.

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_2Si , NiSi_2), 리튬 질소 화합물($\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (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 혼합물이 되어도 되고, 그 흑연을 구성하는 탄소(C)에 대한 Si의 비율이 5% 이상인 부극 활물질이 바람직하고, 10% 이상인 부극 활물질이 보다 바람직하다.

[0151] 부극 합제를 얻는 방법으로서는, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압해서 부극 합제를 얻는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극 합제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0152] 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.

[0153] 시트 형상의 부극의 제조 방법, 즉, 부극 집전체에 부극 합제를 담지시키는 방법으로서는, 예를 들어, 부극 합제가 되는 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 해서 부극 합제를 얻은 후, 당해 부극 합제를 부극 집전체에 도공하고, 건조해서 얻어진 시트 형상의 부극 합제를 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전재, 및 상기 결착제가 포함된다.

[0154] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기 정극, 상술한 다공질막 또는 상술한 적층체, 및 부극을 이 순서대로 배치하는 방법을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 비수전해액 이차 전지의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기 방법으로 비수전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 계속해서, 당해 용기 내를 비수전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명에 따른 비수전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 비수전해액 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 박판(페이퍼)형, 원반형, 원통형, 직육면체 등의 각기둥형 등 중 어떤 형상이 되어도 된다. 또한, 비수전해액 이차 전지용 부재 및 비수전해액 이차 전지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0155] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 부재 및 본 발명의 비수전해액 이차 전지는, 다공질막의 단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도가 26.0gf/g/m^2 이상이고, 또한 상기 식 (1)을 충족하는 다공질막을 세페레이터 또는 세페레이터의 부재로서 포함한다. 따라서, 충반전 시에 전극 합재가 팽창한 경우에 있어서, 전극간 거리의 면 방향의 균일성이 유지된다. 그러므로, 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 부재를 구비하는 비수전해액 이차 전지 및 본 발명의 비수전해액 이차 전지는, 우수한 방전 출력 특성을 구비하고, 충방전 사이클 후에 있어서의 레이트 특성 유지율이 보다 향상된다.

[0156] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하며, 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.

[0157] [실시예]

[0158] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0159] [측정]

- [0160] 이하의 실시예 및 비교예에서, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중까지의 거리의 TD/MD비(T/M), 및 비수전해액 이차 전지의 사이를 특성을, 이하의 방법으로 측정하였다.
- [0161] (스크래치 시험)
- [0162] 임계 하중값 및 임계 하중까지의 거리의 TD/MD비(T/M)를 이하에 나타내는 스크래치 시험으로 측정하였다. 이하에 기재하는 것 이외의 측정 조건 등은, JIS R 3255와 마찬가지의 조건 등으로 해서 측정을 행하였다. 또한, 측정 장치는, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM 인스트루먼츠사 제조)를 사용하였다.
- [0163] (1) 실시예, 비교예에서 제조된 다공질막을 20mm×60mm로 재단한 후, 당해 재단한 다공질막과, 30mm×70mm의 유리제 프레파라트를, 당해 프레파라트 상의 전체 면에 단위 면적당 중량 1.5g/m² 정도로 소량으로 얇게 도포한, 물로 5배 희석한 아라빅 암모니아 수성 액상 풀(암모니아 가부시끼가이샤 제조)을 사용하여 접합하고, 25°C의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작하였다. 또한, 상기 접합 시에는, 다공질막과 유리제 프레파라트와의 사이에 기포가 들어가지 않도록 주의하였다.
- [0164] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로 스크래치 시험 장치(CSEM 인스트루먼츠사 제조)에 설치하였다. 당해 시험 장치에 있어서의 다이아몬드 압자(꼭지각 120°, 선단 반경 0.2mm의 원추 형상)를, 당해 시험용 샘플 상에, 0.1N의 크기의 수직 하중을 가한 채의 상태에서, 당해 시험 장치에 있어서의 테이블을, 다공질막의 TD를 향해서 5mm/min의 속도로, 10mm의 거리를 이동시키고, 그동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플과의 사이에 발생하는 응력(마찰력)을 측정하였다.
- [0165] (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.
- [0166] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하여, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복해서 행하고, MD에서의 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출하였다.
- [0167] (사이클 시험)
- [0168] 실시예, 비교예에서 제조된, 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수전해액 이차 전지에 대하여, 25°C에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 함, 이하도 마찬가지임)을 1 사이클로 하여, 4 사이클의 초기 충방전을 행하였다.
- [0169] 계속해서, 55°C에서, 이하의 식 (4)에 따라, 초기 전지 특성 유지율을 산출하였다.
- [0170] 초기 전지 특성 유지율(%)=(20C 방전 용량/0.2C 방전 용량)×100 … (4)
- [0171] 그것에 이어서, 55°C에서, 충전 전류 값; 1C, 방전 전류값; 10C의 정전류로 충방전을 행하는 것을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전을 행하였다. 그 후, 이하의 식 (5)에 따라, 100 사이클 후의 전지 특성 유지율을 산출하였다.
- [0172] 전지 특성 유지율(%)=(100 사이클째의 20C 방전 용량/100 사이클째의 0.2C 방전 용량)×100 … (5)
- [0173] (찌르기 강도의 측정)
- [0174] 핸디 압축 시험기(가토테크 가부시끼가이샤 제조, 형식 번호; KES-G5)를 사용하여, 다공질 필름을 12mmΦ의 와셔로 고정하고, 핀을 200mm/min으로 절렸을 때의 최대 응력(gf)을 해당 필름의 찌르기 강도로 하였다. 핀은, 핀 직경 1mmΦ, 선단 0.5R의 것을 사용하였다.
- [0175] [실시예 1]
- [0176] <비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조>
- [0177] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032, 티코나사 제조) 72중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 낫본 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, 추가로 전체 부피에서 차지하는 비율이 37체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1μm의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가하여, 이들을 분말 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°C에서 7.0배로 연신하고(연신 온도/배율비=14.3), 추가로 123°C에서 열 고정을 행하여, 다공질막 1을 얻었다. 얻어진 다공질막 1의 단위 면적당 중량은 5.4g/m²이었다. 다공질막 1을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1로 하였다.

