



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0050517  
(43) 공개일자 2011년05월13일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/><i>H01M 2/16</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7006037</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월06일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년03월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/063951</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/021248<br/>국제공개일자 2010년02월25일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2008-210751 2008년08월19일 일본(JP)<br/>(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>데이진 가부시킴가이샤<br/>일본 오사카후 오사카시 주오구 미나미혼마찌 1초<br/>메 6방 7고</p> <p>(72) 발명자<br/>니시카와 사토시<br/>일본 야마구치켄 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데<br/>이진 가부시킴가이샤 이와쿠니켄큐센타 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|--|---|

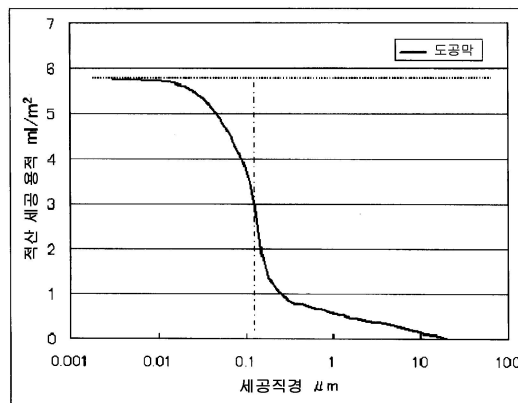
전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터**

**(57) 요약**

본 발명은, 섯다운 특성에 추가로, 우수한 내열성 및 이온 투과성을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 것을 목적으로 한다. 제 1 의 본 발명은, 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 기재의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 다공 복합막으로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 기재의 막 저항 (A), 기재의 걸리값 (B), 다공 복합막의 막 저항 (C) 및 다공 복합막의 걸리값 (D) 이, 특정한 관계를 만족시키는 것을 특징으로 한다. 또, 제 2 의 본 발명은, 수은 압입법에 의해 구한 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 한다. 제 3 의 본 발명은, 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 이고, 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도3**



(30) 우선권주장

JP-P-2008-219717 2008년08월28일 일본(JP)

JP-P-2008-233324 2008년09월11일 일본(JP)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

폴리올레핀 미(微)다공막으로 이루어지는 기재의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 다공 복합막으로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터로서,

상기 기재의 막 저항 (A), 상기 기재의 걸리값 (B), 상기 다공 복합막의 막 저항 (C) 및 상기 다공 복합막의 걸리값 (D) 이, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

$$0.005 \leq A/B \leq 0.020 \text{ [ohm} \cdot \text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})] \dots (1)$$

$$0.010 \leq C/D \leq 0.025 \text{ [ohm} \cdot \text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})] \dots (2)$$

$$A/B < C/D \dots (3)$$

(식 (1) ~ (3) 중, A 는 기재의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], B 는 기재의 걸리값 [sec/100cc], C 는 다공 복합막의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], D 는 다공 복합막의 걸리값 [sec/100cc] 를 각각 나타낸다. 또, 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>] 는 전해액에 프로필렌카보네이트 (PC) 와 에틸렌카보네이트 (EC) 가 중량비로 1 : 1 로 혼합된 용매에 LiBF<sub>4</sub> 를 1 mol / l 용해시킨 것을 사용하여, 20 °C 에서 측정된 경우의 값으로 한다)

**청구항 2**

폴리올레핀 미(微)다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 피복된 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터로서,

수은 압입법에 의해 구한 상기 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 0.1 ~ 0.2 μm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

수은 압입법에 의해 구한 상기 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경이 0.05 ~ 0.5 μm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

**청구항 4**

폴리올레핀 미(微)다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지 피브릴로 구성되는 내열성 다공질층이 적층되고 또한 일체화된 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터로서,

상기 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 이고,

상기 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 미다공막 중의 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 300 nm 이고, 상기 폴리올레핀 미다공막 중의 세공의 평균 구멍 직경이 10 ~ 100 nm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 100 nm 이고, 상기 폴리올레핀 미다공막 중의 세공의 평균 구멍 직경이 10 ~ 50 nm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 설퍼레이터.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 내열성 다공질층이 무기 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,  
상기 무기 필러가 금속 수산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,  
상기 무기 필러가 다공질 필러로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 10**

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 내열성 다공질층 중에 있어서, 상기 무기 필러가 상기 내열성 수지의 체적에 대해 0.4 ~ 4 배 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 11**

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 무기 필러의 평균 입자 직경이 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 내열성 다공질층의 공공률이 20 ~ 80 % 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 내열성 수지가 전방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,  
상기 전방향족 폴리아미드가 메타형 전방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 내열성 다공질층이 상기 폴리올레핀 미다공막의 양면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터에 관한 것으로, 특히 비수계 2 차 전지의 안전성을 향상시키는 기술에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 리튬 이온 2 차 전지로 대표되는 비수계 2 차 전지는, 고에너지 밀도로서, 휴대전화나 노트북 PC 와 같은 휴대용 전자기기의 주전원으로서 광범위하게 보급되어 있다. 이 리튬 이온 2 차 전지는 새로운 고에너지 밀도화가 요구되고 있지만, 안전성의 확보가 기술적인 과제가 되어 있다.
- [0003] 리튬 이온 2 차 전지의 안전성 확보에 있어서 세퍼레이터의 역할은 중요하고, 고강도 또한 섯다운 기능을 갖는다는 관점에서, 현상에서는 폴리에틸렌 미(微)다공막이 사용되고 있다. 여기서, 섯다운 기능이란, 전지의 온도가 상승했을 때에 미다공막의 구멍이 폐색되어 전류를 차단하는 기능을 말한다. 이 기능에 의해 전지의 발열이 억제되어, 전지의 열 폭주가 방지된다.
- [0004] 그러나, 섯다운 기능이 발현되어 전류가 차단된 후, 더욱 온도가 상승되어 미다공막을 구성하는 폴리에틸렌의 용점을 초과한 경우, 미다공막 자체가 용융 변형되어 전류 차단 기능이 없어진다. 그 결과, 전지의 열 폭주가 일어나, 전지 자체의 파괴뿐만 아니라, 전지를 장착한 장치의 파괴나, 발화에 의한 사고 등을 초래한다. 이와 같이, 리튬 이온 2 차 전지용 세퍼레이터에 대해서는, 더 나은 안전성 확보를 위해서, 섯다운 기능에 추가로 미다공막의 내열성도 요구되고 있다.
- [0005] 여기서, 섯다운 기능은 폴리에틸렌의 용융에 의한 구멍의 폐색을 그 작동 원리로 하고 있으므로 내열성과 상반되는 것이다. 따라서, 폴리에틸렌의 분자량, 결정 구조 등으로 내열성을 개선하는 기술에서는, 충분한 내열성을 얻을 수 없다.
- [0006] 한편, 종래, 세퍼레이터의 내열성을 개량한 기술로서, 폴리올레핀 미다공막에 내열성 고분자의 다공막을 적층시킨 세퍼레이터가 제안되어 있다 (예를 들어 특허문헌 1 ~ 4 참조).
- [0007] 특허문헌 1 은, 폴리올레핀 미다공막에 부직포를 적층시킨 예이다. 그러나, 부직포와 같은 섬유로 형성된 성형체는, 섬유 길이를 충분히 가늘게 할 수 없기 때문에, 얇게 하는 것이 곤란하고, 얇게 하고자 하면 섬유간의 공극이 조대한 것이 되어 버린다. 그 때문에, 고온에 노출되면 섬유간의 공극에 의해 폴리올레핀 미다공막이 막 파괴되는 경우가 있어, 내열성이 충분하다고는 할 수 없다.
- [0008] 특허문헌 2 는, 폴리올레핀 미다공막의 내부에 단섬유를 복합시킨 예이다. 그러나, 이것도 단섬유를 사용하고 있으므로, 상기 특허문헌 1 의 경우와 동일한 문제가 있다.
- [0009] 특허문헌 3 은, 상분리법으로 폴리올레핀 미다공막 상에 내열성 수지로 이루어지는 다공질층을 형성한 예이다. 이 방법에 의하면 내열성 수지로 이루어지는 다공질층을 충분히 박막화하는 것이 가능하다. 그리고, 조건을 섯한다면, 이 다공질층을 균일한 스펀지 형상의 구조로 할 수 있으므로, 상기와 같은 내열성에 대한 과제는 회피할 수 있다고 생각된다. 그러나, 여기서 개시되어 있는 것은 다공 구조가 적절한 것이 아니며, 이온 투과성도 매우 낮아져 있다.
- [0010] 특허문헌 4 는, 내열성 다공질층 중에 세라믹 분말을 혼합시킴으로써, 이온 투과성을 개선한 예이다. 그러나, 내열성 다공질층의 다공 구조에 대해서는 상세하게 개시되어 있지 않고, 이온 투과성도 충분하지 않다.

**섯행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-108249호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-054127호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2002-355938호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 3175730호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 이상과 같이, 내열성과 섯다운 특성의 양립을 목적으로 하여 내열성 다공질층을 추가한 구성의 종래의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터에 있어서는, 내열성이나 이온 투과성이 불충분하여, 그 개량이 요망되고 있다.

[0013] 그래서 본 발명은, 섯다운 특성에 추가로, 우수한 내열성 및 이온 투과성을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해서, 폴리올레핀 미다공막에 내열성 다공질층을 피복한 세퍼레이터에 대해 상세하게 검토한 바, 내열성 다공질층의 다공 구조가 특정한 조건을 만족시키는 경우, 혹은, 폴리올레핀 미다공막과 내열성 다공질층의 다공 구조의 관계가 특정한 조건을 만족시키는 경우에, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 나아가서는 우수한 전지 특성이 얻어지는 것을 알아낸 것이다. 즉, 본 발명은 이하의 구성을 채용하는 것이다.

[0015] 1. 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 기재의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 다공 복합막으로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 기재의 막 저항 (A), 그 기재의 걸리값 (B), 그 다공 복합막의 막 저항 (C) 및 그 다공 복합막의 걸리값 (D) 이, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0016]  $0.005 \leq A/B \leq 0.020$  [ohm · cm<sup>2</sup>/(sec/100cc)] ... (1)

[0017]  $0.010 \leq C/D \leq 0.025$  [ohm · cm<sup>2</sup>/(sec/100cc)] ... (2)

[0018]  $A/B < C/D$  ... (3)

[0019] (식 (1) ~ (3) 중, A 는 기재의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], B 는 기재의 걸리값 [sec/100cc], C 는 다공 복합막의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], D 는 다공 복합막의 걸리값 [sec/100cc] 을 각각 나타낸다. 또, 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>] 는 전해액에 프로필렌카보네이트 (PC) 와 에틸렌카보네이트 (EC) 가 중량비로 1 : 1 로 혼합된 용매에 LiBF<sub>4</sub> 를 1 mol / l 용해시킨 것을 사용하여, 20 °C 에서 측정된 경우의 값으로 한다)

[0020] 2. 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 피복된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 수은 압입법에 의해 구한 그 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 0.1 ~ 0.2 μm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0021] 3. 수은 압입법에 의해 구한 상기 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경이 0.05 ~ 0.5 μm 인 것을 특징으로 하는 상기 2 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0022] 4. 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지 피브릴로 구성되는 내열성 다공질층이 적층되고 또한 일체화된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 이고, 그 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0023] 5. 상기 폴리올레핀 미다공막 중의 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 300 nm 이고, 상기 폴리올레핀 미다공막 중의 세공의 평균 구멍 직경이 10 ~ 100 nm 인 것을 특징으로 하는 상기 4 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0024] 6. 상기 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 100 nm 이고, 상기 폴리올레핀 미다공막 중의 세공의 평균 구멍 직경이 10 ~ 50 nm 인 것을 특징으로 하는 상기 5 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0025] 7. 상기 내열성 다공질층이 무기 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0026] 8. 상기 무기 필러가 금속 수산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 7 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0027] 9. 상기 무기 필러가 다공질 필러로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 7 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0028] 10. 상기 내열성 다공질층 중에 있어서, 상기 무기 필러가 상기 내열성 수지의 체적에 대해 0.4 ~ 4 배 함유되

어 있는 것을 특징으로 하는 상기 7 ~ 9 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

- [0029] 11. 상기 무기 필러의 평균 입자 직경이 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 하는 상기 7 ~ 10 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.
- [0030] 12. 상기 내열성 다공질층의 공공률이 20 ~ 80 % 인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 11 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.
- [0031] 13. 상기 내열성 수지가 전방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 12 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.
- [0032] 14. 상기 전방향족 폴리아미드가 메타형 전방향족 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 상기 13 에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.
- [0033] 15. 상기 내열성 다공질층이 상기 폴리올레핀 미다공막의 양면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 14 중 어느 하나에 기재된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

**발명의 효과**

- [0034] 본 발명에 의하면, 섀다운 특성에 추가로, 우수한 내열성 및 이온 투과성을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터가 얻어진다. 이러한 세퍼레이터는, 비수계 2 차 전지의 안전성 및 전지 특성을 향상시키는 데에 매우 유효하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0035] 도 1 은 기재와 도공막의 각각에 대한, 수은 압입법으로 얻어진 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 단위 무게당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/g}$ ) 의 측정 결과의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 2 는 기재와 도공막의 각각에 대한, 수은 압입법으로 얻어진 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 단위 면적당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 환산 결과의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3 은 기재와 도공막의 단위 면적당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 차분과 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 의 상관 관계의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 4 는 본 발명의 세퍼레이터에 대한 DSC 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0036] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해서 여러가지 관점에서 다면적으로 발명을 파악한 것으로, 하기 (I) ~ (III) 의 3 개의 타입으로 크게 나눌 수 있다.

- [0037] (I) 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 기재의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 다공 복합막으로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 기재의 막 저항 (A), 그 기재의 걸리값 (B), 그 다공 복합막의 막 저항 (C) 및 그 다공 복합막의 걸리값 (D) 이, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

[0038]  $0.005 \leq A/B \leq 0.020$  [ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})$ ] ... (1)

[0039]  $0.010 \leq C/D \leq 0.025$  [ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})$ ] ... (2)

[0040]  $A/B < C/D$  ... (3)

- [0041] (식 (1) ~ (3) 중, A 는 기재의 막 저항 [ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ], B 는 기재의 걸리값 [ $\text{sec}/100\text{cc}$ ], C 는 다공 복합막의 막 저항 [ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ], D 는 다공 복합막의 걸리값 [ $\text{sec}/100\text{cc}$ ] 을 각각 나타낸다. 또, 막 저항 [ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ] 는 전해액에 프로필렌카보네이트 (PC) 와 에틸렌카보네이트 (EC) 가 중량비로 1 : 1 로 혼합된 용매에  $\text{LiBF}_4$  를 1 mol / l 용해시킨 것을 사용하여, 20  $^{\circ}\text{C}$  에서 측정된 경우의 값으로 한다)

- [0042] (II) 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 피복된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 수은 압입법에 의해 구한 그 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.

