

(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2012-190805

(P2012-190805A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b>	HO 1 M 2/16	L 4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/18 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/18	J 5 H 0 2 1
<b>B 3 2 B 5/32 (2006.01)</b>	HO 1 M 2/16	P
	HO 1 M 2/16	M
	B 3 2 B 5/32	

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-96824 (P2012-96824)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(22) 出願日	平成24年4月20日 (2012. 4. 20)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
(62) 分割の表示	特願2007-516403 (P2007-516403)の分割		
原出願日	平成17年7月5日 (2005. 7. 5)		
(31) 優先権主張番号	10-2004-0052638	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成16年7月7日 (2004. 7. 7)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10-2004-0070097	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
(32) 優先日	平成16年9月2日 (2004. 9. 2)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111730 弁理士 伊藤 武泰
		(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

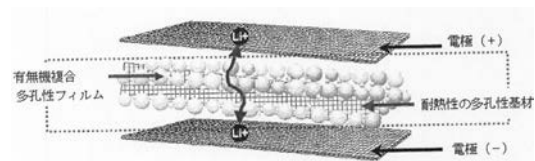
(54) 【発明の名称】 有機無機複合多孔性フィルム及びこれを用いる電気化学素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機無機複合多孔性フィルム及びこれを用いる電気化学素子の提供。

【解決手段】 (a) 気孔を有する多孔性基材及び (b) 前記基材の表面または基材中の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塗布された活性層を含む有機無機複合多孔性フィルムであって、前記活性層は、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリュウム (interstitial volume) により気孔構造が形成された有機無機複合多孔性フィルム及びその製造方法、並びにこの有機無機複合多孔性フィルムを含む電気化学素子。有機無機複合多孔性フィルムを備える電気化学素子は、安全性及び性能アップを同時に図ることができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機無機複合多孔性フィルムであって、

( a ) 気孔を有する多孔性基材と、

( b ) 前記基材の表面または基材中の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塗布された活性層とを備えてなり、

前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士間におけるインターstitial・ボリューム ( interstitial volume ) により気孔構造が形成されてなる、有機無機複合多孔性フィルム。

## 【請求項 2】

前記無機物粒子が、( a ) 誘電率定数が 5 以上の無機物粒子、及び ( b ) リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子よりなる群から選択されるいずれか 1 種以上のものである、請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 3】

前記誘電率定数が 5 以上の無機物粒子が、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  ( P Z T )、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  ( P L Z T )、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$  ( P M N - P T )、ハフニア ( $HfO_2$ )  $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  または  $TiO_2$  である、請求項 2 に記載のフィルム。

## 【請求項 4】

前記リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、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 ( $Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート ( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $(LiAlTiP)_xO_y$  系のガラス ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、リチウムランタンチタネート ( $Li_xLa_yTiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムゲルマニウムチオフォスフェート ( $Li_xGe_yPzSw$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムニトリド ( $Li_xNy$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $SiS_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ ) 系のガラスまたは  $P_2S_5$  ( $Li_xPyS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ ) 系のガラスである、請求項 2 に記載のフィルム。

## 【請求項 5】

前記無機物粒子の直径が、0.001 乃至 10  $\mu m$  の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 6】

前記無機物の含有量が、無機物粒子とバインダー高分子を含む混合物 100 重量% 当たり 50 乃至 99 重量% である、請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 7】

前記バインダー高分子が、ガラス転移温度 (  $T_g$  ) が - 200 乃至 200 の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 8】

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

## 【請求項 9】

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、カルボキシルメチルセルロース、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

10

20

30

40

50

イミドよりなる群から選択されるいずれか 1 種以上のものである、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 0】

前記気孔を有する多孔性基材が、溶融温度が 2 0 0 以上の多孔性基材である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 1】

前記溶融温度が 2 0 0 以上の多孔性基材が、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シド、ポリフェニレンスルフィドロ及びポリエチレンナフタレンよりなる群から選ばれる  
10  
いずれか 1 種以上である、請求項 1 0 に記載のフィルム。

【請求項 1 2】

前記多孔性基材の気孔径が 0 . 0 1 乃至 5 0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、有機無機複合多孔性フィルムの気孔径が 0 . 0 1 乃至 1 0  $\mu\text{m}$  の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 3】

前記有機無機複合多孔性フィルムの気孔度が、5 乃至 9 5 % の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 4】

前記有機無機複合多孔性フィルムの厚さが、1 乃至 1 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲である、請求項 1  
20  
に記載のフィルム。

【請求項 1 5】

( a ) 正極と、  
( b ) 負極と、  
( c ) 前記正極と負極との間に挟まれた請求項 1 乃至 1 4 のうちいずれかに記載の有機無機複合多孔性フィルムと、  
( d ) 電解液とを備えてなる、電気化学素子。

【請求項 1 6】

前記電気化学素子が、リチウム 2 次電池である、請求項 1 5 に記載の電気化学素子。

【請求項 1 7】

前記電気化学素子が、微細気孔分離膜をさらに備えてなる、請求項 1 5 に記載の電気化学素子。  
30

【請求項 1 8】

前記微細気孔分離膜が、ポリオレフィン系の分離膜である、請求項 1 7 に記載の電気化学素子。

【請求項 1 9】

( a ) バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、  
( b ) 無機物粒子を前記段階 ( a ) において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、  
( c ) 気孔を有する多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に前記段階 ( b ) の無機物粒子と高分子の混合物を塗布・乾燥する段階とを含んでなる、請求項 1 に記載の有機無機複合多孔性フィルムの製造方法。  
40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、従来 of ポリオレフィン系の分離膜に比べて優れた熱的安全性、優れたリチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率を有する新規な有機無機複合多孔性フィルム及びこれを含むことにより、安全性の確保と性能アップを同時に図る電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年に至り、エネルギー保存技術への関心がますます高まりつつある。携帯電話、カメ  
50

ラ付きビデオ、ノート型パソコン（PC）及びPC、さらには、電気自動車のエネルギーへまでその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されてきている。なお、電気化学素子は、この点で最も注目される分野であり、中でも、充放電可能な2次電池の開発に関心が寄せられている。

#### 【0003】

2次電池は、化学エネルギーと電気エネルギーの可逆的な相互変換を用いて充電と放電を繰り返し行うことができる化学電池であって、Ni-MH 2次電池とリチウム2次電池とに大別できる。これらのうち、リチウム2次電池には、リチウム金属2次電池、リチウムイオン2次電池、リチウムポリマー2次電池またはリチウムイオンポリマー2次電池などがある。

#### 【0004】

リチウム2次電池は、水溶液電解液を用いるNi-MHの従来型電池に比べて動作電圧が高く、しかもエネルギー密度が高いというメリットを有している。この理由から、現在、多くの会社において生産中にあるが、これらの安全特性は相異なる様子を示している。電池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。これにより、リチウム2次電池の安全規格は、電池内の発火及び発煙などを厳しく規制している。

#### 【0005】

現在生産中のリチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池は、正極と負極との間の短絡を防ぐために、ポリオレフィン系の分離膜を採用している。ポリオレフィン系の分離膜は200以下で溶融される物性を有しているため、内部及び/または外部の刺激により電池が高温となる場合、分離膜の収縮や溶融などの体積変化が起こり、その結果、両電極の短絡、電気エネルギーの放出などにより爆発などが起こる恐れがある。この理由から、高温においても熱収縮が起こらない分離膜の開発が望まれている。

#### 【0006】

上述した如きポリオレフィン系の分離膜の問題点を改善するために、従来の分離膜に代えられる無機物入り電解質を開発するための試みが盛んになされつつある。このような試みの動きは、大きく2種類に大別できる。その一つは、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を単独で用いるか、または、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子及び高分子マトリックスを混合することにより、複合型固体電解質を製造することである（例えば、下記の特許文献1及び下記の特許文献1乃至3参照）。