[0178] <비>수전해액 이차 전지의 제작>

[0179] (정극)

[0180] LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/도전재/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 정극을 사용하였다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내서 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 58μm, 밀도는 2.50g/cm³였다.

[0181] (부극)

[0182] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판하고 있는 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내서 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 49μm, 밀도는 1.40g/cm³였다.

[0183] (비)>수전해액 이차 전지의 제조)

[0184] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 다공질막 1(전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1), 및 부극을 이 순서대로 적층(배치)함으로써, 비수전해액 이차 전지용 부재 1을 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.

[0185] 계속해서, 상기 비수전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 추가로 이 주머니에 비수전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수전해액은, 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆을 1mol/L가 되도록 용해해서 제조하였다. 그리고, 주머니 내를 감압하면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수전해액 이차 전지 1을 제작하였다.

[0186] [실시예 2]

[0187] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR4032, 티코나사 제조)의 사용량을 70중량%로 하고, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 낫본 세이로사 제조)의 사용량을 30중량%로 하고, 평균 구멍 직경 0.1μm의 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°C로 하고, 연신 배율을 6.2배로 하여(연신 온도/배율비=16.9), 120°C에서 열 고정을 행한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 압연 시트 2에 대해서 탄산칼슘의 제거, 연신 및 열 고정을 행하여, 다공질막 2를 얻었다. 얻어진 다공질막 2의 단위 면적당 중량은 6.9g/m²였다. 다공질막 2를 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2로 하였다.

[0188] 다공질막 1 대신에 다공질막 2를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로, 비수전해액 이차 전지 2를 제작하였다.

[0189] [실시예 3]

[0190] 실시예 1에서 얻은 다공질막 1을 5cm×5cm로 잘라낸 후, 당해 잘라낸 다공질막 1을 도 3에 도시한 바와 같이 15cm×15cm 프레임의 SUS제 지그에 테이프 고정하고, 항온조를 설치한 시마즈 가부시끼가이샤 제조 소형 탁상시험기(EZ-L)에서, 85°C에서 MD 방향의 길이가 1.5배가 되도록 추가 연신을 행함으로써, 다공질막 3을 얻었다.

[0191] 다공질막 3을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3으로 하였다.

[0192] 다공질막 1 대신에 다공질막 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로, 비수전해액 이차 전지 3을 제작하였다.

[0193] [실시예 4]

[0194] 실시예 1에서 얻은 다공질막 1을 5cm×5cm로 잘라낸 후, 당해 잘라낸 다공질막 1을 도 3에 도시한 바와 같이 15cm×15cm 프레임의 SUS제 지그에 테이프 고정하고, 항온조를 설치한 시마즈 가부시끼가이샤 제조 소형 탁상시험기(EZ-L)에서, 85°C에서 MD 방향의 길이가 1.2배가 되도록 추가 연신을 행함으로써, 다공질막 4를 얻었다.

[0195] 다공질막 4를 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 4로 하였다.

[0196] 다공질막 1 대신에 다공질막 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로, 비수전해액 이차 전지 4를 제작하였다.

