

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5415609号
(P5415609)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)
 HO 1 M 2/16 L
 HO 1 M 2/16 P
 HO 1 M 2/16 M

請求項の数 23 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-503340 (P2012-503340)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成22年4月6日(2010.4.6)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2012-522352 (P2012-522352A)		大韓民国・ソウル・ヨンドンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成24年9月20日(2012.9.20)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/002106	(74) 代理人	100117787
(87) 国際公開番号	W02010/117195		弁理士 勝沼 宏仁
(87) 国際公開日	平成22年10月14日(2010.10.14)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成23年9月28日(2011.9.28)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10-2009-0031234	(74) 代理人	100109841
(32) 優先日	平成21年4月10日(2009.4.10)		弁理士 堅田 健史
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ユン、ス-ジン
(31) 優先権主張番号	10-2010-0030996		大韓民国デジョン、ジュン-グ、オリュ-
(32) 優先日	平成22年4月5日(2010.4.5)		ドン、サムスン、アパート、22-406
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性コーティング層を含むセパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 気孔を有する不織布基材と、
 (b) 前記不織布基材の気孔内部に位置し、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末と、

(c) 前記不織布基材の少なくとも一面に位置し、無機物粒子と前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子との混合物を含んでなり、前記無機物粒子が前記バインダー高分子によって相互連結及び固定され、前記無機物粒子同士のインターstitial volume (interstitial volume) によって形成された気孔を有してなる、多孔性コーティング層とを備えてなる、セパレータ。

【請求項2】

前記不織布基材が、
 平均直径が0.5乃至10μmである極細糸からなり、
 全体気孔数を基準にして、気孔の長径が0.1乃至70μmである気孔を、50%以上含むことを特徴とする、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項3】

前記不織布基材の融点または分解点が200以上であることを特徴とする、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記不織布基材が、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ァイド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された一種又はこれらの二種以上の混合物で形成されたことを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記不織布基材の厚さが 9 乃至 30 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記熱可塑性微細粉末の平均粒径が 0.1 乃至 10 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 7】

前記熱可塑性微細粉末の融点が 80 乃至 150 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 8】

前記熱可塑性微細粉末の融点が 100 乃至 150 であることを特徴とする、請求項 7 に記載のセパレータ。

【請求項 9】

前記熱可塑性微細粉末がポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン及びポリスチレンからなる群より選択されたいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物で形成されたことを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 10】

前記無機物粒子の平均粒径が 0.001 乃至 10 μm であることを特徴とする、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の融点または分解点が 200 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 12】

前記バインダー高分子がポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリエチレンオキサイド、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、及びカルボキシルメチルセルロースからなる群より選択されたいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 13】

前記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重量比が 50 : 50 乃至 99 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 14】

前記不織布基材に対する多孔性コーティング層のロード量が 5 乃至 20 g/m^2 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 15】

(S1) 気孔を有する不織布基材を用意する段階と、

(S2) 前記不織布基材の少なくとも一面に、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末を散布する段階と、

(S3) 前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子の溶液に無機物粒子が分散したスラリーを前記微細粉末が散布された不織布基材上に

10

20

30

40

50

塗布して乾燥し、前記無機物粒子が前記バインダー高分子によって相互連結及び固定され、且つ、前記無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリウムによって形成された気孔を有する多孔性コーティング層を形成する段階とを含んでなる、セパレータの製造方法。

【請求項 16】

前記不織布基材の融点または分解点が 200 以上であることを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータの製造方法。

【請求項 17】

前記熱可塑性微細粉末の平均粒径が 0.1 乃至 10 μm であることを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータの製造方法。

10

【請求項 18】

前記熱可塑性微細粉末の融点が 80 乃至 150 であることを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータの製造方法。

【請求項 19】

前記熱可塑性微細粉末の融点が 100 乃至 150 であることを特徴とする、請求項 18 に記載のセパレータの製造方法。

【請求項 20】

前記熱可塑性微細粉末がポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン及びポリスチレンからなる群より選択されたいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物で形成されたことを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータの製造方法。

20

【請求項 21】

前記バインダー高分子の融点または分解点が 200 以上であることを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータの製造方法。

【請求項 22】

正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在させたセパレータとを備えてなる、電気化学素子であって、

