



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0051237
(43) 공개일자 2014년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) C08J 9/26 (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7000863
(22) 출원일자(국제) 2012년06월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/003830
(87) 국제공개번호 WO 2012/172782
국제공개일자 2012년12월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-131565 2011년06월13일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시카이가이사
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
야마다 요스케
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시카이가이사 내
노미 슌스케
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시카이가이사 내
다케 히로요시
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토덴코 가부시카이가이사 내
(74) 대리인
성재동, 장수길

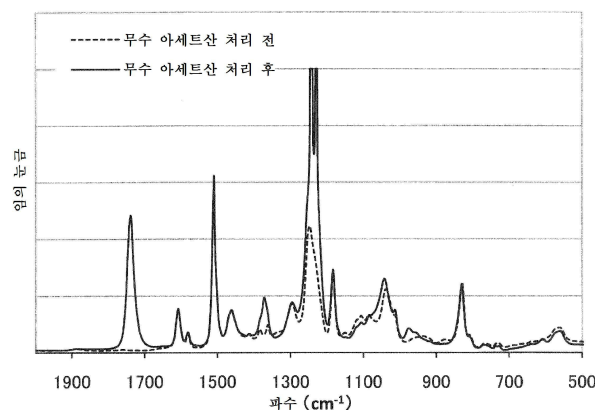
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터 및 비수전해질 축전 디바이스

(57) 요약

본 발명은 개량된 에폭시 수지 다공질막을 구비하는 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터를 제공한다. 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크의 피크 강도(I_0)에 대한, 무수 아세트산 처리를 실시한 후의 당해 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크의 피크 강도(I)의 비(I/I_0)가 1.0 이상 2.4 이하인 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터로 한다. 비(I/I_0)의 값에 의해, 에폭시 수지 다공질막 중에 존재하는 활성인 수산기의 양을 평가할 수 있다.

대표도 - 도2b



특허청구의 범위

청구항 1

에폭시 수지 다공질막을 구비한 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터이며,

상기 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크의 피크 강도(I_0)에 대한, 무수 아세트산 처리를 실시한 후의 당해 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크의 피크 강도(I)의 비(I/I_0)가 1.0 이상 2.4 이하인 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터.

단, 무수 아세트산 처리란, 에폭시 수지 다공질막을 20°C 의 무수 아세트산에 10분간 침지시킨 후, 23°C 의 챔버 내에서 풍건시키고, 다시 70°C 의 오븐 내에서 10분간 가열함으로써 실시하는 처리이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비(I/I_0)가 1.0 이상 1.6 이하인 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 3

캐소드와,

애노드와,

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치된, 제1항에 기재된 세퍼레이터와,

이온 전도성을 갖는 전해질

을 구비하는 비수전해질 축전 디바이스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터 및 비수전해질 축전 디바이스에 관한 것이다. 본 발명은 특히, 에폭시 수지를 사용한 세퍼레이터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지구 환경 보전, 화석 연료의 고갈 등의 여러 문제를 배경으로, 리튬 이온 이차 전지나 리튬 이온 커패시터 등으로 대표되는 비수전해질 축전 디바이스의 수요가 해마다 증가하고 있다. 비수전해질 축전 디바이스의 세퍼레이터로서, 종래, 폴리올레핀 다공질막이 사용되고 있다. 폴리올레핀 다공질막은, 이하에 설명하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0003] 우선, 용매와 폴리올레핀 수지를 혼합 및 가열해서 폴리올레핀 용액을 제조한다. T 다이 등의 금형을 사용해서, 폴리올레핀 용액을 시트 형상으로 성형하면서 토출 및 냉각하여, 시트 형상의 성형체를 얻는다. 시트 형상의 성형체를 연신하는 동시에, 성형체로부터 용매를 제거한다. 이에 의해, 폴리올레핀 다공질막이 얻어진다. 성형체로부터 용매를 제거하는 공정에서 유기 용제가 사용된다(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-192487호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2000-30683호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기 제조 방법에서, 유기 용제로서, 디클로로메탄과 같은 할로젠화 유기 화합물을 사용하는 경우가 많다. 할로젠화 유기 화합물의 사용은, 환경에 대한 부하가 매우 크기 때문에 문제가 되고 있다.
- [0006] 한편, 특허문헌 2에 기재되어 있는 방법(소위 건식법)에 의하면, 환경에 대한 부하가 큰 용제를 사용하지 않고 폴리올레핀 다공질막을 제조할 수 있다. 그러나, 이 방법에는, 다공질막의 구멍 직경을 제어하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 또한, 이 방법으로 제조된 다공질막을 세퍼레이터로서 사용하면, 축전 디바이스의 내부에서 이온 투과의 치우침이 발생하기 쉽다는 문제도 있다.
- [0007] 에폭시 수지 다공질막은, 무할로젠 용제를 사용하여 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 제거함으로써 제조할 수 있다. 또한, 포로젠의 함유량 및 종류에 따라, 공극률 및 구멍 직경 등의 파라미터도 비교적 용이하게 제어할 수 있다. 그러나, 지금까지 에폭시 수지 다공질막은, 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터로서는 특성면에 있어서 폴리올레핀 다공질막보다 떨어지는 것으로 간주되어 왔다. 비교예로서 후술하는 바와 같이, 본 발명자에 의한 당초의 검토에서도, 에폭시 수지 다공질막을 세퍼레이터로서 사용한 축전 디바이스는, 충분한 충방전 특성을 발휘하는 것은 아니었다.
- [0008] 본 발명의 목적은, 개량된 에폭시 수지 다공질막을 구비한 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 즉, 본 발명은,
- [0010] 에폭시 수지 다공질막을 구비한 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터이며,
- [0011] 상기 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크의 피크 강도(I_0)에 대한, 무수 아세트산 처리를 실시한 후의 당해 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크의 피크 강도(I)의 비(I/I_0)가 1.0 이상 2.4 이하인 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터를 제공한다.
- [0012] 여기서, 무수 아세트산 처리란, 에폭시 수지 다공질막을 20°C 의 무수 아세트산에 10분간 침지시킨 후, 23°C 의 챔버 내에서 풍건시키고, 다시 70°C 의 오븐 내에서 10분간 가열함으로써 실시하는 처리이다.
- [0013] 다른 측면에서, 본 발명은, 캐소드와, 애노드와,
- [0014] 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치된, 본 발명에 따른 세퍼레이터와, 이온 전도성을 갖는 전해질을 구비하는 비수전해질 축전 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 다공질막을 구비한 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터를, 비수전해질 축전 디바이스의 충방전 특성의 향상에 적합하게 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해질 축전 디바이스의 개략 단면도이다.
- 도 2a는 무수 아세트산 처리에 수반하는 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 변화의 일례를 나타내는 도(비교예 3)이다.
- 도 2b는 도 2a의 부분 확대도이다.
- 도 2c는 도 2a의 부분 확대도이다.
- 도 3a는 무수 아세트산 처리에 수반하는 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼의 변화의 일례를 나타내는 도(실시예 1)이다.
- 도 3b는 도 3a의 부분 확대도이다.
- 도 3c는 도 3a의 부분 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부부의 도면을 참조하면서, 본 발명의 일 실시 형태를 설명한다. 또한, 이하에서 상온이란, 5℃ 내지 35℃의 온도 범위를 의미한다.
- [0018] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 비수전해질 축전 디바이스(100)는, 캐소드(2), 애노드(3), 세퍼레이터(4) 및 케이스(5)를 구비하고 있다. 세퍼레이터(4)는, 캐소드(2)와 애노드(3) 사이에 배치되어 있다. 캐소드(2), 애노드(3) 및 세퍼레이터(4)는, 일체적으로 감겨서 발전 요소로서의 전극군(10)을 구성하고 있다. 전극군(10)은, 저부를 갖는 케이스(5)에 수용되어 있다. 축전 디바이스(100)는, 전형적으로는 리튬 이온 이차 전지다.
- [0019] 본 실시 형태에서, 케이스(5)는 원통의 형상을 갖고 있다. 즉, 축전 디바이스(100)는 원통의 형상을 갖고 있다. 그러나, 축전 디바이스(100)의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 축전 디바이스(100)는, 예를 들어 편평한 사각형의 형상을 가져도 된다. 또한, 전극군(10)은 롤 구조를 필수로 하지 않는다. 캐소드(2), 세퍼레이터(4) 및 애노드(3)가 단순히 적층됨으로써, 판상의 전극군이 형성되어 있어도 좋다. 케이스(5)는, 스테인리스, 알루미늄 등의 금속으로 만들어져 있다. 또한, 전극군(10)이 가요성을 갖는 재료로 만들어진 케이스에 넣어져 있어도 좋다. 가요성을 갖는 재료는, 예를 들어 알루미늄박과, 알루미늄박의 양면에 접합된 수지 필름으로 구성되어 있다.
- [0020] 축전 디바이스(100)는, 또한, 캐소드 리드(2a), 애노드 리드(3a), 덮개(6), 패키징(9) 및 2개의 절연판(8)을 구비하고 있다. 덮개(6)는, 패키징(9)을 통해 케이스(5)의 개구부에 고정되어 있다. 2개의 절연판(8)은, 전극군(10)의 상부와 하부에 각각 배치되어 있다. 캐소드 리드(2a)는, 캐소드(2)에 전기적으로 접속된 일단부와, 덮개(6)에 전기적으로 접속된 타단부를 갖는다. 애노드 리드(3a)는, 애노드(3)에 전기적으로 접속된 일단부와, 케이스(5)의 저부에 전기적으로 접속된 타단부를 갖는다. 축전 디바이스(100)의 내부에는 이온 전도성을 갖는 비수전해질(전형적으로는 비수 전해액)이 충전되어 있다. 비수전해질은, 전극군(10)에 함침되어 있다. 이에 의해, 세퍼레이터(4)를 통해서, 캐소드(2)와 애노드(3) 사이에서 이온(전형적으로는 리튬 이온)의 이동이 가능하게 되어 있다.
- [0021] 캐소드(2)는, 예를 들어 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 캐소드 활물질과, 바인더와, 집전체로 구성될 수 있다. 예를 들어, 바인더를 포함하는 용액에 캐소드 활물질을 혼합해서 합제를 제조하고, 이 합제를 캐소드 집전체에 도포 및 건조시킴으로써 캐소드(2)를 제작할 수 있다.
- [0022] 캐소드 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 캐소드 활물질로서 사용되고 있는 공지된 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 함유 전이 금속 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산화물, 칼코겐 화합물 등을 캐소드 활물질로서 사용할 수 있다. 리튬 함유 전이 금속 산화물로서는, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 그것들의 전이 금속의 일부가 다른 금속으로 치환된 화합물을 들 수 있다. 리튬 함유 전이 금속 인산화물로서는, LiFePO_4 , LiFePO_4 의 전이 금속(Fe)의 일부가 다른 금속으로 치환된 화합물을 들 수 있다. 칼코겐 화합물로서는, 이황화 티탄, 이황화몰리브덴을 들 수 있다.
- [0023] 바인더로서는, 공지된 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 헥사플로로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, 스티렌부타디엔 고무, 에틸렌프로필렌 삼원 공중합체 등의 탄화수소계 수지, 그들의 혼합물을 바인더로서 사용할 수 있다. 도전 보조제로서, 카본 블랙 등의 도전성 분말이 캐소드(2)에 포함되어 있어도 좋다.
- [0024] 캐소드 집전체로서는, 내산화성이 우수한 금속 재료, 예를 들어 박 형상 또는 메쉬 형상으로 가공된 알루미늄이 적절하게 사용된다.
- [0025] 애노드(3)는, 예를 들어 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 애노드 활물질과, 바인더와, 집전체로 구성될 수 있다. 애노드(3)도, 캐소드(2)와 마찬가지로 방법으로 제작할 수 있다. 캐소드(2)에서 사용한 바인더와 마찬가지로 애노드(3)에 사용할 수 있다.
- [0026] 애노드 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 애노드 활물질로서 사용되고 있는 공지된 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 탄소계 활물질, 리튬과 합금을 형성할 수 있는 합금계 활물질, 리튬티타늄 복합 산화물(예를 들어 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 등을 애노드 활물질로서 사용할 수 있다. 탄소계 활물질로서는, 코크스, 피치, 페놀 수지, 폴리이미드, 셀룰로오스 등의 소성체, 인조 흑연, 천연 흑연 등을 들 수 있다. 합금계 활물질로서는, 알

루미늄, 주석, 주석 화합물, 실리콘, 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.

