

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4885144号
(P4885144)

(45) 発行日 平成24年2月29日(2012.2.29)

(24) 登録日 平成23年12月16日(2011.12.16)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8J 9/42 (2006.01)	CO8J 9/42	CEQ	
B32B 25/14 (2006.01)	B32B 25/14		
HO1M 2/16 (2006.01)	HO1M 2/16	P	
	HO1M 2/16	L	

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-542926 (P2007-542926)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成17年12月7日(2005.12.7)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2008-521964 (P2008-521964A)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
(43) 公表日	平成20年6月26日(2008.6.26)		グデウングポグ・ヨイドードング・20
(86) 国際出願番号	PCT/KR2005/004174	(74) 代理人	100117787
(87) 国際公開番号	W02006/062349		弁理士 勝沼 宏仁
(87) 国際公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)	(74) 代理人	100111730
審査請求日	平成19年5月25日(2007.5.25)		弁理士 伊藤 武泰
(31) 優先権主張番号	10-2004-0102535	(74) 代理人	100109841
(32) 優先日	平成16年12月7日(2004.12.7)		弁理士 堅田 健史
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理された多孔性フィルム及びこれを用いた電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 気孔部を有する多孔性基材と、
(b) 前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた1種以上の領域に形成されたコート層と、

を含む多孔性フィルムにおいて、

前記コート層は、スチレン-ブタジエン系ゴムを含み、

前記スチレン-ブタジエン系ゴムは、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カルボキシル酸、ニトリル基、ヒドロキシ基、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原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の親水性官能基を有しており、

前記スチレン-ブタジエン系ゴムに使用されるスチレン基含有モノマーとブタジエン基含有モノマーの重量比(%)が、1:99~50:50である、ことを特徴とする、多孔性フィルム。

【請求項2】

前記スチレン-ブタジエン系ゴムのガラス遷移温度(Tg)は、25以下である、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

前記親水性官能基は、他の基材と水素結合を形成するものである、請求項2に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記スチレン - ブタジエン系ゴムは、

(a) ブタジエン基含有モノマー及びスチレン基含有モノマーが重合してなるゴムであるか、または (b) ブタジエン基含有モノマーと、スチレン基含有モノマーと、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、ヒドロキシ基、アセテート基、メルカプト基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミン基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれた 1 種以上の親水性官能基含有モノマーと、が重合してなるゴムである、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 5】

前記スチレン - ブタジエン系ゴムの平均分子量は、 $10,000 \sim 1,000,000$ の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。 10

【請求項 6】

前記コート層の厚さは、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 7】

前記気孔部を有する多孔性基材は、

(a) 分離膜と、
 (b) 気孔を有する多孔性基材の表面または前記基材のうち気孔部の一部が無機物粒子及びバインダー高分子の混合物によりコートされた有無機複合多孔性フィルムと、
 (c) 無機物粒子及び前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層を含む有無機複合多孔性フィルムと、
 よりなる群から選ばれた 1 種である、請求項 1 に記載のフィルム。 20

【請求項 8】

前記有無機複合多孔性フィルム (b) と (c) は、バインダー高分子により無機物粒子同士が固着され、無機物粒子同士の隙間により気孔構造が形成されている、請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 9】

前記分離膜及び多孔性基材の材料は、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シド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリオレフィンよりなる群から選ばれた 1 種以上である、請求項 7 に記載のフィルム。 30

【請求項 10】

前記分離膜及び多孔性基材は、膜または多孔性ウェブを含む繊維である、請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 11】

前記無機物粒子は、(a) 誘電率定数が 5 以上の無機物粒子及び (b) リチウムイオン伝達能を有する無機物粒子よりなる群から選ばれた 1 種以上である、請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 12】

前記誘電率定数が 5 以上の無機物粒子は BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (P Z T)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (P L Z T)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (P M N - P T)、ハフニア (HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 、または TiO_2 であり、

前記リチウム伝達能を有する無機物粒子は、リチウムフォスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンフォスフェート ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ (ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ である。))、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ (ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ である。))、($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ (ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ である。)) 系のガラス、リチウムラン 40 50

タンチタネート ($\text{Li}_x \text{La}_y \text{TiO}_3$ (ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ である。))、リチウムゲルマニウムチオオスフェート ($\text{Li}_x \text{Ge}_y \text{P}_z \text{S}_w$ (ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ である。))、リチウムナイトライド ($\text{Li}_x \text{N}_y$ (ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ である。))、 SiS_2 ($\text{Li}_x \text{Si}_y \text{S}_z$ (ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ である。))系のガラスまたは $\text{P}_2 \text{S}_5$ 系のガラス ($\text{Li}_x \text{P}_y \text{S}_z$ (ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ である。))である、請求項 1 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 3】

前記バインダー高分子は、溶解度指数が $1.5 \sim 4.5 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲である、請求項 7 に記載のフィルム。

