

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-239042

(P2014-239042A)

(43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)

| (5) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------|--------------|-------------|
| HO 1 M 2/18 (2006.01) | HO 1 M 2/18 | Z 5E078 |
| HO 1 M 2/16 (2006.01) | HO 1 M 2/16 | L 5H021 |
| HO 1 G 11/52 (2013.01) | HO 1 G 11/52 | |

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 13 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-131529 (P2014-131529) | (71) 出願人 | 500239823 エルジー・ケム・リミテッド |
| (22) 出願日 | 平成26年6月26日 (2014. 6. 26) | | 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 |
| (62) 分割の表示 | 特願2010-544882 (P2010-544882) の分割 | (74) 代理人 | 230104019 弁護士 大野 聖二 |
| 原出願日 | 平成21年1月14日 (2009. 1. 14) | (74) 代理人 | 100109841 弁理士 堅田 健史 |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2008-0009723 | (74) 代理人 | 100167933 弁理士 松野 知絃 |
| (32) 優先日 | 平成20年1月30日 (2008. 1. 30) | (74) 代理人 | 100173185 弁理士 森田 裕 |
| (33) 優先権主張国 | 韓国 (KR) | | |

最終頁に続く

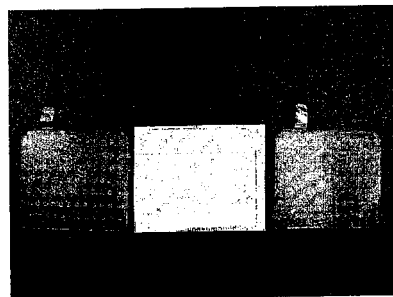
(54) 【発明の名称】 電極に対する結着性が改善したセパレータ及びこれを備えた電気化学素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気化学素子が過熱された場合にもカソードとアノードとの間の短絡を抑制し、電極とセパレータ間の分離現象が防止するセパレータの提供。

【解決手段】無機物粒子及びバインダー高分子の混合物からなるコーティング層を多孔性基材の少なくとも一面に形成したセパレータの表面に、天然ゴム、合成ゴム、スチレンユニット及びブタジエンユニットを含む共重合体である高分子からなる多数のドットを互いに所定間隔離隔されて形成するセパレータ。前記ドットの平均直径が0.1~1.0mmであり、間隔が0.1~1.00mmであるセパレータ。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータであって、
 多数の気孔を有する多孔性基材と、
 前記多孔性基材の少なくとも一面にコートされ、かつ、多数の無機物粒子及びバインダー-高分子の混合物で形成された、多孔性コーティング層と、及び
 前記多孔性コーティング層の表面にコートされ、高分子で形成された多数のドットが互いに所定間隔離隔されて形成された、ドットパターン層を備えてなる、セパレータ。

【請求項 2】

前記ドットが、ゴムで形成されてなる、請求項 1 に記載のセパレータ。

10

【請求項 3】

前記ゴムが、天然ゴム、合成ゴム及びこれらの混合物からなる群より選択されてなるものである、請求項 2 に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記ゴムが、スチレンユニット及びブタジエンユニットを含む共重合体である、請求項 2 に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記共重合体が、親水性官能基含有ユニットをさらに含む、請求項 4 に記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記親水性官能基が、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カルボン酸、ニトリル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミン基、アセテート基及びハロゲン基からなる群より選択された官能基である、請求項 5 に記載のセパレータ。

20

【請求項 7】

前記ドットの平均直径が、0.1 mm ないし 1.0 mm である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 8】

前記ドット間の間隔が、0.1 mm ないし 1.0 mm である、請求項 1 に記載のセパレータ。

30

【請求項 9】

前記ドットの平均厚さが、0.001 mm ないし 10 μ m である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 10】

前記バインダー-高分子が、溶解度指数が 1.5 $\text{Mpa}^{1/2}$ ないし 4.5 $\text{Mpa}^{1/2}$ である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 11】

前記バインダー-高分子が、ポリビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド、トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体及びポリイミドからなる群より選択されてなる、何れかの一種又は二種以上の混合物である、請求項 1 に記載のセパレータ。