- [0043] (III) 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지 피브릴로 구성되는 내열성 다공질층이 적층되고 또한 일체화된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 이고, 그 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터.
- [0044] 이하, 각 발명에 대해 상세히 서술한다.
- [0045] [제 1 의 본 발명]
- [0046] 제 1 의 본 발명에 관련된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 기재의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 형성된 다공 복합막으로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 기재의 막 저항 (A), 그 기재의 걸리값 (B), 그 다공 복합막의 막 저항 (C) 및 그 다공 복합막의 걸리값 (D) 이, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0047]  $0.005 \leq A/B \leq 0.020$  [ohm · cm<sup>2</sup>/(sec/100cc)] ... (1)
- [0048]  $0.010 \leq C/D \leq 0.025$  [ohm · cm<sup>2</sup>/(sec/100cc)] ... (2)
- [0049]  $A/B < C/D$  ... (3)
- [0050] 여기서, 식 (1) ~ (3) 중, A 는 기재의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], B 는 기재의 걸리값 [sec/100cc], C 는 다공 복합막의 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>], D 는 다공 복합막의 걸리값 [sec/100cc] 을 각각 나타낸다. 또, 막 저항 [ohm · cm<sup>2</sup>] 는, 전해액에 프로필렌카보네이트 (PC) 와 에틸렌카보네이트 (EC) 가 중량비로 1 : 1 로 혼합된 용매에 LiBF<sub>4</sub> 를 1 mol/l 용해시킨 것을 사용하여, 20 °C 에서 측정된 경우의 값으로 한다.
- [0051] 이와 같은 제 1 의 본 발명에 의하면, 우수한 내열성, 이온 투과성, 충방전 특성, 사이클 특성, 및 섯다운 특성 (SD 특성) 을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터가 얻어진다. 이러한 세퍼레이터는, 비수계 2 차 전지의 안전성 및 내구성을 향상시키는 데에 매우 유효하다.
- [0052] (막 저항을 걸리값으로 나눈 값)
- [0053] 본 발명에서는, 기재의 막 저항 (A) 을 기재의 걸리값 (B) 으로 나눈 값 (A/B) 이 0.005 ~ 0.020 ohm · cm<sup>2</sup> / (sec/100cc) 인 것이 필요하다. A/B 가 0.005 미만이면, 세퍼레이터 중으로의 전해액의 함침이 곤란하여, 이온 투과성을 저해시키는 경우가 있다. 그리고, 이 경우, 전지의 충방전 특성이나 사이클 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또, A/B 가 0.020 을 초과하면, 기재와 도공층의 계면에 있어서 클로킹이 일어나기 쉬워져, 클로킹 유래의 문제가 빈번하게 발생하므로 바람직하지 않다. 클로킹 유래의 문제를 구체적으로 서술하면, 섯다운 특성이나 이온 투과성의 저하가 일어나는 경우가 있고, 그것에 수반하여 전지의 안전성을 확보하는 것이 곤란해지거나, 충방전 특성이나 사이클 특성이 불충분해지거나 하는 경우가 있다.
- [0054] 또, 다공 복합막의 막 저항 (C) 을 다공 복합막의 걸리값 (D) 으로 나눈 값 (C/D) 은 0.010 ~ 0.025 ohm · cm<sup>2</sup> / (sec/100cc) 인 것을 필요로 한다. C/D 가 0.010 미만이면, 전해액이 세퍼레이터 중에 함침되기 어려워져, 이온 투과성도 저하되어 버리기 때문에, 전지의 충방전 특성이나 사이클 특성에 악영향을 미치므로 바람직하지 않다. 또, C/D 가 0.025 를 초과하면, 열수축률이 높아져, 내열성이 불충분해지므로 바람직하지 않다.
- [0055] 또한, 제 1 의 본 발명에 있어서는,  $A/B < C/D$  인 것이 필요하다.  $A/B \geq C/D$  이면, 이온 투과성이 현저하게 저해되고, 나아가 SD 특성이 저하되는 경우도 있기 때문에 바람직하지 않다. 이것은 기재와 내열성 다공질층의 계면에 있어서 클로킹이 일어나기 때문인 것으로, 이와 같은 경우에는 동일하게 이온 투과성이 현저하게 저해된다. 또, 클로킹의 정도에 따라서는 SD 특성도 저하되는 경우가 있다.
- [0056] 이하에, 막 저항을 걸리값으로 나눈 값의 물리적 개념에 대해 설명한다.
- [0057] 본 발명에 있어서의 걸리값이란, 막의 통기성에 관한 지표로서, JIS P8117 의 규격에 준하여 정해진다. 일반적으로, 이 걸리값이 작을수록 통기성이 양호하다고 할 수 있다. 걸리값은 하기 식 (4) 에 의해 부여된다.
- [0058]  $tG = K \cdot (\tau^2 \cdot L) / (\varepsilon \cdot d)$  ... (4)
- [0059] 여기서, 식 (4) 중, tG 는 걸리값 (sec/100cc), K 는 비례 상수 (0.0778 sec/100cc),  $\tau$  는 곡로울 (단위는 무



차원으로, 임의의 곡률에 대해 곡률 길이를 막 두께로 나눈 값을 평균한 것), L 은 막 두께 (cm),  $\epsilon$  는 공공률 (무차원), d 는 평균 구멍 직경 (cm) 을 각각 나타낸다.

[0060] 또, 막 저항은 하기 식 (5) 에 의해 부여된다.

[0061]  $R_m = (\rho \cdot \tau^2 \cdot L) / \epsilon \dots (5)$

[0062] 여기서, 식 (5) 중,  $R_m$  은 막 저항 ( $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ),  $\rho$  는 전해액의 비저항 ( $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ ), L 은 막 두께 (cm),  $\epsilon$  는 공공률 (단위는 무차원) 을 각각 나타낸다. 또한, 전해액의 비저항  $\rho$  은, 전해액이 1 mol/l  $\text{LiBF}_4$  PC/EC (1/1 중량비) 로서 온도가 20 °C 인 경우에는,  $2.66 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  가 된다.

[0063] 상기 식 (4) 와 상기 식 (5) 로부터, 평균 구멍 직경 (d) 은 하기 식 (6) 으로부터 구할 수 있다.

[0064]  $d = (K / \rho) \cdot (R_m / tG) \dots (6)$

[0065] 식 (6) 으로부터 알 수 있는 바와 같이, 막 저항을 거리값으로 나눈 값 ( $R_m / tG$ ) 은, 평균 구멍 직경에 비례하는 값으로, 측정 조건에 따라 결정되는  $K / \rho$  를 넣어 계산함으로써 평균 구멍 직경이 산출된다. 여기서, 이 평균 구멍 직경 d 는 평균된 반경을 부여한다. 제 1 의 본 발명의 경우,  $K / \rho = 2.92 \times 10^{-4} \text{ sec} / 100\text{cc} / (\text{ohm} \cdot \text{cm})$  이다. 따라서, 상기 식 (1) 및 (2) 를 그 구체적 수치로 나타내면, 이하의 식 (1-A) 및 식 (2-A) 가 된다.

[0066]  $15 \text{ (nm)} \leq d \leq 58 \text{ (nm)} \dots (1-A)$

[0067]  $29 \text{ (nm)} \leq d \leq 73 \text{ (nm)} \dots (2-A)$

[0068] (내열성 다공질층)

[0069] 본 발명에 있어서, 내열성 다공질층은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 편면에 적층된 내열성 수지를 함유하는 다공질 피복층이다. 또, 이 내열성 다공질층은, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 서로 연결된 구조로 되어 있고, 일방의 면에서 타방의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 되어 있다.

[0070] 본 발명에 있어서의 내열성 수지에는, 융점이 200 °C 이상인 수지 이외에도, 실질적으로 융점이 존재하지 않고 열분해 온도가 200 °C 이상인 수지도 포함하는 것이다. 이와 같은 내열성 수지로서는, 전방향족 폴리아미드 나 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이들 중 전방향족 폴리아미드가, 2 차 전지의 내구성이 우수한 것이 되기 때문에 바람직하다.

[0071] 상기 전방향족 폴리아미드에는 메타형과 파라형이 있는데, 메타형이 2 차 전지의 내구성이 보다 우수하다는 관점에서 바람직하고, 다공 구조를 형성하기 쉽다는 관점에서도 바람직하다.

[0072] 본 발명에 있어서, 내열성 다공질층의 공공률은 20 ~ 80 % 의 범위가 바람직하고, 나아가 40 ~ 70 % 의 범위가 바람직하며, 특히 50 ~ 70 % 의 범위가 바람직하다. 이로써, 전지의 충방전시에 전극이 팽창 수축해도, 세퍼레이터가 이 변형에 추종하기 쉽다는 효과가 생겨, 결과적으로 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다. 내열성 다공질층의 두께는, 내열성의 관점에서 2  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다. 내열성 다공질층의 단위 면 적당 중량은, 사용 재료에 따라 상이한 것이기 때문에 한 마디로 언급할 수 없지만, 대체로 2 ~ 10  $\text{g}/\text{m}^2$  인 것이 바람직하다.

[0073] (무기 필러)

[0074] 본 발명에 있어서, 내열성 다공질층은 무기 필러를 포함하는 것이 바람직하다. 내열성 다공질층에 무기 필러가 포함되면, 세퍼레이터가 고온도가 되었을 때의 열수축이 억제되어, 세퍼레이터의 압축 강도가 더욱 강고해진다. 그 결과, 2 차 전지용 세퍼레이터의 내열성을 향상시키는 효과가 생긴다. 또, 무기 필러 자체의 특유의 기능 (예를 들어 내열성이나 열전도성, 난연성, 가스 흡수성 등) 을 세퍼레이터의 기능에 부가할 수 있는 점에서도 바람직하다.

[0075] 내열성 다공질층 중에 있어서의 무기 필러의 함유량은, 내열성 수지의 체적에 대해 0.4 ~ 4 배인 것이 바람직하다. 무기 필러의 함유량이 내열성 수지의 체적에 대해 0.4 배 미만이면, 무기 필러의 내열성 향상의 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 무기 필러의 함유량이 내열성 수지의 체적에 대해 4 배를 초과하면, 내열성 다공질층이 지나치게 치밀화되어 이온 투과성이 저하되는 경우가 있다. 또, 이 경우, 내열성

다공질층이 물려져, 핸들링성이 현저하게 저하되는 경우도 있다.

[0076] 무기 필러의 평균 입자 직경은, 0.1  $\mu\text{m}$  이상 1  $\mu\text{m}$  이하의 범위가 바람직하다. 평균 입자 직경이 1  $\mu\text{m}$  를 초과한 경우, 세퍼레이터가 고온 하에 노출되었을 때에 단락 발생을 충분히 방지할 수 없게 되는 경우가 있고, 또, 내열성 다공질층을 적절한 두께로 성형하는 것이 곤란해질 가능성도 있다. 평균 입자 직경이 0.1  $\mu\text{m}$  보다 작은 경우, 무기 필러가 세퍼레이터로부터 분말이 떨어지기 쉬워져, 핸들링성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또, 이와 같이 작은 필러를 사용하는 것은, 비용 상의 관점에서도 실질적으로 곤란하다.

[0077] 무기 필러의 종류로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 탄산염, 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알루미늄이나 지르코니아, 실리카, 마그네시아, 티타니아와 같은 금속 산화물, 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘과 같은 금속 수산화물이 바람직하고, 특히 분산성의 관점에서 알루미늄 또는 수산화알루미늄이 바람직하다. 또한, 수산화알루미늄으로서는, 깎사이트 조성, 바이어라이트 조성, 베이마이트 조성 및 이들의 혼합 조성을 가진 것이 바람직한데, 그 중에서도 깎사이트 조성을 가진 것이 바람직하다.

[0078] 그런데, 무기 필러로서, 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물을 적용한 경우에는, 다음과 같은 이점이 있다. 즉, 금속 수산화물은, 가열함으로써 탈수 반응이 일어나, 금속 산화물이 생성됨과 함께 물이 방출된다. 이 탈수 반응은 큰 흡열을 수반하는 반응이다. 이 때문에, 금속 수산화물을 포함한 세퍼레이터를 전지에 장착한 경우, 전지 온도가 상승했을 때에 탈수 반응이 일어나 세퍼레이터를 난연화시킬 수 있다. 또, 방출된 물에 의해 가연성의 전해액이 희석되기 때문에, 세퍼레이터뿐만 아니라 전해액의 난연화에도 효과가 있어, 전지 전체를 난연화하는 데에 있어서도 유효하다. 나아가, 금속 수산화물은 알루미늄 등과 같은 금속 산화물과 비교하여 부드럽기 때문에, 세퍼레이터에 포함되는 무기 필러에 의해, 제조 장치의 시트 반송 부분 등이 마모되어 버린다는 핸들링성의 문제도 발생하지 않는다. 또, 내열성 다공질층으로 피복된 세퍼레이터는, 일반적으로 내열성 다공질층이 정전기를 띄기 쉽기 때문에 핸들링성이 저하되어 버리는 경향이 있다. 그러나, 내열성 다공질층에 금속 수산화물이 함유되어 있는 경우에는, 대전된 전하의 감쇠가 빨라지기 때문에, 대전을 낮은 레벨로 유지하는 것이 가능해져, 핸들링성이 개선된다.

[0079] 금속 수산화물로서는, 특히 200  $^{\circ}\text{C}$  이상 600  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 탈수 반응이 일어나는 것이 바람직하고, 250  $^{\circ}\text{C}$  ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  의 범위이면 보다 바람직하다. 비수계 2 차 전지에서는 정극의 분해 반응에 수반되는 발열이 가장 위험한 것으로 생각되고 있고, 이 분해 반응은 300  $^{\circ}\text{C}$  근방에서 일어난다. 이 때문에, 금속 수산화물의 탈수 반응의 발생 온도가 200  $^{\circ}\text{C}$  이상 600  $^{\circ}\text{C}$  이하의 범위 내이면, 전지의 발열을 유효하게 방지할 수 있다. 또한, 전지가 200  $^{\circ}\text{C}$  이상일 때에는 부극은 거의 활성을 잃고 있으므로, 생성된 물과 반응하여 발열 반응을 일으키는 경우는 없어 안전하다. 또, 금속 수산화물의 탈수 반응 온도가 200  $^{\circ}\text{C}$  이상이면, 폴리올레핀 미다공막의 셋다운 온도보다 낮은 온도에서 탈수 반응이 일어나 버리는 경우는 없기 때문에, 셋다운 특성에 영향을 미치는 경우도 없다. 금속 수산화물의 탈수 반응 온도가 600  $^{\circ}\text{C}$  를 초과하는 경우, 비수계 2 차 전지의 발열을 바람직하게 방지할 수 없을 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 이 관점에서, 수산화알루미늄은 대체로 250 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 탈수 반응이 일어나고, 수산화마그네슘은 대체로 350 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 탈수 반응이 일어나기 때문에 바람직하다. 또, 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘은, 비수계 2 차 전지 내에 존재하는 불화수소로부터 정극을 보호하여, 전지의 내구성을 개선하는 효과가 있다는 관점에서도 바람직하다.