10

【請求項 1 4】

前記バインダー高分子は、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、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、及びカルボキシメチルセルロースよりなる群から選ばれた 1 種以上である、請求項 1 3 に記載のフィルム。

【請求項 1 5】

前記無機物粒子の含量は、無機物粒子とバインダー高分子の混合物の 100 重量部 % 当たり 50 ~ 99 重量 % である、請求項 7 に記載のフィルム。

20

【請求項 1 6】

前記多孔性フィルムの気孔径は $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、気孔度は 10 ~ 99 % の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 7】

陽極、陰極、分離膜及び電解質を含む電気化学素子において、前記分離膜は、請求項 1 ~ 1 6 のうちいずれかに記載の多孔性フィルムであって、(a) 気孔部を有する多孔性基材と、(b) 前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた 1 種以上の領域に形成されたスチレン - ブタジエン系含ゴムコート層と、を含む多孔性フィルムである、電気化学素子。

30

【請求項 1 8】

前記電気化学素子は、リチウム二次電池である、請求項 1 7 に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、他の基材との接着性、耐スクラッチ性、及び耐摩耗性を高めることのできる高分子により表面処理された多孔性フィルム、ならびにこれを分離膜として用いた電気化学素子に関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、エネルギー蓄積技術に関する関心が高まりつつある一方である。携帯電話、ビデオ付きカメラ、ノート型パソコン及び PC をはじめとして、電気自動車のエネルギーへまで適用分野が広がるに伴い、電池の研究・開発に注がれる努力が次第に具体化している。電気化学素子は、このような側面で最も注目を集めている分野であり、中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心の焦点が当てられている。

【0003】

現在採用されている二次電池の中で、1990年代の初ごろ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 Ni - MH、Ni - Cd、硫酸 - 鉛電池などの従来型電池に比べて動作電圧が高く、且つ、エネルギー密度が遥かに高いというメリットがあるこ

50

とから、脚光を浴びている。リチウム二次電池は、通常、陰極と、陽極と、これらの間に挟まれた分離膜と、を備えてなるが、このとき、電池の両電極の間に位置する分離膜は、陽極と陰極が直接的に接触して内部短絡を引き起こすことを防ぐ部材であって、電池内のイオン通路としてもとより、電池の安全性の向上に重要な役割を果たす。

【0004】

しかしながら、従来のポリオレフィン系分離膜を用いて上記のようにして製造された電池は、両電極と分離膜が互いに密着することなく離脱する現象が頻繁に起こり、その結果、分離膜の気孔部を介したリチウムイオンの伝達が効率よく行えなくなる。さらに、これは、電池の性能低下につながる。また、従来の分離膜としては、電池の内部の酸化及び還元雰囲気への露出時に分解及び反応を引き起こさない、化学的に安定した材料、例えば、ポリオレフィンまたはフッ素系のポリマーを用いていたが、これらの基材の機械的な強度が満足できず、電池の組み立て工程中に分離膜の剥がれ、破断などの不具合が生じ、これは、電池の内部短絡などの安全性の低下を引き起こす原因となる。加えて、耐熱性または高誘電特性を図る目的で、分離膜に無機物粒子をコートして製造するが、このとき、分離膜と無機物粒子の低いバインディング能力により無機物粒子が脱離され、その結果、所望の効果を得ることができなかつた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、上記の不都合を解消するために、分離膜の表面及び/または分離膜内の気孔部の一部を、優れた接着性及び機械的な強度を与えるスチレン-ブタジエン(SBR: styrene butadiene rubber)系のゴムによりオーバーコートすることにより、分離膜と他の基材、好ましくは、電極との密着性を高め、且つ、組み立て工程中に生じる分離膜の剥がれまたは破断などを防いで電気化学素子の安全性の向上及び性能低下の防止を図るために鋭意検討を重ねてきた。

そこで、本発明は、優れた接着性及び機械的な強度を有するスチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルム及びその製造方法、前記多孔性フィルムを分離膜として用いた電気化学素子を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(a)気孔部を有する多孔性基材と、(b)前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた1種以上の領域に形成されたコート層と、を含む多孔性フィルムにおいて、前記コート層は、スチレン-ブタジエン系のゴムを含むことを特徴とする多孔性フィルム及びこれを分離膜として用いた電気化学素子を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明に係る多孔性フィルムは、優れた接着性及び機械的な強度を与えるスチレン-ブタジエン系ゴムによりコートして最終のフィルムの耐スクラッチ性及び他の基材との接着力を強めることにより、電気化学素子の安全性を高めることができ、さらに、性能の低下を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳述する。

本発明は、気孔部を有する多孔性基材の表面及び/または前記基材のうち気孔部の一部をスチレン-ブタジエン系のゴムによりコートすることを特徴とする。このようにしてコートされた多孔性フィルムは、コート材料であるスチレン-ブタジエン系ゴムの物性によって電池の安全性の向上及び性能低下の防止を図ることができる。