#### 【0007】

しかしながら、この方法は、液体電解質に比べて無機物のイオン伝導度が低く、しかも、高分子との混合時に無機物と高分子との間の界面抵抗が上がるという不具合が報告されており、その開発にそれ以上の進展がないことが知られている。

#### 【0008】

もう一つは、リチウムイオン伝導能を有するか有さない無機物粒子を高分子及び液体電解質よりなるゲル状の高分子電解質に混ぜ込んで電解質を製造することである。この場合、無機物は高分子及び液体電解質に比べて少量投入され、液体電解質により行われるリチウムイオンの伝導を補助する機能を有する。

#### 【0009】

このように、無機物粒子を用いる従来の研究に共通して見られる問題点を調べてみれば、下記の通りである。第一に、液体電解質を用いない場合、無機物同士あるいは無機物と高分子との間の界面抵抗が格段に上がり、性能が劣化するということである。第二に、過量の無機物を用いる場合、電解質が壊れやすい傾向にある。このため、その取り扱いが困難であり、電池の組立て作業が大変になるという不具合が生じる。特に、これまで行われているほとんどの研究は、いずれも独立フィルム状に無機物が含まれている複合電解質を開発しようとするものであった。しかし、この場合、不良な機械的な物性（例えば、壊れやすさ）のため、実質的に電池の適用が困難であるのが現状である。無機物の含有量を減らして機械的な物性を高める場合にも、先ず液体電解質と混合した後に電池の組み立てを行うと、液体電解質により機械的な物性が大幅に低下して電池の組み立てが行えなくなる

10

20

30

40

50

。また、電池の組み立て後に液体電解質を注液する場合には、有機無機複合膜内への高分子の含有量が高いために電池内における電解液の分散に極めて長時間がかかり、実際に、電解液の濡れ特性も不良になる。第三に、安全性を高めるために加えられる無機物粒子により、リチウムイオン伝導度が格段に落ちてしまう。さらに、電解質内に気孔が存在しないため、または、気孔が存在するとしても、オングストロング( )単位の気孔径及び低い気孔度でしか存在しないため、分離膜としての役割を充実に果たすことができない。

【0010】

加えて、ポリオレフィン系の分離膜にシリカなどを塗布して複合膜を製造する方法がある(例えば、下記の特許文献2参照)。しかし、この方法によれば、上述した如き複合電解質の壊れやすさなどの機械的な物性は改善できるものの、高温における熱収縮をはじめとする安全性の向上効果はあまり目立たない。

【特許文献1】特開2003-022707号公報

【特許文献2】アメリカ特許第6,432,586号公報

【非特許文献1】Solid State Ionics, vol.158, n.3, p275, 2003

【非特許文献2】Journal of Power Sources, vol.112, n.1, p209, 2002

【非特許文献3】Electrochimica Acta, vol.48, n.14, p2003, 2003

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者は、(1)耐熱性を有する多孔性基材、(2)無機物粒子及び(3)バインダー高分子を含んでなる有機無機複合多孔性フィルムを用いれば、従来のポリオレフィン系の分離膜に見られる熱的安全性の衰弱さを解消することができ、且つ、多孔性基材のみならず、前記多孔性基材上に塗布された無機物粒子とバインダー高分子の活性層に存在する両気孔構造により液体電解液が入れる空間が広がり、リチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率が上がることから、前記有機無機複合多孔性フィルムを分離膜として用いる電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることができるということを知見した。

【0012】

そこで、本発明は、電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることができる有機無機複合多孔性フィルム及びその製造方法と、これを含む電気化学素子を提供するところにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、(a)気孔を有する多孔性基材及び(b)前記基材の表面または基材中の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塗布された活性層を含む有機無機複合多孔性フィルムであって、前記活性層は、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子間におけるインターstitial・ボリューム(interstitial volume)により気孔構造が形成された有機無機複合多孔性フィルム及びこれを含む電気化学素子、好ましくは、リチウム2次電池を提供する。

【0014】

さらに、本発明は、(a)バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、(b)無機物粒子を前記段階(a)において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、(c)気孔を有する多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に前記段階(b)の無機物粒子と高分子の混合物を塗布・乾燥する段階と、を含む有機無機複合多孔性フィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、耐熱性の多孔性基材を用いることにより

10

20

30

40

50

、従来のポリオレフィン系の分離膜に見られる熱的衰弱性を解消できるだけでなく、前記多孔性基材と基材上に形成された無機物粒子及びバインダー高分子の活性層の両方に形成された気孔構造により電解液が入れる空間が広がり、電解液の含浸率及びリチウムイオン伝導度が高くなる。この理由から、これを分離膜として用いたリチウム二次電池は、熱的安全性及び性能が向上するという効果がある。

【発明を実施するための最良の態様】

【0016】

以下、本発明を詳述する。

【0017】

本発明は、電池の正極と負極との間の電子的な接触を防ぎながらイオンを通させる分離膜の機能を充実に行うと共に、従来のポリオレフィン系の分離膜に見られる熱的衰弱性を著しく改善することができ、しかも、優れたリチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率を有する新規な有機無機複合多孔性フィルムを提供することを最大の特徴とする。

10

【0018】

前記有機無機複合多孔性フィルムは、多孔性基材、好ましくは、溶融温度が200以上の耐熱性基材上に無機物粒子とバインダー高分子を活性層成分として製造される。このとき、基材そのものに含まれた気孔と、活性層成分の無機物粒子同士間におけるインターstitial・ボリュウム(interstitial volume)により形成された均一な気孔構造とにより分離膜として用いることができる。さらに、バインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。

20

前記有機無機複合多孔性フィルムの特徴について詳述すれば、下記の通りである。

1) 従来の無機物粒子とバインダー高分子を用いて製造された固体電解質は、電解質内に気孔構造が存在しないため、または、気孔が存在するとしてもそれが不均一であり、且つ、単位の気孔径及び気孔構造となるため、リチウムイオンを通させるスペーサの役割を充実に果たすことができず、結果として、電池の性能劣化が起こっていた。これに対し、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、図1及び図2に示すように、多孔性基材と活性層の両方とも均一な気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を介してリチウムイオンの円滑な移動が行われて多量の電解液が入って高い含浸率を示せることから、電池の性能アップをも図ることができる。

30

2) 独立フィルム状に製造された後に電極と共に組み立てられる従来の分離膜または高分子電解質とは異なり、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、気孔部を有する多孔性基材に直接的に塗布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と活性層が固着状態で存在する。その結果、活性層と多孔性基材が物理的に強固に結合される。このため、壊れやすさなどの機械的な物性の問題が改善できるだけでなく、多孔性基材とコート活性層との間の界面接着力が良好になり、結果として、界面抵抗が減るという特徴がある。実際に、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、形成された有機無機複合活性層と多孔性基材が互いに有機的に結合されているだけでなく、前記活性層により多孔性基材内に存在する気孔構造が影響を受けることなくそのまま保持され、しかも、活性層そのもの内においても無機物粒子により均一な気孔構造が形成されていることが分かる(図1及び図2参照)。この気孔構造は、今後液体電解質の注入により埋められるが、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おける界面抵抗が格段に減るといった効果が得られる。

40

3) 本発明は、有機無機複合多孔性フィルムの構成成分である耐熱性基材と無機物粒子により熱的安全性を得ることができる。

すなわち、従来のポリオレフィン系の分離膜は、融点が120~140であるために高温において熱収縮が起こるが、前記有機無機複合多孔性フィルムは溶融温度が200以上の多孔性基材と無機物粒子の耐熱性により高温における熱収縮が起こらない。このため、前記有機無機複合多孔性フィルムを分離膜として用いる電気化学素子においては、高温、過充電などの厳しい条件下でも正極/負極の内部短絡による安全性の低下が全く起こらないため、従来の電池に比べて極めて高い安全特性を示す。