- [0027] 애노드 집전체로서는, 예를 들어 환원 안정성이 우수한 금속 재료, 예를 들어 박 형상 또는 메쉬 형상으로 가공된 구리 또는 구리 합금이 적절하게 사용된다. 리튬티타늄 복합 산화물 등의 고전위 애노드 활물질을 사용하는 경우에는, 박 형상 또는 메쉬 형상으로 가공된 알루미늄도 애노드 집전체로서 사용할 수 있다.
- [0028] 비수 전해액은, 전형적으로는, 비수 용매 및 전해질을 포함하고 있다. 구체적으로는, 예를 들어 리튬염(전해질)을 비수 용매에 용해시킨 전해액을 적절하게 사용할 수 있다. 또한, 비수 전해액을 포함하는 겔 전해질, 리튬염을 폴리에틸렌옥사이드 등의 중합체에 용해 및 분해시킨 고체 전해질 등도 비수 전해질로서 사용할 수 있다. 리튬염으로서, 사불화붕산리튬(LiBF_4), 육불화인산리튬(LiPF_6), 과염소산리튬(LiClO_4), 트리플루오로술폰산리튬(LiCF_3SO_3) 등을 들 수 있다. 비수 용매로서는, 프로필렌카르보네이트(PC), 에틸렌카르보네이트(EC), 메틸에틸카르보네이트(MEC), 1,2-디메톡시에탄(DME), γ -부티로락톤(γ -BL), 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0029] 이어서, 세퍼레이터(4)에 대해 상세하게 설명한다.
- [0030] 본 실시 형태에서, 세퍼레이터(4)는, 삼차원 그물눈 형상 골격과, 공극을 구비한 에폭시 수지 다공질막으로 구성되어 있다. 세퍼레이터(4)의 표면과 이면 사이에서 이온이 이동할 수 있도록, 즉, 캐소드(2)와 애노드(3) 사이를 이온이 이동할 수 있도록, 인접하는 공극은 서로 연통하고 있어도 좋다.
- [0031] 세퍼레이터(4)를 구성하는 에폭시 수지 다공질막의 적외 흡수 스펙트럼(IR 스펙트럼)의 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크 강도의 무수 아세트산 처리에 의한 변화의 정도는, 종래보다 억제되어 있다. 구체적으로는, 무수 아세트산 처리 전의 피크 강도(I_0)에 대한 무수 아세트산 처리 후의 피크 강도(I)의 비(I/I_0)가 1.0 이상 2.4 이하, 바람직하게는 1.0 이상 1.6 이하의 범위에 있다.
- [0032] 도 2a 내지 도 2c에, 에폭시 수지 다공질막의 IR 스펙트럼의 변화의 일례를 나타낸다. 이 IR 스펙트럼은, 후술하는 비교예 3에서 측정된 것이다. IR 스펙트럼의 1240cm^{-1} 부근에서의 흡수 피크는 C-O-C 결합에 의한 흡수에 유래하고, 1740cm^{-1} 부근에서의 흡수 피크는 C=O 결합에 의한 흡수에 유래한다(도 2b). 또한, 3300 내지 3500cm^{-1} 부근에서의 흡수 피크는 OH 결합에 의한 흡수에 유래한다(도 2c). 또한, 당업자에게는 명확한 사항이지만, C-O-C 결합에서 유래되는 흡수 피크의 정점은, 엄밀하게 1240cm^{-1} 에 나타난다고는 할 수 없다. 본 명세서에서의 " 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크"는, 정점이 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크뿐만 아니라 중턱이 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크도 포함된다.
- [0033] 무수 아세트산 처리 후, C-O-C 결합 및 C=O 결합에 의한 흡수 피크는 커지고, OH 결합에 의한 흡수 피크는 작아진다. 이것은, 에폭시 수지 다공질막 중에 존재하는 알코올성의 수산기(C-OH)와 무수 아세트산($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$)이 반응하여, 카르복실산에스테르 결합(아세트산에스테르: C-O-C(=O)-CH_3)이 생성된 것을 의미하고 있다. 따라서, 무수 아세트산 처리에 의한 흡수 피크의 변화가 현저하면 할수록, 에폭시 수지 다공질막에는 반응에 관여할 수 있는 수산기가 많이 포함되어 있게 된다. 이하, 반응에 관여할 수 있는 수산기를 "활성 수산기"라고도 한다. 이 의미에 있어서, 예를 들어 수지 중에 매립되어 있어 반응종과 접촉할 수 없는 수산기는 불활성이다.
- [0034] 실험 결과, 활성 수산기의 양이 적은 에폭시 수지 다공질막, 바꾸어 말하면 무수 아세트산 처리를 실시해도 상술한 각 피크가 크게 변화하지 않는 에폭시 수지 다공질막을 비수전해질 충전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용하면, 종래의 에폭시 수지 다공질막을 세퍼레이터로서 사용한 경우보다, 비수전해질 충전 디바이스의 특성이 향상되는 것을 알아내었다. 도 3a 내지 도 3c에, 에폭시 수지 다공질막의 IR 스펙트럼의 변화의 다른 일례를 나타낸다. 이 IR 스펙트럼은, 후술하는 실시예 1에서 측정된 것이다. 도 2a 내지 도 2c와 비교하면, 이 IR 스펙트럼에서의 C-O-C 결합, C=O 결합 및 OH 결합에 의한 흡수 피크의 변화의 정도가 억제되어 있는 것을 이해할 수 있다.
- [0035] 활성 수산기의 양은, 수산기에서 유래되는 흡수 피크의 변화에 따라 직접 평가하는 것도 생각할 수 있는데, 이 흡수 피크가 존재하는 파장 영역의 흡수 스펙트럼의 베이스 라인은 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 구멍에 의한 산란의 영향을 받기 쉽다. 이로 인해, 이 흡수 피크를 사용해서 수산기의 양을 평가하기 위해서는, 무수 아세트산 처리에 의한 구멍의 상태의 변화에 따른 영향을 배제하는 것이 필요하다. C=O 결합에 의한 흡수 피크도 구멍에 의한 산란의 영향을 받는 경우가 있다. 이것들을 고려하면, 활성 수산기의 양은, C-O-C 결합에서 유래

되는 1240cm^{-1} 의 피크에 의해 평가하는 것이 보다 적절하다. 실시예의 란에 나타난 바와 같이, C-O-C 결합에서 유래되는 흡수 피크의 강도비(I/I₀)를 낮게 해나가면, 2.4 부근을 경계로 해서, 비수전해질 축전 디바이스의 방전 효율이 크게 향상되는 것을 알아내었다.

[0036] 아민계의 경화제를 사용한 경우, 경화 반응이 충분히 진행되면, 경화제는, 3급 아민으로서 에폭시 수지의 분쇄 중에 도입된다. 그러나, 경화 반응이 충분히 진행되지 못하면, 아민계의 경화제는, 2급 아민으로서 에폭시 수지 다공질막에 잔존한다. 이 2급 아민도, 활성 수산기와 마찬가지로, 에폭시 수지 다공질막 내에 활성인 반응점을 형성할 수 있다. 그러나, 무수 아세트산 처리를 실시하면, 2급 아민(-NH-)은 무수 아세트산과 반응하여 3급 아민(-NM-; 여기서, M은 -C(=O)R)으로 변화하여, 카르복실산아미드 결합이 생성된다. 카르복실산아미드 결합은, 화학식: N-C(=O)-R에 의해 나타낸다. 이 결합에 포함되는 C-N 결합은, 1240cm^{-1} 근방에 흡수를 갖는다. 따라서, 이 관점에서, 1240cm^{-1} 에 존재하는 피크에 기초하여 에폭시 수지 다공질막을 평가하는 것은 타당하다고 생각된다. 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크에 의한 평가는, 기본적으로는 활성 수산기의 양을 추정하기 위한 것이지만, 에폭시 수지의 경화 반응이 불충분하여 2급 아민이 상당량 존재하는 에폭시 수지 다공질막에 대해서는, 반응에 관여할 수 있는 2급 아민(활성 2급 아민)의 양도 함께 평가하는 것으로서 이용할 수 있다.

[0037] 또한, 경화제에서 유래되는 2급 아민이 모두 3급 아민으로 변화할 정도로까지 경화가 진행되었어도, 에폭시기의 개환에 의해 생성한 수산기는 에폭시 수지 다공질막에 잔존할 수 있다. 이것을 고려하여, 이하에서는, 에폭시 수지 다공질막에 남는 활성인 관능기로서, 주로 활성 수산기를 들면서 설명을 계속하지만, 상기에서 설명한 바와 같이, 에폭시 수지 다공질막에는 활성 2급 아민도 포함되어 있는 경우가 있다. 또한, 이하에서는, 무수 아세트산 처리를, 주로 활성 수산기의 양을 평가하기 위한 처리로서 기술하지만, 정확하게 설명하면, 무수 아세트산 처리는, 활성 수산기와 함께 활성 2급 아민의 양을 평가하는 것을 가능하게 하기 위한 처리이다.

[0038] 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 활성 수산기의 양(보다 정확하게 말하면 전체 수산기량에서 차지하는 활성 수산기량의 비율)은 에폭시 수지 다공질막의 비표면적에 영향을 받는다. 실험의 결과, 에폭시 수지 다공질막의 비표면적은, 에폭시 수지 조성물을 제조하기 위해 교반하고 있을 때의 용액의 온도가 높아짐에 따라서 커지는 경향이 있는 것으로 확인되었다. 따라서, 에폭시 수지 조성물의 제조는, 교반시의 용액 온도가 너무 높아지지 않도록 억제하면서, 구체적으로는 교반시의 용액 온도를 65°C 미만, 나아가 60°C 미만으로 유지하면서 실시하는 것이 바람직하다. 한편, 교반시의 용액 온도가 너무 낮은 경우에는, 에폭시 수지의 경화 반응이 충분히 진행하지 않아, 가교 구조도 미발달된다. 가교가 충분히 형성되어 있지 않으면 에폭시 수지 다공질막에 있어서 수산기가 활성 수산기로서 노출되기 쉬워져, 2급 아민의 양도 많아진다. 따라서, 용액 온도는, 30°C 이상, 나아가 33°C 이상, 특히 35°C 이상이 바람직하다.