【0009】

先ず、1)本発明により気孔部を有する多孔性基材の表面及び/または前記基材に存在

10

20

30

40

50

する気孔部の一部がスチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルムは、電池の安全性を高めることができる。

【 0 0 1 0 】

すなわち、従来の分離膜としては、上述したように、主としてポリオレフィン系高分子を用いていたが、ポリオレフィン系高分子の機械的な強度が満足できず、電池の組み立て工程中に分離膜の剥がれ、破断などの不都合が生じ、その結果、電池の内部短絡などの安全性の低下が起こっていた。

【 0 0 1 1 】

これに対し、本発明においては、スチレン - ブタジエン系ゴムの低いガラス遷移温度 (T g) に起因するゴム特性により最終的な多孔性フィルムの耐スクラッチ性が高くなるだけでなく、フィルム内の気孔構造が一層持続的に保持されて、前記多孔性フィルムを分離膜として含む電気化学素子の安全性の向上を図ることができる。

10

【 0 0 1 2 】

さらに、前記スチレン - ブタジエン系ゴムが親水性官能基を含む場合に比べて優れた接着力を示せることから、本発明の多孔性フィルムと他の基材、例えば、電極との密着力が持続的に保持され、外部または内部の要因による分離膜の熱的安全性及び外部応力の低下により引き起こされる両電極の直接的な接触が起こらず、その結果、内部短絡の発生を抑えることが可能になる。

さらに、耐熱性及び伝導性を図る目的で、従来のポリオレフィン系分離膜に無機物粒子を分散またはコートする場合、分離膜上にコートされた無機物粒子が脱離する現象が起こり、所望の効果を持続的に保持することができなかつたが、本発明においては、無機物粒子同士の隙間により気孔構造が形成された有無機複合多孔性フィルム上に前記気孔構造を保持したまま、スチレン - ブタジエン系ゴムコート層が導入されることから、無機物粒子による耐熱性の効果及び機械的な強度の向上効果がそのまま発現することに加え、スチレン - ブタジエン系ゴムの優れた接着特性まで実現可能である。特に、スチレン - ブタジエン系ゴムが多孔性フィルムの表面だけではなく、フィルムに存在する気孔部の一部に浸透する場合、上述した効果が大きくなる。

20

【 0 0 1 3 】

さらに、2) 本発明により気孔部を有する多孔性基材の表面及び/または前記基材に存在する気孔部の一部がスチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルムは、電池の性能低下を防ぐことができる。

30

【 0 0 1 4 】

従来の電池の組み立て工程、例えば、電池の両電極の間に分離膜を挟み込んで組み立てる工程においては、電極と分離膜が互いに密着することなく離脱する現象が頻繁に起こっていた。その結果、電池反応の進行に際し、分離膜の気孔部を介したりチウムイオンの伝達が効果的に行われず、これは、電池の性能低下につながる。

【 0 0 1 5 】

しかしながら、本発明においては、多孔性フィルムのコート材として用いられるスチレン - ブタジエン系ゴムの製造に当たり、モノマーの種類及び含量を調節して優れた接着力を与えることが可能であるため、電池の組み立て工程だけではなく、電池反応の進行時にも多孔性フィルムと電極との密着によるリチウムイオンの伝達が保持され続き、その結果、電池の性能低下を防ぐことができる。

40

【 0 0 1 6 】

さらに、本発明の多孔性フィルムは、1) 気孔部を有する多孔性基材、2) 気孔を有する多孔性基材の表面及び/または前記基材のうち気孔部の一部が無機物粒子及びバインダー高分子の混合物によりコートされた有無機複合多孔性フィルムと、3) 無機物粒子及び前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層を含む有無機複合多孔性フィルム上にスチレン - ブタジエン系ゴムを直接的にコートして形成されたものであるため、多孔性基材の表面の気孔、バインダー高分子により無機物粒子同士が固着され、無機物粒子同士の隙間により活性層またはフリースタンディング型有無機複合

50

多孔性フィルムの気孔構造が全く影響されることなくそのまま保持されるだけでなく、前記気孔構造とスチレン-ブタジエン系コート層が互いに物理的に堅固に結合された形を有する。このため、脆弱さなどの機械的な物性の問題点が改善できるだけでなく、前記気孔構造を介して以降に注入される液体電解質により満たされ、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダー高分子との間に生じる界面抵抗が大いに低減されるという効果が得られる。さらには、前記気孔を介してリチウムイオンの円滑な移動が行われ、多量の電解液が満たされて高い含浸率を示すことから、電池の性能向上を併せて図ることができる。