前記セパレータが請求項 1 に記載のセパレータであることを特徴とする、電気化学素子

【請求項 23】

前記電気化学素子がリチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 22 に記載の電気化学素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子に関し、より詳しくは、無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成された多孔性コーティング層が不織布基材の少なくとも一面に形成されたセパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子に関する。

【0002】

本出願は、2009年4月10日出願の韓国特許出願第10-2009-0031234号及び2010年4月5日出願の韓国特許出願第10-2010-0030996号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

40

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるとともに、電気化学素子の研究と開発に対する努力が次第に具体化されている。電気化学素子はこのような面で最も注目される分野であり、その中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。このような電池の開発において、容量密度及び比エネルギーを向上さ

50

せるために、新たな電極と電池の設計に対する研究開発が行われている。

【 0 0 0 4 】

1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるニッケルマンガン、ニッケルカドミウム、硫酸鉛電池などの従来型電池に比べて作動電圧が高くエネルギー密度が格段に大きいという長所から、現在使用されている二次電池のうち最も脚光を浴びている。しかし、このようなリチウムイオン電池は、有機電解液を用いることによる発火及び爆発などの安全問題を抱えており、またその製造に手間がかかるという短所がある。最近のリチウムイオン高分子電池は、上記のようなリチウムイオン電池の短所を改善し、次世代電池の1つとして挙げられているが、未だ電池の容量がリチウムイオン電池と比べて相対的に低く、特に低温における放電容量が不十分であるため、それに対する改善が至急に求められている。

10

【 0 0 0 5 】

上記のような電気化学素子は多くのメーカーにおいて生産中であるが、それらの安全性特性は相異なる様相を呈している。電気化学素子の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮すべき事項である。特に、電気化学素子の誤作動によりユーザが傷害を被ることはあってはならず、ゆえに、安全規格は電気化学素子内の発火及び発煙などを厳格に規制している。電気化学素子が過熱し、熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合は、爆発が起きる恐れが大きい。特に、電気化学素子のセパレータとして通常使用されるポリオレフィン系多孔性膜は、材料特性及び延伸を含む製造工程上の特性から100以上の温度で甚だしい熱収縮挙動を見せ、正極と負極との間の短絡を起こすという問題点がある。

20

【 0 0 0 6 】

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、多数の気孔を有する多孔性基材の少なくとも一面に、無機物粒子とバインダー高分子との混合物をコーティングして多孔性コーティング層を形成したセパレータが提案された。例えば、特許文献1には多孔性基材上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成された多孔性コーティング層を設けたセパレータに関する技術が開示されている。

【 0 0 0 7 】

このような多孔性コーティング層が形成されたセパレータにおいて、多孔性基材として不織布を使用する場合は、不織布の気孔が大きいため、充電できないか又は漏洩電流(Leak current)が発生し、CV(constant voltage)区間が長くなる問題点がある。また、圧力が加えられる電池の製造工程中、不織布の大きい気孔を介して不織布上に形成された多孔性コーティング層が不織布の内部に押し込まれるため、上記の問題はさらに大きくなる。なお、多孔性コーティング層が形成されたセパレータの場合も、熱暴走時の電池の安全性を一層確保できるように、シャットダウン機能を備える必要がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】韓国特許公開第2007-0019958号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、シャットダウン機能を備えるだけでなく、充電できないか又は漏洩電流が発生することによりCV区間が長くなる問題点を防止できる、不織布基材上に多孔性コーティング層が形成されたセパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記の課題を解決するため、本発明のセパレータは、

50

- (a) 気孔を有する不織布基材と、
 (b) 前記不織布基材の気孔内部に位置し、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末と、
 (c) 前記不織布基材の少なくとも一面に位置し、無機物粒子と前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子との混合物を含み、前記無機物粒子が前記バインダー高分子によって相互連結及び固定され、前記無機物粒子同士の間隙(interstitial volume)によって形成された気孔を有する多孔性コーティング層と、を含む。

【0011】

望ましくは、前記不織布基材は、平均直径が0.5乃至(～)10 μm である極細系からなり、気孔の長径が0.1乃至70 μm の気孔を全体気孔数を基準に50%以上含む。

【0012】

本発明のセパレータにおいて、前記不織布基材の融点または分解点は200以上であることが望ましく、前記熱可塑性微細粉末はポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリスチレンなどからなる微細粉末を使用することができる。