[0197] [비교예 1]

[0198] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사 제조)을 68중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 낫본 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, 추가로 전체 부피에서 차지하는 비율이 38체적%가 되도록 평균 구멍 직경 $0.1\mu\text{m}$ 의 탄산칼슘(마루오칼슘사 제조)을 첨가해서, 이들을 분말 상태 그대로 핸HEL 믹서로 혼합하여, 혼합물 5를 얻었다. 그 후, 혼합물 5를, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물 5를 얻었다. 계속해서, 폴리올레핀 수지 조성물 5를 주속 2.5m/min의 롤로 압연하여, 압연 시트 5를 제작하였다. 그 후, 압연 시트 5를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서, 100°C에서 6.2배로 연신하고(연신 온도/배율비=16.1), 추가로 126°C에서 열 고정을 행하여, 다공질막 5를 얻었다. 얻어진 다공질막 5의 단위 면적당 중량은 6.4g/m²였다. 다공질막 5을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 5로 하였다.

[0199] 다공질막 1 대신에 다공질막 5를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 비수전해액 이차 전지 5를 제작하였다.

[0200] [실시예 5]

[0201] 비교예 1에서 얻은 다공질막 5를 5cm×5cm로 잘라낸 후, 당해 잘라낸 다공질막 5를 도 3에 도시한 바와 같이 15cm×15cm 프레임의 SUS제 지그에 테이프 고정하고, 항온조를 설치한 시마즈 가부시끼가이샤 제조 소형 탁상시험기(EZ-L)에서, 85°C에서 MD 방향의 길이가 1.5배가 되도록 추가 연신을 행함으로써, 다공질막 6을 얻었다.

[0202] 다공질막 6을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 6으로 하였다.

[0203] 다공질막 1 대신에 다공질막 6을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로, 비수전해액 이차 전지 6을 제작하였다.

[0204] [비교예 2]

[0205] 시판하고 있는 폴리올레핀 세퍼레이터(단위 면적당 중량: 13.9g/m²)를 다공질막 7(비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 7)로 하였다.

[0206] 다공질막 1 대신에 다공질막 7을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로, 비수전해액 이차 전지 7을 제작하였다.

[0207] 실시예 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 룰의 주속 [m/min]	연신 온도 [°C]	연신 배율 [%]	연신 온도/연신 배율 [°C/%]
실시예 1	4.0	100	700	14.3
실시예 2	3.0	105	620	16.9
비교예 1	2.5	100	620	16.1

[0208]

[측정 결과]

[0210]

실시예 1 내지 5 및 비교예 1, 2에서 얻어진 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 내지 7을 사용하여 상술한 스크래치 시험을 행하고, TD, MD에서의 「임계 하중」, 「임계 하중까지의 거리」를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0211]

또한, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1, 2에서 얻어진 비수전해액 이차 전지 1 내지 7의 사이클 특성을 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	단위 면적당 중량에 대한 찌르기 강도 [gf / (g / mm ²)]	스크래치 방향	임계 하중 [N]	임계 하중(임계점) 까지의 이동 거리 [mm]	1-T/M	100 사이클 후의 레이트 특성 [%]
실시예 1	64.1	MD	0.23	3.82	0.37	55
		TD	0.19	2.42		
실시예 2	52.5	MD	0.18	4.84	0.42	52
		TD	0.21	2.83		
실시예 3	53.5	MD	0.21	2.60	0.23	63
		TD	0.19	2.00		
실시예 4	57.2	MD	0.22	3.54	0.46	45
		TD	0.21	1.92		
실시예 5	63.4	MD	0.22	2.59	0.31	58
		TD	0.20	1.78		
비교예 1	67.0	MD	0.20	4.53	0.55	37
		TD	0.19	2.06		
비교예 2	25.0	MD	0.24	4.18	0.57	18
		TD	0.19	1.80		

[0212]

[결론]

[0213]

표 2에 나타낸 바와 같이, 「1-T/M」의 값이 0.54를 초과하는, 즉 「T/M」의 값이 0.46 미만이고, 스크래치 시험에서의 임계 하중까지의 거리의 이방성이 큰 비교예 1, 2에서 제조된 비수 이차 전지용 세퍼레이터 5, 7을 포함하는 비수전해액 이차 전지 5, 7은, 100 사이클 후의 레이트 특성(전지 특성 유지율)이 37%, 18%로 현저하게 낮은 것으로 확인되었다.

[0214]

이에 반해, 「1-T/M」의 값이 0.00 내지 0.54, 즉 「T/M」의 값이 0.45 내지 1.00이며, 스크래치 시험에서의 임계 하중까지의 거리의 이방성이 작은 실시예 1 내지 5에서 제조된 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 내지 4, 6을 포함하는 비수 이차 전지 1 내지 4, 6은, 100 사이클 후의 레이트 특성(전지 특성 유지율)이 45% 이상이며, 사이클 특성이 보다 우수한 것으로 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0216] 본 발명의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 방전 출력 특성, 특히 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지의 제조에 적절하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