【0017】

加えて、電池の組み立て工程時に生じうる分離膜の剥がれまたは破断などを防ぐことにより、全体の電池組み立て工程率を高めることが可能になるというメリットがある。

10

【0018】

本発明に係る多孔性フィルムのコート材料としては、当業界における公知のスチレン-ブタジエン系ゴムを特に制限無しに使用可能である。前記スチレン-ブタジエン系ゴムは、電解液に対する低い含浸率により電池の内部において溶解あるいは変形が起こる可能性が低いというメリットがあるためである。特に、ガラス遷移温度(glass transition temperature; T_g)が常温(25)以下であることが好ましい。

【0019】

スチレン-ブタジエン系ゴムは、構成成分である含スチレン基モノマーと含ブタジエン基モノマーの組成比を各種に調節することにより、物理的な特性であるガラス状態とゴム状態が容易に調節可能であるため、上述した如き耐スクラッチ性の向上及び電池の安全性の向上を図ることができる。さらに、他の基材との水素結合の形成を通じて接着力の効果を倍加可能な含親水性官能基モノマーを含量及び種類によって容易で且つ様々に適用できることから、他の基材、例えば、電極との接着力を有意的に高めることができる。上記の如き特徴により、本発明に係るスチレン-ブタジエン系ゴムは、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カルボキシル酸、ニトリル基、ヒドロキシ基、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原子よりなる群から選ばれた1種以上の親水性官能基を含むことがさらに好ましい。

20

【0020】

本発明に係るスチレン-ブタジエン系ゴムとしては、(a)ブタジエン基含有モノマー及びスチレン基含有モノマー、または(b)ブタジエン基含有モノマー、スチレン基含有モノマー及び当分野における周知の親水性官能基含有モノマーを当技術分野における周知の重合方法により重合させてなるものを使用可能であるが、これに制限されるものではない。前記親水性官能基含有モノマーには特に制限がなく、その非制限的な例としては、マレイン酸、アクリル酸、アクリレート、カルボキシル酸、ニトリル基、ヒドロキシ基、アセテート基またはこれらの1種以上の親水性官能基を含むモノマーなどが挙げられる。

30

【0021】

このとき、スチレン基含有モノマーとブタジエン基含有モノマーの重量比(%)は、1:99~99:1と各種に調節可能であるが、これに制限されることはなく、通常のスチレン-ブタジエン系ゴムの場合、スチレン基の含量が50重量%を超えないことが好適である。

40

【0022】

前記スチレン-ブタジエン系ゴムの平均分子量(MW)には特に制限がないが、10,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。前記ゴムの剤型は特に制限がないが、溶液状態で共重合された乳剤の形であることが好ましい。スチレン-ブタジエン系ゴムは、乳剤の形で直接的に用いてもよく、または、水に分散させて用いても良いため、さらなる有機溶媒の使用または溶媒の除去工程が不要になるというメリットがある。

【0023】

多孔性フィルム上にコートされるスチレン-ブタジエン系ゴムコート層の厚さは、0.001~10 μ mの範囲であることが好ましいが、これに制限されることはない。スチレ

50

ン - ブタジエン系ゴムコート層の厚さは、 $0.001 \mu\text{m}$ 未満である場合、所望の接着力及び機械的な強度特性の向上を図ることが困難であり、スチレン - ブタジエン系ゴムコート層の厚さが $10 \mu\text{m}$ を超える場合、抵抗層として働いて性能低下が引き起こされる場合がある。

【0024】

本発明に係る多孔性フィルムのコート層の成分は、上述したスチレン - ブタジエン系ゴムの他に、当分野における通常の他の成分、例えば、増粘剤または結合力を高められるシランカップリング剤をさらに含むことができる。

【0025】

本発明によりスチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされる基材としては、リチウムイオンの通路の役割と電解液が満たされる空間として使用可能な、気孔部を有する多孔性構造の基材であれば、その構成成分、組成比などによらずに適用可能である。

【0026】

前記多孔性基材は、大別して3種類に分けられ、これらの非制限的な例としては、(a) 当業界における通常の見離膜と、(b) 気孔を有する多孔性基材の表面または前記基材のうち気孔部の一部が無機物粒子及びバインダー高分子の混合物によりコートされた有無機複合多孔性フィルムと、(c) 無機物粒子及び前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層と、を含む有無機複合多孔性フィルムであり、これらの他に、これらの混合物も使用可能である。このとき、前記有無機複合多孔性フィルム(b)と(c)は、バインダー高分子により無機物粒子同士が固着され、無機物粒子同士の隙間により気孔構造が形成されたものであっても良い。特に、上述した無機物粒子同士の隙間により気孔構造が形成された有無機複合多孔性フィルム(b、c)であることが好ましいが、これは、外部または内部の要因により電池の内部においてスチレン - ブタジエン表面コート層の一部または全部が破裂されるとしても、無機物粒子により両電極が完全に短絡されることが困難であり、たとえ短絡が起こったとしても、短絡された領域が広くなることが抑えられ、電池の安全性の向上を図ることが可能になるためである。