[0080] 또한, 상기 금속 수산화물로 이루어지는 무기 필러에 추가로, 핸들링성 등에 악영향을 주지 않는 범위에서, 알루미늄 등의 금속 산화물이나 그 밖의 무기 필러를 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0081] 한편, 본 발명에 있어서의 무기 필러로서는, 다공질 필러를 사용하는 것도, 이하의 관점에서 바람직하다. 즉, 무기 필러를 적용한 계에서는, 전지 내에 미량으로 존재하는 수분이나 불화수소가 무기 필러의 표면 부분과 반응함으로써, 전해액이나 전극 표면에 형성되어 있는 SEI (Solid Electrolyte Interface) 피막의 분해가 촉진되어 버리고, 그 결과, 전지 내에서 가스가 발생되어 전지의 내구성을 저하시켜 버리는 경우가 있다. 특히, 내열성 다공질층을 구성하는 내열성 수지는 일반적으로 수분을 흡착하기 쉬운 물질이기 때문에, 내열성 다공질층에는 수분이 비교적 많이 함유되기 쉬워, 상기 내구성 저하의 문제는 일어나기 쉽다. 그런데, 무기 필러로서 다공질 필러를 이용하면, 발생한 가스를 다공질 필러에 의해 트랩시킬 수 있다. 이 때문에, 전지의 내구성을 대폭 개선하는 것이 가능해진다. 또, 다공질 필러는 일반적으로  $\alpha$ -알루미늄 등의 치밀한 금속 산화물 필러 등과 비교하여 부드럽기 때문에, 다공질 필러에 의해 제조 장치의 시트 반송부 등이 마모되어 버리거나 하는 핸들링성의 문제도 발생하지 않는다.

- [0082] 다공질 필러로서는, 비표면적이 40 ~ 3000 m<sup>2</sup>/g 인 것이 바람직하고, 40 ~ 1000 m<sup>2</sup>/g 이면 보다 바람직하고, 40 ~ 500 m<sup>2</sup>/g 이면 더욱 바람직하다. 이와 같은 다공질 필러를 이용하면, 전지 내에 미량으로 존재하는 수분이나 불화수소의 활성을 현저하게 저하시켜, 전해질의 분해 등에 의한 가스 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 전지의 내구성을 더욱 개선하는 것이 가능해진다. 또한, 비표면적이 40 m<sup>2</sup>/g 미만이면, 수분이나 불화수소의 활성을 충분히 저하시킬 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 또, 3000 m<sup>2</sup>/g 보다 커지면, 다공질층의 성형이 곤란해져, 다공질층의 강도가 현저하게 저하되어 버리는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 여기서, 비표면적은, 질소 가스 흡착법으로 측정된 흡착 등온선을 BET 식 (Brunauer, Emmett 및 Teller 에 의해 도출된 식) 으로 해석함으로써 구한 것이다.
- [0083] 또, 다공질 필러는 50 nm 이하의 메소 구멍 또는 2 nm 이하의 마이크로 구멍으로 구성되는 것이 바람직하고, 특히 2 nm 이하의 마이크로 구멍이 발달된 구조로 되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 서술한 수분이나 불화수소의 활성 저하 효과가 발현되기 쉬워지기 때문이다.
- [0084] 다공질 필러로서는, 예를 들어 제올라이트, 활성탄, 활성 알루미늄, 다공질 실리카, 수산화마그네슘이나 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물을 열처리하여 얻어지는 다공질 필러 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도 활성 알루미늄이 바람직하다. 여기서, 활성 알루미늄란, 시성식이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (x 는 0 이상 3 이하의 값을 취할 수 있다) 로 나타내는 다공질 필러를 말한다. 활성 알루미늄의 표면은, 아모르퍼스 형상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 깎사이트 형상의 Al(OH)<sub>3</sub>, 베이마이트 형상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 등의 구조로 되어 있는 것이 바람직하고, 이로써 수분이나 불화수소의 활성 저하 효과가 보다 양호하게 얻어지게 된다. 또한, 무기 필러로서는, 다공질 필러와 비다공질 필러를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0085] (폴리올레핀 미다공막)
- [0086] 본 발명에 있어서의 폴리올레핀 미다공막은, 폴리올레핀으로 이루어지고, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있고, 일방의 면으로부터 타방의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능해진 막이다. 폴리올레핀으로서, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 이들의 조합 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은 폴리에틸렌인데, 이 폴리에틸렌으로서 고밀도 폴리에틸렌이나, 고밀도 폴리에틸렌과 초고분자량 폴리에틸렌의 혼합물 등이 바람직하다.
- [0087] 본 발명에 있어서, 폴리올레핀 미다공막의 막 두께는, 5 ~ 20 μm 의 범위가 바람직하다. 막 두께가 5 μm 보다 작으면 강도가 저하되어 바람직하지 않다. 또 20 μm 를 초과하면 전지의 출력 특성을 저하시키거나, 에너지 밀도가 저하되거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 공공률은 20 ~ 80 % 의 범위가 매우 적합하고, 나아가 30 ~ 60 % 의 범위가 바람직하다. 공공률이 20 % 보다 낮으면, 충분한 이온 투과성이 얻어지지 않아 전지의 출력 특성이 저하된다. 또, 공공률이 80 % 보다 높아지면, 전지 세퍼레이터로서의 충분한 강도를 확보하는 것이 곤란해지고, 또한 양호한 섯다운 기능을 발현시키는 것이 곤란해진다.
- [0088] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값은 50 ~ 500 초/100cc 인 것이 바람직하고, 나아가 100 ~ 300 초/100cc 인 것이 바람직하다. 또, 강도의 지표인 돌자 강도는 200 g 이상이 바람직하고, 나아가 300 g 이상이 바람직하다.
- [0089] (비수계 2 차 전지용 세퍼레이터)
- [0090] 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터의 특징은, 전술한 바와 같이 내열성 다공질층과 기재의 구멍 직경을 특정하는 것에 있고, 이와 같은 구성으로 함으로써 내열성과 양호한 이온 투과성, 섯다운 특성을 양립할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 있어서, 세퍼레이터의 막 두께는 5 ~ 25 μm 의 범위가 바람직하다. 세퍼레이터의 막 두께가 5 μm 보다 얇아지면, 세퍼레이터를 핸들링 가능한 충분한 강도를 얻는 것이 곤란해진다. 또, 25 μm 보다 두꺼워지면, 이온 투과성이 불충분해져 전지의 방전성이나 저온 특성이 불충분해지는 경우가 있거나, 전지의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있거나 하는 문제가 생기는 경우가 있다.
- [0092] 세퍼레이터의 공공률은 20 ~ 80 % 의 범위가 바람직하고, 나아가 40 ~ 70 % 의 범위가 바람직하다. 공공률이 20 % 보다 낮으면, 이온 투과성이 저하되어 방전성이 현저하게 저하되므로 바람직하지 않다. 또, 80 % 보다 높으면 내열성이 저하되거나, 강도가 불충분하거나 하는 문제가 생긴다. 세퍼레이터의 공공률을 이와 같은 범위로 하기 위해서는, 상기 서술한 바와 같이 내열성 다공질층의 공공률은 20 ~ 80 % 의 범위가 바람직하다.

- [0093] 세퍼레이터의 걸리값은 400 초/100cc 이하가 바람직하고, 300 초/100cc 이하가 더욱 바람직하다. 걸리값이 400 초/100cc 보다 높아지면 이온 투과성이 충분하지 않아, 전지의 방전 특성, 저온 특성상 바람직하지 않다.
- [0094] 세퍼레이터는, 175 °C 에 있어서의 MD 방향 및 TD 방향의 열수축률이 모두 20 % 이하가 되는 것이 바람직하고, 나아가 15 % 이하가 되는 것이 바람직하다. 이와 같은 열수축률의 범위이면, 전지가 고온에 노출된 경우나 내부 단락 등의 이상이 발생한 경우에 있어서, 안전성을 충분히 확보하는 것이 가능해진다.
- [0095] 본 발명에 있어서, 내열성 다공질층은 폴리올레핀 미다공막의 적어도 표리 일방의 면에 성형하면 되는데, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀 미다공막의 표리 양면에 성형하는 것이 바람직하다. 양면에 성형함으로써, 보다 높은 내열성을 부여할 수 있어, 컬에 의한 핸들링 상의 문제를 일으키지 않게 된다. 또, 본 발명의 내열성 다공질층은 충방전의 과정에서 전극 표면에 생기는 피막을 양호한 형태로 하는 효과가 있다. 이 때문에, 정극 표면 및 부극 표면의 쌍방에 내열성 다공질층이 접촉하고 있는 것이, 전지의 사이클 특성이나, 보존 특성 등의 내구성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 따라서, 폴리올레핀 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층을 성형한 형태인 것이 바람직하다.
- [0096] (폴리올레핀 미다공막의 제조 방법)
- [0097] 본 발명에 있어서, 기체가 되는 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법은, 본 발명에 있어서의 폴리올레핀 미다공막의 물성을 만족시키는 것을 제조할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 (i) ~ (vi)의 공정을 포함하는 방법을 채용할 수 있다.
- [0098] (i) 폴리올레핀 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 조정하는 공정.
- [0099] (ii) 상기 용액을 폴리올레핀 조성물의 용점 이상 또한 용점 +60 °C 이하의 온도에서 다이로부터 압출하고, 냉각시켜 겔상(狀) 조성물을 형성하는 공정.
- [0100] (iii) 상기 겔상 조성물을 연신하는 공정.
- [0101] (iv) 연신된 겔상 조성물을 열 고정시키는 공정.
- [0102] (v) 상기 용제를 제거하는 공정.
- [0103] (vi) 어닐하는 공정.
- [0104] 여기서, 상기 공정 (i) 에 있어서의 용제로서는, 파라핀, 유동 파라핀, 파라핀유, 광유, 피마자유, 테트라린, 에틸렌글리콜, 글리세린, 데카린, 톨루엔, 자일렌, 디에틸트리아민, 에틸렌디아민, 디메틸술폭사이드, 헥산 등을 들 수 있다. 또, 상기 공정 (iii) 에 있어서의 연신 방법으로서는 2 축 연신이 바람직하고, 종연신과 횡연신을 따로 따로 실시하는 축차 2 축 연신, 종연신과 횡연신을 동시에 실시하는 동시 2 축 연신의 어느 방법도 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0105] (비수계 2 차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법)
- [0106] 본 발명에 있어서, 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법은, 본 발명의 세퍼레이터의 물성을 만족시키는 것을 제조할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 (i) ~ (v)의 공정을 거쳐 제조하는 것이 가능하다.
- [0107] (i) 내열성 수지를 용제에 녹여, 도공용 슬러리를 제조하는 공정.
- [0108] (ii) 상기 슬러리를 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 표면에 도공하는 공정.
- [0109] (iii) 상기 슬러리가 도공된 폴리올레핀 미다공막을, 상기 내열성 수지를 응고시키는 것이 가능한 응고액으로 처리하는 공정.
- [0110] (iv) 상기 응고액을 수세함으로써 제거하는 공정.
- [0111] (v) 물을 건조시키는 공정.
- [0112] 상기 공정 (i) 에 있어서, 용제는 내열성 수지를 용해시키는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 극성 용제가 바람직하고, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드 등을 들 수 있다. 또, 당해 용제는 이들의 극성 용제에 추가로 내열성 수지에 대해 빈용제가 되는 용제도 첨가할 수 있다. 이와 같은 빈용제를 적용함으로써 마이크로 상분리 구조가 유발되어, 내열성 다공질층을 형성하는데 있어서 다공화가 용이해진다. 빈용제로서는, 알코올류가 바람직하고, 특히 글리콜과 같은

다가 알코올이 바람직하다. 도공용 슬러리 중의 내열성 수지의 농도는 4 ~ 9 중량% 가 바람직하다.

- [0113] 또한, 내열성 다공질층 중에 무기 필러를 포함시킨 구성의 경우에는, 이 공정 (i) 에 있어서 도공용 슬러리 중에 무기 필러를 분산시키면 된다. 이 경우, 무기 필러의 분산성이 바람직하지 않을 때에는, 무기 필러를 실란 커플링제 등으로 표면 처리하여, 분산성을 개선하는 수법도 적용 가능하다.
- [0114] 상기 공정 (ii) 에서는, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 표면에 당해 슬러리를 도공하는데, 폴리올레핀 미다공막의 양면에 내열성 다공질층을 형성하는 경우에는, 폴리올레핀 미다공막의 양면에 동시에 도공하는 것이, 공정의 단축이라는 관점에서 바람직하다. 당해 슬러리를 도공하는 방법으로는, 나이프 코터법, 그라비아 코터법, 스크린 인쇄법, 마이어바법, 다이 코터법, 리버스 롤 코터법, 잉크젯법, 스프레이법, 롤 코터법 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 도막을 균일하게 형성한다는 관점에서, 리버스 롤 코터법이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막의 양면에 동시에 도공하는 경우에는, 예를 들어, 폴리올레핀 미다공막을 1 쌍의 마이어바 사이에 통과시킴으로써 당해 막의 양면에 과잉인 슬러리를 도포하고, 이것을 1 쌍의 리버스 롤 코터 사이에 통과시켜 과잉인 슬러리를 긁어냄으로써 정밀 계량한다는 방법을 들 수 있다.
- [0115] 상기 공정 (iii) 에서는, 슬러리를 도공한 폴리올레핀 미다공막을, 당해 내열성 수지를 응고시키는 것이 가능한 응고액으로 처리함으로써, 내열성 수지를 응고시켜 내열성 다공질층을 형성하고, 무기 필러를 포함하는 구성의 경우에는 무기 필러가 결합된 다공질층을 형성한다. 응고액으로 처리하는 방법으로는, 슬러리를 도공한 폴리올레핀 미다공막에 대해 응고액을 스프레이로 분사하는 방법이나, 당해 미다공막을 응고액이 들어간 욕 (응고욕) 중에 침지하는 방법 등을 들 수 있다. 여기서, 응고욕을 설치하는 경우에는, 도공 장치의 하방에 설치하는 것이 바람직하다. 응고액으로서는, 당해 내열성 수지를 응고시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 물, 또는, 슬러리에 사용한 용제에 물을 적당량 혼합시킨 것이 바람직하다. 여기서, 물의 혼합양은 응고액에 대해 40 ~ 80 중량% 가 바람직하다. 물의 양이 40 중량% 보다 적으면, 내열성 수지를 응고하는데에 필요한 시간이 길어지거나, 응고가 불충분해지거나 하는 문제가 생긴다. 또, 물의 양이 80 중량% 보다 많으면, 용제 회수에 있어서 비용이 높아지거나, 응고액과 접촉하는 표면의 응고가 지나치게 빨라져 표면이 충분히 다공화되지 않거나 하는 문제가 생긴다.
- [0116] 상기 공정 (iv) 는, 상기 공정 (iii) 이후의 시트로부터 응고액을 제거하는 공정으로, 수세하는 방법이 바람직하다.
- [0117] 상기 공정 (v) 는, 상기 공정 (iv) 이후의 시트로부터 물을 건조시켜 제거하는 공정으로, 건조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 건조 온도는 50 ~ 80 °C 가 바람직하고, 높은 건조 온도를 적용하는 경우에는 열수축에 의한 치수 변화가 일어나지 않게 하기 위해서 물에 접촉시키는 방법을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0118] (비수계 2 차 전지)
- [0119] 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터는, 리튬의 도프·탈도프에 의해 기전력을 얻는 형태의 비수계 2 차 전지이면, 어떠한 형태의 비수계 2 차 전지에 있어서도 적용 가능하다. 일반적인 비수계 2 차 전지는, 부극과 정극이 세퍼레이터를 개재하여 대향하고 있는 전지 요소에 전해액이 함침되고, 이것이 외장에 봉입된 구조로 되어 있다.
- [0120] 부극은, 부극 활물질, 도전 보조제 및 바인더로 이루어지는 부극 합체가, 집전체 상에 성형된 구조로 되어 있다. 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 도프하는 것이 가능한 재료를 들 수 있고, 예를 들어 탄소 재료, 실리콘, 알루미늄, 주석, 우드 합금 등을 들 수 있다. 도전 보조제는, 아세틸렌블랙, 케첸블랙과 같은 탄소 재료를 들 수 있다. 바인더는 유기 고분자로 이루어지고, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 카르복시 메틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 집전체에는 동박, 스테인리스박, 니켈박 등을 사용할 수 있다.
- [0121] 정극은, 정극 활물질, 도전 보조제 및 바인더로 이루어지는 정극 합체가, 집전체 상에 성형된 구조로 되어 있다. 정극 활물질로서는, 리튬 함유 천이 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 LiCo<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> 등을 들 수 있다. 도전 보조제는 아세틸렌블랙, 케첸블랙과 같은 탄소 재료를 들 수 있다. 바인더는 유기 고분자로 이루어지고, 예를 들어 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있다. 집전체에는 알루미늄박, 스테인리스박, 티탄박 등을 사용하는 것이 가능하다.
- [0122] 전해액은, 리튬염을 비수계 용매에 용해시킨 구성이다. 리튬염으로서는, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> 등을 들 수 있다. 비수계 용매로서는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, γ-부티로락톤, 비닐렌카보네이트 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 되고 혼합하

