

(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2015-79752

(P2015-79752A)

(43) 公開日 平成27年4月23日(2015.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 9
	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-207708 (P2014-207708)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成26年10月9日 (2014.10.9)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2013-0124920		S a m s u n g S D I C o . , L t d
(32) 優先日	平成25年10月18日 (2013.10.18)		.
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
		(74) 代理人	100070024
			弁理士 松永 宣行
		(74) 代理人	100159042
			弁理士 辻 徹二
		(72) 発明者	崔 延 朱
			大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

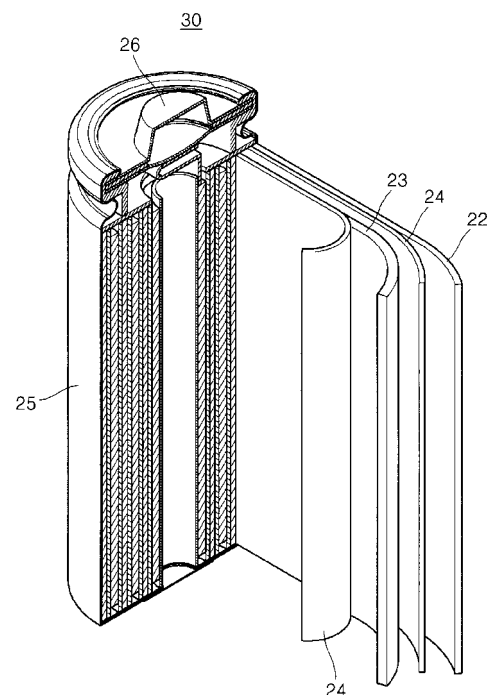
(54) 【発明の名称】 コーティング分離膜、及びそれを含む電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 コーティング分離膜、及びそれを含む電気化学素子を提供する。

【解決手段】 コーティング分離膜、及びそれを含む電気化学素子に関し、該コーティング分離膜は、分離膜基材；及び分離膜基材の少なくとも一面に配置され、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む分離膜コーティング層；を含み、該コーティング分離膜は、ポリフッ化ビニリデンがコーティングされた分離膜の静電気を分散させ、正電荷量を0.6 kV以下に低下させることができる。これにより、該コーティング分離膜は、リチウム電池など多様な電気化学素子に適用可能である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分離膜基材と、

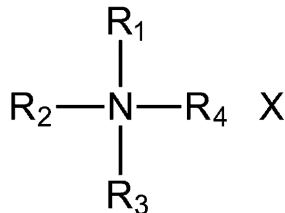
前記分離膜基材の少なくとも一面に配置され、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む分離膜コーティング層とを含むコーティング分離膜。

【請求項 2】

前記フッ素系四級アンモニウム塩は、下記化学式 1 で表示されることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜

【化 1】

10



[前記化学式 1 で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキル基であり、 X は、フッ素含有陰イオンである]。

20

【請求項 3】

前記 X は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2)\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)^-$ 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5^-$ 、 $\text{SO}_3\text{C}_3\text{F}_7^-$ または $\text{SO}_3\text{C}_4\text{F}_9^-$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 4】

前記ポリフッ化ビニリデン対比で、前記フッ素系四級アンモニウム塩の含量が 0.5 ないし 50 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 5】

前記分離膜コーティング層は、ポリ塩化ビニリデン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセロース (CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセロース、再生セロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンスルホン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、及びそれらの共重合体から選択される少なくとも 1 つのバインダ樹脂をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

30

40

【請求項 6】

前記分離膜基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、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シド、ポリフェニルスルフィド、ポリエチレンナフタレン及びガラスファイバからなる群から選択された 1 種以上の高分子から形成された多孔性基材であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 7】

前記分離膜基材は、ポリエチレンから形成された多孔性基材であることを特徴とする請

50

求項 6 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 8】

前記分離膜コーティング層の厚みが 1 ないし 100 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 9】

前記分離膜基材の厚みが 1 ないし 300 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

【請求項 10】

前記分離膜は、0.6 kV 以下の正電荷量を有することを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング分離膜。

10

【請求項 11】

正極と、
負極と、

前記正極と前記負極との間に介在された、請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のコーティング分離膜
とを含む電気化学素子。

【請求項 12】

前記電気化学素子は、リチウム電池であることを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学素子。

【請求項 13】

前記リチウム電池は、リチウム二次電池であることを特徴とする請求項 12 に記載の電気化学素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティング分離膜、及びそれを含む電気化学素子に関し、さらに具体的には、リチウム電池用コーティング分離膜、及びそれを採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な電池の構造は、正極、負極、及び分離膜によって構成されており、そのうち分離膜は、正極と負極との接触、すなわち、内部短絡を防止し、電解質イオンの移動経路として使用される。