【0027】

上述した見離膜(a)及び有無機複合多孔性フィルム(b)のうち多孔性基材の材料の非制限的な例としては、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シド、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、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、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、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはこれらの組み合わせなどがある。これらのほかに、当業界における周知のポリオレフィン系のもも使用可能である。

【0028】

前記見離膜(a)及び有無機複合多孔性フィルム(b)のうち多孔性基材は、繊維または膜の形であってもよい。さらに、繊維の場合には、多孔性ウェブを形成する不織布であって、長繊維により構成されたスパンボンドまたはメルトブロウの形であることが好ましい。

【0029】

前記見離膜(a)及び有無機複合多孔性フィルム(b)のうち多孔性基材の厚さには特に制限がないが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。前記基材の気孔径及び気孔度は特に制限がないが、気孔度は $5 \sim 99\%$ であることが好ましい。なお、気孔径は $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0030】

上述した3つの実施の形態のうち有無機複合多孔性フィルム(b)は、気孔部を有する多孔性基材上に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物によりコートされたものであり、(c)は、無機物粒子及びバインダー高分子よりなる独立フィルム状のものである。こ

10

20

30

40

50

れらはいずれも無機物粒子同士の間隙を形成可能にして、微細気孔を形成する役割及び物理的な形態を保持可能な一種のスペーサの役割を兼ねる無機物粒子と、前記無機物粒子を固着するバインダー高分子と、を含む。

【0031】

前記無機物粒子は、電気化学的に安定していれば、特に制限がない。すなわち、本発明において使用可能な無機物粒子は、適用される電池の動作電圧の範囲（例えば、 Li/Li^+ を基準として0～5V）において酸化及び/または還元反応が起こらないものであれば、特に制限がない。特に、イオン伝達能が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の向上を図ることが可能になるため、できる限り、イオン伝導度が高いものであることが好ましい。さらに、前記無機物粒子が高い密度を有する場合、コートに際し、分散し難いだけでなく、電池の製造に際して重量の増加の不都合もあるため、できる限り密度が低いものであることが好ましい。なお、誘電率が高い無機物である場合、液体電解質内の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増加に寄与して電解液のイオン伝導度を高めることができる。加えて、前記無機物粒子は、通常、200以上の高温になっても、物理的な特性が変わらない特性を有するため、形成された有無機複合多孔性分離膜が優れた耐熱性を有することになる。

10

【0032】

上述した理由により、前記有無機複合多孔性フィルム（b、c）において使用可能な無機物粒子は、当業界における周知の無機物粒子であって、無機物粒子が有する耐熱性及び伝導性により電池の安全性の向上及び性能低下の防止を相乗可能な誘電率定数が5以上、好ましくは、10以上である高誘電率の無機物粒子、リチウムイオン伝達能を有する無機物粒子またはこれらの混合体である。

20

【0033】

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、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （PLZT）、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ （PMN-PT）、ハフニア（ HfO_2 ）、 $SrTiO_3$ 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC またはこれらの混合体などがある。

【0034】

リチウムイオン伝達能を有する無機物粒子はリチウム元素を含むが、本発明は、リチウムを貯蔵することなく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指すものであり、リチウムイオン伝達能を有する無機物粒子は、粒子構造の内部に存在する一種の欠陥によりリチウムイオンを伝達及び移動が可能になることから、電池内のリチウムイオンの伝導度が高くなり、これにより、電池の性能向上を図ることができる。前記リチウムイオン伝達能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ート（ Li_3PO_4 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ ）、リチウムチタンフォスフェート（ $Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ ）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート（ $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ ）、 $14Li_2O - 9Al_2O_3 - 38TiO_2 - 39P_2O_5$ などの（ $LiAlTiP$ ） $_xO_y$ 系ガラス（ $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ ）、リチウムランタンチタネート（ $Li_xLa_yTiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ ）、 $Li_{3-2.5}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ などのリチウムゲルマニウムチオフォスフェート（ $Li_xGe_yP_zS_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ ）、 Li_3N などのリチウムナイトライド（ Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ ）、 $Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2$ などの SiS_2 系のガラス（ $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ ）、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ などの P_2S_5 系のガラス（ Li_xPyS_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。

30

40

【0035】

特に、上述した $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （PLZT）、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ （PMN-PT）、

50

ハフニア (HfO_2) は、誘電率定数が 100 以上の高誘電率特性を示すだけでなく、加えられる一定の圧力により伸縮される場合、電荷が発生して両面間に電位差が生じる圧電性を有することにより、外部の衝撃による両電極の内部短絡の発生を防いで電池の安全性の向上を根本的に図ることができる。さらに、上述した高誘電率の無機物粒子とリチウムイオン伝達能を有する無機物粒子を併用する場合、これらの相乗効果は倍加可能である。