[0039] 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지(예비 중합체), 경화제 및 포로젠(가는 구멍 형성제)을 혼합한 용액을 교반함으로써 제조된다. 이때, 에폭시 수지와 경화제의 반응에 의한 발열이 용액의 온도를 상승시킨다. 용액 온도의 상승을 억제하기 위한 유효한 방법의 하나는, 경화제를 2회로 나누어서 첨가하는 것이다. 보다 구체적으로는, 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지와 포로젠과 경화제의 일부를 포함하는 용액을 교반하는 공정 A와, 상기 용액에 경화제의 다른 일부를 첨가하고, 또한 용액을 교반하는 공정 B를 구비하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 공정 B는 2회 이상 실시해도 되고, 마지막 공정 B에서는 첨가해야 할 경화제의 잔량부 모두가 용액에 첨가된다.

[0040] 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 활성 수산기의 양은, 에폭시 수지 조성물의 교반 속도 등에도 영향을 받는다. 제조 효율의 향상에 반하는 것이 되기는 하지만, 에폭시 수지 조성물의 제조 시에는, 교반 장치에 의한 교반 속도(구체적으로는 교반을 위한 단위 시간당의 회전 수)를 억제하면서 긴 시간에 걸쳐서 각 성분을 혼합하는 것이 바람직하다. 바람직한 교반 속도(교반 장치의 회전 수) 및 교반 시간은, 교반 장치의 종류, 교반해야 할 용액의 양, 에폭시 수지와 경화제의 반응성 등에 따라 다르기 때문에, 일률적으로 기술하기에는 곤란함이 있다. 교반 시의 용액의 온도 상승의 정도가 불분명할 경우에는, 적절히 온도를 측정하면서 교반을 실시하거나, 또는 미리 시험에 의해 용액 온도가 소정값(예를 들어 60°C) 이상으로 상승하지 않는 교반 조건을 파악하고나서, 교반을 실시하면 된다.

[0041] 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 활성 수산기의 양을 결정하는 요인은 복잡적이기 때문에, 그 양을 감소시키는 구체적 방법을 단순히 일반화하여 기술하기에는 한계가 있다. 예를 들어, 후술하는 실시예로부터도 이해할 수 있는 바와 같이, 활성 수산기의 양은 교반시의 용액 온도에 의해서만 정해지는 것은 아니다. 활성 수산기의 양에 영향을 주는 요인에는, 상술한 용액 온도 등 외에, 에폭시 수지의 에폭시 당량, 에폭시 수지 조성물에 관

한 ω (ω 에 대해서는 후술함), 에폭시 수지와 경화제의 반응성, 에폭시 당량과 경화제의 당량 비율 등도 포함된다. 이들 요인을 어떻게 정할지에 대해서는 후술하는 실시예가 유용한 지침이 된다. 또한, 어떠한 이유에 의해서든 이들 요인을 실시예로부터 읽어낼 수 있는 적합한 범위로 정하는 것이 곤란할 경우에는, 이하의 방법을 채용함으로써, 활성 수산기의 양이 저하된 에폭시 수지 다공질막을 얻을 수 있다.

[0042] 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 활성 수산기를 감소시키는 확실한 방법은, 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트를 카르복실산 또는 그의 유도체로 미리 처리해 두는(전처리해 두는) 것이다. 구체적으로는, 카르복실산, 카르복실산염, 카르복실산 무수물 및 카르복실산할라이드에서 선택되는 적어도 1개의 화합물에 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트를 접촉시킴으로써, 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 수산기 또는 에폭시 수지 시트를 구성하는 에폭시 수지 조성물의 경화체에 포함되는 수산기와 상기 화합물을 반응시켜서 카르복실산 에스테르 결합을 생성시키는 것이 바람직하다. 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트에 2급 아민이 포함되어 있는 경우에는, 2급 아민과 상기 화합물의 접촉에 의해, 카르복실산아미드 결합을 생성할 수 있다. 카르복실산 등을 사용하여 전 처리하는 경우, 교반시의 용액 온도를 상술한 범위(65℃ 미만)로 제어할 필요는 없다. 이 경우, 교반시의 용액 온도는 예를 들어 120℃ 미만, 바람직하게는 100℃ 미만이다.

[0043] 카르복실산 또는 그의 유도체($R-C(=O)-X$)를 사용하여, 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트 중의 수산기($C-OH$)를 카르복실산에스테르 결합($C-O-C(=O)-R$)으로 변화시킴으로써, 에폭시 수지 다공질막의 활성 수산기의 양은 확실하게 감소한다. 또한, 2급 아민을 3급 아민으로 변화시킴으로써, 활성 2급 아민의 양은 확실하게 감소한다. 여기서, 카르복실산에스테르 결합($C-O-C(=O)-R$) 및 카르복실산아미드 결합($N-C(=O)-R$)의 좌측 단부의 탄소 원자 및 질소 원자는 에폭시 수지의 분자쇄에 포함되는 원자이며, 우측 단부의 R은 카르복실산 등의 유기 잔기이다. 도 2a 내지 도 2c로부터 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 미리 이것들의 활성인 관능기를 에스테르화 또는 아미드화해 둠으로써, 무수 아세트산 처리 전후에 있어서의 1240cm^{-1} 의 흡수 피크에 관한 강도비(I/I_0)는 감소하여 1.0에 접근한다. 상술한 무수 아세트산 처리와 마찬가지로의 처리를 전처리로서 실시해 두는 것도 가능하다. 또한, 상기에서는, 에폭시 수지에 도입된 경화체에 남는 활성인 아민이 2급 아민인 전형적인 예를 나타냈지만, 막에 도입된 경화체에 1급 아민이 존재하는 경우도 있다. 따라서, 보다 정확하게 설명하면, 카르복실산아미드 결합은, 막에 잔존하는 활성 1급 아민 또는 활성 2급 아민과 무수 아세트산이 반응하여 생성한다.

[0044] 상기의 카르복실산 에스테르 결합은, 그 생성 과정으로부터 명백해진 바와 같이, 에폭시 수지를 구성하는 주쇄로부터 분기한 분지쇄($-O-C(=O)-R$)를 구성한다. 또한, 카르복실산아미드 결합은, 에폭시 수지를 구성하는 주쇄로부터 분기한 분지쇄($-C(=O)-R$)를 구성한다. 본 발명에 의한 에폭시 수지 다공질막의 바람직한 일례는, 상기 다공질막을 구성하는 에폭시 수지가, 주쇄 중의 탄소 원자와 동 원자로부터의 분지쇄로 구성되는 카르복실산에스테르 결합, 및/또는 주쇄 중의 질소 원자와 동 원자로부터의 분지쇄로 구성되는 카르복실산아미드 결합을 포함함과 함께, 강도비(I/I_0)로서 1.0 내지 2.4, 경우에 따라서는 1.0을 나타낸다.

[0045] 여기서, 카르복실산으로서, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산 등의 지방족 모노카르복실산; 벤조산, 톨루일산, 톨릴아세트산 등의 방향족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등의 지방족 또는 방향족의 디카르복실산을 예시할 수 있다. 카르복실산염으로서, 상기예 예시한 카르복실산의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 전이 금속염을 들 수 있다. 카르복실산 무수물로서, 상기예 예시한 카르복실산의 무수물, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 프탈산을 들 수 있다. 카르복실산할라이드로서, 상기예 예시한 카르복실산의 할로겐화물, 구체적으로는 카르복실산불화물, 카르복실산염화물, 카르복실산브롬화물, 카르복실산요오드화물을 들 수 있다.

[0046] 세퍼레이터(4)는, 예를 들어 5 내지 $50\mu\text{m}$ 의 범위의 두께를 갖는다. 세퍼레이터(4)가 너무 두꺼우면, 캐소드(2)와 애노드(3) 사이의 이온의 이동이 곤란해진다. $5\mu\text{m}$ 미만의 두께의 세퍼레이터(4)를 제조하는 것은 불가능하지 않지만, 축전 디바이스(100)의 신뢰성을 확보함에 있어서 $5\mu\text{m}$ 이상, 특히 $10\mu\text{m}$ 이상의 두께가 바람직하다.

[0047] 세퍼레이터(4)는, 예를 들어 20 내지 80%의 범위의 공극률을 갖고, 0.02 내지 $1\mu\text{m}$ 의 범위의 평균 구멍 직경을 갖는다. 공극률 및 평균 구멍 직경이 이러한 범위로 조절되어 있으면, 세퍼레이터(4)는, 필요한 기능을 충분히 발휘할 수 있다.

[0048] 공극률은, 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 우선, 측정 대상을 일정한 치수(예를 들어, 직경 6cm의 원형)로 절단하고, 그 체적 및 중량을 구한다. 얻어진 결과를 다음 식에 대입해서 공극률을 산출한다.

[0049] $\text{공극률}(\%) = 100 \times (V - (W/D)) / V$

- [0050] V: 체적(cm^3)
- [0051] W: 중량(g)
- [0052] D: 구성 성분의 평균 밀도(g/cm^3)
- [0053] 평균 구멍 직경은, 주사형 전자 현미경으로 세퍼레이터(4)의 단면을 관찰해서 구할 수 있다. 구체적으로는, 시야 폭 $60\mu\text{m}$, 또한 표면으로부터 소정의 깊이(예를 들어, 세퍼레이터(4)의 두께의 1/5 내지 1/100)까지의 범위 내에 존재하는 공극 각각에 대해서, 화상 처리를 행하여 구멍 직경을 구하고, 그것들의 평균값을 평균 구멍 직경으로서 구할 수 있다. 화상 처리는, 예를 들어 무료 소프트웨어 "Image J" 또는 Adobe사 제조 "Photoshop"을 사용해서 행할 수 있다.
- [0054] 또한, 세퍼레이터(4)는, 1 내지 $1000\text{초}/100\text{cm}^3$, 특히 10 내지 $1000\text{초}/100\text{cm}^3$ 의 범위의 통기도(걸리(Gurley)값)를 가져도 된다. 세퍼레이터(4)가 이러한 범위에 통기도를 갖고 있음으로써, 캐소드(2)와 애노드(3) 사이를 이온이 용이하게 이동할 수 있다. 통기도는, 일본 공업 규격 (JIS)P8117에 규정된 방법에 따라서 측정할 수 있다.
- [0055] 에폭시 수지 다공질막은, 예를 들어 하기 (a), (b) 및 (c) 중 어느 하나의 방법으로 제조할 수 있다. 방법 (a) 및 (b)는, 에폭시 수지 조성물을 시트 형상으로 성형한 후에 경화 공정을 실시하는 점에서 공통된다. 방법 (c)는 에폭시 수지의 블록 형상의 경화체를 만들고, 그 경화체를 시트 형상으로 성형하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0056] 방법 (a)
- [0057] 에폭시 수지 조성물의 시트 형상 성형체가 얻어지도록, 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 기관 상에 도포한다. 그 후, 에폭시 수지 조성물의 시트 형상 성형체를 가열해서 에폭시 수지를 3차원 가교시킨다. 그때, 에폭시 수지 가교체와 포로젠의 상분리에 의해 공연속 구조가 형성된다. 그 후, 얻어진 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 세정에 의해 제거하고 건조시킴으로써, 삼차원 그물눈 형상 골격과 연통하는 공극을 갖는 에폭시 수지 다공질막이 얻어진다. 기관의 종류는 특별히 한정되지 않고, 플라스틱 기관, 유리 기관, 금속관 등을 기관으로서 사용할 수 있다.
- [0058] 방법 (b)
- [0059] 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 기관 상에 도포한다. 그 후, 도포한 에폭시 수지 조성물 상에 다른 기관을 씌워서 샌드위치 구조체를 제작한다. 또한, 기관과 기관 사이에 일정한 간격을 확보하기 위해서, 기관의 네 코너에 스페이서(예를 들어, 양면 테이프)를 설치해도 좋다. 이어서, 샌드위치 구조체를 가열해서 에폭시 수지를 3차원 가교시킨다. 그때, 에폭시 수지 가교체와 포로젠의 상분리에 의해 공연속 구조가 형성된다. 그 후, 얻어진 에폭시 수지 시트를 취출하고, 포로젠을 세정에 의해 제거하여 건조시킴으로써, 삼차원 그물눈 형상 골격과 연통하는 공극을 갖는 에폭시 수지 다공질막이 얻어진다. 기관의 종류는 특별히 제한되지 않고, 플라스틱 기관, 유리 기관, 금속관 등을 기관으로서 사용할 수 있다. 특히, 유리 기관을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0060] 방법 (c)
- [0061] 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 소정 형상의 금형 내에 충전한다. 그 후, 에폭시 수지를 삼차원 가교시킴으로써, 원통 형상 또는 원기둥 형상의 에폭시 수지 조성물의 경화체를 제작한다. 그때, 에폭시 수지 가교체와 포로젠의 상분리에 의해 공연속 구조가 형성된다. 그 후, 에폭시 수지 조성물의 경화체를 원통축 또는 원기둥축을 중심으로 회전시키면서, 경화체의 표층부를 소정의 두께로 절삭해서 긴 형상의 에폭시 수지 시트를 제작한다. 그리고, 에폭시 수지 시트에 포함된 포로젠을 세정에 의해 제거하여 건조시킴으로써, 삼차원 그물눈 형상 골격과 연통하는 공극을 갖는 에폭시 수지 다공질막이 얻어진다.
- [0062] 이하, 방법 (c)를 예로 들면서, 에폭시 수지 다공질막의 제조 방법에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 에폭시 수지 조성물을 제조하는 공정, 에폭시 수지를 경화시키는 공정, 포로젠을 제거하는 공정 등은, 각 방법에 공통적이다. 또한, 사용할 수 있는 재료도 각 방법에 공통적이다.
- [0063] 방법 (c)에 의하면, 에폭시 수지 다공질막은, 이하의 주요한 공정을 거쳐서 제조된다.