30

【0003】

最近になり、多種の物質が分離膜素材として使用されているが、ポリエチレンを使用して製造された分離膜が主流をなしている。従来のリチウム電池の分離膜は、一般的に、ポリオレフィン系単独、あるいはポリオレフィン系と超高分子量ポリエチレンとからなる多孔性シート (sheet) またはフィルム (film) などが多様に使用されてきている。

【0004】

分離膜には、電極との接着力を向上させるために、バインダ物質がコーティングされ得る。しかし、バインダ物質をコーティングした分離膜は、リチウム電池の内部抵抗を増加させ、電池の出力特性が劣化し、充放電サイクルが進むにつれて容量が急激に低下し、サイクル寿命が短くなる。また、コーティングされた分離膜は、コーティングされるバインダ物質の種類により、静電気発生が問題になり得る。例えば、ポリフッ化ビニリデンを使用してコーティングされた分離膜は、極板接着力及び耐酸化性にすぐれる一方、静電気発生により、正極／分離膜／負極からなる電極組立体を巻き取るとき、負極基材の挿入不良、負極タブ (tab) の位置不良などの工程不良を発生させるという問題点がある。

40

【0005】

従って、リチウム電池において、その性能及び安定性に重要な役割を果たす分離膜を製造するための多様な研究が切実に必要とされている。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一側面は、静電気発生問題を改善し、充放電サイクルが進むことによる容量維持率の低下を抑制することができるコーティング分離膜を提供するものである。

【0007】

本発明の他の側面は、前記コーティング分離膜を採用した電気化学素子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

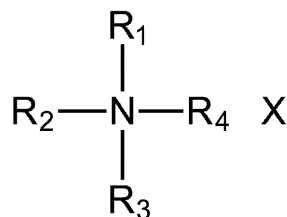
本発明の一側面では、分離膜基材；並びに前記分離膜基材の少なくとも一面に配置され、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む分離膜コーティング層；を含むコーティング分離膜が提供される。

10

【0009】

一実施例によれば、前記フッ素系四級アンモニウム塩は、下記化学式1で表示される。

【化1】



20

【0010】

前記化学式1で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、 $C_1 - C_5$ アルキル基であり、 X は、フッ素含有陰イオンである。

【0011】

一実施例によれば、前記 X は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)(COCF_3)^-$ 、 $N(SO_2CF_3)(SO_2C_2F_5)^-$ 、 $SO_3CF_3^-$ 、 $SO_3C_2F_5^-$ 、 $SO_3C_3F_7^-$ または $SO_3C_4F_9^-$ であり得る。

30

【0012】

一実施例によれば、前記ポリフッ化ビニリデン総重量対比で、前記フッ素系四級アンモニウム塩の含量が約0.5ないし約50重量%であり得る。

【0013】

一実施例によれば、前記分離膜コーティング層は、ポリ塩化ビニリデン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンスルホン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、エチレンープロピレンージエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、及びそれらの共重合体から選択される少なくとも1つのバインダ樹脂をさらに含んでもよい。

40

【0014】

一実施例によれば、前記分離膜基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、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

50

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及びガラスファイバからなる群から選択された１種以上の高分子によって形成された多孔性基材であり得る。

【００１５】

一実施例によれば、前記分離膜基材は、ポリエチレンから形成された多孔性基材であり得る。

【００１６】

一実施例によれば、前記分離膜コーティング層の厚みが約１ないし約１００μmであり得る。

【００１７】

一実施例によれば、前記分離膜基材の厚みが約１ないし約３００μmであり得る。

【００１８】

一実施例によれば、前記分離膜は、約０．６kV以下の正電荷量を有することができる。

【００１９】

本発明の他の側面では、正極；負極；及び前記正極と前記負極との間に介在された前述のコーティング分離膜；を含む電気化学素子が提供される。

【００２０】

一実施例によれば、前記電気化学素子は、リチウム電池であり得る。

【発明の効果】

【００２１】

本発明の一具現例による前記コーティング分離膜は、ポリフッ化ビニリデンがコーティングされた分離膜の静電気を分散させ、静電気発生による問題を改善させることができる。前記コーティング分離膜は、リチウム電池など多様な電気化学素子に適用され、前記コーティング分離膜を採用したリチウム電池は、静電気発生を抑制し、充放電サイクルが進むことによる容量維持率の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】図１は、一実施例によるリチウム電池の概略的な構造を示した概路図である。

【図２】図２は、それぞれの帯電防止剤使用によるテストセルの酸化安定性（LSV）評価結果を示したグラフである。

【図３】図３は、実施例１及び比較例１～３のリチウム電池に係わる容量維持率の測定結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