40

【請求項 12】

前記無機物粒子のサイズが、0.001 μ m ないし 10 μ m である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 13】

50

前記無機物粒子とバインダー高分子との重量比が、50:50ないし99:1である、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項14】

前記多孔性コーティング層が、
その厚さが0.01 μmないし20 μmであり、
その気孔サイズが0.001 μmないし10 μmであり、及び
その気孔度が10%ないし99%である、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項15】

前記多孔性基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群より選択された何れか一種又は二種以上の混合物で形成されたものである、請求項1に記載のセパレータ。

10

【請求項16】

前記多孔性基材が、
その厚さが5 μmないし50 μmであり、
その気孔サイズが0.001 μmないし50 μmであり、及び
その気孔度が10%ないし99%である、請求項1に記載のセパレータ。

20

【請求項17】

電気化学素子であって、
カソードと、アノードと、前記カソードと前記アノードとの間に介入してなる（介入させた）セパレータとを備えてなり、
前記セパレータが、請求項1～16のうち何れか一項に記載のセパレータである、電気化学素子。

【請求項18】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池である、請求項17に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、リチウム二次電池のような電気化学素子のセパレータ及びこれを備えた電気化学素子に関するものであって、より詳しくは、多孔性基材の表面に無機物粒子とバインダー高分子との混合物で多孔性コーティング層が形成されたセパレータ及びこれを備えた電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

最近エネルギー貯蔵技術に対する関心がますます高まっている。携帯電話、カムコーダー及びノートPC、ひいては電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡大されるに伴い、電気化学素子の研究と開発に対する努力がますます具体化されている。電気化学素子はこのような面で最も注目されている分野であり、その中でも充・放電可能な二次電池の開発は関心の焦点になっている。

40

【0003】

現在適用されている二次電池の中で1990年代初に開発されたリチウム二次電池は、水溶液の電解液を用いるNi-MH、Ni-Cd、硫酸鉛電池などの従来の電池に比べて作動電圧が高くエネルギー密度が遥かに高いという長所により脚光を浴びている。このようなリチウム二次電池は、カソードとアノードとの間にセパレータを介させて（介入させて）組み立てる。セパレータは、電池内イオン通路の役割を果たし、カソードとアノードとが直接接触して短絡されることを防止する重要な部材である。

【0004】

50

電気化学素子の安全性特性において、電気化学素子が過熱されて熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合には、爆発を起こす恐れが大きい。特に、電気化学素子のセパレータとして通常使われるポリオレフィン系多孔性基材は、材料的特性と延伸を含む製造工程上の特性によって100度以上の温度で激しい熱収縮挙動を見せることで、カソードとアノード間の短絡を起こすという問題点がある。

【0005】

このような電気化学素子の安全性問題を解決するために、特許文献1及び特許文献2などには、多数の気孔を有する多孔性基材1の少なくとも一面に、無機物粒子3とバインダー高分子5との混合物をコートして多孔性コーティング層を形成したセパレータ10が提案された(図1参照)。セパレータにおいて、多孔性基材1にコートされた多孔性コーティング層内の無機物粒子3は、多孔性コーティング層の物理的形態を保持することができる一種のスペーサ(spacer)の役割をすることで、電気化学素子が過熱されたとき、多孔性基材が熱収縮することを抑制する。また、無機物粒子の間には空き空間(interstitial volume)が存在して微細気孔を形成する。

10

【0006】

このように、多孔性基材に形成された多孔性コーティング層はセパレータの安全性向上に大きく寄与する。しかし、無機物粒子が含まれた多孔性コーティング層によって電極とセパレータとの結着力が低下する恐れがある。これによって、電極とセパレータとを組み立てて巻取りするなどの電気化学素子の組立て工程において電極とセパレータとが互いに密着されず分離される現象が発生する可能性が大きくなり、このためリチウムイオンが有効に伝達されないなど電池の性能が低下する恐れがある。また、電極とセパレータとが分離される過程において多孔性コーティング層の無機物粒子が脱離することがある。脱離された無機物粒子は電気化学素子の局所的な欠点として作用して電気化学素子の安全性に悪影響を及ぼす。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国特許公開第10 2006 72065号公報