여 사용해도 된다.

- [0123] 외장재는, 금속 캔 또는 알루미늄 라미네이트 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있는데, 본 발명의 세퍼레이터는 어떠한 형상에 있어서도 바람직하게 적용하는 것이 가능하다.
- [0124] [제 2 의 본 발명]
- [0125] 제 2 의 본 발명에 관련된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지를 함유하는 내열성 다공질층이 피복된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 수은 압입법에 의해 구한 그 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 한다.
- [0126] 이와 같은 제 2 의 본 발명에 의하면, 셋다운 기능에 추가로, 우수한 내열성 및 충방전 특성을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터가 얻어진다. 이러한 세퍼레이터는 비수계 2 차 전지의 안전성 및 내구성을 향상시키는 데에 매우 유효하다.
- [0127] 또한, 이하에 있어서, 제 2 의 본 발명의 구성 중, 상기 서술한 제 1 의 본 발명과 공통되는 부분에 대해서는, 설명을 생략한다.
- [0128] (내열성 다공질층)
- [0129] 제 2 의 본 발명에 있어서, 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경은, 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  의 범위인 것을 필요로 한다. 이 평균 구멍 직경이 0.2  $\mu\text{m}$  를 초과하면, 세퍼레이터의 열수축률이 높아지고, 극단적인 경우에는 세퍼레이터가 변형되어 전류 차단 기능이 없어지는 등의 내열성 불량에 일어난다. 또, 평균 구멍 직경이 0.1  $\mu\text{m}$  보다 작아지면, 세퍼레이터의 이온 투과성이 저하되어, 비수계 2 차 전지의 충방전 특성이 불량해진다.
- [0130] 여기서, 제 2 의 본 발명에 있어서의 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 은, 다음과 같이 하여 구한다. 먼저, 폴리올레핀 미다공막 (기재), 및 이 기재에 내열성 다공질층을 피복한 도공막 (세퍼레이터 전체) 의 각각에 대해, 수은 압입법을 측정 원리로 한 포로시미터에 의해, 세공 직경에 대한 단위 무게당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/g}$ ) 을 측정한다. 이 측정 결과의 일례를 도 1 에 나타낸다. 또한, 도 1 중, 파선은 기재의 측정 데이터를 나타내고, 실선은 도공막의 측정 데이터를 나타낸다.
- [0131] 이어서, 도 1 에 나타낸 측정 결과에 있어서의 기재 및 도공막의 각각의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/g}$ ) 에 대해 각각의 단위 면적당 중량 ( $\text{g/m}^2$ ) 을 곱함으로써, 기재 및 도공막의 각각에 대해, 세공 직경에 대한 단위 면적당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 을 산출한다. 이 산출 결과의 일례를 도 2 에 나타낸다. 또한, 도 2 중, 파선은 기재의 산출 데이터를 나타내고, 실선은 도공막의 산출 데이터를 나타낸다.
- [0132] 나아가, 도 2 에 나타낸 산출 결과로부터, 기재 및 도공막의 각각의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 차분을 구한다. 이 기재와 도공막의 단위 면적당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 차분과, 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 의 상관 관계의 일례를 도 3 에 나타낸다. 이 도 3 은, 바꿔 말하면, 내열성 다공질층의 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 단위 면적당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 을 나타내고 있다. 그리고, 이 내열성 다공질층의 전체 세공 용적의 1/2 의 세공 용적에 대응하는 세공 직경을 산출하고 (도 3 중의 일점 쇄선에 상당), 이것을 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 으로 한다.
- [0133] 상기 포로시미터로는, 수은 압입법을 측정 원리로 하는 측정기를 사용한다. 수은 압입법을 측정 원리로 하는 포로시미터로서는, 예를 들어, 시판되는 유아사아이오닉스 (주) 제조 오토 스캔-60 포로시미터나, American Instrument Company 제조의 60,000 psi 포로시미터를 들 수 있다.
- [0134] 또한, 제 2 의 본 발명에 있어서, 평균 구멍 직경은, 내열성 다공질층을 폴리올레핀 미다공막에 적층할 때의 성형 조건에 따라 조정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 내열성 다공질층을 상분리법으로 성형하는 경우에 있어서는, 내열성 수지의 농도나, 용제 중에 넣는 상분리제의 첨가량에 의해 조정할 수 있다. 또, 도공액에 무기 필러를 함유시키는 것에 의해서도 조정 가능하다. 대체로 상분리제나 무기 필러의 첨가량을 많게 할수록, 구멍 직경은 작아지는 경향이 된다. 또, 내열성 수지의 농도는 낮을수록, 구멍 직경이 커지는 경향이 된다.
- [0135] (폴리올레핀 미다공막)
- [0136] 제 2 의 본 발명에 있어서, 수은 압입법에 의해 구한 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경은 0.05 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  의 범위가 바람직하다. 평균 구멍 직경이 0.05  $\mu\text{m}$  보다 작으면, 전해액의 함침성이 저하되어 바람직하지 않다. 또 0.5  $\mu\text{m}$  보다 커지면, 양호한 셋다운 특성을 얻는 것이 곤란해진다. 또, 반드시 기재의 폴리올레

핀 미다공막의 평균 구멍 직경은 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경보다 작을 필요는 없다. 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경을 상기 범위로 조정하고, 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경을 전술한 바와 같이 조정하면, 양호한 이온 투과성과 내열성, 섀다운 특성을 얻을 수 있다.

[0137] [제 3 의 본 발명]

[0138] 제 3 의 본 발명에 관련된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일방의 면에, 내열성 수지 피브릴로 구성되는 내열성 다공질층이 적층되고 또한 일체화된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서, 그 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 이고, 그 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 특징으로 한다.

[0139] 이와 같은 제 3 의 본 발명에 의하면, 우수한 내열성, 이온 투과성을 겸비한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터가 얻어진다. 이러한 세퍼레이터는 비수계 2 차 전지의 안전성 및 전지 특성을 향상시키는 데에 매우 유효하다. 또, 이 구성의 내열성 다공질층은 적당히 유연하기 때문에, 전극 표면에 형성되는 SEI 피막을 안정화시키는 효과가 있고, 또한 내산화 환원성이 우수하기 때문에 전지의 내구성을 향상시키는 효과도 갖는다. 이 효과에 대해서는, 특히 내열성 다공질층을 폴리올레핀 미다공막의 표리 양면에 성형한 경우에 의해 현저하게 얻어지고, 이 경우, 내열성도 더욱 향상된다.

[0140] 또한, 이하에 있어서, 제 3 의 본 발명의 구성 중, 상기 서술한 제 1 의 본 발명과 공통되는 부분에 대해서는, 설명을 생략한다.

[0141] (내열성 다공질층)

[0142] 제 3 의 본 발명에서는, 내열성 수지층에 있어서의 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 ~ 80 nm 인 것을 필요로 한다. 이 평균 피브릴 직경이 10 nm 보다 작으면, 기재인 폴리올레핀 미다공막의 열수축을 충분히 억제할만큼의 역학 물성을 얻는 것이 곤란해진다. 또, 80 nm 보다 크면 이온 투과성을 저해시켜 바람직하지 않다.

[0143] 또, 제 3 의 본 발명에서는, 내열성 수지층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 ~ 250 nm 인 것을 필요로 한다. 이 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경이 50 nm 보다 작으면, 전해액의 함침성을 저하시켜 충분한 이온 투과성을 얻는 것이 곤란해진다. 또 250 nm 보다 커지면, 충분한 내열성을 얻는 것이 곤란해진다.

[0144] 또한, 제 3 의 본 발명에 있어서는, 내열성 다공질층의 공공률은 50 ~ 80 % 가 바람직하고, 50 ~ 70 % 가 더욱 바람직하다. 내열성 다공질층의 공공률이 50 % 보다 작으면, 이온 투과성이 낮아져 바람직하지 않다. 또 80 % 보다 커지면 내열성, 역학 물성이 저하되어 바람직하지 않다.

[0145] (내열성 다공질층에 있어서의 평균 피브릴 직경과 평균 구멍 직경)

[0146] 본 발명에 있어서, 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경은, 내열성 수지 피브릴의 전체 구성이 원주 형상의 피브릴인 것으로 가정하여, 내열성 수지의 체적과 표면적의 측정 결과로부터 산출한다. 또, 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경은, 당해 세공의 구조가 모두 원주 형상인 것으로 가정하여, 세공 용적과 표면적의 측정 결과로부터 산출한다. 이하, 이들의 산출법에 대해 상세히 서술한다.

[0147] (1) 내열성 수지의 표면적

[0148] 먼저, 이하의 가스 흡착법에 의한 비표면적의 측정법 (JIS Z 8830 에 준한 방법, 이른바 BET 법) 에 의해, 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터의 비표면적 (St) 과, 기재인 폴리올레핀 미다공막의 비표면적 (Ss) 과, 무기 필러의 비표면적 (Sf) 을 구한다.

[0149] 비표면적 (S) 은, 흡착질에 N<sub>2</sub> 를 이용하여 각 샘플의 N<sub>2</sub> 흡착량을 구하고, 얻어진 N<sub>2</sub> 흡착량으로부터 하기 식 (7) 로 나타내는 BET 식을 이용하여 구한다.

[0150] 
$$1/[W \cdot \{(P_0/P)-1\}] = \{(C-1)/(W_m \cdot C)\}(P/P_0)(1/(W_m \cdot C)) \dots (7)$$

[0151] 여기서, 식 (7) 중, P 는 흡착 평형에 있어서의 흡착질의 기체의 압력, P<sub>0</sub> 는 흡착 평형에 있어서의 흡착질의 포화 증기압, W 는 흡착 평형압 (P) 에 있어서의 흡착량, W<sub>m</sub> 은 단분자 흡착량, C 는 BET 상수를 나타낸다. x 축을 상대 압력 P<sub>0</sub>/P 로 하고, y 축을 1/[W · {(P<sub>0</sub>/P)-1}] 로 하면, 선형의 플롯 (이른바 BET 플롯) 이 얻어진다. 이 플롯에 있어서의 기울기를 A, 절편을 B 로 하면, 단분자 흡착량 (W<sub>m</sub>) 은 하기 식 (8) 과 같이 된

다.

[0152]  $W_m = 1/(A + B) \dots (8)$

[0153] 이어서, 비표면적 (S) 은 하기 식 (9) 에 의해 구해진다.

[0154]  $S = (W_m \cdot N \cdot A_{cs} \cdot M)/w \dots (9)$

[0155] 여기서, N 은 아보가드로수, M 은 분자량, A<sub>cs</sub> 는 흡착 단면적, w 는 샘플 중량이다. 또한, N<sub>2</sub> 의 경우, 흡착 단면적 A<sub>cs</sub> 는 0.16 nm<sup>2</sup> 이다.

[0156] 그리고, 얻어진 비표면적 (S) 에, 샘플을 구성하는 중량 (W) 을 적산함으로써, 샘플 중의 각각의 구성 재료의 표면적을 구할 수 있다. 즉, 내열성 수지의 중량을 W<sub>a</sub>, 무기 필러의 중량을 W<sub>f</sub>, 기재의 폴리올레핀 미다공막의 중량을 W<sub>s</sub> 로 하면, 내열성 수지의 표면적은 St · (W<sub>a</sub> + W<sub>f</sub> + W<sub>s</sub>) - (S<sub>s</sub> · W<sub>s</sub> + S<sub>f</sub> · W<sub>f</sub>) 로 얻어진다. 또한, 기재의 폴리올레핀 미다공막의 표면적은 S<sub>s</sub> · W<sub>s</sub> 로 얻어진다.

[0157] (2) 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경

[0158] 도공층의 내열성 수지가 피브릴 형상 섬유질로 구성되는 것으로 가정한다. 피브릴 섬유질의 전체 용적을 V<sub>t1</sub> 로 하고, 피브릴의 직경을 R<sub>t1</sub> 로 하고, 피브릴 전체 길이를 L<sub>s1</sub> 로 하면, 이하의 (10) ~ (12) 의 식이 성립된다.

[0159]  $St \cdot (W_a + W_f + W_s) - (S_s \cdot W_s + S_f \cdot W_f) = \pi \cdot R_{t1} \cdot L_{t1} \dots (10)$

[0160]  $V_{t1} = \pi \cdot (R_{t1}/2)^2 \cdot L_{t1} \dots (11)$

[0161]  $V_{t1} = W_a/d_a \dots (12)$

[0162] 여기서, d<sub>a</sub> 는 내열성 수지의 비중이다. 상기 (10) ~ (12) 의 식으로부터, 내열성 수지 피브릴의 평균 피브릴 직경 R<sub>t1</sub> 을 구할 수 있다.