以下、本発明についてさらに具体的に説明する。本明細書に記載された実施例、及び図面に図示された構成は、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をいずれも代弁するものではないので、本出願時点において、それらを代替することができる多様な均等物及び変形例があるということを理解しなければならないであろう。

【００２４】

本発明の一具現例によるコーティング分離膜は、分離膜基材；並びに前記分離膜基材の少なくとも一面に配置され、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む分離膜コーティング層；を含む。

【００２５】

前記コーティング分離膜において、前記分離膜基材は、電気化学素子に一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用される。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解質含湿能にすぐれるものが適する。例えば、前記分離膜基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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シド、

10

20

30

40

50

ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン及びガラスファイバからなる群から選択された1種以上の高分子から形成された多孔性基材であり得る。

【0026】

前記分離膜基材は、多孔性フィルムであっても、不織布または織布の形態であってもよい。前記分離膜基材の厚みは、約1～約300 μm 、例えば、約3～約100 μm 、具体的には、約5～約20 μm であり得る。前記分離膜基材に存在する気孔サイズ及び気孔度は特別に制限されるものではなく、例えば、気孔サイズが約0.01～約50 μm であり、気孔度が約10ないし約95%であり得る。

【0027】

前記分離膜基材は、ポリエチレンから形成された単一層の多孔性基材であり得る。

10

【0028】

前記分離膜基材は、オレフィン系ポリマーの多層膜、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、またはそれらの2層以上の多層膜が使用され、ポリエチレン／ポリプロピレン2層セパレータ（分離膜）、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層セパレータのような混合多層膜が使用され得る。

【0029】

前記分離膜基材の少なくとも一面には、分離膜コーティング層が配置される。前記分離膜コーティング層は、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む。

【0030】

20

前記分離膜コーティング層に含まれたポリフッ化ビニリデンは、前記コーティング分離膜と電極との接着力を向上させることができる。また、前記ポリフッ化ビニリデンは、分離膜基材に使用される高分子物質に比べ、液体電解質との親和性が良好であるので、高いイオン伝導度を示す。

【0031】

前記分離膜コーティング層は、それを構成する高分子物質の総重量を基準に、少なくとも約50重量%のポリフッ化ビニリデンを含んでもよい。例えば、前記分離膜コーティング層は、少なくとも約60重量%、約70重量%、約80重量%、または約90重量%のポリフッ化ビニリデンを含むが、あるいは100重量%のポリフッ化ビニリデンを含み得る。

30

【0032】

前記分離膜コーティング層は、ポリフッ化ビニリデンの特性を阻害しない限り、ポリフッ化ビニリデン以外に、通常のバインダ樹脂をさらに含んでもよい。例えば、前記分離膜コーティング層は、ポリフッ化ビニリデン以外に、ポリ塩化ビニリデン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンスルホン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、及びそれらの共重合体から選択される少なくとも1つのバインダ樹脂をさらに含んでもよい。

40

【0033】

前記バインダ樹脂は、前記分離膜コーティング層を構成する高分子物質の総重量を基準に、約50重量%以内で、ポリフッ化ビニリデンの特性を阻害しない範囲で含まれる。

【0034】

前記分離膜コーティング層に含まれたフッ素系四級アンモニウム塩は、分離膜コーティング層内で、帯電防止機能を付与するイオン伝導体及び導電体として作用する。従って、

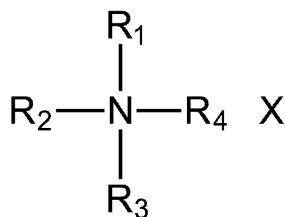
50

前記フッ素系四級アンモニウム塩は、ポリフッ化ビニリデンを含むコーティング分離膜の静電気を分散させ、静電気発生を抑制することができる。

【0035】

一実施例によれば、前記フッ素系四級アンモニウム塩は、下記化学式1で表示される。

【化1】



10

【0036】

前記化学式1で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキル基であり、 X は、フッ素含有陰イオンである。

【0037】

前記フッ素系四級アンモニウム塩の陽イオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリプロピルメチルアンモニウム、トリプロピルエチルアンモニウム、トリプロピルブチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、トリブチルプロピルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、ジメチルジプロピルアンモニウム、ジメチルジブチルアンモニウム、ジエチルジプロピルアンモニウム、ジエチルジブチルアンモニウム、ジブチルジプロピルアンモニウム、ジメチルエチルプロピルアンモニウム、ジメチルエチルブチルアンモニウム、ジメチルプロピルブチルアンモニウム、ジエチルメチルプロピルアンモニウム、ジエチルメチルブチルアンモニウム、ジエチルプロピルブチルアンモニウム、ジプロピルメチルエチルアンモニウム、ジプロピルメチルブチルアンモニウム、ジプロピルエチルブチルアンモニウム、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムなどを挙げることができる。