【特許文献2】韓国特許公開第10 2007 231号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明が解決しようとする技術的課題は、前述の問題点を解決して多孔性コーティング層を備えたセパレータと電極間の分離及び多孔性コーティング層内の無機物粒子の脱離現象を改善することができるセパレータ及びこれを備えた電気化学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を達成するために本発明のセパレータは、多数の(a plurality of: 複数の)気孔を有する多孔性基材;及び前記多孔性基材の少なくとも一面(少なくとも一つの表面)にコート(被覆)されており、多数の(a plurality of: 複数の)無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で形成された多孔性コーティング層を含むセパレータであって、前記多孔性コーティング層の表面にコートされており、高分子からなり(で形成された)多数の(a plurality of: 複数の)ドットが(互いに)所定間隔離隔形成された(予め定められた間隔で配置された)ドットパターン層を備えてなるものである。

40

【0010】

本発明のセパレータにおいて、前述のドットはゴムからなることが望ましく、天然ゴム、合成ゴムなどをそれぞれ単独でまたはこれらを混合してドットを形成することができる。特に、スチレンユニット及びブタジエンユニットを含む共重合体でゴムドットを形成することが望ましい。このような共重合体は、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カ

50

ルボン酸、ニトリル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミン基、アセテート基、ハロゲン基などの親水性官能基含有ユニットをさらに含むことがより望ましい。

【0011】

本発明のセパレータにおいて、前述のドットの平均直径は0.1ないし10mm、ドット間の間隔は0.1ないし100mm、ドットの平均厚さは0.001ないし10 μ mになるように形成することが望ましい。

【0012】

このような本発明のセパレータは、カソードとアノードとの間に介されて（介入させた）リチウム二次電子やスーパーキャパシター素子のような電気化学素子に利用できる。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明のセパレータは以下のような効果を奏する。

【0014】

第一、多孔性基材の表面に多孔性コーティング層を備えることで、気化学素子が過熱された場合にもカソードとアノードとの間の短絡を抑制することができる。

【0015】

第二、多孔性コーティング層の表面に形成された高分子ドットパターン層によって電極との結着性が增大されることで、電気化学素子の組立て工程で電極とセパレータとが互いに分離される現象が改善する。

20

【0016】

第三、電極とセパレータとの分離現象が改善することで、多孔性基材に形成された多孔性コーティング層内の無機物粒子が脱離する現象も改善する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】多孔性コーティング層を備えたセパレータを概略的に示す断面図である。

【図2】実施例1のセパレータと電極とを分離させた後の写真である。

【図3】実施例2のセパレータと電極とを分離させた後の写真である。

【図4】比較例1のセパレータと電極とを分離させた後の写真である。

【発明を実施するための形態】

30

【0018】

以下、本発明に対して詳しく説明する。これに先立って、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはいけず、発明者は自らの発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に則して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念とに解釈されなければならない。従って、本明細書に記載された実施例と図面に示した構成は本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想の全てを代弁するものではないため、本出願時点においてこれらに代替できる多様な均等物と変形例があり得ることを理解しなければならない。

【0019】

本発明のセパレータは、多数の気孔を有する多孔性基材；及び前記多孔性基材の少なくとも一面にコートされており、多数の無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で形成された多孔性コーティング層を含むセパレータであって、多孔性コーティング層の表面にコートされており、高分子からなった多数のドットが互いに所定間隔離隔されて形成されたドットパターン層を含む。

40

【0020】

前述のように、多孔性コーティング層は無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成されるので、電極に対するセパレータの結着力が大きくなって電気化学素子の組立て工程で電極とセパレータとが分離される現象が発生する可能性がある。しかし、本発明によって多孔性コーティング層の表面に高分子からなったドットパターン層を形成すれば、電極とセパレータ間の結着力を増大させることができる。特に、常温で弾性を示すゴムでド

50

ットを形成すれば、電極とセパレータ間の結着力はより増大する。また、ドットパターン層は多数のドットが互いに所定間隔離隔されて形成されるので、多孔性コーティング層のリチウムイオン伝達能力を維持するのに障害要因にはならない。