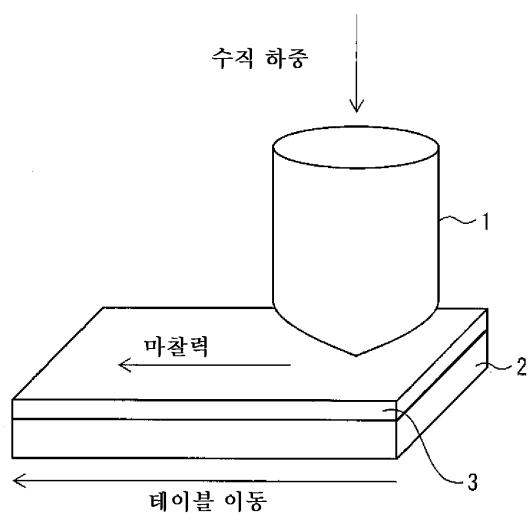
[0217] 1 : 다이아몬드 압자

2 : 기판(유리제 프레파라트)

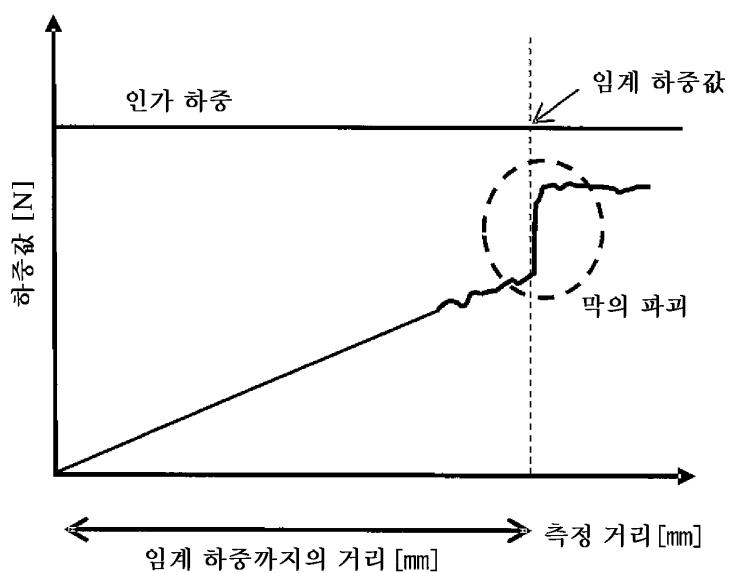
3 : 폴리울레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질막

도면

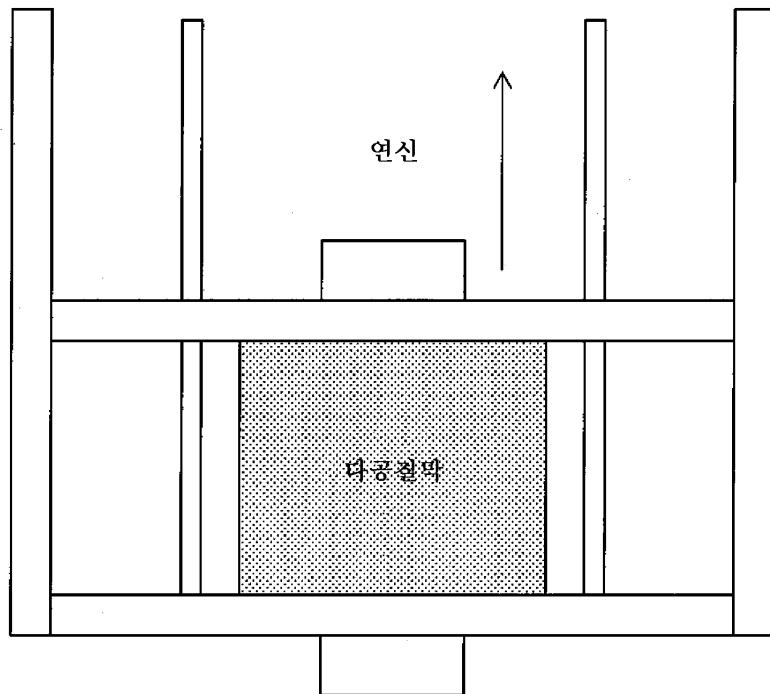
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 [0069]

【변경전】

연신온도/연신 배율의 비를 $16.5^{\circ}\text{C}/\%$ 미만으로

【변경후】

연신온도/연신 배율의 비를 $16.5^{\circ}\text{C}/배$ 미만으로

【직권보정 2】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 [0208]의 [표 1]의 첫번째 줄

【변경전】

연신온도/연신배율 [$^{\circ}\text{C}/\%$]

【변경후】

연신온도/연신배율 [$^{\circ}\text{C}/배$]

【직권보정 3】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 [0065]

【변경전】

(2) 연신 온도/연신 배율의 비 [$^{\circ}\text{C}/\%$]

【변경후】

(2) 연신 온도/연신 배율의 비 [$^{\circ}\text{C}/배$]