[0163] (3) 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경

[0164] 내열성 수지층 중의 세공의 평균 구멍 직경은, 그 내열성 다공질층의 세공 용적과 표면적으로부터, 세공이 원주형상인 것으로 가정하여 하기 방법으로 산출한다.

[0165] 전체 세공 용적을 V<sub>t2</sub>, 원주형상 세공의 직경을 R<sub>t2</sub>, 원주형상 세공의 전체 길이를 L<sub>t2</sub> 로 하면, 이하의 (13) ~ (15) 의 식이 성립된다.

[0166]  $St \cdot (W_a + W_f + W_s) - S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_{t2} \cdot L_{t2} \dots (13)$

[0167]  $V_{t2} = \pi (R_{t2}/2)^2 \cdot L_{t2} \dots (14)$

[0168]  $V_{t2} = \varepsilon \cdot (W_a/d_a + W_f/d_f + V_{t2}) \dots (15)$

[0169] 여기서, W<sub>f</sub> 는 무기 필러의 중량, d<sub>f</sub> 는 무기 필러의 밀도이다. 상기 (13) ~ (15) 의 식으로부터, 내열성 다공질층 중의 세공의 평균 구멍 직경 R<sub>t2</sub> 를 구할 수 있다.

[0170] (폴리올레핀 미다공막)

[0171] 제 3 의 본 발명에 있어서는, 폴리올레핀 미다공막 중의 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경은 10 ~ 300 nm 인 것이 바람직하고, 이온 투과성의 관점에서는 10 ~ 100 nm 인 것이 더욱 바람직하다. 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 10 nm 보다 작으면, 열수축률이 높아져 바람직하지 않다. 한편, 폴리올레핀피브릴의 평균 피브릴 직경이 300 nm 보다 커지면, 이온 투과성을 저해하므로 바람직하지 않다.

[0172] 또, 폴리올레핀 미다공막 중의 세공의 평균 구멍 직경은, 10 ~ 100 nm 가 바람직하고, 이온 투과성 및 섫다운 특성의 관점에서는 10 ~ 50 nm 인 것이 더욱 바람직하다. 이 평균 구멍 직경이 10 nm 보다 작아지면, 전해액의 함침성이 저하됨으로써, 이온 투과성이 저해되어, 전지의 충방전 특성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

또, 이 평균 구멍 직경이 100 nm 보다 크면, 기재와 내열성 다공질층의 계면에 있어서 클로깅이 발생하기 쉬워짐으로써, 이온 투과성이 저하되거나, 섫다운 특성도 악화되는 경우가 있다.

[0173] 제 3 의 본 발명에 있어서는, 폴리올레핀 미다공막의 공극률은 20 ~ 60 % 의 범위가 바람직하고, 30 ~ 60



% 의 범위가 더욱 바람직하다. 또, 폴리올레핀 미다공막의 곡로율은 1.2 ~ 2.5 가 바람직하고, 1.2 ~ 1.8 이 더욱 바람직하다. 여기서 곡로율이란, 임의의 구멍에 착안했을 때에 구멍의 길이를 막 두께로 나눈 값으로서 정의된다.

[0174] (폴리올레핀 미다공막에 있어서의 평균 피브릴 직경과 평균 구멍 직경)

[0175] 폴리에틸렌 미다공막이 피브릴 형상 섬유질로 구성되고, 세공이 원주 형상의 구멍인 것으로 가정한다. 피브릴 섬유질의 전체 체적을  $V_{s1}$ , 전체 세공 체적을  $V_{s2}$  로 한다. 피브릴의 직경을  $R_{s1}$  로 하고, 원주 형상 구멍의 직경을  $R_{s2}$  로 하고, 피브릴 전체 길이를  $L_{s1}$  로 하고, 원주 형상 구멍 전체 길이를  $L_{s2}$  로 하면, 이하의 (16) ~ (20) 의 식이 성립된다.

[0176] 
$$S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_{s1} \cdot L_{s1} = \pi \cdot R_{s2} \cdot L_{s2} \dots (16)$$

[0177] 
$$V_{s1} = \pi \cdot (R_{s1}/2)^2 \cdot L_{s1} \dots (17)$$

[0178] 
$$V_{s2} = \pi \cdot (R_{s2}/2)^2 \cdot L_{s2} \dots (18)$$

[0179] 
$$V_{s2} = \varepsilon \cdot (V_{s1} + V_{s2}) \dots (19)$$

[0180] 
$$V_{s1} = W_s/d_s \dots (20)$$

[0181] 여기서,  $\varepsilon$  는 공공률,  $d_s$  는 폴리올레핀의 비중이다. 상기 (16) ~ (20) 의 식으로부터  $R_{s1}$  과  $R_{s2}$  를 구할 수 있다.

[0182] (폴리올레핀 미다공막의 제조 방법)

[0183] 제 3 의 본 발명에서 사용하는 폴리올레핀 미다공막은, 상기 서술한 제 1 의 본 발명과 동일한 공정을 거쳐 제조하는 것이 가능하다. 특히 제 3 의 본 발명의 경우에는, 예를 들어, 용제에 유동 파라핀과 테카린으로 이루어지는 혼합 용제를 사용하여, 폴리올레핀 조성물의 농도를 15 ~ 35 중량% 로 하고, 연신 배율을 50 ~ 100 배 (중연신 배율  $\times$  횡연신 배율) 로 하고, 열고정 온도를 110 ~ 140  $^{\circ}\text{C}$  로 하고, 어닐 온도를 열고정 온도 이하의 온도로 함으로써 얻을 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0184] 또한, 폴리올레핀 조성물의 농도를 낮게 하거나 연신 배율을 크게 하면, 평균 피브릴 직경이 작아지거나 평균 구멍 직경이 커지는 경향이 있다. 또, 폴리올레핀 조성물의 농도를 높게 하거나, 연신 배율을 낮게 하거나 하면, 평균 피브릴 직경이 굵어지거나, 평균 구멍 직경이 작아지거나 하는 경향이 있다. 또, 열고정 온도를 높게 하면, 평균 구멍 직경이 커지거나, 평균 피브릴 직경이 굵어지는 경우가 있고, 반대로 열고정 온도를 낮게 하면, 평균 구멍 직경이 작아지거나, 평균 피브릴 직경이 가늘어지거나 하는 경우가 있다. 어닐 온도를 열고정 온도보다 높게 하거나, 어닐시에 크게 변형시키는 경우가 있으면, 평균 피브릴 직경은 굵어지거나, 평균 구멍 직경이 커지거나 하는 경우가 있다. 폴리올레핀 조성물의 농도를 35 중량% 이상으로 하거나, 열고정 온도를 140  $^{\circ}\text{C}$  보다 높게 하거나, 어닐을 열고정 온도보다 높은 온도에서 실시하거나 하면, 공공률은 30 % 보다 낮아지는 경우가 있다. 또, 어닐시에 큰 변형을 수반하는 경우가 있으면, 공공률이 30 % 보다 낮아지는 경우가 있다. 폴리올레핀 조성물의 농도를 15 중량% 보다 낮게 하면, 공공률이 60 % 보다 높아지는 경우가 있다.

[0185] (비수계 2 차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법)

[0186] 제 3 의 본 발명에 관련된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터는, 상기 서술한 제 1 의 본 발명과 동일한 공정을 거쳐 제조하는 것이 가능하다. 특히, 제 3 의 본 발명과 같이 평균 피브릴 직경 10 ~ 80 nm, 평균 구멍 직경 50 ~ 250 nm 의 내열성 다공질층을 얻기 위해서는, 예를 들어 하기에 나타내는 조건을 채용할 수 있다.

[0187] 즉, 내열성 수지가 4.0 ~ 8.0 중량% 가 되도록 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 ~ 80 : 20 의 혼합 용매에 내열성 수지를 용해시켜 도공액을 제조한다. 이 도공액을 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 적당량 도공한다. 이것을 중량비로 물 : 도공액 용제 (DMAc 와 TPG 의 혼합 용제) = 80 : 20 ~ 30 : 70 의 응고액 중에 침지시켜, 0 ~ 60  $^{\circ}\text{C}$  에서 응고시키고, 이어서 수세·건조를 실시하여, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 내열성 다공질층을 형성한다. 이 때의 혼합 용제의 조성, 내열성 수지의 농도, 응고액의 조성, 온도를 다양하게 바꿈으로써, 평균 피브릴 직경 10 ~ 80 nm, 평균 구멍 직경 50 ~ 250 nm 의 내열성 다공질층을 제작하는 것이 가능하다. 또, 무기 필러를 도공액에 첨가하는 것으로도, 당해 평균 피브릴 직경 및 구멍 직경의 제어가 가능하다.

- [0188] **실시예**
- [0189] <제 1 의 본 발명에 관련된 실시예>
- [0190] 이하, 본 발명의 실시예에 있어서의 각종 측정법에 대해 설명한다.
- [0191] [단위 면적당 중량]
- [0192] 샘플을 10 cm × 10 cm 의 크기로 잘라내어, 중량을 측정하였다. 이 중량을 면적으로 나눔으로써, 1 m<sup>2</sup> 당의 중량인 단위 면적당 중량을 구하였다.
- [0193] [내열성 다공질층의 도공량]
- [0194] 내열성 다공질층과 폴리올레핀 미다공막이 복합화된 세퍼레이터의 단위 면적당 중량으로부터, 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량을 뺌으로써, 내열성 다공질층의 도공량을 구하였다.
- [0195] [막 두께]
- [0196] 샘플의 막 두께는, 접착식의 막 두께 합계 (미츠토요사 제조) 에서 20 점 측정하고, 이것을 평균함으로써 구하였다. 여기서 접착 단자는 바닥면이 직경 0.5 cm 의 원주 형상인 것을 사용하였다.
- [0197] [공공률]
- [0198] 구성 재료가 a, b, c …, n 으로 이루어지고, 구성 재료의 중량이 W<sub>a</sub>, W<sub>b</sub>, W<sub>c</sub> …, W<sub>n</sub> (g/cm<sup>3</sup>) 이며, 각각의 진밀도가 x<sub>a</sub>, x<sub>b</sub>, x<sub>c</sub> …, x<sub>n</sub> (g/cm<sup>3</sup>) 으로, 착안하는 층의 막 두께를 t (cm) 로 했을 때, 공공률 ε (%) 은 이하의 식 (21) 로부터 구하였다.
- [0199] 
$$\epsilon = \{1 - (W_a/x_a + W_b/x_b + W_c/x_c + \dots + W_n/x_n)/t\} \times 100 \dots (21)$$
- [0200] [막 저항]
- [0201] 1) 폴리올레핀 미다공막의 막 저항
- [0202] 샘플이 되는 폴리올레핀 미다공막을, 2.6 cm × 2.0 cm 의 사이즈로 잘라내었다. 비이온성 계면활성제 (카오사 제조 ; 에마르겐 210P) 를 3 중량% 용해시킨 메탄올 용액에, 잘라낸 샘플을 침지시켜, 풍건 (風乾) 하였다. 두께 20 μm 의 알루미늄박을 2.0 cm × 1.4 cm 로 잘라내고, 이것에 리드 탭을 부착하였다. 이 알루미늄박을 2 장 준비하여, 알루미늄박이 단락되지 않도록, 샘플을 알루미늄박 사이에 끼웠다. 샘플에 전해액 (프로필렌카보네이트와 에틸렌카보네이트가 1 대 1 의 중량비로 혼합된 용매에 1 mol/l 의 LiBF<sub>4</sub> 를 용해시킨 액체) 을 함침시킨다. 이것을 알루미늄 라미네이트 팩 중에, 탭이 알루미늄 팩의 밖으로 나오도록 하여, 감압 봉입하였다. 이와 같은 셀을, 알루미늄박 중에 있어서의 샘플의 장 수가 1 장, 2 장, 3 장이 되도록 각각 제조하였다. 그 셀을 20 °C 의 항온조 안에 넣고 교류 임피던스법으로 진폭 10 mV, 주파수 100 kHz 에서 그 셀의 저항을 측정하였다. 측정된 셀의 저항값을, 샘플의 장 수에 대해 플롯하고, 이 플롯을 선형 근사시켜 기울기를 구하였다. 이 기울기에 전극 면적인 2.0 cm × 1.4 cm 를 곱하여, 샘플 1 장당의 막 저항 (ohm · cm<sup>2</sup>) 을 구하였다.
- [0203] 2) 세퍼레이터의 막 저항
- [0204] 샘플로서 복합화 세퍼레이터를 사용한 점 이외에는, 상기의 경우와 동일하게 하여, 세퍼레이터 1 장당의 막 저항 (ohm · cm<sup>2</sup>) 을 구하였다.
- [0205] [걸리값]
- [0206] 1) 폴리올레핀 미다공막의 걸리값
- [0207] 폴리올레핀 미다공막의 걸리값 (sec/100cc) 은, JIS P8117 의 규격에 준하여 측정하였다.
- [0208] 2) 세퍼레이터의 걸리값
- [0209] 샘플로서 복합화 세퍼레이터를 사용한 점 이외에는, 상기의 경우와 동일하게 하여, 세퍼레이터의 걸리값 (sec/100cc) 을 구하였다.
- [0210] [열수축률]
- [0211] 샘플이 되는 세퍼레이터를 18 cm (MD 방향) × 6 cm (TD 방향) 로 잘라내었다. TD 방향을 2 등분하는 선 위

에, 상부로부터 2 cm, 17 cm 의 지점 (점 A, 점 B) 에 표시하였다. 또, MD 방향을 2 등분하는 선 위에, 왼쪽으로부터 1 cm, 5 cm 의 지점 (점 C, 점 D) 에 표시하였다. 이것에 클립을 붙여 (클립을 붙이는 장소는 MD 방향의 상부 2 cm 이내의 지점), 175 °C 로 조정된 오븐 안에 매달아, 무장력 하에서 30 분간 열처리를 실시하였다. 2 점 AB 간, CD 간의 길이를 열처리의 전후로 측정하고, 이하의 식 (22), (23) 으로부터 열수축률을 구하여 이것을 내열성의 지표로 하였다.

[0212] MD 방향 열수축률 = {(열처리 전의 AB 의 길이 - 열처리 후의 AB 의 길이)/열처리 전의 AB 의 길이} × 100 ... (22)

[0213] TD 방향 열수축률 = {(열처리 전의 CD 의 길이 - 열처리 후의 CD 의 길이)/열처리 전의 CD 의 길이} × 100 ... (23)

[0214] [돌자 강도]

[0215] 카토텍사 제조 KES-G5 핸디 압축 시험기를 이용하여, 바늘 선단의 곡률 반경 0.5 mm, 돌자 속도 2 mm/sec 의 조건으로 돌자 시험을 실시하여, 최대 돌자 하중을 돌자 강도로 하였다. 여기서 샘플은 직경 11.3 mm 의 구멍이 뚫린 금 프레임 (시료 홀더) 에 실리콘 고무제의 패킹도 함께 사이에 끼워 고정시켰다.