【0021】

本発明のセパレータにおいて、ドットは、電極とセパレータ間の結着力を増大させるという本発明の目的を達成することができる高分子であれば全て使用可能であるが、結着力増大の面で天然ゴムまたは合成ゴムをそれぞれ単独でまたはこれらを混合して使用することが望ましい。ドットを形成するゴム高分子としては、スチレンユニット及びブタジエンユニットを含む共重合体を使用することがより望ましい。このようなスチレン ブタジエン系共重合体は電解液に対する低い含浸率を示すので、電池内部で溶解または変形される可能性が低いからである。また、スチレン ブタジエン系共重合体はその合成過程において、スチレン基含有単量体とブタジエン基含有単量体との組成比を調節して物理的特性であるガラス状態 (glassy state) とゴム状態 (rubbery state) を容易に調節できる特性があり、例えばガラス転移温度 (T_g) が 40 以下またはこれより大きく低いように調節できる。

10

【0022】

また、前述のスチレンユニット及びブタジエンユニットを含む共重合体、すなわちスチレン ブタジエン系共重合体は、電極と水素結合形成を通じて結着力効果を倍加することができるように親水性官能基含有単量体をさらに共重合させることができ、親水性官能基としては、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カルボン酸、ニトリル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミン基、アセテート基、ハロゲン基などを挙げることができ、このような官能基は一つまたは二つ以上含有できる。

20

【0023】

本発明の一例において、ドットを形成するスチレン ブタジエン系共重合体は、スチレンユニットとブタジエンユニットの含量がそれぞれ 1 ないし 99 重量%になるように調節することができ、スチレンユニットの含量が 50 重量%を超えないように調節することが適切であり、本発明の目的を阻害しない限度内で他の単量体をさらに共重合させるか、シランカップリング剤のような増粘剤などその他添加剤をさらに混合できることは言うまでもない。また、スチレン ブタジエン系共重合体の平均分子量 (M_w) は特に制限はないが、10,000 ないし 1,000,000 範囲が望ましい。

30

【0024】

本発明において、ドットパターン層は、多孔性コーティング層のリチウムイオン伝達能力を維持するのに障害要因にならないながら電極に対する結着性を向上させる限度内で、ドットの形状やサイズ及びパターンの配列を変化させることができる。すなわち、ドットは、円形、三角形、四角形、楕円形などの形状に調節でき、数個のドットの境界が連結されて一つのドットに形成できる。また、ドットを均一なパターンで配列するか、セパレータの内部より外郭部がより稠密になるようにドットを配列することができる。

【0025】

ドットパターン層が目的する電極との結着力向上及びこれによる電気化学素子の性能低下可能性を考慮するとき、ドットの平均直径は 0.1 ないし 10 mm、ドット間の間隔は 0.1 ないし 100 mm、ドットの平均厚さは 0.001 ないし 10 μm であることが望ましい。電極との結着力を向上させる機能を十分発揮することができるサイズと厚さとしてドットのサイズと間隔を可能な限り小さくすれば、ドットが多孔性コーティング層を構成する無機物粒子間の結着力も向上させるので、無機物粒子の脱離現象をさらに改善することができる。

40

【0026】

本発明において、多孔性基材の表面に形成された多孔性コーティング層を構成する高分子バインダーとしては、無機物粒子とともに多孔性コーティング層の形成に使うことができる高分子であれば全て使用可能であり、望ましくは、溶解度指数が 1.5 ないし 4.5 M_p