- [0064] (i) 에폭시 수지 조성물을 제조한다.
- [0065] (ii) 에폭시 수지 조성물의 경화제를 시트 형상으로 성형한다.
- [0066] (iii) 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 제거한다.
- [0067] 우선, 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠(가는 구멍 형성제)을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 구체적으로는, 에폭시 수지 및 경화제를 포로젠에 용해시켜서 균일한 용액을 제조한다. 단, 상기한 바와 같이, 이들을 한번에 혼합하면 용액의 온도가 과도하게 상승할 경우에는, 경화제는 적어도 2회에 나누어서 첨가하면 된다. 또한, 용액의 교반은, 교반에 의한 온도 상승을 고려하여 충분한 시간을 들여서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0068] 에폭시 수지로서는, 방향족 에폭시 수지 및 비방향족 에폭시 수지 모두 사용 가능하다. 방향족 에폭시 수지로서는, 폴리페닐 베이스 에폭시 수지, 플루오렌 환을 포함하는 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이드를 포함하는 에폭시 수지, 복소 방향환(예를 들어, 트리아진환)을 포함하는 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 폴리페닐 베이스 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 스틸벤형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노블락형 에폭시 수지, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라키스(히드록시페닐)에탄 베이스 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 비방향족 에폭시 수지로서는, 지방족 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 지방족 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 지환족 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 지환족 글리시딜아민형 에폭시 수지, 지환족 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0069] 이들 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 플루오렌 환을 포함하는 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이드를 포함하는 에폭시 수지, 지환족 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 지환족 글리시딜아민형 에폭시 수지 및 지환족 글리시딜에스테르형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 적합하고, 이들 중에서도 6000 이하의 에폭시 당량 및 170℃ 이하의 용점을 갖는 것을 적절하게 사용할 수 있다. 이러한 에폭시 수지를 사용하면, 균일한 삼차원 그물눈 형상 골격 및 균일한 공극을 형성할 수 있음과 함께, 에폭시 수지 다공질막에 우수한 내약품성 및 높은 강도를 부여할 수 있다.
- [0070] 비수전해질 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용하는 에폭시 수지로서는, 특히, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 지환족 글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 지환족 글리시딜아민형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 바람직하다.
- [0071] 경화제로서는, 방향족 경화제 및 비방향족 경화제 모두 사용 가능하다. 방향족 경화제로서는, 방향족 아민(예를 들어, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 벤질디메틸아민, 디메틸아미노메틸벤젠), 방향족 산 무수물(예를 들어, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산), 페놀 수지, 페놀노블락 수지, 복소 방향환을 포함하는 아민(예를 들어, 트리아진환을 포함하는 아민) 등을 들 수 있다. 비방향족 경화제로서는, 지방족 아민류(예를 들어, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 이미노비스프로필아민, 비스(헥사메틸렌)트리아민, 1,3,6-트리스아미노메틸헥산, 폴리메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 폴리에테르디아민), 지환족 아민류(예를 들어, 이소포론디아민, 맨탄디아민, N-아미노에틸피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필) 2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸 어덕트, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 이것들의 변성품), 폴리아민류와 다이머산을 포함하는 지방족 폴리아미드아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0072] 이들 중에서도, 분자 내에 일급 아민을 2개 이상 갖는 경화제를 적절하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 폴리메틸렌디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄 및 비스(4-아미노시클로헥실)메탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 적절하게 사용할 수 있다. 이들 경화제를 사용하면, 균일한 삼차원 그물눈 형상 골격 및 균일한 공극을 형성할 수 있음과 함께, 에폭시 수지 다공질막에 높은 강도 및 적절한 탄성을 부여할 수 있다.
- [0073] 에폭시 수지와 경화제의 조합으로서, 방향족 에폭시 수지와 지방족 아민 경화제의 조합, 방향족 에폭시 수지와 지환족 아민 경화제의 조합, 또는 지환족 에폭시 수지와 방향족 아민 경화제의 조합이 바람직하다. 이들의 조합에 의해, 에폭시 수지 다공질막에 우수한 내열성을 부여할 수 있다.
- [0074] 포로젠은, 에폭시 수지 및 경화제를 녹일 수 있는 용제일 수 있다. 포로젠은, 또한, 에폭시 수지와 경화제가

중합한 후, 반응 유기 상분리를 발생시킬 수 있는 용제로서 사용된다. 구체적으로는, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌디메틸에테르 등의 에테르류를 포로젠으로서 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0075] 이들 중에서도, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 분자량 600 이하의 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르 및 폴리옥시에틸렌디메틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 적절하게 사용할 수 있다. 특히, 분자량 200 이하의 폴리에틸렌글리콜, 분자량 500 이하의 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 적절하게 사용할 수 있다. 이러한 포로젠을 사용하면, 균일한 삼차원 그물눈 형상 골격 및 균일한 공극을 형성할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0076] 또한, 개개의 에폭시 수지 또는 경화제와 상온에서 불용 또는 난용이어도, 에폭시 수지와 경화제의 반응물이 가용이 되는 용제에 대해서는 포로젠으로서 사용 가능하다. 이러한 포로젠으로서, 예를 들어 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사 제조 "에피코트 5058")를 들 수 있다.

[0077] 에폭시 수지 다공질막의 공극률, 평균 구멍 직경 및 구멍 직경 분포는, 원료의 종류, 원료의 배합 비율 및 반응 조건(예를 들어, 반응 유기 상분리 시에 있어서의 가열 온도 및 가열 시간)에 따라서 변화한다. 그로 인해, 목적으로 하는 공극률, 평균 구멍 직경, 구멍 직경 분포를 얻기 위해서, 최적의 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 상분리 시에 있어서의 에폭시 수지 가교체의 분자량, 분자량 분포, 용액의 점도, 가교 반응 속도 등을 제어함으로써, 에폭시 수지 가교체와 포로젠의 공연속 구조를 특정한 상태로 고정하여, 안정된 다공질 구조를 얻을 수 있다.

[0078] 에폭시 수지에 대한 경화제의 배합 비율은, 예를 들어 에폭시기 1당량에 대하여 경화제 당량이 0.6 내지 1.5이다. 적절한 경화제 당량은, 에폭시 수지 다공질막의 내열성, 화학적 내구성, 역학 특성 등의 특성의 향상에 기여한다.

[0079] 경화제 이외에, 목적으로 하는 다공질 구조를 얻기 위해서, 용액 중에 경화 촉진제를 첨가해도 좋다. 경화 촉진제로서는, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 3급 아민, 2-페놀-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페놀-4,5-디히드록시이미다졸 등의 이미다졸류를 들 수 있다.

[0080] 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠의 총 중량에 대해 일반적으로는, 40 내지 80중량%의 포로젠을 사용할 수 있다.

[0081] 단, 비수전해질 축전 디바이스의 세퍼레이터로서의 용도에서는, 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠의 총 중량에 대한 에폭시 수지 및 경화제의 중량의 합계의 비율을 $\omega\%$ 라고 표시했을 때에, ω 가 30 내지 50%의 범위가 되도록, 에폭시 수지 조성물을 제조하는 것이 바람직하다. ω 를 바람직한 범위로 조정함으로써, 반응 온도를 조성의 면에서 조정하는 것이 용이하게 되어, 공극률, 구멍 직경, 비표면적 등의 막 물성 및 구조를 바람직한 범위로 조정할 수 있다.

[0082] 에폭시 수지 다공질막의 평균 구멍 직경을 원하는 범위로 조절하는 방법의 하나로서, 에폭시 당량이 서로 다른 2종 이상의 에폭시 수지를 혼합해서 사용하는 방법을 들 수 있다. 그때, 에폭시 당량의 차는 100 이상인 것이 바람직하고, 상온에서 액상의 에폭시 수지와 상온에서 고형의 에폭시 수지를 혼합해서 사용하는 경우도 있다.

[0083] 이어서, 에폭시 수지, 경화제 및 포로젠을 포함하는 용액으로부터 에폭시 수지 조성물의 경화체를 제작한다. 구체적으로는, 용액을 금형에 충전하고, 필요에 따라서 가열한다. 에폭시 수지를 삼차원 가교시킴으로써, 소정의 형상을 갖는 경화체가 얻어진다. 그때, 에폭시 수지 가교체와 포로젠이 상분리함으로써, 공연속 구조가 형성된다.

[0084] 경화체의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 원기둥 형상 또는 원통 형상의 금형을 사용하면, 원통 또는 원기둥의 형상을 갖는 경화체를 얻을 수 있다. 경화체가 원통 또는 원기둥의 형상을 갖고 있으면, 절삭 공정을 실시하기 쉽다.

[0085] 경화체의 치수는 특별히 한정되지 않는다. 경화체가 원통 또는 원기둥의 형상을 갖고 있는 경우, 에폭시 수지 다공질막의 제조 효율의 관점에서, 경화체의 직경은, 예를 들어 20cm 이상이며, 바람직하게는 30 내지 150cm이다. 경화체의 길이(축방향)도, 얻어지는 에폭시 수지 다공질막의 치수를 고려해서 적절히 설정할 수 있다. 경

화체의 길이는, 예를 들어 20 내지 200cm이며, 취급 용이성의 관점에서 20 내지 150cm인 것이 바람직하고, 20 내지 120cm인 것이 보다 바람직하다.