【0036】

本発明においては、無機物粒子の大きさ、無機物粒子の含量、及び無機物粒子と高分子の組成を調節することにより、マイクロ単位の気孔を形成することができ、さらに、気孔径及び気孔度を調節することができる。

10

【0037】

無機物粒子の大きさには特に制限がないが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。無機物粒子の含量には特に制限がないが、有無機複合多孔性フィルムを構成する無機物及びバインダー高分子の混合物 100 重量% 当たり $50 \sim 99$ 重量% の範囲が好ましく、特に、 $60 \sim 95$ 重量% がさらに好ましい。

【0038】

上述した有無機複合多孔性フィルム (b、c) に使用可能なバインダー高分子は、当業界における周知の高分子であって、使用したい電解液によって溶解度指数 $15 \sim 45 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲であることが好ましい。特に、溶解度指数が $18.0 \sim 30 [\text{J}^{1/2} / \text{cm}^3]^{1/2}$ の範囲である電解液膨潤性の高分子であることが好ましい。前記高分子は、無機物粒子同士を安定的に固着することにより、最終的に得られる有無機複合多孔性フィルムの機械的な物性の低下防止に寄与するだけでなく、電解液の含浸率を高めて性能の向上を図ることができる。

20

前記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、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、カルボキシシルメチルセルロースまたはこれらの混合体などがある。

30

【0039】

前記有無機複合多孔性フィルム (b、c) は、当業界における周知の方法により製造することができ、この一実施の形態を挙げると、(a) 高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を製造する段階と、(b) 無機物粒子を前記段階 (a) において製造された高分子溶液に添加及び混合する段階と、(c) 前記段階 (b) の混合物を基材にコート及び乾燥するか、または、基材にコート及び乾燥した後、基材を脱着する段階と、を含むことができる。

【0040】

このようにして製造された有無機複合多孔性フィルムは、上述したごとき実施の形態を有することができるが、先ず、無機物粒子と高分子の混合物だけを単独にて用いて製造された有無機複合多孔性フィルム (c) は、支持体であるとともに、スペーサの役割を果たす無機物同士の隙間によりマイクロ単位の気孔構造が形成される。また、多孔性基材上に前記混合物をコートしてなる有無機複合多孔性フィルム (b) も同様に多孔性基材そのもの内に気孔部が含まれているだけでなく、基材上に形成された無機物粒子同士の隙間により基材と活性層の両方に気孔構造が形成される。

40

【0041】

上述した 3 種類の実施の形態を有する多孔性基材上にスチレン - ブタジエン系ゴムをコートした後に形成された多孔性フィルムの気孔径及び気孔度には特に制限がないが、気孔度は $10 \sim 99\%$ であることが好ましく、気孔径は $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。気孔径及び気孔度がそれぞれ $0.001 \mu\text{m}$ 及び 10% 未満である場合、

50

電解液の移動が低下して電池性能が低下する恐れがあり、気孔径及び気孔度が $10\ \mu\text{m}$ 及び 99% を超える場合、機械的な物性を保持することが困難であり、陽極と陰極との内部短絡が起こる可能性が高い。さらに、多孔性フィルムの厚さには特に制限がないが、 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。多孔性フィルムの厚さが $1\ \mu\text{m}$ 未満である場合は、機械的な物性を保持することが困難であり、 $100\ \mu\text{m}$ を超える場合は、抵抗層として働くことになる。

【0042】

本発明によりスチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルムを製造する方法の一実施例を挙げると、ブタジエン-スチレン系ゴムであって、気孔部を有する多孔性基材をコートした後、これを乾燥することにより得られる。

10

【0043】

このとき、スチレン-ブタジエン系ゴムは乳剤の形で用いるか、あるいは、前記ゴムと溶解度指数がほとんど同じであり、沸点が低い溶媒、好ましくは、水に分散して使用可能である。

【0044】

乳剤型のスチレン-ブタジエン系ゴムを用意された3つの実施の形態の多孔性フィルム上にコートする方法としては、当業界における通常の方法を使用でき、例えば、ディップコート、ダイコート、ロールコート、コンマコートまたはこれらの混合方式など各種の方式を用いることができる。また、無機物粒子及び高分子の混合物を多孔性基材上にコートするとき、多孔性基材の両面ともにコートしてもよく、または、片面にのみ選択的にコートしても良い。同様に、乾燥の方法としても、当業界における通常の方法を使用できる。

20

【0045】

このようにして製造された本発明の多孔性フィルムは、電気化学素子の分離膜として使用可能である。

【0046】

また、本発明は、陽極、陰極、スチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルム及び電解液を含む電気化学素子を提供する。

【0047】

前記電気化学素子は、電気化学反応をするあらゆる素子を含み、その具体例としては、全ての種類の1次、二次電池、燃料電池、太陽電池またはキャパシタなどがある。特に、リチウム二次電池が好ましく、リチウム二次電池の例としては、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がある。