50

a^{1/2}である高分子が使われる。バインダー高分子は無機物粒子間を連結して安定に固定させる役割を果たす。このようなバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン (polyvinylidene fluoride co hexafluoropropylene)、ポリビニリデンフルオライドトリクロロエチレン (polyvinylidene fluoride co trichloroethylene)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate)、エチレンビニルアセテート共重合体 (polyethylene co vinyl acetate)、ポリエチレンオキサイド (polyethylene oxide)、セルロースアセテート (cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butyrate)、セルロースアセテートプロピオネート (cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン (cyanoethylpullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール (cyanoethylpolyvinylalcohol)、シアノエチルセルロース (cyanoethylcellulose)、シアノエチルスクロース (cyanoethylsucrose)、プルラン (pullulan)、カルボキシルメチルセルロース (carboxymethylcellulose)、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体 (acrylonitrile styrene butadiene copolymer)、ポリイミド (polyimide)などを挙げる事ができ、これらをそれぞれ単独でまたはこれらを2種以上混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明のセパレータにおいて、多孔性コーティング層の形成に用いられる無機物粒子は、電気化学的に安定していれば特に制限されない。すなわち、本発明で用いられる無機物粒子は、適用される電気化学素子の作動電圧範囲(例えば、Li/Li⁺基準で0~5V)で酸化及び/または還元反応が発生しないものであれば特に制限されない。特に、イオン伝達能力のある無機物粒子を用いる場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めて性能向上を図ることができる。また、無機物粒子として誘電率が高い無機物粒子を用いる場合、液体電解質内の電解質塩、例えばリチウム塩の解離度増加に寄与して電解液のイオン伝導度を向上させることができる。

【0028】

前述した理由より、無機物粒子としては、誘電率定数が5以上、望ましくは10以上である高誘電率無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子またはこれらの混合体を含むことが望ましい。誘電率定数が5以上である無機物粒子の非制限的な例としては、BaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT)、Pb(Mg₃Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃(PMN、PT)、hafnia(HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、SiCまたはこれらの混合体などがある。

【0029】

特に、前述したBaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT)、Pb(Mg₃Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃(PMN、PT)及びhafnia(HfO₂)のような無機物粒子は、誘電率定数が100以上である高誘電率特性を示すだけでなく、一定の圧力を印加して引張りまたは圧縮する場合電荷が発生して両面間に電位差が発生する圧電性(piezoelectricity)を有することで、外部衝撃による両電極の内部短絡発生を防止して電気化学素子の安全性向上を図ることができる。また、前述した高誘電率無機物粒子とリチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子とを混用する場合これらの上昇効果は倍加できる。

【0030】

本発明においてリチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子は、リチウム元素を含有するがリチウムを貯蔵せずにリチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子を称するものであって、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子は粒子構造内部に存在する一種の欠陥 (d e f e c t) によってリチウムイオンを伝達及び移動させることができるので、電池内リチウムイオン伝導度が向上し、これにより電池性能の向上を図ることができる。上記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムフォスフェイト (Li_3PO_4)、リチウムチタンフォスフェイト ($Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンフォスフェイト ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $14Li_2O \cdot 9Al_2O_3 \cdot 38TiO_2 \cdot 39P_2O_5$ などのような ($LiAlTiP$)_xO_y 系列ガラス ($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウムランタンチタネート ($Li_xLa_yTiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ などのようなりチウムゲルマニウムチオフォスフェイト ($Li_xGe_yP_zS_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、 Li_3N などのようなりチウムナイトライド (Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 $Li_3PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$ などのような SiS_2 系列ガラス ($Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 $LiI \cdot Li_2S \cdot P_2S_5$ などのような P_2S_5 系列ガラス ($Li_xP_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) またはこれらの混合物などがある。

【0031】

本発明のセパレータにおいて、多孔性コーティング層の無機物粒子のサイズに制限はないが、均一な厚さのコーティング層形成及び適切な孔隙率のために、可能な限り 0.001 ないし $10 \mu m$ 範囲であることが望ましい。