20

30

【0038】

具体的には、例えば、前記フッ素系四級アンモニウム塩の陽イオンとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウムなどを使用することができる。

【0039】

前記フッ素系四級アンモニウム塩を構成するフッ素含有陰イオンの具体例としては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)^-$ 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5^-$ 、 $\text{SO}_3\text{C}_3\text{F}_7^-$ 、 $\text{SO}_3\text{C}_4\text{F}_9^-$ などを挙げることができる。

40

【0040】

前記フッ素系四級アンモニウム塩の含量は、前記ポリフッ化ビニリデン総重量対比で、約0.5ないし約50重量%であり得る。例えば、前記フッ素系四級アンモニウム塩の含量は、前記ポリフッ化ビニリデン総重量対比で、前記フッ素系四級アンモニウム塩は、約0.5ないし約40重量%、約1ないし約30重量%、または約3ないし約10重量%であり得る。前記範囲において、ポリフッ化ビニリデン使用によって生じる静電気を効果的に分散させることができる。

【0041】

50

このように、前記コーティング分離膜は、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩を含む分離膜コーティング層の形成で、前記コーティング分離膜の静電気を分散させ、正電荷量を約 0.6 kV 以下に低くすることができる。例えば、前記コーティング分離膜は、正電荷量を、約 0.5 kV 以下、約 0.3 kV 以下、約 0.1 kV 以下、約 0.05 kV 以下、約 0.02 kV 以下、または約 0.01 kV 以下に低くすることができる。

【0042】

前記分離膜コーティング層の厚みは、約 1 ないし約 100 μm であり得る。例えば、前記分離膜コーティング層の厚みが約 1 ないし約 50 μm であり、具体的には、例えば、約 3 ないし約 10 μm であり得る。前記分離膜コーティング層の厚みが前記範囲に限定されるものではないが、前記範囲で、静電気発生防止及び電極との接着機能を適切に発現することができる。

10

【0043】

前記分離膜コーティング層を分離膜基材の表面にコーティングする方法は、特別に制限されるものではない。例えば、流動コーティング法 (flow coating)、スピンコーティング法 (spin coating)、ディップコーティング法 (dip coating)、バコーティング法 (bar coating) など多様な方法によって形成される。例えば、前記分離膜基材を、前記ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系四級アンモニウム塩が分散している混合溶液に浸して分離膜コーティング層を形成するディップコーティング法によって遂行することができる。

【0044】

前記分離膜コーティング層を形成するための混合溶液製造時に使用可能な溶媒としては、フッ素系四級アンモニウム塩を均一に分散させ、ポリフッ化ビニリデンを安定して溶解させたり、あるいは分散させたりすることができるものであるならば、制限がない。例えば、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-ジメチルホルムアルデヒド、アセトン、水などが使用される。前記分離膜コーティング層形成用の混合溶液を安定化させるために、各種添加剤を添加することもできる。前記溶媒の含量は、分離膜コーティング層形成用の混合溶液がコーティング作業に適するように溶液濃度を調節するのに必要な範囲で使用され、特別に制限はない。

20

【0045】

このように製造されたパターン化されたコーティング分離膜は、ポリフッ化ビニリデンを含むコーティング分離膜の静電気を分散させ、静電気発生問題を解消することができ、電極との接着力を改善するだけでなく、リチウム電池の充放電サイクルが進むことによる容量維持率の低下を抑制することができる。

30

【0046】

本発明の他の側面による電気化学素子は、正極；負極；及び前記正極と前記負極との間に介在された前述のコーティング分離膜；を含む。

【0047】

前記電気化学素子は、当技術分野に知られた一般的な方法によって製造される。例えば、前記コーティング分離膜を中心に、正極と負極を対向させて組み立てた後、電解液を注入することによって製造される。

40

【0048】

前記コーティング分離膜を含む電気化学素子は、電気化学反応を行うすべての素子を含む。具体的には、例えば、全種の一次電池、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 (capacitor) などがある。特に、前記二次電池において、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電池に有用に適用される。

【0049】

一実施例によれば、前記電気化学素子は、リチウム電池であり得る、図 1 に一具現例によるリチウム電池の代表的な構造を概略的に図示した。

【0050】

50

図1を参照すれば、前記リチウム電池30は、正極23、負極22、及び前記正極23と負極22との間に配置された前記コーティング分離膜24を含む。前記正極23、負極22及びコーティング分離膜24は、巻き取られたり、あるいは折り畳まれたりされ、電池容器25に収容される。次に、前記電池容器25に電解質が注入され、封入部材26で密封され、リチウム電池30が完成される。前記電池容器25は、円筒状、角形、薄膜型などであり得る。前記リチウム電池は、リチウムイオン電池であり得る。