30

【0048】

本発明の多孔性フィルムを用いて電気化学素子を製造する方法としては、当業界における通常の方法を使用でき、その一実施例を挙げると、両電極及びスチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた多孔性フィルムを介在させて組み立て、その後、組み立て体に電解液を注入する。

【0049】

本発明の多孔性フィルムと他の基材、好ましくは、両電極との接着の有無は、コート材料であるスチレン-ブタジエン系ゴムの物性に大きく依存するが、実際に、スチレン-ブタジエン系ゴムの高い極性または低いガラス遷移温度により接着が円滑に行われる。その結果、電極と分離膜との接着が必要な巻き取り工程、積層及び畳み込み工程に本発明の多孔性フィルムが有用であり、これにより、電気化学素子の製造工程の多様化を図ることができる。

40

【0050】

本発明に係る電気化学素子に設けられる電極は、当業界における通常の方法により電極活物質を電極電流集電体に結着された形で製造可能である。

【0051】

前記電極活物質のうち陽極活物質の非制限的な例としては、従来の電気化学素子の陽極

50

に使用可能な通常の陽極活物質が挙げられ、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の組み合わせにより形成される複合酸化物などのリチウム吸着物質などが好ましい。陰極活物質の非制限的な例としては、従来の電気化学素子の陰極に使用可能な通常の陰極活物質が挙げられ、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、活性炭素、グラファイトまたはその他の炭素類などのリチウム吸着物質などが好ましい。陽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み合わせにより製造される箔などがあり、陰極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またはこれらの組み合わせにより製造される箔などがある。

【0052】

本発明に使用可能な電解液は、 $A^+ B^-$ などの構造の塩であって、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などのアルカリ金属陽イオンまたはこれらの組み合わせによりなるイオンを含み、 B^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ などの陰イオンまたはこれらの組み合わせより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)、ジブ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)、 γ -ブチロラクトン(GBL)またはこれらの混合物よりなる有機溶媒に溶解または解離されたものがあるが、これに限定されることはない。

【0053】

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よって、電池の製造工程のうち適宜な段階において行われても良い。すなわち、電池の組み立て前または電池の組み立ての最終段階などにおいて行う。

【0054】

上記の方法により製作された電気化学素子の外観には特に制限がないが、缶を用いた円筒状、角状、ポーチ状またはコイン状などが挙げられる。

【実施例】

【0055】

以下、本発明への理解を容易にするために好適な実施例を挙げるが、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

【0056】

[実施例1]

1-1. スチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた有無機複合多孔性フィルムの製造

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)高分子をテトラヒドロフラン(THF)に約5重量%添加した後、50の温度において約12時間以上溶解して高分子溶液を製造した。この高分子溶液にバリウムチタネート($BaTiO_3$)粉末を全体の固形分の20重量%の濃度にて添加して分散させ、混合溶液($BaTiO_3 / PVdF-HFP = 70 / 30$ (重量比(%)))を製造した。このようにして製造された混合溶液をディップコート法を用いて厚さ20 μm ほどのポリエチレンテレフタレート多孔性基材(気孔度80%)にコートした。このとき、コートの厚さは、約2 μm 程度に調節した。気孔率測定装置により測定した結果、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸及びコートされた活性層内の気孔径及び気孔度は、それぞれ0.4 μm 及び58%であった。

【0057】

このようにして製造された有無機複合多孔性フィルムを平均分子量が約100,000であるスチレン-ブタジエン系ゴム((株)LG化学)が5重量%で分散された溶液にディップコート方式によりコートした後に乾燥した。このとき、前記スチレン-ブタジエン

10

20

30

40

50

系ゴムは、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%）よりなる。

【0058】

1 - 2 . リチウム二次電池の製造

< 陽極の製造 >

陽極活物質として LiCoO_2 94重量%、導電剤としてカーボンブラック3重量%、結合剤としてPVdF3重量%を溶剤としてのN-メチル-2ピロリドン(NMP)に添加して陽極混合物スラリーを製造した。前記陽極混合物スラリーを陽極集電体である厚さ20 μm 程度のアルミニウム(Al)箔膜に塗布及び乾燥して陽極を製造した。

【0059】

< 陰極の製造 >

陰極活物質として炭素粉末、結合剤としてPVdF、導電剤としてカーボンブラックをそれぞれ96重量%、3重量%及び1重量%にして溶剤であるNMPに添加して陰極混合物スラリーを製造した。前記陰極混合物スラリーを陰極集電体である厚さ10 μm の銅(Cu)箔膜に塗布及び乾燥して陰極を製造した。

【0060】

< 電池の製造 >

前記陽極、陰極及び前記実施例1-1に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを積層方式により組み立てた。この組み立てられた電池に1Mのリチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF_6)が溶解されたエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/ジエチルカーボネート(EC/PC/DEC=30:20:50重量%)系の電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。