【0032】

本発明によってセパレータに備えられた多孔性コーティング層の無機物粒子とバインダー高分子との組成比は、例えば $50 : 50$ ないし $99 : 1$ の範囲が望ましく、さらに望ましくは $70 : 30$ ないし $95 : 5$ である。バインダー高分子に対する無機物粒子の含量比が $50 : 50$ 未満である場合、高分子の含量が多すぎてセパレータの熱的安定性改善の効果が低下し得る。また、無機物粒子の間に形成される空き空間の減少による気孔サイズ及び気孔度が減少して最終電池性能低下が惹起され得る。無機物粒子の含量が 99 重量部を超える場合には、バインダー高分子の含量が少なすぎるので多孔性コーティング層の耐剥離性が弱化され得る。前記無機物粒子とバインダー高分子とから構成される多孔性コーティング層の厚さは特に制限はないが、 0.01 ないし $20 \mu m$ 範囲が望ましい。また、気孔サイズ及び気孔度にも特に制限はないが、気孔サイズは 0.001 ないし $10 \mu m$ 範囲が望ましく、気孔度は 10 ないし 99% 範囲が望ましい。気孔サイズ及び気孔度は主に無機物粒子のサイズに依存するが、例えば粒径が $1 \mu m$ 以下である無機物粒子を用いる場合形成される気孔も約 $1 \mu m$ 以下を示すことになる。このような気孔構造は後で注入される電解液で充填されることになり、このように充填された電解液はイオン伝達の役割を果たすようになる。

【0033】

また、本発明のセパレータにおいて、多数の気孔を有する多孔性基材としては、電気化学素子のセパレータに利用される通常多孔性基材であれば全て使用可能であり、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどをそれぞれ単独でまたはこれらの中で2種以上を混合して形成した膜 (m e m b r a n e) 状の基材または繊維状の基材を挙げることができる。

【0034】

多孔性基材の厚さは特に制限されないが、 5 ないし $50 \mu m$ が望ましく、多孔性基材に

存在する気孔サイズ及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ0.001ないし50 µm及び10ないし99%であることが望ましい。

【0035】

以下、本発明によるセパレータの望ましい製造方法を例示するが、これに限定されるのではない。

【0036】

まず、バインダー高分子を溶媒に溶解させてバインダー高分子溶液を製造した後、バインダー高分子溶液に無機物粒子を添加して分散させる。溶媒としては使用しようとするバインダー高分子に溶解度指数が類似し、沸点が低いものが望ましい。これは、均一な混合及びその後の溶媒除去を容易にするためである。使用可能な溶媒の非制限的な例としては、アセトン(acetone)、テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)、塩化メチレン(methylene chloride)、クロロホルム(chloroform)、ジメチルホルムアミド(dimethylformamide)、Nメチル2ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)、シクロヘキサン(cyclohexane)、水またはこれらの混合体などがある。バインダー高分子溶液に無機物粒子を添加した後、無機物粒子を破碎することが望ましい。このとき、破碎時間は1ないし20時間が適切であり、破碎された無機物粒子の粒度は前述したように0.001ないし10 µmが望ましい。破碎方法としては通常の方法を使うことができ、特にボールミル法が望ましい。

10

【0037】

その後、無機物粒子が分散されたバインダー高分子の溶液を多孔性基材にコートし乾燥させる。無機物粒子が分散されたバインダー高分子の溶液を多孔性基材上にコートする方法は、当業界に知られた通常のコーティング方法を使うことができ、例えばディップ(dip)コーティング、ダイ(die)コーティング、ロール(roll)コーティング、コンマ(comm)コーティング、またはこれらの混合方式など多様な方式を用いることができる。また、多孔性コーティング層は多孔性基材の両面または一面にのみ選択的に形成することができる。

20

【0038】

次いで、多孔性コーティング層上に、ゴムのような高分子成分を溶媒に溶解または分散させた溶液を点噴射してコートした後乾燥させてドットパターン層を形成する。ドットパターン層を形成するための溶媒として乾燥性に優れた有機溶媒を使用すれば、工程速度をさらに改善することができる。点噴射コーティング方法としては、インクジェット噴射方式、スプレー方式などが利用できるが、噴射位置を非常に精緻に調整することができるインクジェット噴射方式を使用することが望ましい。

30

【0039】

このように製造された本発明のセパレータは、カソードとアノードとの間に介させて(介入させた)電気化学素子に利用される。電気化学素子は電気化学反応をする全ての素子を含み、具体的に例を挙げれば、全ての種類の一次、二次電池、燃料電池、太陽電池、またはスーパーキャパシタ素子のようなキャパシタ(capacitor)などがある。特に、前記二次電池の中で、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、またはリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が望ましい。