【0051】

前記正極23は、正極集電体、及び前記正極集電体によって形成される正極活物質層を含む。

【0052】

正極集電体は、一般的に、約3ないし約500 μm の厚みを有し得る。前記正極集電体としては、電池に化学的変化を誘発せずに、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に、カーボン・ニッケル・チタン・銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用される。また、表面に微細な凹凸を形成し、正極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用される。

【0053】

正極活物質層は、正極活物質、バインダ、及び任意選択的に導電剤を含む。

【0054】

前記正極活物質としては、リチウム含有金属酸化物として、当該技術分野で一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用することができる。例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、及びそれらの組み合わせのうちから選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうち1種以上のものを使用することができ、その具体的な例としては、 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ である）； $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.0$ である）； $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ （前記式で、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a \leq 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a \leq 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < a < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{G}_c\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{G}_c\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； QO_2 ； QS_2 ； LiQS_2 ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $\text{LiI}'\text{O}_2$ ； LiNiVO_4 ； $\text{Li}_{3-f}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）； $\text{Li}_{3-f}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）； LiFePO_4 の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することができる。

【0055】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、B

10

20

30

40

50

’は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、F’は、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであり、I’は、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

【0056】

前記正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2-x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-x}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、 LiFePO_4 などである。

【0057】

前記化合物の表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または前記化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできるということは、言うまでもない。このコーティング層は、コーティング元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、オキシカーボネートまたはヒドロキシカーボネートのコーティング元素化合物を含んでもよい。それらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質であり得る。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはそれらの混合物を使用することができる。コーティング層の形成工程は、前記化合物にこのような元素を使用して、正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング、浸漬法など）でコーティングすることができるのであれば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、これについては、当該分野の当業者に知られた内容であるので、詳細な説明は省略する。

【0058】

前記バインダは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を正極集電体に良好に付着させる役割を行い、具体的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酸化エチレンを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンラバー、アクリル化スチレンーブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

【0059】

前記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさず、電子伝導性材料であるならば、いずれも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバ；銅・ニッケル・アルミニウム・銀などの金属粉末、金属ファイバなどを使用することができ、またポリフェニレン誘導体などの導電性材料を、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0060】

前記負極22は、負極集電体、及び前記負極集電体上に形成されている負極活物質層を含む。

【0061】

負極集電体は、一般的に約3ないし約500 μm の厚みを有し得る。負極集電体としては、該電池に化学的変化を誘発せず、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に、カーボン・ニッケル・チタン・銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用される。また、表面に、微細な凹凸を形成し、負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイ

10

20

30

40

50

ル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用される。

【0062】

負極活物質層は、負極活物質、バインダ、及び任意選択的に導電剤を含む。

【0063】

前記負極活物質は、シリコン系負極活物質を含む。

【0064】

前記負極活物質層は、前記シリコン系負極活物質以外に、他の一般的な負極活物質をさらに含んでもよい。

【0065】

前記一般的な負極活物質は、当業界で一般的に使用されるものであるならば、制限なしにいずれも使用される。例えば、リチウム金属、リチウムと合金化可能な金属、遷移金属酸化物、リチウムをドーピングしたり、あるいは脱ドーピングしたりすることができる物質、リチウムイオンを可逆的に吸蔵させたり放出させることができる物質などが使用され、それらのうち2以上混合または結合された形態で使用することも可能である。

10

【0066】

前記リチウム金属の合金としては、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及びSnからなる群から選択される金属との合金が使用される。

【0067】

前記遷移金属酸化物の非制限的な例としては、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などであり得る。

20

【0068】

前記リチウムをドーピングしたり、あるいは脱ドーピングしたりすることができる物質は、例えば、Sn、SnO₂、Sn-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、11族元素、12族元素、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Snではない）などであり得る。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせであり得る。

30

【0069】

前記リチウムイオンを可逆的に吸蔵したり放出したりすることができる物質としては、炭素系物質として、リチウム電池で一般的に使用される炭素系負極活物質であるならば、いずれも使用される。例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらの混合物である。前記結晶質炭素の非制限的な例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛、グラフェン、フラーレンスート（fullerene soot）、炭素ナノチューブ、炭素ファイバなどを含む。前記非晶質炭素の非制限的な例としては、ソフトカーボン（soft carbon：低温焼成炭素）またはハードカーボン（hard carbon）、メゾ相ピッチ炭化物、焼成されたコークスなどを含む。前記炭素系負極活物質は、球状、板状、ファイバ状、チューブ状または粉末状で使用される。