【0061】

[比較例 1]

有無機複合多孔性フィルム(BaTiO_3 /PVDF-HFP)をスチレン-ブタジエン系ゴムが分散された溶液にコートしなかった以外は、前記実施例1の方法と同様にして有無機複合多孔性フィルム及びリチウム二次電池を製造した。

【0062】

実験例1 . バインディング及び接着力の評価

本発明によりスチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた有無機複合多孔性フィルムのバインディング能力及び接着力を評価するために、下記の如き実験を行った。

【0063】

1 - 1 . 他の基材との接着性の評価

実施例1及び比較例1の有無機複合多孔性フィルムをそれぞれ用いて電極に積層した後、電極とフィルムとの接着性の評価を行った。

【0064】

実験の結果、スチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた本発明の有無機複合多孔性フィルム(BaTiO_3 /PVDF-HFP)は、電極と優れた接着力を示しているのに対し(図1参照)、比較例1の未コートの有無機複合多孔性フィルムは、電極との接着が円滑に行われていないことが分かった(図2参照)。

【0065】

1 - 2 . バインディング能の評価

実施例1及び比較例1の有無機複合多孔性フィルムを用い、各フィルムに3Mテープを接着してから剥がすことにより、フィルムの剥がれのテストを行った。

【0066】

実験の結果、スチレン-ブタジエン系ゴムによりコートされた本発明の多孔性フィルムは、無機物粒子同士及びポリエステル基材とのバインディング能が格段に高くなったことが確認できた(図3参照)。これに対し、比較例1の未コートの有無機複合多孔性フィルムは、バインディング能が格段に低下していることが分かった(図4参照)。

【0067】

10

20

30

40

50

これより、本発明の有無機複合多孔性フィルムは、スチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされることにより、バインディング能及び接着力が格段に向上することが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】実施例1によりスチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされた有無機複合多孔性フィルム ($BaTiO_3 / PVdF - HFP$) と電極を積層した後、電極と多孔性フィルムとの接着力を評価した写真である。

【図2】比較例1に従い製造された有無機複合多孔性フィルム ($BaTiO_3 / PVdF - HFP$) と電極を積層した後、電極と多孔性フィルムとの接着力を評価した写真である

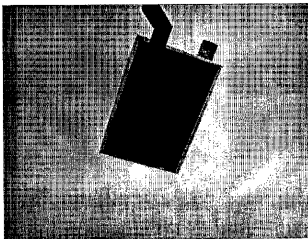
10

【図3】実施例1によりスチレン - ブタジエン系ゴムによりコートされた有無機複合多孔性フィルム ($BaTiO_3 / PVdF - HFP$) を用いて剥離テストを行った写真である

【図4】比較例1に従い製造された有無機複合多孔性フィルム ($BaTiO_3 / PVdF - HFP$) を用いて剥離テストを行った写真である。

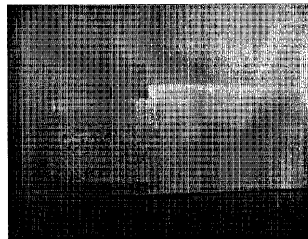
【図1】

Fig. 1



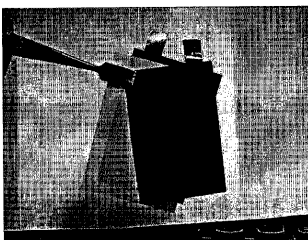
【図3】

Fig. 3



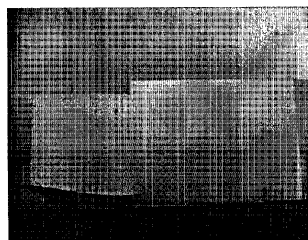
【図2】

Fig. 2



【図4】

Fig. 4



フロントページの続き

- (74)代理人 100094640
弁理士 紺野 昭男
- (74)代理人 100107342
弁理士 横田 修孝
- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (72)発明者 キム、ソク クー
大韓民国テジョン、ユソング、ジョンミン ドン、エクスポ、アパートメント、211-1203
- (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、エクスポ、アパートメント、103-904
- (72)発明者 アン、ソン ホ
大韓民国テジョン、ユソング、シンスン ドン、サムスン、ハンウル、アパートメント、109-1004
- (72)発明者 スク、ジュン ドン
大韓民国テジョン、ユソング、エオユン ドン、ハンビット、アパートメント、101-1504
- (72)発明者 ヨン、ヒュン ハン
大韓民国ソウル特別市、グログ、オリュ2 ドン、145-113

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開2004-273282(JP,A)
特開2003-249206(JP,A)
特開2002-085311(JP,A)
特開平11-102686(JP,A)
特表2008-508391(JP,A)
特開2004-204166(JP,A)
特開昭58-008514(JP,A)
特開2000-248095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-9/42
C08L1/00-101/16
H01M2/00-2/40