- [0086] 이어서, 경화체를 시트 형상으로 성형한다. 원통 또는 원기둥의 형상을 갖는 경화체는, 이하의 방법으로 시트 형상으로 성형될 수 있다. 구체적으로는, 경화체를 샤프트에 설치하고, 긴 형상을 갖는 에폭시 수지 시트가 얻어지도록, 절삭날(슬라이서)을 사용하여, 경화체의 측면의 표층부를 소정의 두께로 절삭(슬라이스)한다. 상세하게는, 경화체의 원통축(0)(또는 원기둥축)을 중심으로 하여, 절삭날에 대해 경화체를 상대적으로 회전시키면서 경화체의 표층부를 절삭한다. 이 방법에 의하면, 효율적으로 에폭시 수지 시트를 제작할 수 있다.
- [0087] 경화체를 절삭할 때의 라인 속도는, 예를 들어 2 내지 70m/min의 범위에 있다. 에폭시 수지 시트의 두께는, 에폭시 수지 다공질막의 목표 두께(10 내지 50 μ m)에 따라서 결정된다. 포로젠을 제거해서 건조시키면 두께가 약간 감소하므로, 에폭시 수지 시트는, 통상, 에폭시 수지 다공질막의 목표 두께보다 약간 두껍다. 에폭시 수지 시트의 길이는 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 시트의 제조 효율의 관점에서, 예를 들어 100m 이상이며, 바람직하게는 1000m 이상이다.
- [0088] 또한, 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 추출하여 제거한다(다공화 공정). 구체적으로는, 무할로겐 용제에 에폭시 수지 시트를 침지함으로써, 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 제거하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 에폭시 수지 다공질막이 얻어진다.
- [0089] 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 제거하기 위한 무할로겐 용제로서, 물, DMF(N,N-디메틸포름아미드), DMSO(디메틸설폭사이드) 및 THF(테트라히드로푸란)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포로젠의 종류에 따라 사용할 수 있다. 또한, 물, 이산화탄소 등의 초임계 유체도 포로젠을 제거하기 위한 용제로서 사용할 수 있다. 에폭시 수지 시트로부터 포로젠을 적극적으로 제거하기 위해서, 초음파 세정을 행해도 좋고, 또한, 용제를 가열해서 사용해도 좋다.
- [0090] 포로젠을 제거하기 위한 세정 장치도 특별히 한정되지 않으며, 공지된 세정 장치를 사용할 수 있다. 에폭시 수지 시트를 용제에 침지함으로써 포로젠을 제거할 경우에는, 세정 조를 복수 구비한 다단 세정 장치를 적절하게 사용할 수 있다. 세정의 단수로서는, 3단 이상이 보다 바람직하다. 또한, 카운터 플로우를 이용함으로써, 실질적으로 다단 세정을 행해도 좋다. 또한, 각 단의 세정에서, 용제의 온도를 바꾸거나, 용제의 종류를 바꾸어도 좋다.
- [0091] 포로젠을 제거한 후, 에폭시 수지 다공질막의 건조 처리를 행한다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않고, 온도는 통상 40 내지 120℃ 정도고, 50 내지 100℃ 정도가 바람직하고, 건조 시간은 10초 내지 5분 정도다. 건조 처리에는, 텐터 방식, 플로팅 방식, 물 방식, 벨트 방식 등의 공지된 시트 건조 방법을 채용한 건조 장치를 사용할 수 있다. 복수의 건조 방법을 조합해도 좋다. 단, 계속해서 활성 수산기의 처리를 행하는 경우에는, 이 건조 공정은 생략해도 된다.
- [0092] 활성 수산기 등을 감소시키기 위한 전처리(처리 공정)에서는, 카르복실산, 카르복실산염, 카르복실산 무수물 및 카르복실산할라이드에서 선택되는 적어도 1개를 처리제로서 사용하는 것이 바람직하다. 처리 공정은, 포로젠을 제거하는 다공화 공정 전후 언제든 실시해도 된다. 처리 공정은, 다공화 공정과의 병합 공정으로서 실시할 수도 있다. 즉, 처리 공정과 다공화 공정의 관계는, 이하의 1) 내지 3)과 같이 된다.
- [0093] 1) 처리 공정은 다공화 공정 전에 실시할 수 있다. 이 경우에는, 다공화되기 전의 에폭시 수지 조성물의 경화체와 포로젠을 포함하는 에폭시 수지 시트가 처리의 대상이 되고, 에폭시 수지 조성물의 경화체에 포함되는 수산기와 상기 화합물이 반응하여, 카르복실산 에스테르 결합이 생성된다.
- [0094] 2) 처리 공정은 다공화 공정 후에 실시할 수 있다. 이 경우에는, 에폭시 수지 다공질막이 처리의 대상이 되고, 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 수산기와 상기 화합물이 반응하여, 카르복실산에스테르 결합이 생성된다.
- [0095] 3) 처리 공정은 다공화 공정과의 병합 공정으로서 실시할 수 있다. 이 경우에는, 하나로 통합된 병합 공정에서, 상기 화합물과 포로젠을 제거하기 위한 용제를 포함하는 처리액이 사용되고, 에폭시 수지 시트로부터 포로젠이 제거되면서 카르복실산에스테르 결합이 생성된다. 바꾸어 말하면, 에폭시 수지 시트로부터 포로젠이 제거됨으로 인한 다공화와 다공화에 의해 형성되는 표면에서의 카르복실산에스테르 결합의 생성이 병행해서 진행된다.
- [0096] 실험에 의해 확인된 바에 의하면, 상기 1) 내지 3) 중 어느 것에 의해서도, 에폭시 수지 다공질막에 포함되는 활성 수산기 등의 양은 저하된다.

- [0097] 활성인 관능기의 처리는, 처리제를 포함하는 처리액에 에폭시 수지 다공질막 또는 다공화하기 전의 에폭시 수지 시트를 접촉시키는 것, 구체적으로는 (A) 처리액에 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트를 침지시키거나, 또는 (B) 처리액을 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트에 도포 또는 분무함으로써 실시할 수 있다. 처리액으로서는 수용액이 적합하지만, 이에 한정하지 않고, 처리제의 종류에 따라서는, 용매로서 톨루엔, 아세트산에틸, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴, 에탄올, 이소프로판올, 이것들의 혼합 용매 등을 사용해도 된다. 또한, 처리제가 처리 온도에서 액체인 경우에는, 그 액체를 그대로 처리액으로서 사용하는 것도 가능하다. 즉, 처리액으로서는, 액체인 처리제 또는 처리제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다.
- [0098] 처리액의 도포 또는 분무에 의한 관능기의 처리는, 처리액의 증발을 고려할 필요가 없기 때문에 처리액의 농도 조정이 불필요함과 동시에 처리액의 필요량을 어렵잡기 쉬운 점, 토출구의 온도를 조정하면 용이하게 처리액의 온도를 제어할 수 있는 점 등의 이유로 양산에 적합하다.
- [0099] 활성인 관능기의 처리는, (C) 처리액의 증기를 에폭시 수지 다공질막에 접촉시킴으로써 실시할 수도 있다. 예를 들어, 권취한 상태의 에폭시 수지 다공질막, 즉 에폭시 수지 다공질막의 물체를, 처리액의 증기를 포함하는 분위기에 접한 상태에서 정치해 둠으로써, 관능기를 처리하는 것이 가능하다. 이 처리는, 예를 들어 에폭시 수지 다공질막의 물체를 내부에 정치한 용기나 처리실에 처리액의 증기를 공급함으로써 실시할 수 있다.
- [0100] 처리액은, 상온에서 에폭시 수지 다공질막 또는 에폭시 수지 시트에 접촉시키면 되지만, 필요에 따라, 상온을 초과하는 온도로까지 가열해도 된다. 이 경우의 가열 온도는, 예를 들어 상온을 초과해서 80℃의 범위, 특히 상온을 초과해서 70℃ 이하의 범위이다. 또한, 처리 시간은, 에폭시 수지 다공질막 등의 표면에 처리제가 충분히 널리 퍼지는 시간으로 하면 되는데, 침지 또는 도포에 의한 경우에는, 예를 들어 상온에서는 10초간 내지 30분간, 상온을 초과한 온도 영역에서는 1초간 내지 5분간이 적절하다.
- [0101] 처리액과의 접촉 후, 필요에 따라 에폭시 수지 다공질막을 가열하면 된다. 가열 조건은, 수산기의 에스테르화 등이 충분히 진행되도록 적절히 정하면 되는데, 일례를 들면 상온의 범위부터 80℃에 이르는 온도 범위, 특히 상온의 범위부터 70℃에 이르는 온도 범위, 1초간 내지 60분간, 경우에 따라서는 5 내지 60분간의 조건이 적절하다. 또한, 가열에 앞서, 에폭시 수지 다공질막은, 여분의 용액을 제거하기 위해 건조시켜 두어도 된다. 이 건조는, 통상, 상온에서 실시하는 풍건에 의해 행하면 된다.
- [0102] 가열한 후에는, 막 중에 잔존하는 카르복실산 등의 화합물을 제거하기 위해서, 에폭시 수지 다공질막의 세정이 실시되고, 또한 건조 처리가 실시된다. 세정을 위한 용제로서는, 물이 적합하나, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴, 이것들의 혼합 용매, 이것들과 물의 혼합 용매 등을 사용해도 된다. 세정 및 건조를 위한 장치 및 온도에 대해서는, 포로젠의 세정 및 건조에 대하여 상술한 장치 및 온도를 적용할 수 있다.
- [0103] 상기 1)에 의하면, 포로젠을 제거하는 다공화 공정에서 포로젠과 함께 처리제로서 사용하는 상기 화합물을 제거할 수 있다. 이로 인해, 처리제를 제거하기 위한 세정을 추가하여 실시할 필요가 없다. 또한, 상기 3)에 의하면, 처리제에 의한 처리 공정을 다공화 공정과 다른 공정으로서 실시할 필요가 없다. 따라서, 상기 1) 및 3)은 제조 효율상, 상기 2)보다 유리하다.
- [0104] 또한, 세퍼레이터(4)는, 에폭시 수지 다공질막만으로 구성되어 있어도 좋고, 에폭시 수지 다공질막과 다른 다공질 재료와의 적층체로 구성되어 있어도 좋다. 다른 다공질 재료로서는, 폴리에틸렌 다공질막, 폴리프로필렌 다공질막 등의 폴리올레핀 다공질막, 셀룰로오스 다공질막, 불소 수지 다공질막 등을 들 수 있다. 다른 다공질 재료는, 에폭시 수지 다공질막의 편면에만 설치되어 있어도 좋고, 양면에 설치되어 있어도 좋다.
- [0105] 마찬가지로, 세퍼레이터(4)는, 에폭시 수지 다공질막과 보강재의 적층체로 구성되어 있어도 좋다. 보강재로서는, 직포, 부직포 등을 들 수 있다. 보강재는, 에폭시 수지 다공질막의 편면에만 설치되어 있어도 좋고, 양면에 설치되어 있어도 좋다.
- [0106] 실시예
- [0107] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서, RO수는 역침투막을 사용해서 처리하여 얻은 순수를, DMF는 N,N-디메틸포름아미드를, v/v는 체적비를 각각 의미한다. 또한, 이하의 각 실시예 및 비교예에서의 용액의 교반 시에는, 외부로부터 가열 또는 냉각을 행하지 않고 있다. 또한, 용액 교반 시의 분위기 온도(실온)는 모든 경우에 약 23℃이었다. 특성의 평가 방법은 이하와 같이 하였다.