50

4) 従来の技術として、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) とシリカ ( $SiO_2$ ) の混合層が形成されたPET不織布(デグッサ社製)が開示されている。しかし、ここには、無機物粒子を支えながら結合するバインダー高分子が全く用いられておらず、前記無機物粒子の粒径やこれらの均一性及びこれにより形成される気孔構造についての正確な認識が皆無であり、電池の性能低下が招かれていた(図4参照)。すなわち、無機物粒子の粒径がやや大きい場合には、同じ固形粉の含有量をもって製造される有機無機塗布層が厚くなって機械的な物性が低下し、しかも、大き過ぎる気孔径により電池充放電時に内部短絡が起こる可能性が高くなる。さらに、前記無機物粒子を基材上に固定するバインダーの不在により、最終的に製造されるフィルムの機械的な物性が低下し、しかも、実質的に電池の組立て工程、例えば、積層工程などを適用することが困難であった。これに対し、本発明においては、最終的に製造される有機無機複合多孔性フィルムの気孔度及び気孔径を調節することが、電池の性能調節に影響を及ぼす1要素であることを認識し、無機物粒子の粒径または無機物粒子とバインダー高分子との組成比などを多様化させて有機無機複合多孔性フィルムを最適化させた。さらに、活性層成分として用いられるバインダー高分子が無機物粒子同士、無機物粒子と耐熱性多孔性基材の表面及び基材中の気孔部の一部を結合して安定的に固定するバインダーの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有機無機複合多孔性フィルムの機械的な物性の低下が防がれる。

10

5) 前記有機無機複合多孔性フィルムの活性層成分である無機物粒子が高誘電率及び/またはリチウムイオン伝導能を有する場合、無機物粒子の耐熱性のみならず、リチウムイオン伝導度を高めることができることから、電池の性能アップを図ることができる。

20

6) また、前記有機無機複合多孔性フィルムの構成成分であるバインダー高分子が優れた電解液の含浸率を有する場合、電池の組み立て後に注入される電解液は前記高分子に滲み込み、このように滲み込まれた電解液を保有する高分子は、電解質イオン伝導能を有することになる。このため、従来の有機無機複合電解質に比べて電気化学素子の性能を高めることができる。さらに、従来の疎水性ポリオレフィン系の分離膜に比べて電池用電解液への濡れ性が改善されるだけでなく、従来には困難であった電池用極性電解液の適用も可能になるというメリットがある。

7) 加えて、前記高分子が電解液の含浸時にゲル化可能な高分子である場合、以降に注入される電解液と高分子が反応してゲル化することにより、ゲル状の有機無機複合電解質を形成することができる。このようにして形成された電解質は、従来のゲル状電解質に比べて製造工程が容易であり、しかも高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すことから、電池の性能アップを図ることができる。

30

#### 【0019】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムにおいて、活性層成分である無機物粒子とバインダー高分子の混合物により塗布される基材は、気孔部を含む多孔性基材であれば特に制限がないが、特に、溶融温度が200以上の耐熱性多孔性基材が好適に用いられる。これは、外部及び/または内部の熱刺激により生じうる有機無機複合多孔性フィルムの熱的衰弱性を改善して熱的安全性を高めるためである。

使用可能な耐熱性多孔性基材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、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、またはこれらの混合体などがあり、これらの他に、耐熱性エンジニアリングプラスチックを制限無しに用いることができる。

40

#### 【0020】

前記多孔性基材の厚さには特に制限がないが、1ないし(乃至:~)100 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、5ないし50 $\mu$ mの範囲であることが一層好ましい。前記多孔性基材の厚さが1 $\mu$ m未満である場合には機械的な物性を保持に難しく、100 $\mu$ mを超える場合には抵抗層として働いてしまう。

#### 【0021】

50

前記多孔性基材中の気孔径及び気孔度には特に制限がなく、気孔度は5ないし95%であることが好ましい。また、気孔径は0.01ないし50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.1ないし20 $\mu\text{m}$ であることが一層好ましい。気孔径及び気孔度がそれぞれ0.01 $\mu\text{m}$ 及び10%未満である場合には抵抗層として働いてしまい、50 $\mu\text{m}$ 及び95%を超える場合には機械的な物性を保持し難くなる。

#### 【0022】

前記多孔性基材はファイバ状であっても、膜状であっても良い。前記多孔性基材がファイバ状である場合には、多孔性ウェブを形成する不織布であっても、長ファイバよりなるスパンボンドまたはメルトブローン工法により形成されることが好ましい。

スパンボンド工法は、単一の連続工程を経るものであって、熱を受けて溶融されて長ファイバを形成し、熱い空気により延伸されてウェブを形成する。メルトブローン工法は、ファイバが形成可能な高分子を数百個の小さなオリフィス状に形成された紡糸口金を介して紡糸する工程であって、直径が10 $\mu\text{m}$ 以下の微細ファイバが互いに結合して蜘蛛の巣状の構造を有する3次元的なファイバである。

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムにおいて、多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に形成される活性層成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、無機物粒子同士間におけるインタースティシャル・ボリューム(interstitial volume)を形成して微細気孔を形成する役割と、物理的な形体を保持する一種のスペーサの役割を兼ねる。さらに、前記無機物粒子の、通常、200

以上と高温になっても物理的な特性が変化しないという特性を有するため、形成された有機無機複合多孔性フィルムが優れた耐熱性を有する。

前記無機物粒子は、電気化学的に安定しているものであれば、その使用に特に制限がない。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、 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 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、イオン伝導能を有す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アップを図ることができるので、できる限りイオン伝導度が高いものが好ましい。さらに、前記無機物粒子が高い密度を有する場合、塗布時に分散し難いだけでなく、電池の製造時に重量が増えるなどの不具合が生じるため、できる限り密度が低いものが好ましい。なおかつ、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。

#### 【0023】

これらの理由から、前記無機物粒子は、誘電率定数が5以上、好ましくは、10以上の高誘電率の無機物粒子、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子またはこれらの混合体であることが好ましい。

#### 【0024】

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、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、ハフニア( $\text{HfO}_2$ )、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ またはこれらの混合体などがある。

#### 【0025】

本発明において、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子とは、リチウム元素を含むが、リチウムを保存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言う。リチウムイオン伝導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導・移動することができるので、電池内のリチウムイオン伝導度が高まり、これにより、電池の性能アップを図ることができる。前記リチウムイオン伝導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( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタンフォスフェート( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、0

$< x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3$  )、 $14Li_2O - 9Al_2O_3 - 38TiO_2 - 39P_2O_5$  などの  $(LiAlTiP)_x O_y$  系のガラス ( $0 < x < 4, 0 < y < 13$  )、リチウムランタンチタネート ( $Li_x La_y TiO_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$  )、 $Li_{3.25} Ge_{0.25} P_{0.75} S_4$  などのリチウムゲルマニウムチオオスフェート ( $Li_x Ge_y P_z S_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$  )、 $Li_3 N$  などのリチウムニトリド ( $Li_x N_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2$  )、 $Li_3 PO_4 - Li_2 S - SiS_2$  などの  $SiS_2$  系のガラス ( $Li_x Si_y S_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4$  )、 $LiI - Li_2 S - P_2 S_5$  などの  $P_2 S_5$  系のガラス ( $Li_x P_y S_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7$  ) またはこれらの混合物などがある。

本発明は、従来より塗布材として用いられてきている無反応性、または、低誘電率の無機物粒子よりも高い誘電率特性を有する無機物粒子を用いるところに特徴があり、さらに、従来には全く使用経験のない無機物粒子を分離膜として用いるところに特徴がある。