40

【0070】

前記バインダは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を行い、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酸化エチレンを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンラバー、アクリル化スチレンーブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、それらに限定

50

されるものではない。

【0071】

前記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさず、電子伝導性材料であるならば、いかなるものでも使用可能であり、その例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属ファイバなどの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはそれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0072】

前記正極 2 3 及び負極 2 2 は、それぞれ活物質、導電剤及びバインダを、溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を集電体に塗布して製造する。

10

【0073】

このような電極製造方法は、当該分野において知られた内容であるので、本明細書で、詳細な説明は省略する。前記溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、水などが使用することができるが、それらに限定されるものではない。

【0074】

前記正極 2 3 と負極 2 2 は、コーティング分離膜 2 4 によって分離され、コーティング分離膜 2 4 を中心に、正極 2 3 と負極 2 2 とを対向させて組み立てた後、それらの間にリチウム塩含有非水系電解質が注入される。

【0075】

リチウム塩含有非水系電解質は、非水電解質とリチウムとからなっている。非水電解質としては、非水電解液、固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

20

【0076】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマーブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用される。

30

【0077】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリ酸化エチレン誘導体、ポリ酸化プロピレン誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン（agitation lysine）、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用される。

【0078】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ のような Li の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用される。

40

【0079】

前記リチウム塩は、リチウム電池で一般的に使用されるものであるならば、すべて使用可能であり、前記非水系電解質に溶解されやすい物質として、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、リチウムクロロボレート、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどの物質を一つ以上使用することができる。

50

【0080】

前記リチウム電池は、既存の携帯電話、携帯用コンピュータなどの用途以外に、電気車両（electric vehicle）のような高容量、高出力及び高温駆動が要求される用途にも適しており、既存の内燃機関、燃料電池、スーパーキャパシタなどと結合して、ハイブリッド車両（hybrid vehicle）などにも使用される。また、前記リチウム電池は、高出力、高電圧及び高温駆動が要求されるその他すべての用途に使用される。

【0081】

以下の実施例及び比較例を介して、例示的な具現例についてさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、技術的思想を例示するためのものであり、それらだけで本発明の範囲が限定されるものではない。

【実施例】

【0082】

実施例 1

(1) コーティング分離膜の製造

分離膜基材として、厚み $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレン（PE）フィルム（東レ（株）、CF2035）を使用して、N-メチルピロリドン（NMP）に、NMP 対比で 8 重量% のポリフッ化ビニリデン（PVDF）、及び PVDF 対比で 3 重量% のテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート（ Et_4NPF_6 ）を分散させてコーティング溶液を製造した後、ドクターブレードを利用して、前記コーティング溶液を、前記ポリエチレンフィルム両面にコーティングしてコーティングフィルムを形成した。前記コーティングフィルムの一面の厚みは、 $2\ \mu\text{m}$ であり、両面の全体厚は、 $4\ \mu\text{m}$ である。

【0083】

(2) リチウム電池の製造

LiCoO_2 組成の正極活物質粉末と、炭素導電剤（Super-P, Timcal Ltd）とを 90 : 5 の重量比で均一に混合した後、PVDF バインダ溶液を添加し、活物質 : 炭素導電剤 : バインダ = 90 : 5 : 5 の重量比になるようにスラリーを製造した。 $15\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウムホイル上に、前記活物質スラリーをコーティングした後、乾燥させて圧延して正極を製造した。ここで、前記正極極板の合剤密度は、 $5.1\ \text{g/cc}$ であった。

【0084】

セル製造時、対極（counter electrode）としては、金属リチウムを使用し、分離膜として、前記製造されたコーティング分離膜を使用して、電解液を注入して圧縮した 2032 タイプのコインセルを製造した。このとき、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（EC : EMC : DEC 3 : 3 : 4 の体積比）に、 LiPF_6 が $1.10\ \text{M}$ の濃度になるように溶解させたものを使用した。

【0085】

実施例 2

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 を PVDF 対比で、7 重量% で添加したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0086】

実施例 3

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 を PVDF 対比で、10 重量% で添加したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0087】

実施例 4

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 を PVDF 対比で、50 重量% で添加したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0088】

実施例 5

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 の代わりに、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (Me_4NPF_6) を添加したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0089】

比較例 1

実施例 1 で、分離膜としてコーティングされていない $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム (東レ (株)、CF2035) を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、リチウム電池を製造した。

【0090】

比較例 2

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 を添加せず、PVDF 単独でポリエチレンフィルムをコーティングしたことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0091】

比較例 3

実施例 1 のコーティング分離膜において、 Et_4NPF_6 の代わりに、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を添加したことを除いては、前記実施例 1 と同一過程を実施し、コーティング分離膜及びリチウム電池を製造した。