- [0108] $[1240\text{cm}^{-1}$ 피크 강도비(I/I_0)]
- [0109] IR 스펙트럼(적외 흡수 스펙트럼)은, 에폭시 수지 다공질막을 그대로 측정 샘플로 해서, 투과형 FT-IR 장치(FT/IR-470Plus, JASCO 제조)를 사용하여 측정하였다. 얻어진 차트로부터, 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크의 강도(I_0)를 구하였다. 또한, 각 측정 샘플에 대해서, 다음에 설명하는 무수 아세트산 처리의 후에도 동 처리 전과 동일 조건에서 IR 스펙트럼을 측정하여, 1240cm^{-1} 에 존재하는 흡수 피크의 강도(I)를 구하였다. 이들 결과에 기초하여 피크 강도비(I/I_0)를 산출하였다.
- [0110] 무수 아세트산 처리의 상세를 설명한다. 우선, 20°C 의 무수 아세트산에 에폭시 수지 다공질막을 10분간 침지시켰다. 그 후, 에폭시 수지 다공질막을 풍건시키고, 또한 내부를 70°C 로 유지한 오븐 내에서 10분간 가열하였다. 또한, 에폭시 수지 다공질막의 풍건은, 내부를 23°C 로 유지한 드래프트 챔버 내에서 완전히 건조가 종료될 때까지(엄밀하게는 질량감이 보이지 않게 될 때까지) 실시하였다. 오븐으로부터 취출한 에폭시 수지 다공질막은, 에탄올 및 RO수에 각각 10분간씩 침지시켜, 막에 잔존하는 무수 아세트산을 세정하였다. 마지막으로, 50°C 로 유지한 오븐 내에서 에폭시 수지 다공질막을 건조시켰다.
- [0111] 또한, 상기에서는, 엄밀을 기하기 위해, 무수 아세트산 처리의 온도 조건을 명확하게 특정했지만, 적어도 무수 아세트산의 온도 및 드래프트 챔버 내의 온도에 대해서는, 다소 변동했어도, 얻어지는 데이터의 값이 실질적으로 동일한 것이 실험에 의해 확인되어 있다. 특히 무수 아세트산의 온도에 대해서는, 50°C 가까이로까지 상승시켜도, 데이터의 값에 실질적인 변화는 나타나지 않았다. 따라서, 엄밀하게 값을 정해야 할 경우에는 무수 아세트산의 온도를 20°C 로 해야 하지만, 무수 아세트산의 온도를 10 내지 30°C 정도로 하여 무수 아세트산 처리를 실시해도, 얻어지는 데이터에 실질적인 차이는 없다.
- [0112] [공극률]
- [0113] 각 실시예 및 비교예에서 사용한 에폭시 수지와 아민(경화제)을 사용하여 에폭시 수지의 무공체를 제작하고, 이 무공체의 비중 및 각 에폭시 수지 다공질막의 비중으로부터 공극률을 산출하였다.
- [0114] [통기도]
- [0115] 일본 공업 규격 (JIS)P8117에서 규정된 방법에 따라, 각 에폭시 수지 다공질막의 통기도(걸리(Gurley)값)를 측정하였다.
- [0116] [리튬 이온 이차 전지의 특성 평가]
- [0117] 각 실시예 및 비교예로부터 얻은 에폭시 수지 다공질막을 포함하는 세퍼레이터를 구비한 리튬 이온 이차 전지를 이하의 방법에 따라서 제작하였다.
- [0118] 89중량부의 코발트산리튬(닛본 가가꾸 고교사 제조, 셀시드 C-10), 10중량부의 아세틸렌 블랙(덴끼 가가꾸 고교사 제조, 덴카 블랙), 5중량부의 PVDF(구레하 가가꾸 고교사 제조, KF 중합체 L#1120)를 혼합하고, 고형분 농도가 15중량%가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가해서 캐소드용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박(집전체) 상에 $200\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 도막을 80°C 에서 1시간, 120°C 에서 2시간 진공 건조한 후, 롤 프레스로 가압하였다. 이에 의해, $100\mu\text{m}$ 의 두께의 캐소드 활물질층을 갖는 캐소드를 얻었다.
- [0119] 80중량부의 메소카본 마이크로비즈(오사까 가스 케미컬사 제조, MCMB6-28), 10중량부의 아세틸렌 블랙(덴끼 가가꾸 고교사 제조, 덴카 블랙), 10중량부의 PVDF(구레하 가가꾸 고교사 제조, KF 중합체 L#1120)를 혼합하고, 고형분 농도가 15중량%가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가해서 애노드용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 구리박(집전체) 상에 $200\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 도막을 80°C 에서 1시간, 120°C 에서 2시간 진공 건조한 후, 롤 프레스로 가압하였다. 이에 의해, $100\mu\text{m}$ 의 두께의 애노드 활물질층을 갖는 애노드를 얻었다.
- [0120] 이어서, 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 사용해서 전극군을 조립하였다. 구체적으로는, 캐소드, 에폭시 수지 다공질막(세퍼레이터) 및 애노드를 적층하여 전극군을 얻었다. 전극군을 알루미늄 라미네이트 패키지에 넣은 후, 패키지에 전해액을 주입하였다. 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 1:2의 체적비로 포함하는 용매에 LiPF_6 을 1.4mol/리터 의 농도로 용해시키고, 비닐렌카르보네이트를 1중량% 포함하는 것을 사용하였다. 마지막으로, 패키지를 밀봉하여 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0121] 이상에 의해 얻은 각 리튬 이온 이차 전지에 대해서, 이하에 따라, 초기 충방전 용량 및 방전 효율을 측정하였다. 또한, 각 시험에는, 다른 시험을 하지 않은 새로운 전지를 사용하였다.

- [0122] [초기 충방전 용량]
- [0123] 25℃의 온도, 0.2CmA의 전류로, 각 전지의 충방전을 3회 반복하였다. 충전은 4.2V까지 정전류 충전, 거기서부터는 정전압 충전으로 하였다. 또한, 방전은 정전류 방전으로, 컷오프 전압은 2.75V로 하였다. 이때, 1회째의 방전 용량을 초기 용량으로 하여 측정하였다.
- [0124] [3rd/1st 방전 효율]
- [0125] 25℃의 온도, 0.2CmA의 전류로 각 전지를 3회 충방전시켰다. 충전은 4.2V까지 정전류 충전, 거기서부터는 정전압 충전으로 하였다. 또한, 방전은 정전류 방전으로, 컷오프 전압은 2.75V로 하였다. 각 전지에서, 1회째의 방전량에 대한 3회째의 방전량을 %로 산출하였다.
- [0126] (실시예 1)
- [0127] $\phi 120\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 원통형의 스테인리스 용기의 내측에 이형제(나가세 켄텍스 제조, QZ-13)를 얇게 도포하고, 이 용기를 80℃로 설정한 건조기 내에서 건조시켰다.
- [0128] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828, 에폭시 당량 184 내지 194g/eq.) 475.8g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 697.2g에 용해시켜, 에폭시 수지/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액을 상기 스테인리스 용기 내에 첨가하였다. 그 후, 1,6-디아미노헥산(특급, 도표 가세이 제조) 72.0g을 상기 용기 내에 첨가하였다.
- [0129] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 교반 날개로 200rpm에서 285분 교반하였다. 교반에 따라 상기 용액의 온도는 상승하여, 교반 직후에는 37.2℃에 달하였다. 그 후, 진공반(AZONE VZ형)을 사용하여, 실온 하에서 약 0.1MPa로 기포가 없어질 때까지 진공 탈포하였다. 그 후, 50℃에서 약 1일 방치하여 경화시켰다.
- [0130] 이어서, 스테인리스 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용하여 30 μm 의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0131] (실시예 2)
- [0132] $\phi 120\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 원통형의 스테인리스 용기의 내측에 이형제(나가세 켄텍스 제조, QZ-13)를 얇게 도포하고, 이 용기를 80℃로 설정한 건조기 내에서 건조시켰다.
- [0133] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER827, 에폭시 당량 180 내지 190g/eq.) 475.8g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스, PP-400) 697.2g에 용해시켜, 에폭시 수지/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액을 상기 스테인리스 용기 내에 첨가하였다. 그 후, 1,6-디아미노헥산(특급, 도표 가세이 제조) 72.0g을 상기 용기 내에 첨가하였다.
- [0134] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 교반 날개로 200rpm에서 240분 교반하였다. 교반에 따라 상기 용액의 온도는 상승하여, 교반 직후에는 36.1℃에 달하였다. 그 후, 진공반(AZONE VZ형)을 사용하여, 실온 하에서 약 0.1MPa로 기포가 없어질 때까지 진공 탈포하였다. 그 후, 50℃에서 약 1일 방치하여 경화시켰다.
- [0135] 이어서, 스테인리스 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용하여 30 μm 의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0136] (실시예 3)
- [0137] $\phi 120\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 원통형의 스테인리스 용기의 내측에 이형제(나가세 켄텍스 제조, QZ-13)을 얇게 도포하고, 이 용기를 80℃로 설정한 건조기 내에서 건조시켰다.
- [0138] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 475.8g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 697.2g에 용해시켜, 에폭시 수지/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액을 상기 스테인리스 용기 내에 첨가하였다. 그 후, 1,6-디아미노헥산(특급, 도표 가세이 제조) 72.0g을 상기 용기 내에 첨가하였다.

- [0139] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 교반 날개로 200rpm에서 237분 교반하였다. 교반에 따라 상기 용액의 온도는 상승하여, 교반 직후에는 약 41℃에 달하였다. 그 후, 진공반(AZONE VZ형)을 사용하여, 실온 하에서 약 0.1MPa로 기포가 없어질 때까지 진공 탈포하였다. 그 후, 50℃에서 약 1일 방치하여 경화시켰다.
- [0140] 이어서, 스테인리스 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0141] (실시에 4)
- [0142] 10L의 원통형의 폴리 용기에 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 3126.9g과 1,6-디아미노헥산(특급, 도쿄 가세이 제조) 94.6g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 5400g에 용해시켜, 에폭시 수지/아민/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 디아미노헥산 380g을 상기 폴리 용기에 첨가하고, 유성 교반 장치를 사용하여, 약 0.7kPa로 진공 탈포 하는 동시에 자/공전 비율 3/4의 조건 하, 공전 300rpm에서 10분간 교반하는 수순을 9회 반복하였다. 상기 용액의 온도는, 디아미노헥산을 추가하고나서의 교반에 따라 제조 후의 용액 온도로부터 상승하여, 교반 직후에는 48.2℃에 달하였다.
- [0143] 그 후, 폴리 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액에 10분간 침지하는 수순을 3회 반복하고, 다음으로 RO수만으로 10분간 침지를 2회 반복함으로써 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0144] (실시에 5)
- [0145] 10L의 원통형의 폴리 용기에 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 3283.2g과 1,6-디아미노헥산(특급, 도쿄 가세이 제조) 99.4g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 5220g에 용해시켜, 에폭시 수지/아민/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 1,6-디아미노헥산 400g을 상기 폴리 용기에 첨가하고, 유성 교반 장치를 사용하여, 약 0.7kPa로 진공 탈포 하는 동시에 자/공전 비율 3/4의 조건 하, 공전 300rpm에서 10분간 교반하는 수순을 8회 반복하였다. 상기 용액의 온도는, 디아미노헥산을 추가하고나서의 교반에 따라 제조 후의 용액 온도로부터 상승하여, 교반 직후에는 52.8℃에 달하였다.
- [0146] 그 후, 폴리 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액에 10분간 침지하는 수순을 3회 반복하고, 다음으로 RO수만으로 10분간 침지를 2회 반복함으로써 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0147] (실시에 6)
- [0148] 45L의 원통형의 금속 용기에 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 12656.2g과 1,6-디아미노헥산(특급, 도쿄 가세이 제조) 383g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 18545.5g에 용해시켜, 에폭시 수지/아민/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 1,6-디아미노헥산 1532g을 상기 용기에 첨가하였다.
- [0149] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 진공화하면서 교반 날개로 80rpm에서 135분 교반하였다. 상기 용액의 온도는, 디아미노헥산을 추가하고나서의 교반에 따라 제조 후의 용액 온도로부터 상승하여, 교반 직후에는 57.5℃에 달하였다. 그 후, 실온 하에서 약 1일 방치하여 경화시켰다.
- [0150] 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.
- [0151] (실시에 7)
- [0152] 10L의 원통형의 폴리 용기에 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 3126.9g과 1,6-디아미노헥산(특급, 도쿄 가세이 제조) 94.6g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 5400g에 용해시켜, 에폭시 수지/아민/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 디아미노헥산 380g을 상기