従来全く使用経験のない無機物粒子、すなわち、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)、 $Pb_{1-x} La_x Zr_{1-y} Ti_y O_3$  (PLZT)、 $PB(Mg_3 Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$  (PMN-PT)、ハフニア ( $HfO_2$ ) は、誘電率定数が100以上と高誘電率特性を示すだけでなく、一定の圧力の印加により伸縮される場合に電荷が発生して両側面間に電位差が生じる圧電性を有することにより、外部衝撃による両電極の内部短絡の発生を防ぎ、結果として、電池の安全性の向上を根本的に図ることができる。また、上述した如き高誘電率無機物粒子とリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を混合して用いる場合、これらのシナジー効果が倍加できる。

#### 【0026】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、構成成分である無機物粒子の直径、無機物粒子の含有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、且つ、気孔径及び気孔度を調節することができる。

#### 【0027】

前記無機物粒子の直径には制限がないが、均一な厚さのフィルムを形成すると共に、適切な空隙率を得るために、できる限り  $0.001$  ないし  $10 \mu m$  の範囲であることが好ましい。前記無機物粒子の直径が  $0.001 \mu m$  未満であれば、分散性が低下して有機無機複合多孔性フィルムの物性を調節し難く、 $10 \mu m$  を超えると、同じ固形粉の含有量をもって製造される有機無機複合多孔性フィルムが厚くなって機械的な物性が低下してしまう。さらに、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部短絡が起こる可能性が高くなる。

前記無機物粒子の含有量は、有機無機複合多孔性フィルムを構成する無機物粒子とバインダー高分子の混合物  $100$  重量% 当たり  $50$  ないし  $99$  重量% の範囲であることが好ましく、特に、 $60$  ないし  $95$  重量% であることが一層好ましい。前記無機物粒子の含有量が  $50$  重量% 未満であれば、高分子の含有量が高過ぎて無機物粒子間に形成されるインターstitial・ボリューム (interstitial volume) の減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的に電池の性能劣化が招かれる恐れがある。

その一方、前記無機物粒子の含有量が  $99$  重量% を超えると、高分子の含有量が低過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的に有機無機複合多孔性フィルムの機械的な物性が低下する。

#### 【0028】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムにおいて、多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に形成される活性層の成分のうち他の一つは、当業界において通常用いられる高分子である。特に、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) ができる限り低いものを用いることができ、好ましくは、 $-200$  ないし  $200$  の範囲である。これは、最終フィルムの柔軟性及び弾性などの機械的な物性を高められるためである。前記高分子は、無機物粒子と粒子との間を結合して安定的に固定するバインダーの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有機無機複合多孔性フィルムの機械的な物性が低下することを防ぐのに寄与する。

10

20

30

40

50

## 【0029】

また、前記バインダー高分子は、必ずしもイオン伝導能を有する必要はないが、イオン伝導能を有する高分子を用いる場合、電気化学素子の性能を一層高めることができる。このため、バインダー高分子は、できる限り誘電率定数が高いことが好ましい。実際に、電解液において、塩の解離度は電解液溶媒の誘電率定数によるため、前記高分子の誘電率定数が高いほど、本発明の電解質における塩の解離度を高めることができる。前記高分子の誘電率定数は、1.0ないし100（測定周波数 = 1 kHz）の範囲にあるものが使用可能であり、特に、10以上であることが好ましい。

## 【0030】

上述した機能の他に、本発明のバインダー高分子は、液体電解液の含浸時にゲル化して高い電解液の含浸率を示すという特徴を有する。これにより、溶解度指数が1.5ないし4.5 MPa<sup>1/2</sup>の高分子であることが好ましく、一層好ましくは、1.5ないし2.5 MPa<sup>1/2</sup>及び3.0ないし4.5 MPa<sup>1/2</sup>の範囲である。このため、ポリオレフィン類などの疎水性高分子よりは、多数の極性基を含む親水性高分子であることが好ましい。溶解度指数が1.5 MPa<sup>1/2</sup>未満であるか、または、4.5 MPa<sup>1/2</sup>を超える場合、通常の電池用液体電解液により含浸され難いためである。

使用可能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、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、ポリイミドまたはこれらの混合体などがある。これらの他にも、上述した特性を含む物質であれば、いかなる材料であっても単独または混合して用いることができる。

## 【0031】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、上述した如き無機物粒子及び高分子の以外に、その他の付加剤を活性層成分としてさらに含むことができる。

## 【0032】

多孔性基材上に無機物粒子とバインダー高分子の混合物を塗布して形成された本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、上述したように、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間におけるインターstitial・ボリューム（interstitial volume）により基材と活性層の両方ともに気孔構造が形成されることになる。前記有機無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の直径によるが、例えば、粒径が1 μm以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も1 μm以下となる。このような気孔構造は、以降に電解液の注液により埋められ、この充填された電解液は、イオン伝導の役割を果たす。このため、前記気孔径及び気孔度は、有機無機複合多孔性フィルムのイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、それぞれ0.01ないし10 μm、5ないし95%の範囲であることが好ましい。

## 【0033】

また、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムの厚さには特に制限がなく、電池の性能を考慮して調節すればよい。前記有機無機複合多孔性フィルムの厚さは1ないし100 μmの範囲であることが好ましく、特に、2ないし30 μmの範囲であることが一層好ましい。前記厚さの範囲を調節することにより、電池の性能アップを図ることができる。

本発明に従い電極上に形成される有機無機複合多孔性フィルムにおいて、無機物粒子及び高分子の組成には特に制限がなく、最終的に得られるフィルムの厚さ及び構造に応じて調節可能である。

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、最終電池の特性に応じて、微細気孔分離

10

20

30

40

50

膜、例えば、ポリオレフィン系の分離膜を併用して電池に適用することができる。

【0034】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、当業界における通常の方法により製造でき、その一実施の形態を挙げると、(a) バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、(b) 無機物粒子を前記段階(a)において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、(c) 気孔を有する多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に前記段階(b)の無機物粒子と高分子の混合物を塗布・乾燥する段階と、を含むことができる。

【0035】

先ず、1) 高分子を適宜な有機溶媒に溶解させて高分子溶液を得る。

10

【0036】

溶媒としては、使用しようとするバインダー高分子と溶解度指数がほとんど同じであり、しかも沸騰点が低いものであることが好ましい。これは、混合を均一に行うと共に、以降に溶媒を容易に除去するためである。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ある。

【0037】

2) 得られた高分子溶液に無機物粒子を加えて分散させ、無機物粒子及び高分子の混合物を得る。

20

高分子溶液に無機物粒子を加えた後、無機物粒子の破碎を行うことが好ましい。このとき、破碎時間は1ないし20時間であることが好適であり、破碎された無機物粒子の粒度は、上述したように、0.001ないし10 $\mu$ mであることが好ましい。破碎方法としては、通常の方法を採用することができ、特に、ボールミル法であることが好ましい。

無機物粒子及び高分子よりなる混合物の組成には特に制限がなく、これにより、最終的に製造される本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムの厚さ、気孔径及び気孔度を調節することができる。

すなわち、高分子(P)に対する無機物粒子(I)の比(I/P)が高くなるほど、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムの気孔度が高くなる。これは、同じ固形粉含有量(無機物粒子の重量+バインダー高分子の重量)において有機無機複合多孔性フィルムが厚くなる結果を招く。また、無機物粒子同士に気孔が形成される可能性が高くなって気孔径が大きくなるが、このとき、無機物粒子の直径(粒径)が大きくなるほど無機物同士の間隔が隔たるため、気孔径が大きくなる。

30

【0038】

3) 得られた無機物粒子及び高分子の混合物を準備された耐熱性多孔性基材上に塗布して乾燥することにより、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを得る。

【0039】

このとき、無機物粒子及び高分子の混合物を多孔性基材上に塗布する方法としては、当業界における通常の方法を用いることができ、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を組み合わせた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塗布するとき、多孔性基材の両面に塗布を行っても良く、片面にのみ選択的に行っても良い。

40

【0040】

このようにして製造された本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、電気化学素子、好ましくは、リチウム2次電池の分離膜として用いることができる。このとき、フィルムのバインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、前記分離膜を用いて電池を組み立てた後、注入された電解液と高分子が反応してゲル化することにより、ゲル状の有機無機複合電解質を形成することができる。