【0092】

評価例 1：帯電防止効果の確認

前記実施例 1～4 及び比較例 1, 2 のリチウム電池に使用された分離膜の正電荷量を測定し、その結果を下記表 1 に示した。正電荷量測定装置としては、Ion System の静電気測定装置 (775 PVS) を利用した。

【0093】

【表 1】

	分離膜基材のコーティング状態	正電荷量(kV)
比較例 1	コーティングしていない	0.53
比較例 2	PVDF 単独コーティング	3.63
実施例 1	PVDF+ Et_4NPF_6 3 重量%	0.01
実施例 2	PVDF+ Et_4NPF_6 7 重量%	0.00
実施例 3	PVDF+ Et_4NPF_6 10 重量%	0.02
実施例 4	PVDF+ Et_4NPF_6 50 重量%	0.01

【0094】

前記表 1 から分かるように、PVDF 単独でコーティングされた PE フィルムは、コーティングされていない PE フィルムに比べ、静電気発生が相当に示されている一方、PVDF に Et_4NPF_6 を添加すれば、正電荷量が $0.02\ \text{kV}$ 以下に低下しているということが分かる。 Et_4NPF_6 添加量による静電気抑制効果は、PVDF 対比で、50 重量% レベルまで添加した場合にも、静電気発生抑制効果が優秀に示されている。

【0095】

評価例 2：酸化還元安定性の評価

それぞれの帯電防止機能を行う添加剤と PVDF との混合コーティング液が分離膜基材にコーティングされた後、電解液に溶出する場合、セル特性に影響を及ぼすか否かということを確認するために、下記のようにテストセルを製造した後、酸化還元安定性 (LSV) を比較評価した。

【0096】

まず、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（EC：EMC：DEC＝3：3：4の体積比）に、 LiPF_6 が1.10Mの濃度になるように溶解させたものを準備し、前記電解液に、 Me_4NPF_6 、 Et_4NPF_6 、 Me_4NBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ それぞれの帯電防止剤を種類別に、電解液対比10重量％で添加した。

【0097】

テストセル製造のために、 LiCoO_2 組成の正極活物質粉末と、炭素導電剤（Super-P, Timcal Ltd）とを90：5の重量比で均一に混合した後、PVDフバインダ溶液を添加し、活物質：炭素導電剤：バインダ＝90：5：5の重量比になるようにスラリーを製造した。15 μm 厚のアルミニウムホイル上に、前記活物質スラリーをコーティングした後、乾燥させて圧延して正極を製造した。ここで、前記正極極板の合剤密度は、5.1g/ccであった。

10

【0098】

セル製造時、対極としては、金属リチウムを使用し、分離膜において、厚み20 μm のポリエチレンフィルム（東レ（株）、CF2035）を使用し、前述のように製造したそれぞれの電解液を注入して圧縮した2032タイプのコインセルを製造した。

【0099】

酸化安定性（LSV）評価は、Solatron装置を利用して、3～7V領域で1mV/sでスキャンして測定した。

20

【0100】

それぞれのテストセルの酸化安定性（LSV）の評価結果を図2に示した。

【0101】

図2を参照すれば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ より、 Me_4NPF_6 、 Et_4NPF_6 及び Me_4NBF_4 が酸化安定性にすぐれるということが分かる。そのうち、最も電気化学反応に安定している物質は、 Et_4NPF_6 であった。図2で、 Me_4NPF_6 、 Et_4NPF_6 及び Me_4NBF_4 は、電解質のみ使用された場合に近い酸化安定性を示しており、それは、分離膜にコーティングされた後で電解液に溶出しても、セル特性に大きい影響を及ぼさないということを意味する。

【0102】

30

評価例3：電池特性の評価

前記実施例1及び比較例1～3で製造したリチウム電池に対して、下記のように寿命特性を評価した。

【0103】

前記充放電実験は、常温25℃で遂行され、初期化性効率は、0.1C充電／0.1C放電で評価し、寿命は、1C充電／1C放電を200回反復して評価した。寿命特性は、下記数式1で定義される容量維持率（capacity retention ratio）で計算する。

[数式1]

容量維持率 [%] = [各サイクルでの放電容量 / 最初のサイクルでの放電容量] × 100

【0104】

40

前記実施例1及び比較例1～3のリチウム電池に係わる容量維持率の測定結果を図3に示した。

【0105】

図3から分かるように、PVDフに Et_4NPF_6 を添加した場合、分離膜がコーティングされていないか、あるいはPVDフ単独でコーティングされた場合と類似している容量維持率を示しているということが分かる。また、PVDフに Et_4NPF_6 を添加した場合が、PVDフに $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を添加した場合よりも、容量維持率にすぐれるということが示されている。それは、一般的なりチウム塩に比べ、フッ素系四級アンモニウム塩が、充放電による容量維持率低下を抑制する効果にさらにすぐれることを示す。