【0013】

本発明のセパレータの製造方法は、

- (S1) 気孔を有する不織布基材を用意する段階と、
 (S2) 前記不織布基材の少なくとも一面に、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末を散布する段階と、
 (S3) 前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子の溶液に無機物粒子が分散したスラリーを、前記微細粉末が散布された不織布基材上に塗布して乾燥し、前記無機物粒子が前記バインダー高分子によって相互連結及び固定され、且つ、前記無機物粒子同士の間隙(interstitial volume)によって形成された気孔を有する多孔性コーティング層を形成する段階と、を含む。

【0014】

このような本発明のセパレータは、正極と負極との間に介在し、リチウム二次電子やスーパーキャパシタ素子のような電気化学素子に使用することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるセパレータは、先ず不織布基材に形成された大きい気孔を熱可塑性微細粉末で充填した後、多孔性コーティング層を形成することで、次のような効果を奏する。

【0016】

第一、不織布の大きい気孔が熱可塑性微細粉末で充填されることで、均一な多孔性コーティング層が形成され、このような多孔性コーティング層は電池の製造工程でセパレータに圧力が加えられても維持される。これにより、充電できないか又は漏洩電流の発生によってCV区間が長くなるという問題点を防止することができる。

【0017】

第二、電気化学素子が過熱する場合、熱可塑性微細粉末が溶融して不織布の気孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制することができる。

【0018】

第三、電気化学素子が熱暴走し、不織布基材が一部損傷される場合にも、多孔性コーティング層はその形状を維持するため、正極と負極の間の短絡を抑制でき、電気化学素子の安全性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1によって熱可塑性微細粉末を散布した後、不織布基材の断面を撮影した

10

20

30

40

50

SEM写真である。

【図2】実施例1及び比較例2による電池の充電/放電特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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できるという原則に則して本発明の技術的な思想に応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

10

【0021】

本発明のセパレータは、

(a) 気孔を有する不織布基材と、

(b) 前記不織布基材の気孔内部に位置し、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末と、

(c) 前記不織布基材の少なくとも一面に位置し、無機物粒子と前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子との混合物を含み、前記無機物粒子が前記バインダー高分子によって相互連結及び固定され、前記無機物粒子同士の間隙(interstitial volume)によって形成された気孔を有する多孔性コーティング層と、を含む。

20

【0022】

(a) 不織布基材

本発明のセパレータは、気孔を有する不織布基材を備える。不織布基材によって両電極に対する絶縁性が維持される。不織布基材はセパレータの基材として通常使用されるものであれば全て使用できるが、望ましくは平均直径が0.5乃至10 μm 、より望ましくは1乃至7 μm の極細糸で、気孔の長径(気孔の最長直径)が0.1乃至70 μm の気孔を全体気孔数を基準に50%以上含むように形成することが望ましい。長径が0.1 μm 未満の気孔を多数有する不織布は製造し難く、気孔の長径が70 μm を超過すれば、大きい気孔のために絶縁性が低下する問題点が生じ得る。上述したサイズの気孔が不織布に存在する全体気孔数を基準に50%以上含まれるように形成すれば、良好な絶縁性だけでなく、高容量電池に好適なセパレータを製造することができる。

30

【0023】

不織布基材を形成する極細糸は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、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などのポリエステル、アラミドのようなポリアミド、ポリアセタール、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ァイド、ポリエチレンナフタレートなどで形成でき、これらに限定されない。特に、不織布基材の熱安全性を向上させるために、極細糸の熔融温度は200以上であることが望ましい。不織布基材の厚さは9乃至30 μm であることが望ましい。

40

【0024】

(b) 熱可塑性微細粉末

本発明のセパレータは、前記不織布基材の気孔内部に位置し、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末を備える。このような熱可塑性微細粉末は不織布に存在する気孔の平均直径より小さいため、不織布に存在する大きい気孔を充填することで、後述する多孔性コーティング層が不織布の大きい気孔内に入り込まず均一な厚さで形成される。これにより、電池の製造工程でセパレータに圧力が加えられる場合にも、多孔性コーティング層が均

50

一に維持される。勿論、不織布基材の気孔を充填してから余分の熱可塑性微細粉末は、不織布基材の表面に位置し得る。上述した目的が達成できれば、本発明による熱可塑性微細粉末の平均粒径は制限されないが、例えば0.1乃至10 μmである。