【0041】

本発明に係るゲル状の有機無機複合電解質は、従来の技術によるゲル状の高分子電解質

50

に比べて製造工程が容易であるだけでなく、マイクロ単位の気孔構造により注入される液体電解液が入れる空間が多数存在して高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すため、電池の性能アップを図ることができる。

さらに、本発明は、(a)正極と、(b)負極と、(c)前記正極と負極との間に挟まれる本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムと、(d)電解液と、を備える電気化学素子を提供する。

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1次電池、2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、前記2次電池のうちリチウム金属2次電池、リチウムイオン2次電池、リチウムポリマー2次電池またはリチウムイオンポリマー2次電池などを含むリチウム2次電池が好適に挙げられる。

前記電気化学素子に含まれた有機無機複合多孔性フィルムは、本発明でのように分離膜の役割を果たし、フィルムの構成成分のうち高分子として、液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質の役割も同時に行われる。このとき、有機無機複合多孔性フィルムの他に、微細気孔分離膜、例えば、ポリオレフィン系の分離膜を併用することができる。

#### 【0042】

電気化学素子は、当技術分野における通常の方法に従い製造することができ、その一実施の形態を挙げると、正極と負極との間に上述した如き有機無機複合多孔性フィルムを挟んで組み立てた後、電解液を注入することにより製造可能である。

#### 【0043】

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムと共に適用される電極には特に制限がなく、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付着して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、従来の電気化学素子の正極に用いら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。負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負極に使用可能な通常の前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。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り製造される箔などがあり、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組合せにより製造される箔などがある。

#### 【0044】

本発明において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正イオンまたはこれらの組合せよりなるイオンを含み、 $B^-$ は、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $ASf_6^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ などの負イオンまたはこれらの組合せよりなるイオン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)、 $\gamma$ -ブチロラクトン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、これらに限定されることはない。

#### 【0045】

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われればよい。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適用可能である。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを電池として適用する工程としては、通常の工程である巻き取りの他にも、分離膜と電極の積層及び折り畳み工程を行うことが可能である。本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムが前記工程のうち積層工程に適用される場合、電池の熱的安全性の向上効果は著しくなる。これは、通常の巻き取り工程により製造される電池に比べて、積層及び折り畳み工程により製造される電池の方において、分離膜の熱収縮が激しく起こるためである。また、積層工程は、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムのうち高分子の優れた接着特性により組み立て易くなるというメリットがある。このとき、主成分である無機物粒子及び高分子の含有量または高分子の物性により接着特性が調節でき、特に、高分子が極性を示すほど、且つ、ガラス転移温度（ $T_g$ ）または熔融温度（ $T_m$ ）が低いほど、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムと電極との間の接着が良好に行われる。

10

## 【0047】

以下、本発明への理解の一助となるために本発明の好適な実施例を挙げるが、下記の実施例は単に本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

## 【0048】

[ 実施例 1 ~ 6 . 有機無機複合多孔性フィルム及びこれを用いるリチウム 2 次電池の製造 ]

## 実施例 1

1 - 1 . 有機無機複合多孔性フィルム ( P V d F - C T F E / B a T i O <sub>3</sub> ) の製造

20

ポリビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン共重合体 ( P V d F - C T F E ) 高分子をアセトンに約 5 重量 % 加えた後、50 の温度において約 12 時間以上溶解させ、高分子溶液を得た。この高分子溶液に B a T i O <sub>3</sub> 粉末を固形粉 20 重量 % の濃度にて加え、12 時間以上ボールミル法を用いて B a T i O <sub>3</sub> 粉末を約 300 nm に破碎及び分散することにより、スラリーを得た。このようにして得られたスラリーをディップ・コート法を用いて厚さ 20 μ m 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 % ) に約 2 μ m の厚さに塗布した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0.3 μ m 及び 55 % であった。

## 【0049】

30

1 - 2 . リチウム 2 次電池の製造

## ( 正極の製造 )

正極活物質として L i C o O <sub>2</sub> 92 重量 %、導電材としてカーボンブラック 4 重量 %、結合剤として P V D F 4 重量 % を溶剤である N - メチル - 2 ピロリドン ( N M P ) に加え、正極混合物スラリーを得た。この正極混合物スラリーを厚さが約 20 μ m の正極集電体としてのアルミニウム薄膜に塗布・乾燥して正極を得、この正極に対してロールプレスを行った。

## 【0050】

## ( 負極の製造 )

負極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 ( P V d F )、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 % 及び 1 重量 % に調節して溶剤である N M P に加え、負極混合物スラリーを得た。この負極混合物スラリーを厚さが 10 μ m の負極集電体としての銅薄膜に塗布・乾燥して負極を得、この負極に対してロールプレスを行った。

40

## 【0051】

## ( 電池の製造 )

前記正極、負極及び実施例 1 - 1 に従い製造された各有機無機複合多孔性フィルムをスタッキング方式により組み立てた。次いで、このようにして組み立てられた電池に 1 M のリチウムヘキサフルオロフォスフェート ( L i P F <sub>6</sub> ) が溶解されているエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート ( E C / E M C = 1 : 2、体積比 ) 系の電解液を注入

50

してリチウム 2 次電池を得た。

【0052】

実施例 2

B a T i O<sub>3</sub> 粉末の代わりに P M N P T 粉末を用いて有機無機複合多孔性フィルム ( P V d F - C T F E / P M N P T ) を製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0 . 4 μ m 及び 6 0 % であった。

【0053】

実施例 3

B a T i O<sub>3</sub> 粉末の代わりに B a T i O<sub>3</sub> と A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の混合粉末 ( 重量比 = 3 0 : 7 0 ) を用いて有機無機複合多孔性フィルム ( P V d F - C T F E / B a T i O<sub>3</sub> - A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ) を製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0 . 2 μ m 及び 5 0 % であった。

【0054】

実施例 4

P V d F - C T F E の代わりにカルボキシルメチルセルロース ( C M C ) 高分子を水に約 2 重量% 加え、6 0 の温度において約 1 2 時間以上溶解させて高分子溶液を得、このようにして得られた高分子溶液を用いて有機無機複合多孔性フィルム ( C M C / B a T i O<sub>3</sub> ) を製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0 . 4 μ m 及び 5 8 % であった。

【0055】

実施例 5

P V d F - C T F E と B a T i O<sub>3</sub> 粉末の代わりに P V d F - H F P 及びリチウムチタンフォスフェート ( L i T i<sub>2</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>3</sub> ) 粉末を用い、厚さが約 2 0 μ m のポリエチレンテレフタレート多孔性基材 ( 気孔度 8 0 % ) に対する塗布厚さが約 2 μ m の有機無機複合多孔性フィルム ( P V d F - H F P / L i T i<sub>2</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>3</sub> ) を製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0 . 4 μ m 及び 5 8 % であった。

【0056】

実施例 6

P V d F - C T F E と B a T i O<sub>3</sub> 粉末の代わりに P V d F - H F P 及び B a T i O<sub>3</sub> と L i T i<sub>2</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>3</sub> の混合粉末 ( 重量比 = 5 0 : 5 0 ) を用いて有機無機複合多孔性フィルム ( P V d F - H F P / L i T i<sub>2</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>3</sub> - B a T i O<sub>3</sub> ) を製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンテレフタレート多孔性基材に含浸・塗布された活性層内の気孔径及び気孔度はそれぞれ 0 . 3 μ m 及び 5 3 % であった。

【0057】

[ 比較例 1 ~ 3 ]

比較例 1

通常の P P / P E / P P 分離膜 ( 図 3 参照 ) を用いた以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。このとき、前記分離膜の膜厚は 0 . 0 1 μ m 以下であり、気孔度は約 5 % であった。