50

【0106】

以上、図面及び実施例を参照して、本発明による望ましい具現例について説明したが、それは例示的なことに過ぎず、当該技術分野で当業者であるならば、それらから多様な変形及び均等な他の具現例が可能だという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって決定されなければならない。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明のコーティング分離膜、及びそれを含む電気化学素子は、例えば、バッテリー関連の技術分野に効果的に適用可能である。

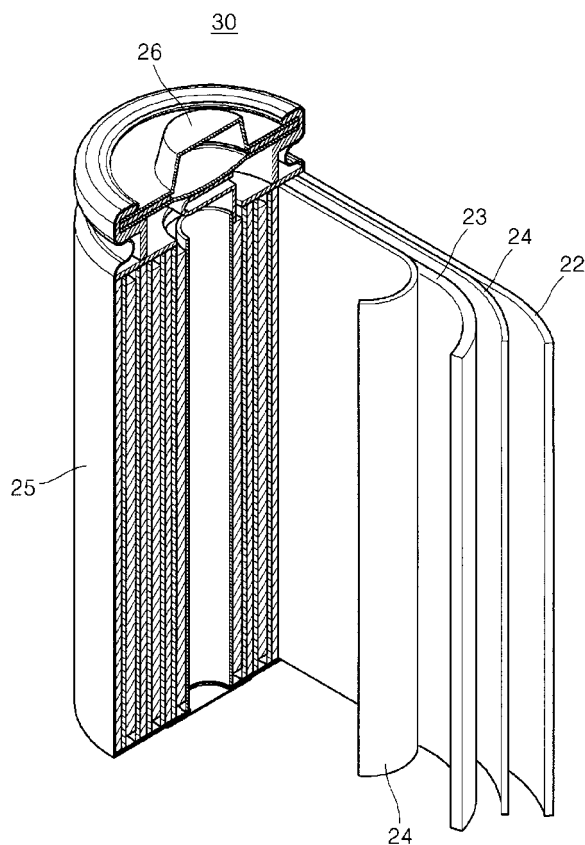
【符号の説明】

【0108】

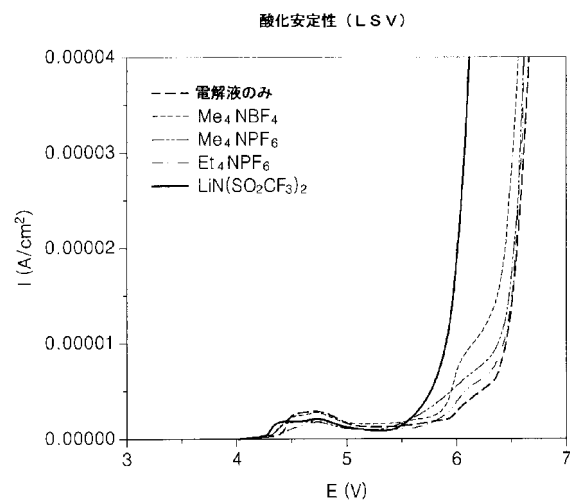
- 22：負極層
- 23：正極層
- 24：分離膜コーティング層
- 25：電池容器
- 26：封入部材
- 30：リチウム電池

10

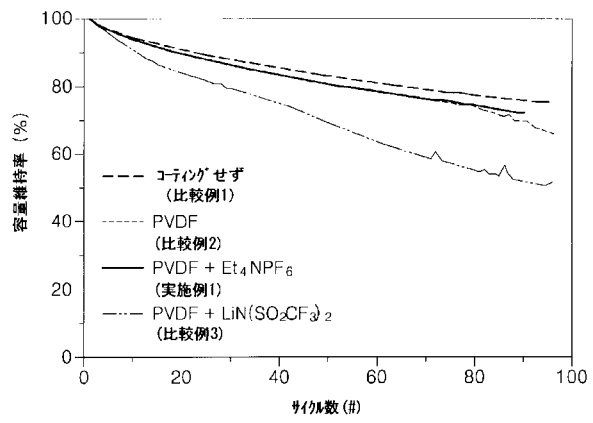
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 鍾 換

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 南 重 鉉

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 石 ▲薰▼

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20 三星エスディアイ株式会社内

Fターム(参考) 5H021 EE02 EE04 EE07 EE08 EE10 EE28 EE31 EE32 HH03

5H029 AJ05 AK03 AL01 AL02 AL03 AL12 AM02 AM03 AM04 AM06

AM12 AM16 DJ04 EJ11 HJ01 HJ02