40

【0040】

電気化学素子は、当技術分野に知られた通常の方法で製造することができ、この一実施例を挙げれば、カソードとアノードとの間に前述のセパレータを介させて(介入させて)組み立てた後、電解液を注入することで製造することができる。

【0041】

本発明のセパレータと共に適用される電極は、特に制限されず、当業界に知られた通常の方法に従って電極活物質を電極電流集電体に結着させた形態で製造することができる。前記電極活物質の中でカソード活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子のカソ

50

ードとして用いられる通常のカソード活物質が使用可能であり、特にリチウムマンガ氧化物、リチウムコバルト氧化物、リチウムニッケル氧化物、リチウム鉄氧化物またはこれらを組み合わせたリチウム複合氧化物を用いることが望ましい。アノード活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子のアノードとして用いられる通常のアノード活物質が使用可能であり、特にリチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コーク (petroleum coke)、活性炭素 (activated carbon)、グラファイト (graphite) またはその他炭素類などのようなリチウム吸着物質などが望ましい。カソード電流集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組み合わせによって製造されるホイルなどがあり、アノード電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金、もしくはこれらの組み合わせによって製造されるホイルなどがある。

10

【0042】

本発明で用いることができる電解液は $A^+ B^-$ のような構造の塩であり、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオン、またはこれらの組み合わせからなるイオンを含み、 B^- は PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような陰イオン、またはこれらの組み合わせからなるイオンを含む塩が、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ガンマブチロラクトン (γ-ブチロラクトン)、またはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離されたものがあるが、これに限定されるのではない。

20

【0043】

前記電解液の注入は最終製品の製造工程及び要求物性に依りて、電池製造工程の中で適切な段階で行うことができる。すなわち、電池組立ての前または電池組立ての最終段階などに適用することができる。

【0044】

本発明のセパレータを電池に適用する工程としては、一般的な工程である巻取り (winding) 以外にも、セパレータと電極の積層 (lamination, stack) 及び折り畳み (folding) 工程が可能である。

30

【実施例】

【0045】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は多くの形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはいけない。本発明の実施例は、当業界において通常の知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0046】

実施例 1

セパレータの製造

ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVdF-HFP) 高分子を 5 重量% でアセトンに添加し、50℃ で約 12 時間以上溶解させてバインダー-高分子溶液を製造した。製造したバインダー-高分子溶液に Al_2O_3 粉末をバインダー-高分子 / $Al_2O_3 = 10 / 90$ 重量比になるように添加し、12 時間以上ボールミル法を利用して Al_2O_3 粉末を破碎及び分散してスラリーを製造した。このように製造されたスラリーの Al_2O_3 の粒径は約 400 nm であった。このように製造されたスラリーをディップコーティング法で、1.8 μm のポリエチレン多孔性膜 (気孔度 45%) にコートし、コーティング厚さは約 3 μm 程度に調節した。

40

【0047】

気孔率測定装置 (porosimeter) で測定した結果、ポリエチレン多孔性膜に

50

コートされた多孔性コーティング層内の気孔サイズ及び気孔度はそれぞれ0.4 μm及び5%であった。このように製造されたセパレータの表面に、スチレン ブタジエンゴム[(株)LG化学、平均分子量約100,000]が2重量%で溶解された溶液をインクジェット噴射方式を利用して点噴射し乾燥させてドットパターン層を形成した。用いられたスチレン ブタジエンゴムは、スチレン(23%)、ブタジエン(67%)、ニトリル基(5%)、カルボキシル基(5%)から構成された。

【0048】

形成されたドットパターン層のドットの平均直径は1mm、ドット間の間隔は5mm、ドットの平均厚さは0.5 μmであった。

【0049】

アノードの製造

アノード活物質として炭素粉末、結合剤としてポリビニリデンフルオライド(PVdF)、導電材としてカーボンブラック(carbon black)をそれぞれ96重量%、3重量%、1重量%にして、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加してアノード活物質スラリーを製造した。前記アノード活物質スラリーを厚さが10 μmであるアノード集電体である銅(Cu)薄膜に塗布、乾燥してアノードを製造した後、ロールプレスを行った。