【0058】

比較例 2

L i T i<sub>2</sub> ( P O<sub>4</sub> )<sub>3</sub> と P V d F - H F P の組成比を 1 0 : 9 0 重量比 ( % ) にして有機無機複合多孔性フィルムを製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウ

10

20

30

40

50

ム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、有機無機複合多孔性フィルムは  $0.01 \mu\text{m}$  以下であり、気孔度は約 5% であった。

【0059】

比較例 3

多孔性基材として PP/PE/PP 分離膜を用い、BaTiO<sub>3</sub> と PVdF-HFP の組成比を 10:90 重量比 (%) にして有機無機複合多孔性フィルムを製造した以外は、前記実施例 1 の方法と同様にしてリチウム 2 次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、有機無機複合多孔性フィルムの気孔径は  $0.01 \mu\text{m}$  以下であり、気孔度は約 5% であった。

【0060】

実験例 1 . 有機無機複合多孔性フィルムの表面分析

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムの表面を分析するために、下記の如き実験を行った。

【0061】

試料として実施例 1 に従い製造された PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub> を用い、対照群としては PP/PE/PP 分離膜を用いた。

【0062】

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面を確認したところ、比較例 1 の PP/PE/PP 分離膜は通常の微細気孔構造を示していた (図 3 参照)。これとは異なり、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、多孔性基材だけではなく、多孔性基材の表面または基材中の気孔部の一部に無機物粒子が塗布されて気孔構造を形成していることが確認できた (図 2 参照)。

【0063】

実験例 2 . 有機無機複合多孔性フィルムの熱収縮分析

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムを従来の分離膜と比較するために、下記の如き実験を行った。

【0064】

試料として、耐熱性多孔性基材を用いて製造された実施例 1 の有機無機複合多孔性フィルム (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) を用い、対照群としては、PP/PE/PP 分離膜、従来のポリオレフィン系の分離膜を用いて製造された比較例 3 の有機無機複合多孔性フィルム (PVdF-HFP/BaTiO<sub>3</sub>) をそれぞれ用いた。

【0065】

各試料を 150 の温度において 1 時間放置した後、これらを集めて確認したところ、それぞれ異なる様子を示していた。すなわち、対照群としての PP/PE/PP 分離膜は高温により収縮されてほとんど形体のみ残され、PP/PE/PP 分離膜に無機物層が形成された比較例 3 のフィルムもまた格段に収縮されていることが確認できた。これは、耐熱性無機物粒子を適用するとしても、基材そのものが熱的衰弱性を有するポリオレフィン系である場合、熱的安全性の向上効果がほとんど見られないということを意味する。これに対し、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは熱収縮がほとんど起こらない良好な状態を示していた (図 5 参照)。

【0066】

これより、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムは、優れた熱的安全性を有することが分かる。

【0067】

実験例 3 . リチウム 2 次電池の安全性評価

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムを含むリチウム 2 次電池の安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【0068】

実験には、実施例 1 ないし 6 に従い製造されたリチウム 2 次電池を用いた。また、対照群として、商用レベルの PP/PE/PP 分離膜を用いた比較例 1 の電池、10:90 重

10

20

30

40

50

量比(%)を有する  $LiTi_2(PO_4)_3$  / PVdF - HF P フィルムを分離膜として用いた比較例2の電池及び商用レベルの PP / PE / PP 分離膜に 10 : 90 重量比(%)よりなる  $BaTiO_3$  / PVdF - HF P 塗布層が形成されたフィルムを分離膜として用いた比較例3の電池を用いた。

【0069】

3 - 1 . ホットボックス実験

各電池を 150 及び 160 の高温においてそれぞれ1時間保存後、電池の状態を調べて下記表1に示した。

【0070】

実験の結果、商用レベルの PP / PE / PP 分離膜を用いた比較例1及び比較例3の電池は、160 の温度下で1時間保存したとき、電池の爆発現象が見られた。これは、高温保存によりポリオレフィン系の分離膜が激しく熱収縮・溶融破壊され、その結果、電池の両電極である正極及び負極に内部短絡が引き起こされていることを意味する。これに対し、本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムを含むリチウム2次電池は、160 の高温においても発火及び燃焼が起こらず、安全な状態を示していた(表1参照)。

10

【0071】

これより、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを含むリチウム2次電池は、優れた熱的安全性を有するということが分かる。

【表1】

20

	ホットボックス実験の条件	
	150℃/1時間	160℃/1時間
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
比較例1	○	X
比較例2	○	○
比較例3	○	X

30

【0072】

3 - 2 . 過充電実験

各電池を 6V / 1A 及び 10V / 1A の条件下で充電後、電池の状態を調べて下記表2に示した。

【0073】

実験の結果、商用レベルの PP / PE / PP 分離膜を用いた比較例1及び比較例3の電池には爆発現象が見られた(図6参照)。これは、電池の過充電によりポリオレフィン系の分離膜が収縮されて電極同士が短絡され、これにより電池の安全性が低下していることを意味する。これに対し、本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムを含むリチウム2次電池は、過充電時にも安全な状態を示していた(表2及び図6参照)。

40

【表 2】

	過充電実験の条件	
	6 V / 1 A	10 V / 1 A
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
比較例 1	X	X
比較例 2	○	○
比較例 3	X	X

10

## 【0074】

実験例 4 . リチウム 2 次電池の性能評価

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムを含むリチウム 2 次電池の高率放電特性及びサイクル特性を評価するために、下記の如き実験を行った。

## 【0075】

4 - 1 . C - r a t e 特性の評価

20

実験には、実施例 1 ないし 6 に従い製造されたリチウム 2 次電池を用いた。対照群としては、商用レベルの PP / PE / PP 分離膜を用いた比較例 1 の電池、10 : 90 重量比 (%) を有する  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  / PVdF - HFP フィルムを分離膜として用いた比較例 2 の電池及び商用レベルの PP / PE / PP 分離膜に 10 : 90 重量比 (%) を有する  $\text{BaTiO}_3$  / PVdF - HFP 塗布層が形成されたフィルムを分離膜として用いた比較例 3 の電池を用いた。

## 【0076】

電池の容量が 760 mAh である各電池に対し、0.5 C , 1 C , 2 C の放電速度にてサイクリングを行った。その後、これらの放電容量を C - r a t e 特性別にまとめ、下記表 3 に示した。

30

## 【0077】

実験の結果、高誘電率の無機物粒子またはリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子及びバインダー高分子の組成比が 10 : 90 重量比 (%) である有機無機複合多孔性フィルムをそれぞれ分離膜として用いた比較例 2 及び比較例 3 の電池は、本発明の全ての実施例に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム及び従来のポリオレフィン系の分離膜を用いた電池に比べて放電速度別の容量が著しく低下していた (表 3 参照)。これは、無機物粒子の量が高分子に比べて相対的に減ったために無機物粒子同士間におけるインターstitial・ボリュウム (interstitial volume) により形成された気孔径及び気孔度が格段に下がり、電池の性能低下が招かれていることを意味する。

## 【0078】

40

これに対し、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを備えたりチウム 2 次電池は、2 C の放電速度まで従来のポリオレフィン系の分離膜と同じ高率放電 (C - r a t e) 特性を示していた (表 3 及び図 7 参照)。

【表 3】

	放電速度 (mA h)		
	0.5 C	1 C	2 C
実施例 1	756	745	692
実施例 2	757	747	694
実施例 3	758	746	693
実施例 4	755	742	691
実施例 5	756	745	792
実施例 6	757	747	791
比較例 1	752	741	690
比較例 2	630	582	470
比較例 3	612	551	434

10

【0079】

## 4-2. サイクル特性の評価

評価には、有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>) と商用レベルの PP / PE / PP 分離膜をそれぞれ用いる実施例 1 及び比較例 1 のリチウム 2 次電池を用いた。各電池に対し、23 の温度下で 0.5 C の電流にて 4.2 ないし 3 V の区間において充電を行い、初期容量を測定した後、300 サイクルを繰り返し行った。