[0216] [셋다운 (SD) 특성 평가]

[0217] 먼저, 세퍼레이터를 직경 19 mm 로 타발하고, 비이온성 계면활성제 (카오사 제조 ; 에마르겐 210P) 의 3 중량% 메탄올 용액 중에 침지시켜 풍건하였다. 그리고 세퍼레이터에 전해액을 함침시켜 SUS 판 (직경 15.5 mm) 에 끼웠다. 전해액으로는, 프로필렌카보네이트와 에틸렌카보네이트가 1 대 1 의 중량비로 혼합된 용매에, 1 mol / l 의 LiBF<sub>4</sub> 를 용해시킨 액체를 사용하였다. 이것을 2032 형 코인 셀에 봉입하였다. 코인 셀로부터 리드선을 취하여, 열전기쌍을 부착하여 오븐 안에 넣었다. 승온 속도 1.6 °C /분으로 승온시키고, 동시에 진폭 10 mV, 1 kHz 의 주파수의 교류를 인가함으로써 셀의 저항을 측정하였다.

[0218] 상기 측정으로 135 ~ 150 °C 의 범위에서 저항값이 10<sup>3</sup> ohm · cm<sup>2</sup> 이상이 된 경우에는 SD 특성을 양호 (○) 한 것으로 판단하고, 그렇지 않았던 경우에는 SD 특성을 불량 (×) 으로 판단하였다.

[0219] [미끄러짐성]

[0220] 토요 세이키사 제조의 카드 마찰 시험기를 사용하여 평가하였다. 구체적으로, 샘플이 되는 세퍼레이터를 1 kg 의 추 (가로세로 76 mm) 에 첩부하고, 세퍼레이터측을 하방향으로 하여, 이것을 SUS 제 스테이지 상에 두었다. 그리고, 추를 속도 90 cm/분으로 10 cm 미끄러지게 하였다. SUS 제 스테이지와 접촉하고 있던 측의 샘플 표면을 관찰하여, 검게 되어 있는지 여부를 확인하였다. 검게 되어 있는 경우에는 스테이지 재료의 SUS 가 연마되어 있는 것으로 판단하여 × 로 판정하였다. 또, 검게 되어 있지 않은 경우에는 SUS 가 연마되어 있지 않은 것으로 판단하여 ○ 로 판정하였다.

[0221] [내전압 반감기]

[0222] 오네스트메이터 (시시도 정전기사 제조 : H0110 형) 를 사용하여 측정하였다. 측정 환경은 온도 20 °C, 습도 50 % 로 하였다. 샘플이 되는 세퍼레이터를 샘플 홀더에 고정시키고, 전압 인가 장치와 샘플 사이의 거리를 20 mm 로 하여, 인가 전압 5 kV 의 조건으로 전압을 인가하였다. 대전이 포화된 후 3 분간의 전압 감쇠 거동을 확인하고, 이 감쇠 곡선으로부터 반감기를 산출하였다. 또한, 이 내전압 반감기가 짧을수록, 대전을 낮은 레벨로 유지할 수 있어, 핸들링성이 양호한 세퍼레이터라고 할 수 있다.

[0223] [흡열 반응의 유무]

[0224] 흡열 반응의 유무는, DSC (시차 주사 열량 측정) 에 의해 분석하였다. DSC 측정 장치로는 TA 인스톨먼트 제팬 주식회사 제조의 DSC2920 을 사용하였다. 측정 샘플은, 이하의 실시예 및 비교예에서 제조한 세퍼레이터를 5.5 mg 칭량하고, 이것을 알루미늄팬에 넣고 코킹함으로써 제조하였다. 측정은, 질소 가스 분위기 하에서, 승온 속도 5 °C /min, 온도 범위 30 ~ 500 °C 에서 실시하였다. 200 °C 이상에서 유의적인 피크가 관찰된 경우에는 ○, 관찰되지 않은 경우에는 × 라고 평가하였다.

[0225] [전지 특성의 평가]

[0226] 1) 비수계 2 차 전지의 시작 (試作)

- [0227] 코발트산리튬 (LiCoO<sub>2</sub>; 닛폰 화학 공업사 제조) 분말 89.5 중량부, 아세틸렌블랙 (덴키 화학 공업사 제조; 상품명 덴카블랙) 4.5 중량부, 폴리불화비닐리덴 (쿠레하 화학사 제조) 6 중량부가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매를 사용하여 이들을 혼련시켜, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 두께가 20 μm 인 알루미늄박 상에 도포 건조 후 프레스하여, 100 μm 의 정극을 얻었다.
- [0228] 메소페즈카본마이크로비즈 (MCMB; 오사카 가스 화학사 제조) 분말 87 중량부, 아세틸렌블랙 (덴키 화학 공업사 제조; 상품명 덴카블랙) 3 중량부, 폴리불화비닐리덴 (쿠레하 화학사 제조) 10 중량부가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매를 사용하여 이들을 혼련시켜, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 두께가 18 μm 인 동박 상에 도포 건조 후 프레스하여, 90 μm 의 부극을 얻었다.
- [0229] 상기 정극 및 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 대향시켰다. 이것에 전해액을 함침시키고 알루미늄 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장에 봉입하여 비수계 2 차 전지를 제조하였다. 여기서, 전해액으로는 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트 (3/7 중량비) (키시다 화학사 제조) 를 사용하였다.
- [0230] 이 시작 (試作) 전지는, 정극 면적이 2 × 1.4 cm<sup>2</sup> 이고, 부극 면적이 2.2 × 1.6 cm<sup>2</sup> 이며, 설정 용량이 8 mAh (4.2 V - 2.75 V 의 범위) 이다.
- [0231] 2) 충방전 특성
- [0232] 상기와 같은 방법으로 제조한 전지를 이용하여, 다음과 같이 하여 충방전 특성을 평가하였다. 먼저, 일정한 전류 (1.6 mA) 및 일정한 전압 (4.2 V) 으로 8 시간 충전시켜, 일정한 전류 (1.6 mA) 및 일정한 전압 (2.75 V) 으로 방전한다는 충방전 사이클을, 10 사이클 실시하였다. 10 사이클째에 얻어진 방전 용량을, 이 전지의 방전 용량으로 하였다. 다음으로, 일정한 전류 (1.6 mA) 및 일정한 전압 (4.2 V) 으로 8 시간 충전시키고, 일정한 전류 (16 mA) 및 일정한 전압 (2.75 V) 으로 방전하였다. 이 때 얻어진 용량을 상기 10 사이클째의 전지의 방전 용량으로 나누어, 부하 특성값 (%) 을 얻었다. 이 부하 특성값을 충방전 특성의 지표로 하였다. 이 수치가 85 % 이상인 경우에는 ○, 70 ~ 85 % 인 경우에는 △, 70 % 이하인 경우에는 × 라고 평가하였다.
- [0233] 3) 사이클 특성
- [0234] 상기와 같은 방법으로 제조한 전지를 이용하여 사이클 특성을 평가하였다. 먼저, 일정한 전류 (1.6 mA) 및 일정한 전압 (4.2 V) 으로 8 시간 충전시켜, 일정한 전류 (1.6 mA) 및 일정한 전압 (2.75 V) 으로 방전한다는 충방전 사이클을, 10 사이클 실시하였다. 10 사이클째에 얻어진 방전 용량을, 이 전지의 방전 용량으로 하였다. 계속해서, 동일한 충방전 사이클을 100 사이클 반복하고, 이 때의 방전 용량의 저하가 10 % 이하인 것을 ○, 10 ~ 20 % 인 것을 △, 20 % 이상인 것을 × 라고 평가하였다.
- [0235] [실시에 1-1]
- [0236] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141 °C) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135 °C) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 1 : 9 (중량비) 가 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조; 스톱일 P-350P; 비점 480 °C) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30 : 45 : 25 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 °C 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 °C 에서 8 분, 95 °C 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 중연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 중연신은 5.5 배, 연신 온도는 90 °C, 횡연신은 연신 배율 11.0 배, 연신 온도는 105 °C 로 하였다. 횡연신 후에 125 °C 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌 욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 °C 에서 건조시키고, 120 °C 에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 13 μm, 단위 면적당 중량 6.44 g/m<sup>2</sup>, 공공률은 48 %, 돌자 강도는 379 g 이었다.
- [0237] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 15 : 85 (체적비 24 : 76) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치

시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수(番手)는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 40 : 36 : 24 에서 30  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.63  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 63 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 20  $\mu\text{m}$ , 공공률은 53 %, 돌자 강도는 346 g 이었다.

[0238] 표 1 에, 폴리에틸렌 미다공막의 막 저항 (A), 걸리값 (B) 및 막 저항 (A)/걸리값 (B) 의 값과, 당해 세퍼레이터 전체의 막 저항 (C), 걸리값 (D) 및 막 저항 (C)/걸리값 (D) 의 값을 각각 나타낸다. 또, 표 2 에 175  $^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 열수축률, 충방전 특성, 사이클 특성, SD 특성, 미끄러짐성, 내전압 반감기 및 DSC 분석의 평가 결과 (200  $^{\circ}\text{C}$  이상에서의 흡열 반응의 유무) 를 나타낸다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서의 측정 결과에 대해서도 동일하게, 표 1, 2 에 정리하여 나타낸다.

[0239] [실시예 1-2]

[0240] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141  $^{\circ}\text{C}$ ) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135  $^{\circ}\text{C}$ ) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 2 : 8 (중량비) 이 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480  $^{\circ}\text{C}$ ) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30 : 68 : 2 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148  $^{\circ}\text{C}$  에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60  $^{\circ}\text{C}$  에서 8 분, 95  $^{\circ}\text{C}$  에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.8 배, 연신 온도는 90  $^{\circ}\text{C}$ , 횡연신은 연신 배율 13.0 배, 연신 온도는 105  $^{\circ}\text{C}$  로 하였다. 횡연신 후에 132  $^{\circ}\text{C}$  에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌 욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50  $^{\circ}\text{C}$  에서 건조시키고, 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 12  $\mu\text{m}$ , 단위 면적당 중량 7.05  $\text{g}/\text{m}^2$ , 공공률은 38 %, 돌자 강도는 335 g 이었다.

[0241] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 70 : 30 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : MAc : TPG = 30 : 49 : 21 에서 30  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.21  $\text{g}/\text{m}^2$  이며, 내열성 다공질층의 공공률은 64 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 19  $\mu\text{m}$ , 공공률은 48 %, 돌자 강도는 346 g 이었다.

[0242] [실시예 1-3]

[0243] 무기 필터로서, 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화마그네슘 (교와 화학 공업사 제조 ; 키스마 5P) 를 사용한 점 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.05  $\text{g}/\text{m}^2$  이며, 내열성 다공질층의 공공률은 66 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 20  $\mu\text{m}$ , 공공률은 54 %, 돌자 강도는 351 g 이었다.

[0244] [실시예 1-4]

[0245] 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 280  $^{\circ}\text{C}$  에서 열처리하여, 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$ , 비표면적 400  $\text{m}^2/\text{g}$  의 다공질 구조를 가진 활성 알루미나를 얻었다. 이 활성 알루미나에 대해 XRD 해석을 실시한 바, 주

로 아모르퍼스 형상의 벌크 구조로서, 극히 약간의 베이마이트상(相)이 혼재하고 있는 것이 밝혀졌다.

[0246] 그리고, 무기 필러로서, 상기의 활성 알루미늄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 4.77 g/m<sup>2</sup> 이며, 내열성 다공질층의 공공률은 69 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 19 μm, 공공률은 55 %, 돌자 강도는 349 g 이었다.

[0247] [실시예 1-5]

[0248] 무기 필러로서, 평균 입자 직경 0.6 μm 의 α-알루미나 (쇼와 덴코사 제조 ; AL160SG-3) 을 사용한 점 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 6.65 g/m<sup>2</sup> 이며, 내열성 다공질층의 공공률은 64 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 19 μm, 공공률은 53 %, 돌자 강도는 355 g 이었다.

[0249] [비교예 1-1]

[0250] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141 °C) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135 °C) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 7 : 3 (중량비) 이 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 17 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480 °C) 과 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 17 : 51 : 32 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액에 폴리에틸렌의 중량에 대해 0.2 배의 실리카 분말 (토쿠야마 제조 : 특질) 을 첨가하여 분산시켜, 슬러리를 조정하였다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 °C 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 °C 에서 8 분, 95 °C 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.5 배, 연신 온도는 90 °C, 횡연신은 연신 배율 13.0 배, 연신 온도는 105 °C 로 하였다. 횡연신 후에 138 °C 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 °C 에서 건조시키고, 120 °C 에서 어닐 처리하고, 다시 산성 수용액 중에서 실리카를 제거함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 13 μm, 단위 면적당 중량 4.45 g/m<sup>2</sup>, 공공률은 64 %, 돌자 강도는 234 g 이었다.

[0251] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 30 : 42 : 28 에서 30 °C 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.85 g/m<sup>2</sup> 이며, 내열성 다공질층의 공공률은 65 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 21 μm, 공공률은 64 %, 돌자 강도는 255 g 이었다.

[0252] [비교예 1-2]

[0253] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141 °C) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135 °C) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 1 : 9 (중량비) 가 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480 °C) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30 : 45 : 25 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 °C 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 °C 에서 8 분, 95 °C 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.5 배, 연신 온도는 90 °C, 횡연신은 연신 배율 13.0 배, 연신

온도는 105 °C 로 하였다. 황연신 후에 138 °C 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌 욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 °C 에서 건조시키고, 120 °C 에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 12 μm, 단위 면적당 중량 7.87 g/m<sup>2</sup>, 공공률은 31 %, 돌자 강도는 359 g 이었다.

[0254] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 4.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 50 : 50 (체적비 64 : 36) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 60 : 20 : 20 에서 60 °C 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 3.25 g/m<sup>2</sup> 이며, 내열성 다공질층의 공공률은 83 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 23 μm, 공공률은 56 %, 돌자 강도는 361 g 이었다.

[0255] [비교예 1-3]

[0256] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141 °C) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135 °C) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 1 : 9 (중량비) 가 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480 °C) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30 : 45 : 25 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 °C 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 °C 에서 8 분, 95 °C 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.5 배, 연신 온도는 90 °C, 횡연신은 연신 배율 11.0 배, 연신 온도는 105 °C 로 하였다. 황연신 후에 125 °C 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌 욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 °C 에서 건조시키고, 120 °C 에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 13 μm, 단위 면적당 중량 6.44 g/m<sup>2</sup>, 공공률은 48 %, 돌자 강도는 379 g 이었다.

[0257] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 30 : 42 : 28 에서 30 °C 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 6.46 g/m<sup>2</sup> 이며, 내열성 다공질층의 공공률은 66 % 였다. 당해 세퍼레이터 전체의 막 두께는 22 μm, 공공률은 55 %, 돌자 강도는 331 g 이었다.