【0025】

また、熱可塑性微細粉末は、不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する。これにより、電気化学素子が過熱する場合、熱可塑性微細粉末が溶融して不織布の気孔を塞ぐシャットダウン効果を発現し、電気化学反応の進行を抑制することができる。

【0026】

本発明において、「分解点」とは対象体が溶融される前に分解される熱硬化性を有する高分子からなる場合、融点を代替する用語として理解しなければならない。したがって、熱可塑性微細粉末は不織布基材が溶融されるか又は分解される前に溶融される。熱可塑性微細粉末の融点は80乃至150であることが望ましく、100乃至150であることがより望ましい。熱可塑性微細粉末としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリスチレンなどからなる微細粉末が挙げられるが、これらに限定されない。

【0027】

(c) 多孔性コーティング層

本発明のセパレータは、前記不織布基材の少なくとも一面上に位置するように形成された多孔性コーティング層を備える。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を含む。上述した熱可塑性微細粉末を処理することで、多孔性コーティング層は不織布基材上に均一に形成される。多孔性コーティング層に含まれた無機物粒子はバインダー高分子によって相互連結及び固定され、無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリュームによって形成された気孔が多孔性コーティング層に存在するようになる。

【0028】

多孔性コーティング層の形成に使用さ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、本発明で使用する無機物粒子は、適用す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/または還元反応を起こさないものであれば特に制限されない。特に、無機物粒子として誘電率の高い無機物粒子を使用する場合、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、電解液のイオン伝導度を向上させることができる。

【0029】

上述した理由から、前記無機物粒子は誘電率定数が5以上、望ましくは10以上の高誘電率無機物粒子を含むことが望ましい。誘電率定数が5以上の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、ここで、0<x<1、0<y<1)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃(PMN-PT)、ハフニア(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挙げられる。

【0030】

また、無機物粒子としては、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、すなわちリチウム元素を含むが、リチウムを貯蔵せず、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使用することができる。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、リチウムホスフェート(Li₃PO₄)、リチウムチタンホスフェート(Li_xTi_y(PO₄)₃、0<x<2、0<y<3)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃、0<x<2、0<y<1、0<z<3)、14Li₂O・9Al₂O₃・38TiO₂・39P₂O₅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_yTiO₃、0<x<2、0<y<3)、Li_{3-2.5}Ge_{0-2.5}P_{0-7.5}S₄などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート(Li_xGe_yP_zS_w、0<x<4、0<y<1、0<z<1、0<w<5)、Li₃Nなどのようなリチウムナイトライド(Li_xN_y、0<x<4、0<y<2)、Li₃PO₄・Li₂S・SiS

10

20

30

40

50

z などのような $Li_x Si_y S_z$ 系列ガラス ($Li_x Si_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 $Li_x P_y S_z$ 系列ガラス ($Li_x P_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0031】

本発明のセパレータにおいて、無機物粒子の平均粒径に制限はないが、均一な厚さのコーティング層の形成及び適切な孔隙率のため、 0.001 乃至 $10 \mu m$ であることが望ましい。 $0.001 \mu m$ 未満の場合は分散性が低下し、 $10 \mu m$ を超過すれば、多孔性コーティング層の厚さが増加する恐れがある。

【0032】

また、多孔性コーティング層に含まれるバインダー高分子は、不織布基材に多孔性コーティング層を形成するとき当業界で通常使用する高分子を使用することができる。バインダー高分子は、熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有し、 200 以上の融点または分解点を有することが望ましい。特に、バインダー高分子の融点または分解点は、不織布基材の融点または分解点より高いことがセパレータの熱的安定性の面でより望ましい。

【0033】

また、バインダー高分子は、ガラス転移温度 (glass transition temperature、 T_g) が -200 乃至 200 の高分子を使用することが望ましい。これは最終的に形成される多孔性コーティング層の柔軟性及び弾性などのような機械的物性を向上できるためである。このようなバインダー高分子は、無機物粒子同士または無機物粒子と不織布基材との間を連結及び安定的に固定させるバインダーの役割を果たす。