20

【0080】

実験の結果、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを分離膜として用いたリチウム 2 次電池は、300 サイクルが経過しても 80 % 以上の電池効率を示し、従来のポリオレフィン系の分離膜と同等なサイクル特性を示していた (図 8 参照)。これより、本発明に係る有機無機複合多孔性フィルムを備える電気化学素子は、優れた寿命特性を示すことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図 1】本発明に従い製造された有機無機複合多孔性フィルムの模式図。

【図 2】実施例 1 に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>) の SEM 写真。

30

【図 3】比較例 1 に用いられたポリオレフィン系の分離膜 (PP / PE / PP) の SEM 写真。

【図 4】従来の技術に従いバインダー高分子を用いない状態で製造されたフィルム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> / PET 不織布) の SEM 写真。

【図 5】実施例 1 に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>)、商用レベルの PP / PE / PP 分離膜及び PP / PE / PP 分離膜上に無機物層が形成された比較例 3 の有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - HFIP / BaTiO<sub>3</sub>) をそれぞれ 150 において 1 時間放置した後の写真。

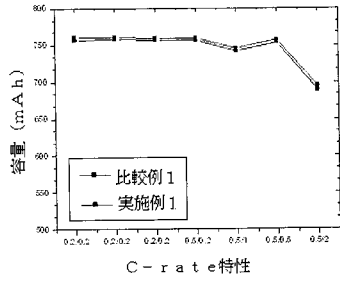
【図 6】比較例 1 に従い製造された商用レベルの PP / PE / PP 分離膜と実施例 1 に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>) をそれぞれ備えるリチウム 2 次電池に対して過充電実験を行った後の比較写真とグラフ。

40

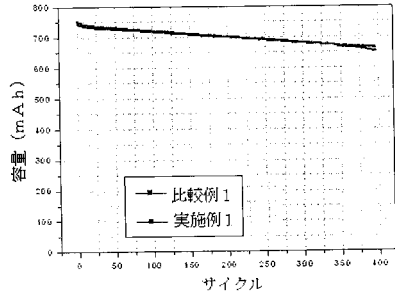
【図 7】比較例 1 に従い製造された商用レベルの PP / PE / PP 分離膜と実施例 1 に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>) をそれぞれ備えるリチウム 2 次電池の高率放電特性 (C - rate) を比較して示すグラフ。

【図 8】比較例 1 に従い製造された商用レベルの PP / PE / PP 分離膜と実施例 1 に従い製造された有機無機複合多孔性フィルム (PVdF - CTFE / BaTiO<sub>3</sub>) をそれぞれ備えるリチウム 2 次電池のサイクル特性を比較して示すグラフ。