표 1

	폴리에틸렌 미다공막			세퍼레이터 전체		
	거리값 B (sec/100cc)	막저항 A (Ohm·cm <sup>2</sup> )	A/B (ohm· cm <sup>2</sup> /(sec/100cc))	거리값 D (sec/100cc)	막저항 C (Ohm·cm <sup>2</sup> )	C/D (ohm· cm <sup>2</sup> /(sec/100cc))
실시예1-1	188	2.256	0.012	275	3.85	0.014
실시예1-2	162	3.257	0.02	178	4.061	0.023
실시예1-3	188	2.256	0.012	289	4.335	0.015
실시예1-4	188	2.256	0.012	295	5.605	0.019
실시예1-5	188	2.256	0.012	265	4.505	0.017
비교예1-1	54	2.97	0.055	288	10.944	0.038
비교예1-2	148	3.404	0.023	215	5.805	0.027
비교예1-3	188	2.256	0.012	408	4.262	0.01

[0258]

표 2

	열수축률 MD/TD (%)	충방전 특성	사이클 특성	SD 특성	미끄러짐성	내전압 반감기 (min)	흡열 반응 유무
실시예 1-1	9/9	○	○	○	○	8	○
실시예 1-2	10/10	○	○	○	○	9	○
실시예 1-3	9/10	○	○	○	○	15	○
실시예 1-4	9/9	○	○	○	○	6	x
실시예 1-5	8/9	○	○	○	x	95	x
비교예 1-1	8/9	x	x	x	○	9	○
비교예 1-2	36/47	△	△	○	○	14	○
비교예 1-3	8/10	△	△	○	○	9	○

[0259]

[0260]

표 1 및 표 2 에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1-1 ~ 1-5 는, A/B 및 C/D 가 본 발명의 범위 내에 있고, 또한 A/B < C/D 이기 때문에, 내열성, 방전 특성, 사이클 특성 및 SD 특성 모두 우수하다. 한편, 비교예 1-1 은, A/B 가 0.020 을 크게 초과하고 있고, C/D 가 0.025 를 크게 초과하고 있으며, 또한 A/B < C/D 의 조건도 만족시키고 있지 않기 때문에, SD 특성, 방전 특성 및 사이클 특성이 불량하다. 또, 비교예 1-2 는, A/B 가 0.020 을 초과하고 있고, C/D 가 0.025 를 초과하고 있기 때문에, 내열성이 불량하며, 방전 특성 및 사이클 특성도 약간 불량하다. 또, 비교예 1-3 은, A/B < C/D 의 조건을 만족시키고 있지 않기 때문에, 방전 특성 및 사이클 특성이 약간 불량하다. 이로 인해, 본 발명의 조건을 만족시키면, 내열성, SD 특성, 방전 특성 및 사이클 특성 모두 우수한 세퍼레이터가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0261]

다음으로, 무기 필러의 종류에 대해 검토한다. 도 4 에 실시예 1-1 에 대한 DSC 의 분석 결과를 나타낸다. 도 4 에서는, 110 ~ 160 °C 에 있어서 폴리에틸렌의 용해에 의한 흡열 피크가 관찰되고, 나아가 250 ~ 320 °C 에 있어서 수산화알루미늄의 탈수 반응에 의한 큰 흡열 피크가 관찰되었다. 이로 인해, 실시예 1-1 에서는, 폴리에틸렌 미다공막이 용융되어 셋다운이 발생한 후, 나아가 고온에 노출되면, 수산화알루미늄이 큰 흡열 반응을 수반하여 탈수 반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 동일하게 수산화알루미늄을 무기 필러로서 사용한 실시예 1-2 에 있어서도, 동일한 DSC 분석 결과가 얻어지고 있다. 또, 수산화마그네슘을 무기 필러로서 사용한 실시예 1-3 에 대해서는, 도시하지 않지만, 폴리에틸렌의 용해에 의한 흡열 피크에 추가로, 350 ~ 400 °C 에 있어서 수산화마그네슘의 탈수 반응에 의한 큰 흡열 피크가 관찰되었다. 한편, 활성 알루미늄나를 무기 필러로서 사용한 실시예 1-4, 및 α-알루미늄나를 무기 필러로서 사용한 실시예 1-5 에 대해서는, 200 °C 를 초과하는 온도 영역에 있어서 유의한 흡열 피크는 관찰되지 않았다. 이 점에서, 무기 필러로서 금속 수산화물을 사용하면, 우수한 난연 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.



- [0262] 또, 무기 필러로서 금속 수산화물 혹은 활성 알루미늄을 사용한 실시예 1-1 ~ 1-4 는, 모두 미끄러짐성이 양호하고, 핸들링성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 무기 필러로서 금속 수산화물을 사용한 실시예 1-1 ~ 1-3 은, 모두 제전 효과가 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0263] <제 2 의 본 발명에 관련된 실시예>
- [0264] 이하, 제 2 의 본 발명의 실시예에 있어서의 각종 측정법에 대해 설명한다. 또한, 제 1 의 본 발명의 실시예에 있어서의 측정법과 동일한 것에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0265] [폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경]
- [0266] 수은 압입법에 의한 세공 직경 측정은 마이크로메리틱스제 오토포어 IV 9510 형을 사용하였다. 여기서, 측정 세공 직경 범위는 10 ~ 0.003  $\mu\text{m}$  로 하였다. 평균 구멍 직경은, 측정 범위에서 얻어진 최대 적산 세공 용적의 1/2 의 적산 세공 용적을 나타내는 세공 직경을, 폴리올레핀 미다공막의 평균 구멍 직경으로 하였다.
- [0267] [내열성 다공질층의 평균 구멍 직경]
- [0268] 수은 압입법에 의한 세공 직경 측정은 마이크로메리틱스제 오토포어 IV 9510 형을 사용하였다. 여기서, 측정 세공 직경 범위는 10 ~ 0.003  $\mu\text{m}$  로 하였다. 먼저, 기재인 폴리올레핀 미다공막 (이하, 기재) 과 내열성 다공질층이 피복된 폴리올레핀 미다공막 (이하, 도공막) 의 세공 직경 분포를 수은 압입법에 의해 구한다. 여기서 얻어진 세공 직경 분포 곡선은, 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 시료 1 g 당의 적산 세공 용적 (수은 압입량 :  $\text{ml/g}$ ) 이다. 다음으로 시료 1 g 당의 적산 세공 용적에 시료의 단위 면적당 중량 ( $\text{g/m}^2$ ) 을 곱하여 시료 1  $\text{m}^2$  당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 으로 환산한다. 이와 같이 하여, 기재 및 도공막의 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 시료 1 $\text{m}^2$  당의 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 세공 직경 분포 곡선을 얻는다. 이 세공 직경 분포 곡선에 있어서, 도공막과 기재의 차를 취하여, 내열성 다공질층에 대해 세공 직경 ( $\mu\text{m}$ ) 에 대한 내열성 다공질층 1  $\text{m}^2$  당의 적산 세공 용적 ( $\text{ml/m}^2$ ) 의 세공 직경 분포 곡선을 얻는다. 측정 범위에서 얻어진 최대 적산 세공 용적의 1/2 의 적산 세공 용적을 나타내는 세공 직경을 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경으로 하였다.
- [0269] [실시예 2-1]
- [0270] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141  $^{\circ}\text{C}$ ) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135  $^{\circ}\text{C}$ ) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 1 : 9 (중량비) 가 되도록 하고, 폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480  $^{\circ}\text{C}$ ) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30 : 45 : 25 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148  $^{\circ}\text{C}$  에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60  $^{\circ}\text{C}$  에서 8 분, 95  $^{\circ}\text{C}$  에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.5 배, 연신 온도는 90  $^{\circ}\text{C}$ , 횡연신은 연신 배율 11.0 배, 연신 온도는 105  $^{\circ}\text{C}$  로 하였다. 횡연신 후에 125  $^{\circ}\text{C}$  에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌 욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50  $^{\circ}\text{C}$  에서 건조시키고, 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 그 폴리에틸렌 미다공막의 막 두께는 12  $\mu\text{m}$ , 단위 면적당 중량 5.82  $\text{g/m}^2$ , 공공률은 53 %, 평균 구멍 직경은 0.15  $\mu\text{m}$ , 돌자 강도는 350 g, 걸리값은 173 초/100cc, 막 저항은 1.901  $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$  였다.
- [0271] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 상기 서술한 바와 같이 하여 제조한 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 50 : 30 : 20 에서 40  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 6.84  $\text{g/m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 59 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 20  $\mu\text{m}$ , 공공

률은 53 %, 돌자 강도는 331 g 이었다.

[0272] 표 3 에, 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경, 당해 세퍼레이터의 열수축률, 걸리값 및 막 저항을 나타내었다. 또한, 다른 실시예 및 비교예에 대해서도 동일하게, 표 3 에 정리하여 나타내었다.

[0273] [실시예 2-2]

[0274] 실시예 2-1 과 동일한 폴리에틸렌 미다공막을 기재로서 사용하였다.

[0275] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 70 : 18 : 12 에서 30  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.87  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 59 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 19  $\mu\text{m}$ , 공공률은 53 %, 돌자 강도는 349 g 이었다.

[0276] [실시예 2-3]

[0277] 실시예 2-1 과 동일한 폴리에틸렌 미다공막을 기재로서 사용하였다.

[0278] 그리고, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 도공한 것 이외에는 실시예 2-1 과 동일한 방법으로, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 6.60  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 60 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 20  $\mu\text{m}$ , 공공률은 54 %, 돌자 강도는 342 g 이었다.

[0279] [실시예 2-4]

[0280] 실시예 2-1 과 동일한 폴리에틸렌 미다공막을 기재로서 사용하였다.

[0281] 폴리머 농도 20 % 의 폴리아미드 수지의 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 용액 (리카코트 ; 신닛폰 이화 주식회사 제조) 에, 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을, 폴리머 중량에 대해 4 배량 (체적비로서는 2.2 배) 넣어 분산하였다. 이 슬러리를, NMP 에 대해 폴리머 농도가 4.5 중량% 가 되도록, NMP 로 희석시킴으로써 도공액을 조정하였다.

[0282] 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : NMP = 50 : 50 에서 50  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 5.94  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 59 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 19  $\mu\text{m}$ , 공공률은 53 %, 돌자 강도는 388 g 이었다.

[0283] [비교예 2-1]

[0284] 실시예 2-1 과 동일한 폴리에틸렌 미다공막을 기재로서 사용하였다.

[0285] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 80 : 20 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 7.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치

시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 80 : 16 : 4 에서 20  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 6.94  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 52 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 19  $\mu\text{m}$ , 공공률은 50 %, 돌자 강도는 344 g 이었다.

[0286] [비교예 2-2]

[0287] 실시예 2-1 과 동일한 폴리에틸렌 미다공막을 기재로서 사용하였다.

[0288] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필터로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 4.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 80 : 20 (체적비 88 : 12) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 폴리에틸렌 미다공막을, 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 40 : 30 : 30 에서 50  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 당해 세퍼레이터에 있어서, 내열성 다공질층의 도공량은 양면에서 3.05  $\text{g}/\text{m}^2$  이고, 내열성 다공질층의 공공률은 73 % 였다. 당해 세퍼레이터의 막 두께는 20  $\mu\text{m}$ , 공공률은 59 %, 돌자 강도는 330 g 이었다.

**표 3**

	평균 구멍 직경 ( $\mu\text{m}$ )	열수축률 (%)		막저항 ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ )	거리값 (초 /100cc )
		MD	TD		
실시예2-1	0.16	14	12	2.586	229
실시예2-2	0.12	14	12	2.604	240
실시예2-3	0.17	17	16	2.568	228
실시예2-4	0.14	17	15	2.958	267
비교예2-1	0.06	13	11	8.054	464
비교예2-2	0.24	58	49	2.389	214

[0289]

[0290] 표 3 에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 평균 구멍 직경이 본 발명의 범위인 실시예 2-1 ~ 2-4 의 세퍼레이터는, MD, TD 의 열수축률이 낮고, 내열성이 우수하다. 또, 실시예 2-1 ~ 2-4 의 세퍼레이터는, 거리값이 낮고, 막 저항도 낮기 때문에, 이온 투과성이 우수하고, 전지에 적용했을 때에 충방전 특성이 우수한 것이 얻어진다. 한편, 평균 구멍 직경이 본 발명의 범위보다 작은 비교예 2-1 의 세퍼레이터는, 거리값이 높고, 막 저항도 크기 때문에, 이온 투과성에 열등하여, 전지에 적용했을 때, 충분한 충방전 특성이 얻어지지 않는다. 또, 평균 구멍 직경이 본 발명의 범위보다 큰 비교예 2-2 의 세퍼레이터는, 열수축률이 커서 내열성에 열등하다.

[0291] [핸들링성 평가]

[0292] 실시예 2-1 ~ 2-3 의 세퍼레이터를 150  $^{\circ}\text{C}$  에서 30 분 열처리하였다. 열처리 후, 켄 발생의 유무를 확인하여, 켄도가 10 $^{\circ}$  이상으로 된 것을 「켄 있음」, 10 $^{\circ}$  이하인 것을 「켄 없음」으로 판정하였다. 그 결과, 실시예 2-1 및 2-2 는 켄 없음인 것에 비해, 실시예 2-3 은 켄 있음이었다. 이로 인해, 양면에 내열성 다공질층을 형성한 것은 핸들링성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 고온에 노출되었을 때의 신뢰성도 높다고 할 수 있다.