【0050】

カソードの製造

カソード活物質としてリチウムコバルト複合酸化物94重量%、導電材としてカーボンブラック3重量%、結合剤としてPVdF 3重量%を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加してカソード混合物スラリーを製造した。前記カソード混合物スラリーを、厚さが20 μmであるカソード集電体であるアルミニウム(Al)薄膜に塗布、乾燥してカソードを製造した後、ロールプレスを行った。

【0051】

電池の製造

前述の方法で製造された電極及びセパレータを積層/折り畳み方式を利用して組み立てた。

【0052】

実施例 2

ドットパターン層を形成する溶液として、スチレン ブタジエンゴムが分散された溶液の代わりに、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共合体(PVdF-HFP)が5重量%で溶解されたアセトン溶液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0053】

比較例 1

多孔性コーティング層にドットパターン層を形成しないことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0054】

電極とセパレータ間の界面接着力の評価 (peeling test)

前述の方法で製造した実施例及び比較例のセパレータに対して、下記のような実験を行った。

【0055】

実施例1~2及び比較例1のセパレータをそれぞれ使用して電極に積層させた後、電極とセパレータとを互いに分離させることで、界面接着力を評価した。

【0056】

図2に示すように実施例1のセパレータは、ドットの一部成分が電極表面に残存する程度に電極に対する接着が強力であったことが分かる。また、図3を参照すれば、実施例2のセパレータも、ドットの一部成分が電極表面に残存することから電極に対するセパレータの接着力が増加したことが分かるが、外観上実施例1に比べてその接着強度は多少減

10

20

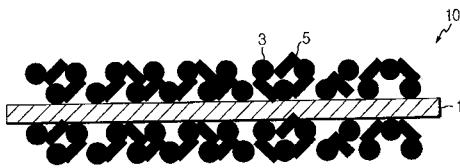
30

40

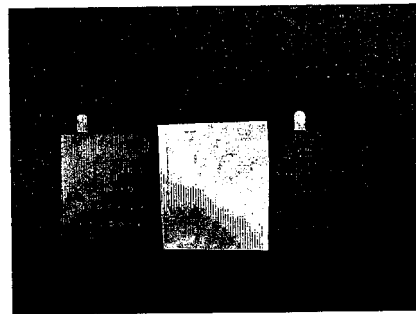
50

少しだと判断される。一方、比較例 1 のセパレータは図 4 に示すように、セパレータと電極表面が両方ともきれいであることから互いに容易に分離されたことが分かる。

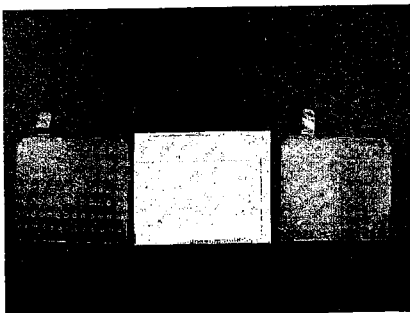
【 図 1 】



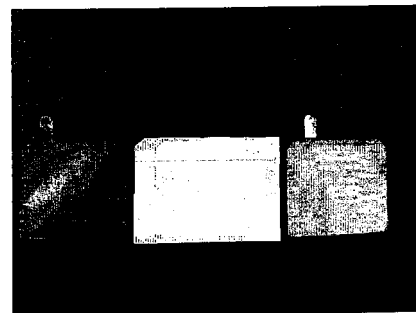
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リー、サン ヤン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、エキスポ、アパート、103-904
- (72)発明者 キム、ソク クー
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジャンテ ドン、317-8
- (72)発明者 キム、ジョン フン
大韓民国テジョン、ソ グ、ドゥンサン ドン、セメオリ、アパート、218-1002
- (72)発明者 ホン、ジャン ヒュク
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリヨン ドン、エルジー、ケミカル、エンプロイー、アパート、グヨンリップ、4

Fターム(参考) 5E078 AB06 CA02 CA06 CA09 CA17 CA19
5H021 CC04 CC11 EE02 EE03 EE04 EE06 EE07 EE08 EE10 EE21
EE32 HH03