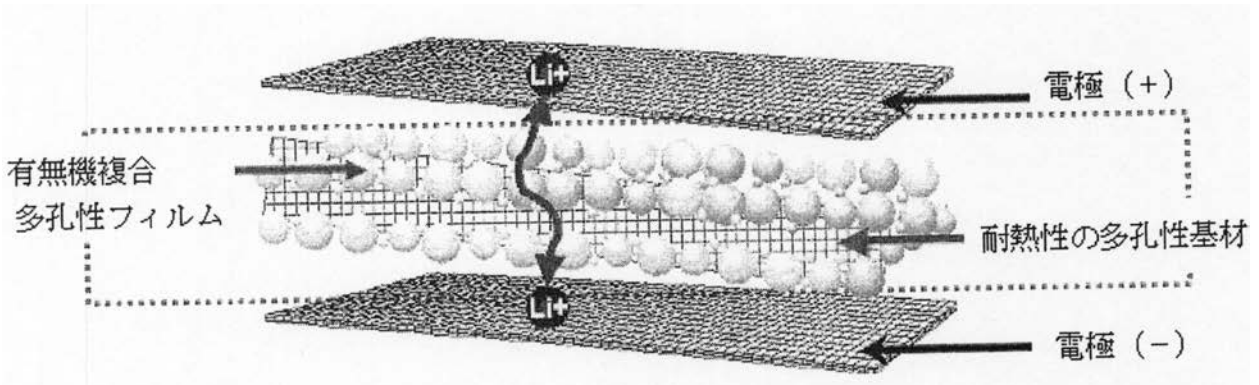
【 図 7 】



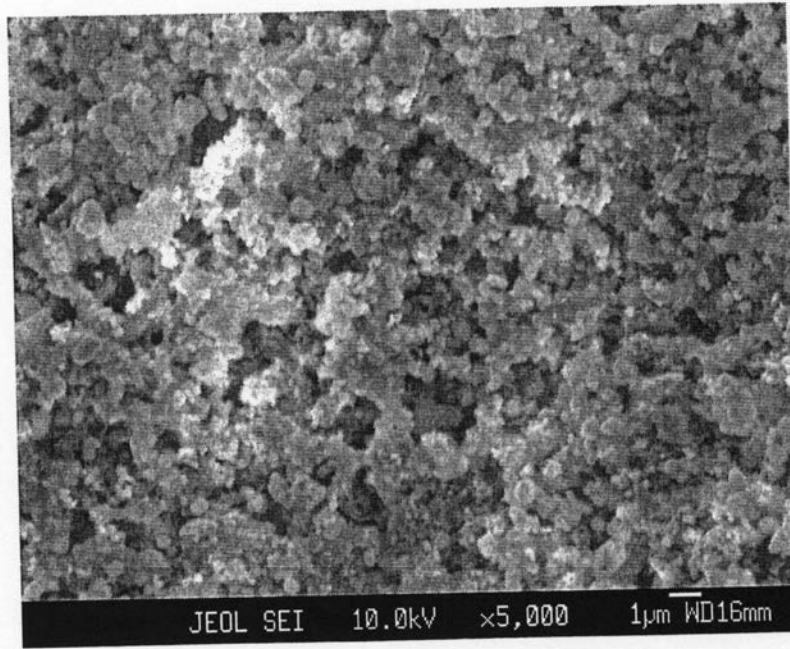
【 図 8 】



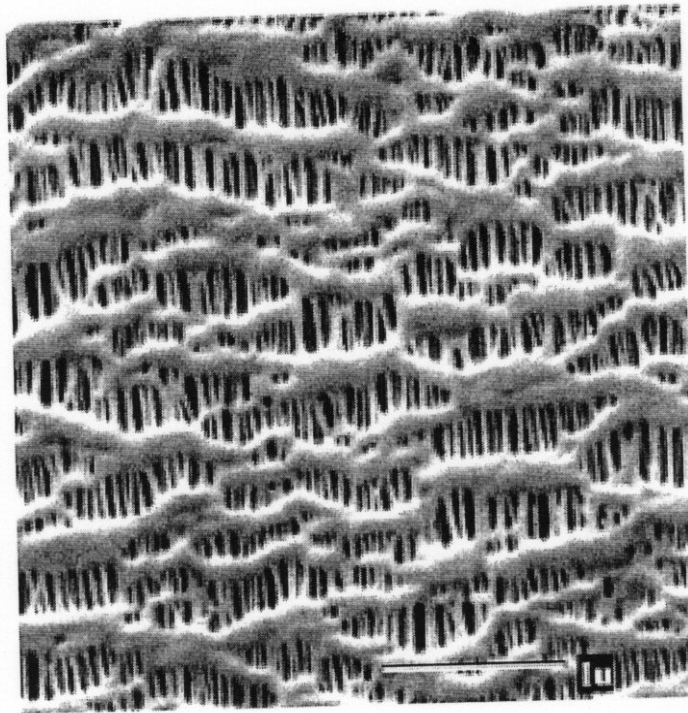
【 図 1 】



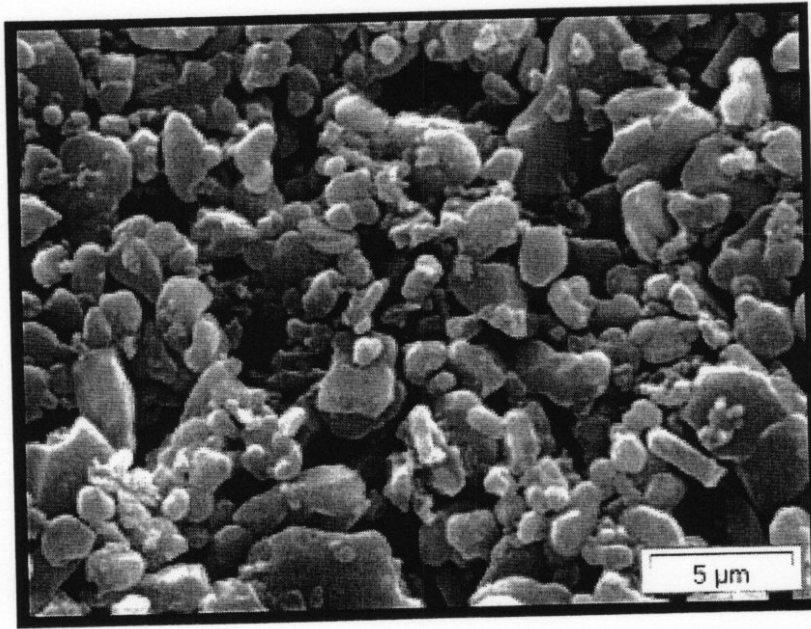
【 図 2 】



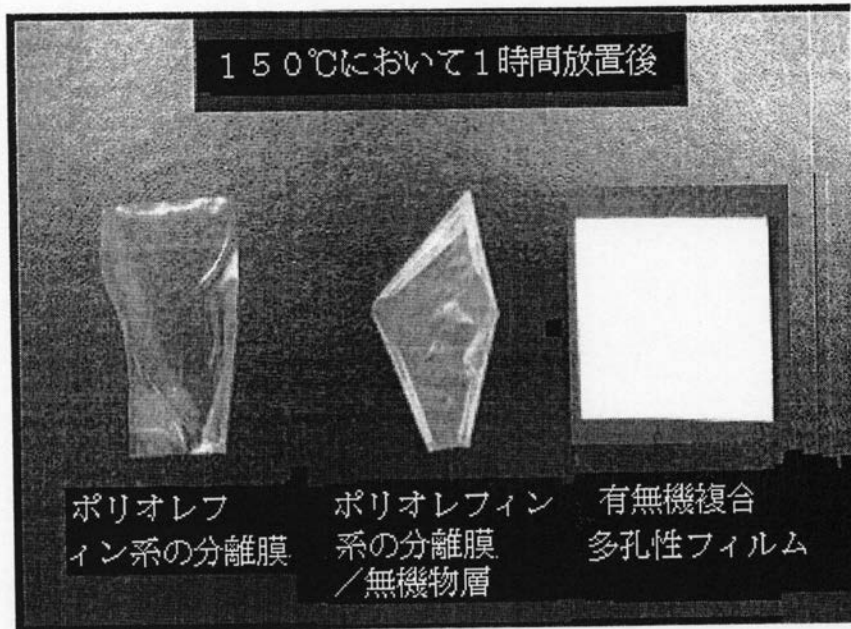
【 図 3 】



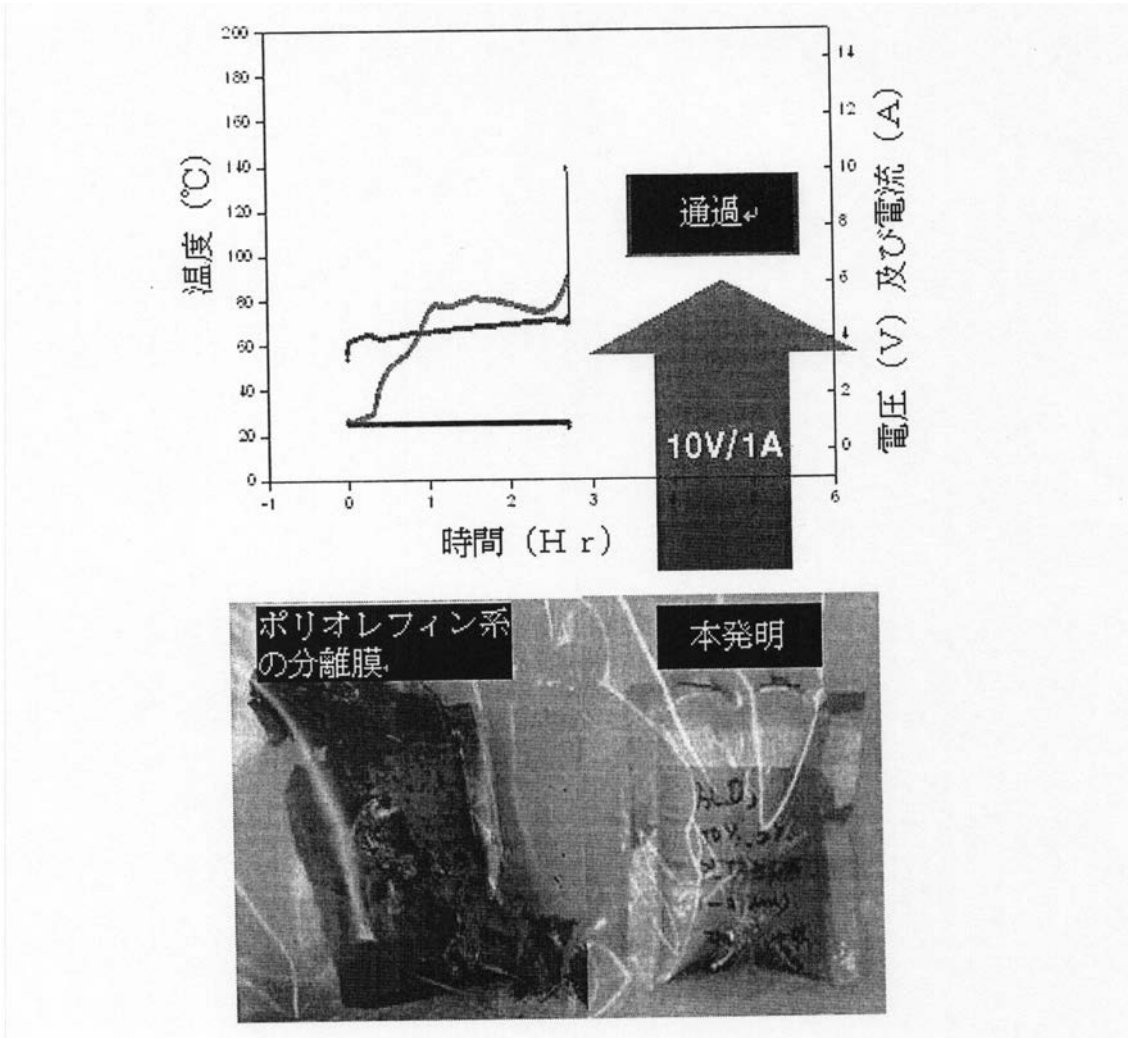
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 リー、サン ヨン  
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、エキスポ、アパートメント、103-904
- (72)発明者 キム、ソク コー  
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、エキスポ、アパートメント、211-1203
- (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
- Fターム(参考) 4F100 AA02B AA04B AA18B AA19B AA21B AA24B AA25B AA27B AA28B AA33B  
AJ06B AK17B AK19B AK23B AK25B AK27B AK41A AK42A AK45A AK46A  
AK49A AK54B AK55A AK56A AK74B AT00A DB00B DE01B DJ10A DJ10B  
GB41 JA05B JG01B YY00B  
5H021 BB12 BB13 CC04 EE02 EE08 EE10 EE21 EE22 HH00 HH01  
HH02 HH03 HH06