[0293] [내구성 평가]

- [0294] 코발트산리튬 (LiCoO<sub>2</sub> ; 닛폰 화학 공업사 제조) 분말 89.5 중량부, 아세틸렌블랙 (덴키 화학 공업사 제조 ; 상품명 덴카블랙) 4.5 중량부, 폴리불화비닐리덴 (쿠레하 화학사 제조) 6 중량부가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매를 사용하여 이들을 혼련시켜, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 두께가 20 μm 인 알루미늄박 상에 도포 건조 후 프레스하여, 100 μm 의 정극을 얻었다.
- [0295] 메소페즈카본마이크로비즈 (MCMB : 오사카 가스 화학사 제조) 분말 87 중량부, 아세틸렌블랙 (덴키 화학 공업사 제조 ; 상품명 덴카블랙) 3 중량부, 폴리불화비닐리덴 (쿠레하 화학사 제조) 10 중량부가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매를 사용하여 이들을 혼련시켜, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 두께가 18 μm 인 동박 상에 도포 건조 후 프레스하여, 90 μm 의 부극을 얻었다.
- [0296] 상기 정극 및 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 대향시켰다. 이것에 전해액을 함침시키고 알루미늄 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장에 봉입하여 비수계 2 차 전지를 제조하였다. 여기서, 전해액에는 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트 (3/7 중량비) (키시다 화학사 제조) 를 사용하였다.
- [0297] 이 시작 전지는 정극 면적이 2 × 1.4 cm<sup>2</sup>, 부극 면적은 2.2 × 1.6 cm<sup>2</sup> 로, 설정 용량은 8 mAh (4.2 V - 2.75 V 의 범위) 이다.
- [0298] 세퍼레이터로서 실시예 2-1, 2-3 및 2-4 에서 제조한 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터와, 실시예 2-1 에서 제조한 폴리에틸렌 미다공막을 각각 사용하여, 상기와 같이 하여 비수계 2 차 전지를 제조하였다. 또한, 실시예 2-3 의 세퍼레이터를 사용한 경우에는, 내열성 다공질층이 정극측에 배치된 것, 부극측에 배치된 것을 각각 제조하였다. 이들 전지를 4.2 V 또는 4.3 V 로 충전시키고 나서, 60 °C 에서 4.2 V 또는 4.3 V, 200 시간의 트리플 충전 시험을 실시하였다. 이 때, 전류의 리크가 일어나, 1 mA 이상의 전류가 흐른 것을 내구성 불량으로 하여 ×, 리크 전류가 1 mA 이하이지만 300 μA 이상인 것을 △, 300 μA 이하인 것을 ○ 로 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

**표 4**

세퍼레이터		4. 2V	4. 3V
실시예 2-1		○	○
실시예 2-3	내열성 다공질층은 정극측	○	△
	내열성 다공질층은 부극측	○	△
실시예 2-4		○	×
폴리에틸렌 미다공막		×	×

- [0299]
- [0300] 표 4 로부터, 내열성 다공질층을 편면에만 성형하는 것보다 양면에 성형한 것이 내구성이 우수하고, 또 방향족 폴리아미드는 특히 내구성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0301] <제 3 의 본 발명에 관련된 실시예>
- [0302] 이하, 제 3 의 본 발명의 실시예에 있어서의 각종 측정법에 대해 설명한다. 또한, 제 1 의 본 발명의 실시예에 있어서의 측정법과 동일한 것에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0303] [비표면적]
- [0304] 질소 가스 흡착법에 의해 BET 식으로부터 비표면적을 구하였다. 측정은 NOVA-1200 (유아사아이오닉스사 제조) 를 이용하여 3 점법으로 실시하였다.
- [0305] [도공 두께]
- [0306] 세퍼레이터의 막 두께로부터 기재의 막 두께를 뺀으로써 도공 두께를 구하였다.
- [0307] [실시예 3-1]
- [0308] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 융점 141 °C) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 융점 135 °C) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 2 : 8 (중량비) 가 되도록 하고,

폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480 ℃) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30.0 : 67.5 : 2.5 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 ℃ 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 ℃ 에서 8 분, 95 ℃ 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.8 배, 연신 온도는 90 ℃, 횡연신은 연신 배율 13.5 배, 연신 온도는 105 ℃ 로 하였다. 횡연신 후에 132 ℃ 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화 메틸렌욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 ℃ 에서 건조시키고, 120 ℃ 에서 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 이 폴리에틸렌 미다공막을 기재 (1) 로 한다. 기재 (1) 의 구성 및 물성을 표 5 에 나타낸다.

[0309] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M : 비표면적 9.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 변수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 70 : 18 : 12 에서 30 ℃ 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0310] [실시에 3-2]

[0311] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M : 비표면적 9.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.5 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 20 : 80 (체적비 31 : 69) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 변수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 70 : 18 : 12 에서 30 ℃ 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0312] [실시에 3-3]

[0313] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M : 비표면적 9.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 15 : 85 (체적비 24 : 76) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 변수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 70 : 18 : 12 에서 30 ℃ 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0314] [실시에 3-4]

[0315] 폴리에틸렌 파우더로서 Ticona 사 제조의 GUR2126 (중량 평균 분자량 415만, 용점 141 ℃) 와 GURX143 (중량 평균 분자량 56만, 용점 135 ℃) 를 사용하였다. GUR2126 과 GURX143 을 1 : 9 (중량비) 가 되도록 하고,

폴리에틸렌 농도가 30 중량% 가 되도록 유동 파라핀 (마쯔무라 석유 연구소사 제조 ; 스모일 P-350P ; 비점 480 ℃) 와 데카린의 혼합 용매 중에 용해시켜, 폴리에틸렌 용액을 제조하였다. 그 폴리에틸렌 용액의 조성은 폴리에틸렌 : 유동 파라핀 : 데카린 = 30.0 : 45.0 : 25.0 (중량비) 이다. 이 폴리에틸렌 용액을 148 ℃ 에서 다이로부터 압출하고, 수욕 중에서 냉각시켜 겔상 테이프 (베이스 테이프) 를 제조하였다. 그 베이스 테이프를 60 ℃ 에서 8 분, 95 ℃ 에서 15 분 건조시키고, 그 베이스 테이프를 종연신, 횡연신으로 축차 실시하는 2 축 연신으로 연신하였다. 여기서, 종연신은 5.5 배, 연신 온도는 90 ℃, 횡연신은 연신 배율 10.5 배, 연신 온도는 105 ℃ 로 하였다. 횡연신 후에 135 ℃ 에서 열고정을 실시하였다. 다음으로 이것을 염화메틸렌욕에 침지시켜, 유동 파라핀과 데카린을 추출하였다. 그 후, 50 ℃ 에서 건조시키고, 120 ℃, MD 방향의 이완율 10 % 로 어닐 처리함으로써 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 이 폴리에틸렌 미다공막을 기재 (2) 로 한다. 기재 (2) 의 구성 및 물성을 표 5 에 나타낸다.

[0316] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 60 : 40 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M ; 비표면적 9.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.3 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 25 : 75 (체적비 37 : 63) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (2) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 60 : 24 : 16 에서 35 ℃ 가 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0317] [실시에 3-5]

[0318] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.6 μm 의 α-알루미나 (쇼와 덴코사 제조 ; AL160-SG3 ; 비표면적 8.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 5.2 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 12 : 88 (체적비 29 : 71) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 40 : 30 : 30 에서 30 ℃ 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된, 본 발명의 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0319] [비교예 3-1]

[0320] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 50 : 50 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8 μm 의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M ; 비표면적 9.4 m<sup>2</sup>/g) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 4.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 25 : 75 (체적비 38 : 62) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30 μm 로 설정하고, 마이어바의 번수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 40 : 30 : 30 에서 60 ℃ 로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0321] [비교예 3-2]

[0322] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 80 : 20 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리

며 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M : 비표면적 9.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 7.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 55 : 45 (체적비 38 : 62) 가 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 변수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 70 : 24 : 6 에서 40  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다.

이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다.

[0323] [비교예 3-3]

[0324] 메타형 전방향족 폴리아미드인 코넥스 (등록 상표 ; 테이진 테크노 프로덕츠사 제조) 를, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 와 트리프로필렌글리콜 (TPG) 이 중량비 80 : 20 으로 되어 있는 혼합 용매에 용해시켰다. 이 폴리머 용액에, 무기 필러로서 평균 입자 직경 0.8  $\mu\text{m}$  의 수산화알루미늄 (쇼와 덴코사 제조 ; H-43M : 비표면적 9.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 을 분산시켜, 도공액을 제조하였다. 또한, 도공액에 있어서의 코넥스의 농도는 3.0 중량% 가 되도록, 또한 코넥스와 수산화알루미늄의 중량비가 10 : 90 (체적비 17 : 83) 이 되도록 조정하였다. 그리고, 마이어바를 2 개 대치시키고, 그 사이에 도공액을 적당량 올렸다. 기재 (1) 를 도공액이 올려져 있는 마이어바 사이를 통과시켜, 폴리에틸렌 미다공막의 표리면에 도공액을 도공하였다. 여기서, 마이어바 사이의 클리어런스는 30  $\mu\text{m}$  로 설정하고, 마이어바의 변수는 2 개 모두 #6 을 사용하였다. 이것을 중량비로 물 : DMAc : TPG = 50 : 40 : 10 에서 50  $^{\circ}\text{C}$  로 되어 있는 응고액 중에 침지시키고, 이어서 수세·건조를 실시하였다. 이로써, 폴리에틸렌 미다공막의 표리 양면에 내열성 다공질층이 형성된 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 제조한 세퍼레이터의 구성을 표 6, 물성을 표 7 에 나타낸다. 또, 이 세퍼레이터는 내열성 다공질층이 무르고, 수산화알루미늄의 분말 떨어짐이 관찰되었다.

표 5

	단위면적당 질량 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	막두께 ( $\mu\text{m}$ )	공공률 (%)	비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	평균피브릴직경 (nm)	평균구멍직경 (nm)	막저항 ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ )	거리값 ( $\text{sec}/100\text{cc}$ )	물자강도 (g)
기재1	4.95	10.0	48	73.4	57	26	1.754	126	313
기재2	7.74	12.0	32	32.4	130	31	3.658	240	302

[0325]

표 6

	기재	세퍼레이터				내열성 다공질층				
		단위면적당 질량 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	막두께 ( $\mu\text{m}$ )	공공률 (%)	비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	도공량 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	도공두께 ( $\mu\text{m}$ )	공공률 (%)	평균 피브릴 직경 (nm)	평균 구멍 직경 (nm)
실시에 3-1	기재1	11.35	18.5	56	42.9	6.40	8.5	64	51	175
실시에 3-2	기재1	10.48	18.4	57	49.7	5.53	8.4	68	29	146
실시에 3-3	기재1	10.69	15.6	50	43.7	5.74	5.6	53	45	114
실시에 3-4	기재2	13.03	19.8	46	27.9	5.29	7.8	64	50	163
실시에 3-5	기재1	13.04	17.8	56	38.7	8.09	7.8	67	36	117
비교예 3-1	기재1	10.03	18.1	57	43.5	5.08	8.1	69	103	307
비교예 3-2	기재1	10.66	15.3	44	59.5	5.71	5.3	36	29	32
비교예 3-3	기재1	9.89	20.1	63	60.4	4.94	10.1	78	8	135

[0326]

표 7

	열수축률 ( % )		막저항 ( ohm·cm <sup>2</sup> )	걸리값 ( sec/100cc )	돌자 강도 ( g )
	MD	TD			
실시예 3-1	9.4	8.5	3.261	260	349
실시예 3-2	6.4	5.4	3.045	210	355
실시예 3-3	6.5	8.2	3.304	280	369
실시예 3-4	8.9	8.4	5.045	376	331
실시예 3-5	7.5	7.1	3.158	244	325
비교예 3-1	25.6	34.7	3.041	208	335
비교예 3-2	6.2	5.3	6.345	456	364
비교예 3-3	18.3	25.3	3.121	211	321

[0327]

[0328]

표 5 내지 표 7 에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 내열성 다공질층의 평균 피브릴 직경과 평균 구멍 직경이 본 발명의 범위인 실시예 3-1 ~ 3-5 의 세퍼레이터는 열수축률이 작고, 내열성이 우수하다. 또, 실시예 3-1 ~ 3-5 의 세퍼레이터는 막 저항이 낮고, 걸리값도 작기 때문에, 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때의 이온 투과성도 양호하다.

[0329]

한편, 내열성 다공질층의 평균 피브릴 직경과 평균 구멍 직경이 모두 본 발명의 범위를 초과하는 비교예 3-1 의 세퍼레이터는, 열수축률이 커서 내열성이 열등하다.

[0330]

또, 내열성 다공질층의 평균 구멍 직경이 본 발명의 범위보다 작은 비교예 3-2 의 세퍼레이터는, 막 저항이 크고, 걸리값도 크기 때문에, 비수계 2 차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에 이온 투과성이 불량하다.

[0331]

내열성 다공질층의 평균 피브릴 직경이 본 발명의 범위보다 작은 비교예 3-3 의 세퍼레이터는, 열수축률이 커서 내열성이 열등하다.

[0332]

산업상 이용가능성

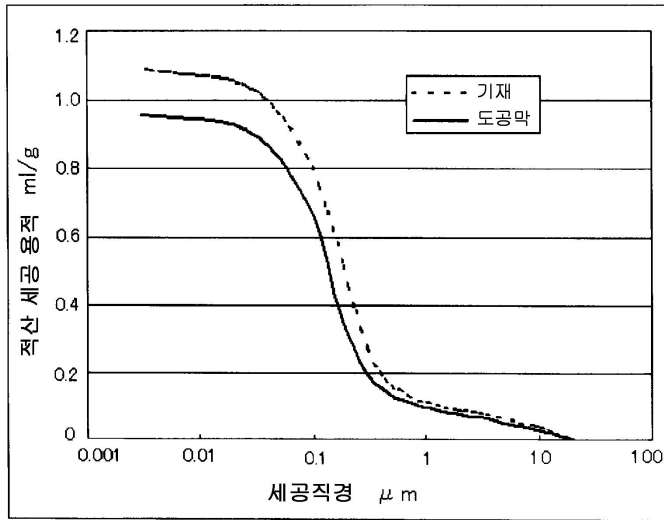
[0333]

본 발명은 비수계 2 차 전지의 특성 향상의 기술로서 유효하게 활용할 수 있다.

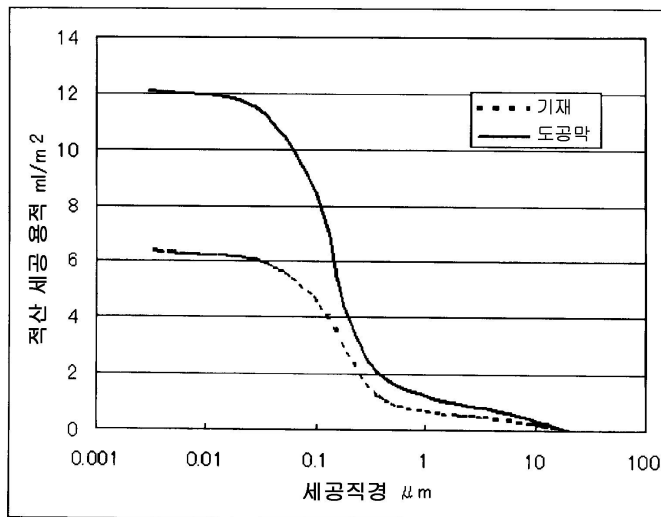


도면

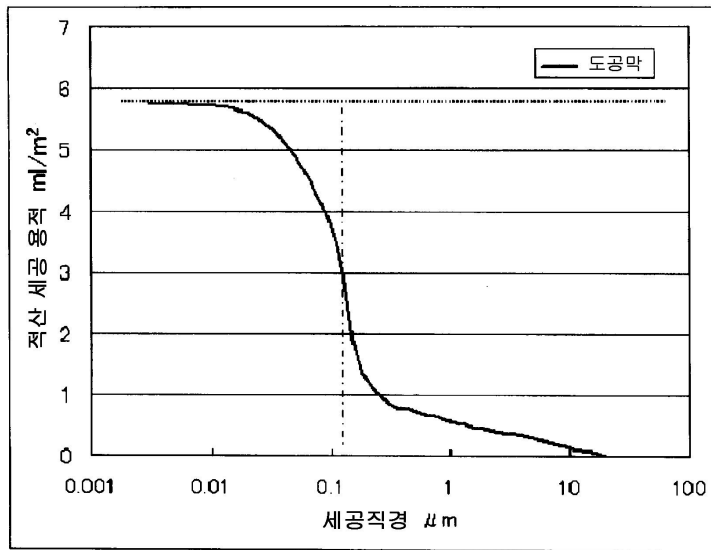
도면1



도면2



도면3



도면4