【0034】

また、バインダー高分子は必ずしもイオン伝導能力を有する必要はないが、イオン伝導能力を有する高分子を使用する場合、電気化学素子の性能を一層向上させることができる。したがって、バインダー高分子は、なるべく誘電率定数が高いことが望ましい。実際、電解液における塩の解離度は電解液溶媒の誘電率定数に依存するため、バインダー高分子の誘電率定数が高いほど電解質における塩の解離度を向上させることができる。このようなバインダー高分子の誘電率定数は 1.0 乃至 100 (測定周波数 = $1 kHz$) 範囲が使用可能であり、特に 10 以上であることが望ましい。

【0035】

上述した機能の外に、バインダー高分子は、液体電解液に含浸するときゲル化することで、高い電解液含浸率 (degree of swelling) を示すことができる。これにより、溶解度指数が 1.5 乃至 $4.5 MPa^{1/2}$ の高分子を使用することが望ましく、より望ましい溶解度指数は、 1.5 乃至 $2.5 MPa^{1/2}$ 及び 3.0 乃至 $4.5 MPa^{1/2}$ である。したがって、ポリオレフィン類のような疎水性高分子よりは、多くの極性基を有する親水性高分子を使用することが望ましい。溶解度指数が $1.5 MPa^{1/2}$ 未満であるか又は $4.5 MPa^{1/2}$ を超過する場合、通常の電池用液体電解液によって含浸 (swelling) し難いためである。

【0036】

このような高分子の非制限的な例としては、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリエチレンオキサイド、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などが挙げられる。

【0037】

本発明によって不織布基材にコーティングさ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 $50 : 50$ 乃至 $99 : 1$ が望ましく、より望ましくは $70 : 30$ 乃至 $95 : 5$ 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 5

10

20

30

40

50

0 : 50 未満であれば、高分子の含量が多くなり、多孔性コーティング層の気孔の大きさ及び気孔度が減少する。無機物粒子の含量が99重量部を超過すれば、バインダー高分子の含量が少ないため、多孔性コーティング層の耐剥離性が低下することがある。多孔性コーティング層の機能及び高容量電池に対する適合性を考慮すれば、不織布基材に対する多孔性コーティング層のロード量は5乃至20 g / m²であることが望ましい。多孔性コーティング層の気孔の大きさ及び気孔度は特に制限されないが、気孔の大きさは0.001乃至10 μmが望ましく、気孔度は10乃至90%が望ましい。気孔の大きさ及び気孔度は主に無機物粒子の大きさに依存するが、例えば粒径が1 μm以下の無機物粒子を使用する場合、形成される気孔も約1 μm以下になる。このような気孔構造は以降注入される電解液で充填され、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。気孔の大きさ及び気孔度がそれぞれ0.001 μm及び10%未満であれば、抵抗層として働くことがある。一方、気孔の大きさ及び気孔度が10 μm及び90%をそれぞれ超過すれば、機械的物性が低下することがある。

10

【0038】

本発明のセパレータは、多孔性コーティング層の成分として上述した無機物粒子及び高分子の外に、その他の添加剤をさらに含み得る。

【0039】

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、これに限定されることはない。

【0040】

まず、気孔を有する不織布基材を用意する(S1段階)。

20

【0041】

次いで、前記不織布基材の少なくとも一面に、前記気孔の平均直径より小さい平均粒径を有し、且つ、前記不織布基材の融点または分解点より低い融点を有する熱可塑性微細粉末を散布する(S2段階)。熱可塑性微細粉末は、散布装置で不織布上に直接散布できるが、水のような分散媒に分散させた後、これを不織布の表面に散布するか、または、熱可塑性微細粉末を分散媒に分散させた分散液に不織布を浸漬する方法で散布することもできる。散布された熱可塑性微細粉末は不織布基材の大きい気孔を充填する。

【0042】

その後、前記熱可塑性微細粉末の融点より高い融点または分解点を有するバインダー高分子を溶媒に溶解させたバインダー高分子溶液に無機物粒子を分散させてスラリーを製造した後、該スラリーを微細粉末が散布された不織布基材面にコーティングして乾燥させる(S3段階)。

30

【0043】

バインダー高分子の溶媒は、使用しようとするバインダー高分子と溶解度指数がほぼ同じであり、沸点が低いものが望ましい。これは、均一な混合と、以降の溶媒の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、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、Nメチル2ピロリドン(NMP)、シクロヘキサン、水またはこれらの混合体などが挙げられる。