폴리 용기에 첨가하고, 유성 교반 장치를 사용하여, 약 0.7kPa로 진공 탈포 하는 동시에 자·공전 비율 3/4의 조건 하에 공전 500rpm에서 10분간 교반하는 수순을 4회 반복하고, 또한 공전 500rpm에서 5분간 1회 확인하였다. 상기 용액의 온도는, 디아미노헥산을 추가하고나서의 교반에 따라 제조 후의 용액 온도로부터 상승하여, 교반 직후에는 58.9℃에 달하였다.

[0153] 그 후, 폴리 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액에 10분간 침지하는 수순을 3회 반복하고, 다음으로 RO수만으로 10분간 침지를 2회 반복함으로써 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.

[0154] (비교예 1)

[0155] ϕ 180×180mm의 원통형의 스테인리스 용기의 내측에 이형제(나가세 캠텍스 제조, QZ-13)를 얇게 도포하고, 이 용기를 80℃로 설정한 건조기 내에서 건조시켰다.

[0156] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER827) 1060.2g 및 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER1001, 에폭시 당량 450 내지 500g/eq.) 151.5g 및 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER1009, 에폭시 당량 2400 내지 3300g/eq.) 302.9g을, 폴리에틸렌글리콜(산요 가세이 제조, PEG200) 3055g에 용해시켜, 에폭시 수지/폴리에틸렌글리콜 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액을 상기 스테인리스 용기 내에 첨가하였다. 그 후, 4,4-디시클로헥실디아민(DKSH사 제조, PACM-20) 371.8g을 상기 용기 내에 첨가하였다.

[0157] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 교반 날개로 300rpm에서 30분 교반하였다. 교반에 따라 상기 용액의 온도는 상승하여, 교반 직후에는 28.0℃에 달하였다. 그 후, 진공반(AZONE VZ형)을 사용하여, 실온에서 약 0.1MPa로 기포가 없어질 때까지 진공 탈포하였다. 약 1.5시간 방치한 후, 다시 쓰리 윈 모터를 사용하여 앵커 날개로 200rpm에서 약 30분 교반하고, 다시 진공 탈포하였다. 그 후, 25℃에서 약 3일 방치하여 경화시켰다.

[0158] 이어서, 80℃로 설정한 열풍 순환 건조기로 24시간 2차 경화를 행하였다. 그 후, 자연 냉각시켜, 스테인리스 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리에틸렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.

[0159] (비교예 2)

[0160] ϕ 120mm×150mm의 원통형의 스테인리스 용기의 내측에 이형제(나가세 캠텍스 제조, QZ-13)를 얇게 도포하고, 이 용기를 80℃로 설정한 건조기 내에서 건조시켰다.

[0161] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 668.8g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 980.0g에 용해시켜, 에폭시 수지/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액을 상기 스테인리스 용기 내에 첨가하였다. 그 후, 1,6-디아미노헥산(특급, 도교 가세이 제조) 101.2g을 상기 용기 내에 첨가하였다.

[0162] 쓰리 윈 모터를 사용하여, 교반 날개로 150rpm에서 15분 교반하였다. 교반에 따라 상기 용액의 온도는 상승하여, 교반 직후에는 65.0℃에 달하였다. 그 후, 감압 건조기를 사용하여, 50℃에서 약 0.1MPa로 기포가 없어질 때까지 진공 탈포하였다. 그 후, 50℃에서 약 1일 방치하여 경화시켰다.

[0163] 이어서, 스테인리스 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용하여 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 RO수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, RO수만으로 10분간 초음파 세정하고, RO수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.

[0164] (비교예 3)

[0165] 3L의 원통형의 폴리 용기에 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸 제조, jER828) 1146.5g과 디아미노헥산(1급, 와코 준야꾸 제조) 94.2g을 폴리프로필렌글리콜(산요 가세이 제조 산닉스 PP-400) 1680g에 용해시켜, 에폭시 수지/아민/폴리프로필렌글리콜 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 디아미노헥산 380g을 상기 폴리 용기에 첨가하고, 유성 교반 장치를 사용하여, 약 0.7kPa로 진공 탈포하는 동시에 자/공전 비율 3/4의 조건 하, 공전

800rpm의 비율로 10분간 교반하는 수순을 2회 반복하였다. 상기 용액의 온도는, 디아미노헥산을 추가하고나서의 교반에 따라 제조 후의 용액 온도로부터 상승하여, 교반 직후에는 70.0℃에 달하였다.

[0166] 그 후, 수일간 자연 냉각시켜, 폴리 용기로부터 에폭시 수지 블록을 취출하고, 절삭 선반 장치를 사용해서 30 μ m의 두께로 연속적으로 슬라이스하여 에폭시 수지 시트를 얻었다. 상기 에폭시 수지 시트를 R0수/DMF=1/1(v/v) 혼합액 내에서 10분간 초음파 세정한 후, R0수만으로 10분간 초음파 세정하고, R0수 중 12시간 침지시켜서 폴리프로필렌글리콜을 제거하였다. 그 후, 80℃에서의 건조를 2시간 행하여, 에폭시 수지 다공질막을 얻었다.

[0167] (참조예)

[0168] 셀가드사 제조 폴리프로필렌 다공질막 CG2400을 사용하였다.

[0169] 평가 결과를 표 1 및 표 2에 통합하여 나타낸다.

표 1

	ω [%]	T [°C]	I/I_0	초기 총방전 용량 [mAh]	3rd/1st 방전 효율 [%]
실시예 1	44	37.2	1.0	17.5	99.5
실시예 2	44	36.1	1.3	17.5	99.4
실시예 3	44	41	1.4	17.2	99.3
실시예 4	40	48.2	1.6	17.7	99.6
실시예 5	42	52.8	1.9	17.4	99.2
실시예 6	44	57.5	2.1	17.6	99.2
실시예 7	40	58.9	2.3	17.6	99.4
비교예 1	38	28.0	2.5	17.2	98.7
비교예 2	44	65.0	2.6	17.1	98.7
비교예 3	49	70.0	2.9	16.6	97.6
참조예	—	—	—	16.7	98.8

ω : 에폭시 수지, 경화제 및 포로겐의 총 중량에 대한 에폭시 수지 및 경화제의 합계 중량의 비율

T : 교반 종료시의 용액 온도

I/I_0 : 무수 아세트산 처리 전의 1240cm⁻¹에 존재하는 피크의 강도(I_0)에 대한 동 처리 후의 동 피크의 강도(I)의 비

[0170]

표 2

	막 두께 [μm]	공극률 [%]	걸리값 [sec/dL/20 μm]
실시예 1	28.7	51	39.1
실시예 2	28.2	50	64.3
실시예 3	28.0	47	127.8
실시예 4	29.2	56	22.1
실시예 5	28.1	51	91.0
실시예 6	28.6	47	230.0
실시예 7	28.1	53	71.8
비교예 1	19.7	48	501.0
비교예 2	27.4	44	316.1
비교예 3	26.1	40	467.0
참조예	26.9	39	448.0

걸리값: 막 두께(d; 단위 μm)의 영향을 배제하기 위해,
측정값 $\times(20/d)$ 의 값을 표시

[0171]

[0172] 또한, 용액 온도(T)와 에폭시 수지 다공질막의 비표면적과의 관계를 조사하기 위해서, 실시예 1, 4, 7 및 비교예 2에서 얻은 에폭시 수지 다공질막에 대해 비표면적을 측정하였다. 비표면적은, 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0173] [비표면적]

[0174] 시마즈 마이크로메리텍스(ASAP-2400, 시마즈 세이사쿠쇼 제조)를 사용하여 측정하였다. 측정은, 질소 가스 흡착법을 사용하여 BET 비표면적을 구하였다. 측정 분석 방법은, 시료 약 0.4g을 직사각형으로 재단하여 접어서 대용량 셀에 채워하였다. 이 시료를 장치의 전처리부에 있어서 온도 약 80℃에서 약 15시간 탈가스 처리(감압 처리)를 행하고, 그 후, 비표면적을 측정하였다.

[0175] 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	ω [%]	T [°C]	비표면적 [m^2/g]	I/I_0	초기 충전방전 용량 [mAh]	3rd/1st 방전 효율 [%]
실시예 1	44	37.2	7.9	1.0	17.5	99.5
실시예 4	40	48.2	13.4	1.6	17.7	99.6
실시예 7	40	58.9	27.9	2.3	17.6	99.4
비교예 2	44	65.0	37.2	2.6	17.1	98.7

[0176]

[0177] 표 1에 나타난 바와 같이, I/I_0 가 1.0 내지 2.4의 범위에 있는 각 실시예의 에폭시 수지 다공질막은, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성, 특히 3rd/1st 방전 효율에 있어서, 비교예의 에폭시 수지 다공질막으로부터 얻어지는 특성을 개선하는 것이 되었다. 또한, 비표면적에 영향을 주는 ω 가 거의 동일한 범위에 있는 표 3의 4개의 샘플

플을 대비하면, 에폭시 수지 조성물을 제조할 때의 용액 온도가 낮을수록 에폭시 수지 다공질막의 비표면적이 작아져, I/I_0 도 작아지는 경향이 있는 것을 이해할 수 있다.

[0178] 비교예 2, 3에서는, 용액 교반 종료 후의 온도(T)가 약간 높아지고 있지만, 이 정도의 온도 영역이면 제조 자체에 지장이 발생하지는 않는다. 이들 비교예와 같이 단시간에 교반이 종료되도록 용액을 제조하는 것은, 제조 효율의 관점에서는 오히려 바람직한 것이며, 통상 채용되는 제조 방법이기도 하다. 그러나, 이와 같은 종래 형태의 제조 방법을 적용하여 얻은 에폭시 수지 다공질막을 세퍼레이터로서 사용한 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성(3rd/1st 방전 효율)을, 폴리올레핀계의 다공질막을 사용한 동 전지의 충방전 특성을 상회하는 정도로까지 끌어올리는 것은 어렵다(표 1).