【0044】

無機物粒子が分散したバインダー高分子の溶液を不織布基材にコーティングする方法は、当業界で周知の通常のコーティング方法を使用することができる。例えば、ディップコーティング、ダイコーティング、ロールコーティング、コンマ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使用し得る。また、多孔性コーティング層は不織布基材の両面または片面に選択的に形成し得る。このようなコーティング方法によって形成された多孔性コーティング層は、不織布基材の表面に均一に形成される。多孔性コーティング層内の無機物粒子は、バインダー高分子によって相互連結及び固定され、無機物粒子同士のインタースティシャル・ポリュームによって気孔が形成される。

40

【0045】

このような本発明のセパレータは正極と負極との間に介在し、電気化学素子として製造

50

される。このとき、バインダー高分子の成分として、液体電解液に含浸するときゲル化可能な高分子を使用する場合は、前記セパレータを用いて電池を組み立てた後に注入される電解液と高分子とが反応してゲル化し得る。

【0046】

本発明の電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、その具体例としては、あらゆる種類の一次電池、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などがある。特に、前記二次電池のうち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。

【0047】

本発明のセパレータと共に適用される電極としては、特に制限されず、当業界で周知の通常の方法によって電極活物質を電極電流集電体に結着した形態で製造することができる。前記電極活物質のうち正極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の正極に使用される通常の前極活物質が使用可能であり、特にリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、またはこれらを組み合わせたリチウム複合酸化物を使用することが望ましい。負極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の負極に使用される通常の前極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、石油コークス (petroleum coke)、活性炭素、グラファイトまたはその他炭素類などのようなりチウム吸着物質などが望ましい。正極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合せによって製造されるホイルなどがあり、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケル、銅合金、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。

【0048】

本発明の電気化学素子で使用可能な電解液は、 $A^+ B^-$ のような構造の塩であって、 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合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合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)、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であるが、これに限定されることはない。

【0049】

前記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に応じて、電池製造工程のうち適宜な段階において行えばよい。すなわち、電池組立て前または電池組立ての最終段階などにおいて注入すればよい。

【0050】

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の外にも、セパレータと電極との積層及び折畳み工程が可能である。

【実施例】

【0051】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形され得、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ならない。本発明の実施例は当業界で平均的な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。

【0052】

実施例 1

セパレーターの製造

10

20

30

40

50

厚さ約 14 μm の不織布を用意した。不織布は平均直径約 10 μm のポリエチレンテレフタレート極細糸からなり、気孔の平均直径が約 7 μm であって、気孔の長径分布が 1 乃至 20 μm であった。

【0053】

平均粒径 0.3 μm のポリフッ化ビニリデン粉末を 60 重量% の含量で水に分散させた水分散液に、前記不織布を浸漬させた後、熱風乾燥して水を除去した。図 1 は、このような方法で得た基材の断面を撮影した SEM 写真である。図 1 を参照すれば、不織布基材 1 の気孔には熱可塑性微細粉末であるポリフッ化ビニリデン粉末 3 が充填されている。

【0054】

一方、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体及びシアノエチルポリビニルアルコールを 10 : 2 の重量比でそれぞれアセトンに添加し、50 で約 12 時間以上溶解させることで、5 重量% のバインダー高分子が溶解されたバインダー高分子溶液を製造した。Al₂O₃ 粒子と BaTiO₃ 粉末とを 9 : 1 の重量比で混合して無機物粒子を用意した後、上記の方法で製造したバインダー高分子溶液にバインダー高分子 : 無機物粒子が 10 : 90 の重量比になるように添加し、ボールミル法を用いて無機物粒子を粉砕することで、平均粒径約 500 nm の無機物粒子が分散したスラリーを製造した。このように製造したスラリーに図 1 の基材を浸漬させた後、これを乾燥させてセパレータを製造した。不織布基材に形成された多孔性コーティング層のロード量は、一面に形成された量を基準に約 10 g / m² であった。

【0055】

負極の製造

負極活物質として炭素粉末、結合材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、負極混合物スラリーを製造した。前記負極混合物スラリーを厚さ 10 μm の負極集電体である銅薄膜に塗布、乾燥して負極を製造した後、ロールプレスを行った。

【0056】

正極の製造

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 92 重量%、導電材としてカーボンブラック 4 重量%、結合材として PVdF 4 重量% を溶剤である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さ 20 μm の正極集電体のアルミニウム薄膜に塗布、乾燥して正極を製造した後、ロールプレスを行った。