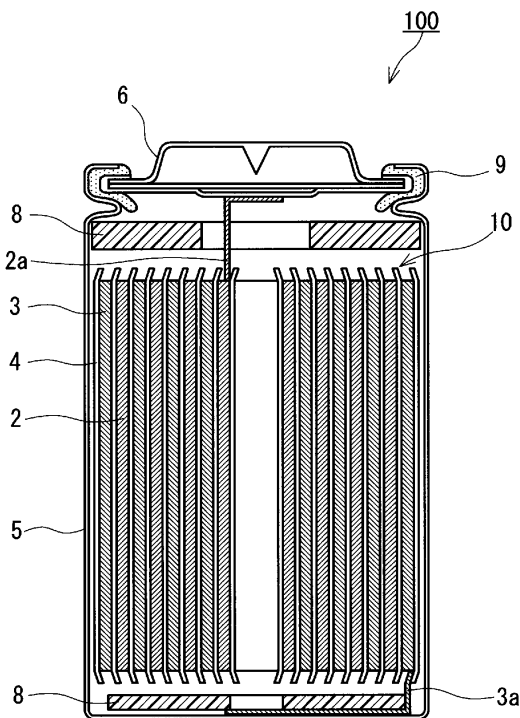
[0179] 비교예 1에서는, 용액 교반 종료 후의 온도(T)가 충분히 낮음에도 불구하고, 충방전 특성이 개량된 세퍼레이터가 얻어지지 않았다. 비교예 1에서의 온도(T)의 낮음의 주된 요인은, 사용한 경화제의 반응성이 낮았던 것에 있다. 비교예 1에서의 온도(T)의 낮음은, 에폭시 수지의 경화 반응이 충분히 진행하지 않은 것을 의미하고 있다. 이로 인해, 비교예 1의 에폭시 수지 다공질막은, 가교 밀도가 낮고, 그 때문에 많은 수산기가 노출되어, 활성 수산기의 비율이 높아졌다고 생각된다. IR 스펙트럼의 분석에 의해, 비교예 1의 에폭시 수지 다공질막에는 많은 2급 아민이 잔존하고 있는 것, 그 밖의 각 에폭시 수지 다공질막에는 2급 아민은 거의 남아있지 않은 것도 확인되었다. 비교예 1에서 비(I/I_0)가 커진 것에는, 2급 아민으로부터 생성한 카르복실산아미드 결합도 기여하고 있는 것으로 생각된다.

[0180] <산업상 이용가능성>

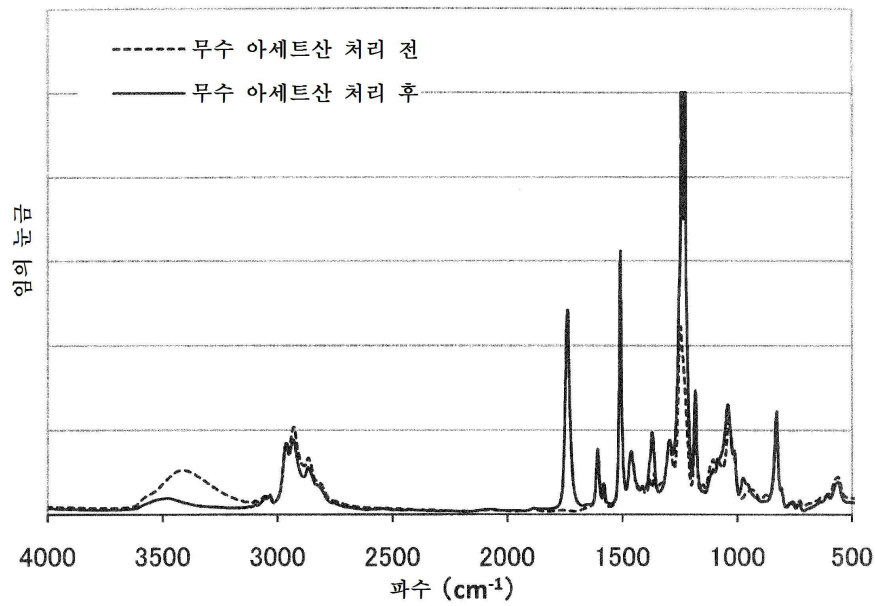
[0181] 본 발명에 의해 제공되는 세퍼레이터는, 리튬 이온 이차 전지 등의 비수전해질 축전 디바이스에 적절하게 사용할 수 있고, 특히, 차량, 오토바이, 선박, 건설 기계, 산업 기계, 주택용 축전 시스템 등에 필요한 대용량의 이차 전지에 적절하게 사용할 수 있다.

도면

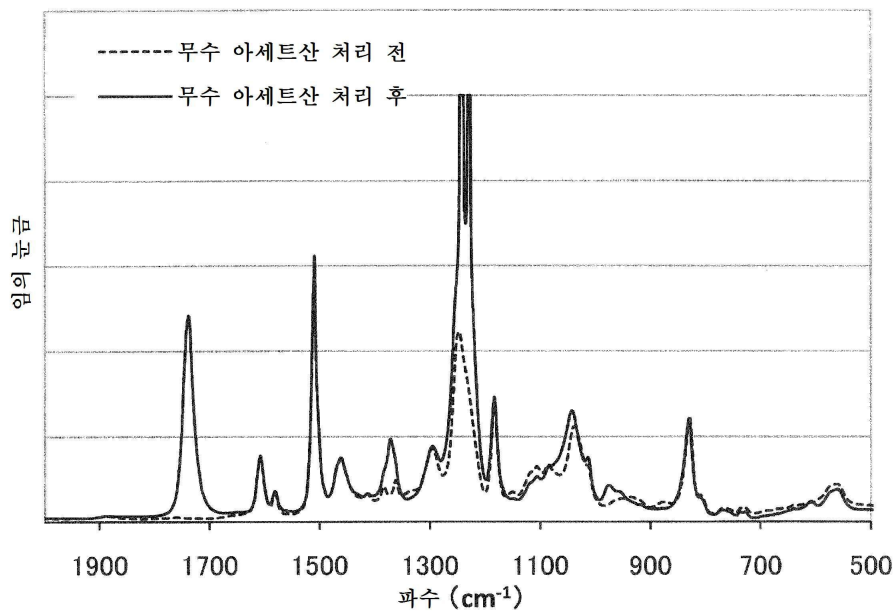
도면1



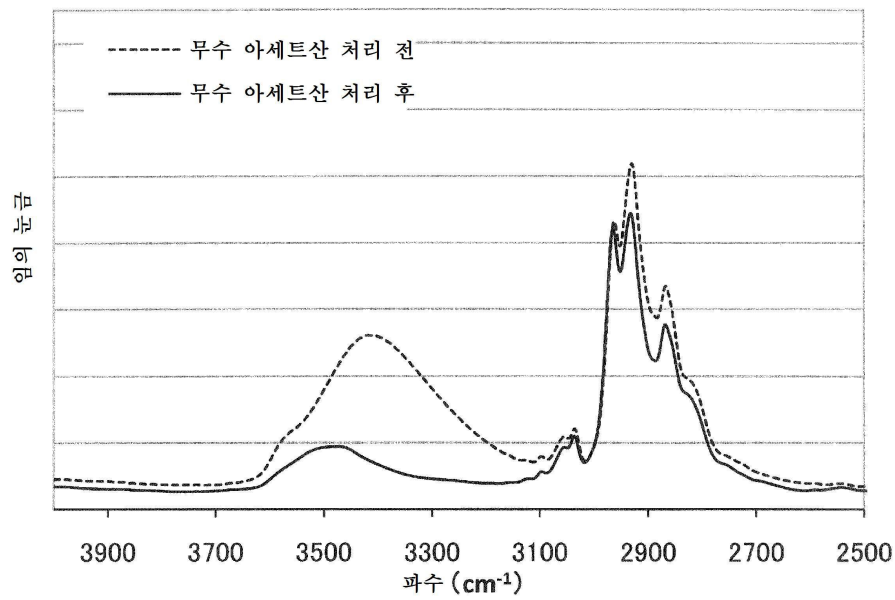
도면2a



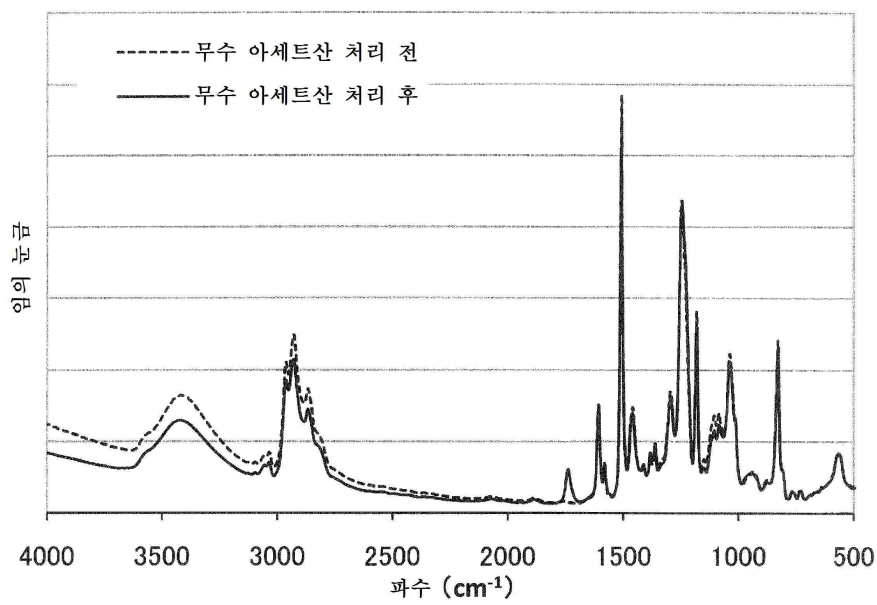
도면2b



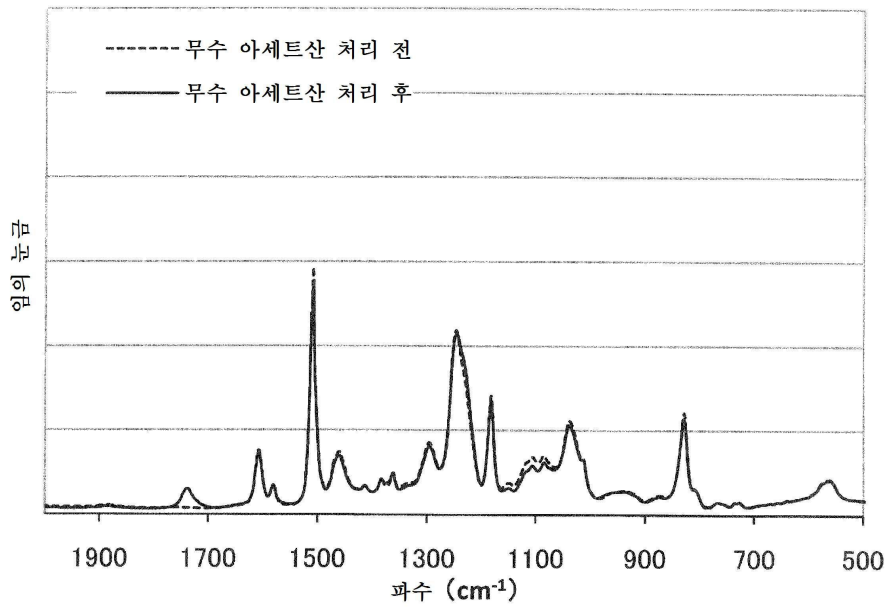
도면2c



도면3a



도면3b



도면3c