【0057】

電池の製造

上記のように製造した正極と負極との間に上述したセパレータを介在させてリチウム二次電池を組み立てた。次いで、エチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / ジエチルカーボネート (DEC) = 30 / 20 / 50 (重量比) の混合有機溶媒にリチウムヘキサフルオロホスフェート 1 モールが溶解された電解液を組み立てた電池に注入した。

【0058】

実施例 2

熱可塑性微細粉末としてポリフッ化ビニリデン粉末の代わりに平均粒径 0.5 μm のポリスチレン粉末を使用したことを除き、実施例 1 と同様の方法でセパレータ及び電池を製造した。

【0059】

実施例 3

熱可塑性微細粉末としてポリフッ化ビニリデン粉末の代わりに平均粒径 3 μm のポリエチレン粉末を使用したことを除き、実施例 1 と同様の方法でセパレータ及び電池を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

比較例 1

熱可塑性微細粉末の水分散液を処理しないことを除き、実施例 1 と同様の方法でセパレータ及び電池を製造した。

【 0 0 6 1 】

比較例 2

熱可塑性微細粉末としてポリフッ化ビニリデン粉末の代わりに平均粒径 15 μm のポリエチレン粉末を使用したことを除き、実施例 1 と同様の方法でセパレータ及び電池を製造した。

【 0 0 6 2 】

実験例 1 (過充電実験)

容量 800 mAh の角型電池で製造したそれぞれの電池を 5.25 V / 550 mA 条件で充電し、その結果を表 1 に示した。

【表 1】

表 1

実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
発火及び爆発 なし	発火及び爆発 なし	発火及び爆発 なし	発火及び爆発	発火及び爆発

10

20

【 0 0 6 3 】

表 1 に示したように、実施例 1 乃至実施例 3 の電池は、過充電されても安全な状態を維持した一方、比較例 1 及び比較例 2 の電池は発火し爆発した。

【 0 0 6 4 】

実験例 2 (インパクト実験)

容量 1000 mAh の円筒型電池で製造したそれぞれの電池を 4.4 V まで充電し、充電された電池上に直径 15.8 mm の棒を乗せた。高さ 61 cm から棒の上に 9.1 kg の物体を落下させた後、電池の状態を表 2 に示した。

【表 2】

表 2

実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
発火、爆発及び内部ゼリーロールの噴出 なし	発火、爆発及び内部ゼリーロールの噴出 なし	発火、爆発及び内部ゼリーロールの噴出 なし	発火、爆発及び内部ゼリーロールの噴出	発火、爆発及び内部ゼリーロールの噴出

30

【 0 0 6 5 】

表 2 に示したように、実施例 1 乃至実施例 3 の電池はインパクト実験で安全な状態を維持した一方、比較例 1 及び比較例 2 の電池は発火し爆発した。さらに、内部ゼリーロールが噴出した。

【 0 0 6 6 】

実験例 3 (充電 / 放電実験)

容量 800 mAh の角型電池で製造したそれぞれの電池を 0.2 C レートで充放電し、充放電特性を図 2 に示した。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 の電池は優れた充放電特性を示した一方、比較例 2 の電池は充電するとき漏洩電流が発生することで CV 区間の長くなる現象が現われた。

40

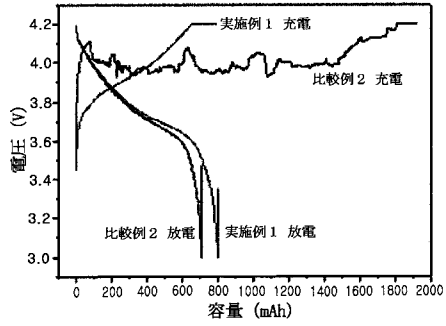
50

【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 パク、ビル キュ
大韓民国テジョン、ジュン グ、サンソン ドン、135 - 11
- (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 ヨー、ジン ニャン
大韓民国テジョン、ユソン グ、グワンピョン ドン、テウー、プルジオ、アパート、202 - 502
- (72)発明者 キム、イン チュル
大韓民国テジョン、ソ グ、ガジャン ドン、サムスン、レミアン、2、ダンジ、アパート、201 - 709
- (72)発明者 リー、サン ヤン
大韓民国ガンウォン ド、チュンチョン シ、ソクサ ドン、ヒュンダイ、3、チャ、アパート、307 - 1004

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2008 - 192483 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16