

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6987963号
(P6987963)

(45) 発行日 令和4年1月5日(2022.1.5)

(24) 登録日 令和3年12月3日(2021.12.3)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 50/443 (2021.01)	HO 1 M 50/443 M
HO 1 M 50/446 (2021.01)	HO 1 M 50/446
HO 1 M 50/451 (2021.01)	HO 1 M 50/451
HO 1 M 50/489 (2021.01)	HO 1 M 50/489
HO 1 M 50/434 (2021.01)	HO 1 M 50/434

請求項の数 21 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-505453 (P2020-505453)	(73) 特許権者 500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(86) (22) 出願日 令和1年6月21日(2019.6.21)	
(65) 公表番号 特表2020-529708 (P2020-529708A)	
(43) 公表日 令和2年10月8日(2020.10.8)	
(86) 国際出願番号 PCT/KR2019/007549	(74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開番号 W02019/245343	(74) 代理人 100122161 弁理士 渡部 崇
(87) 国際公開日 令和1年12月26日(2019.12.26)	(72) 発明者 ジューソン・イ 大韓民国・テジョン・34122・ユソン -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
審査請求日 令和2年1月31日(2020.1.31)	
(31) 優先権主張番号 10-2018-0072378	
(32) 優先日 平成30年6月22日(2018.6.22)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用セパレータ、それを含む電気化学素子及びセパレータの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性高分子基材と、
前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に形成され、熱伝導性無機粒子及びコア-シェル粒子を含み、前記粒子同士がバインダー高分子によって結着している多孔性有機無機コーティング層とを含み、
前記熱伝導性無機粒子が、 $20 \sim 350 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の熱伝導度を有し、
前記コア-シェル粒子は、コア部と、前記コア部の表面を囲んでいるシェル部とを含み、前記コア部は $150 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で吸熱特性のある金属水酸化物を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含み、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋可能な官能基を含む高分子である、電気化学素子用セパレータ。

【請求項 2】

前記熱伝導性無機粒子が、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、請求項 1 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 3】

前記コア-シェル粒子の直径が $50 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ であり、前記シェル部の厚さが $1 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ である、請求項 1 または 2 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 4】

前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、ジルコニウム、カルシウ

ム、ストロンチウム、バリウム、アンチモン、スズ、亜鉛及び希土類元素からなる群より選択された一種またはそれ以上の元素を含む水酸化物である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 5】

前記非水溶性高分子が、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエン-スチレンゴム、アクリル系共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン、ポリシアノアクリレート、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 6】

前記架橋可能な官能基を含む高分子が、主鎖に官能基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアナート基、メチロール基、アミン基、シアノエチル基、またはこれらのうち二種以上を含む、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 7】

前記コア-シェル粒子が、前記コア部 100 重量部を基準にして、前記シェル部を 0.5 ～ 3 重量部で含む、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 8】

前記コア-シェル粒子の含量が、前記熱伝導性無機粒子 100 重量部を基準にして、30 ～ 90 重量部である、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 9】

前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含む、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 10】

前記吸熱性有機粒子が、100℃～150℃の融点を有する高分子である、請求項 9 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 11】

前記吸熱性有機粒子が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、請求項 9 または 10 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 12】

前記吸熱性有機粒子の含量が、前記熱伝導性無機粒子 100 重量部を基準にして、10 ～ 80 重量部である、請求項 9 から 11 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 13】

前記多孔性有機無機コーティング層が単一層または多層構造である、請求項 9 から 12 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 14】

前記多層構造が、コア-シェル粒子を含む第 1 多孔性有機無機コーティング層と、前記第 1 多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第 2 多孔性有機無機コーティング層とを含むか、又は、

吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第 1 多孔性有機無機コーティング層と、前記第 1 多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、コア-シェル粒子を含む第 2 多孔性有機無機コーティング層とを含む、請求項 13 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 15】

カソード、アノード、及び前記カソードとアノードとの間に介在されたセパレータを含み、

前記セパレータが、請求項 1 から 14 のうちいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータである、電気化学素子。

10

20

30

40

50

【請求項 1 6】

多孔性高分子基材を用意する段階と、

前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に、熱伝導性無機粒子及びコア－シェル粒子を含み、前記粒子同士がバインダー高分子によって結着している多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含み、

前記コア－シェル粒子は、コア部と、前記コア部の表面を囲んでいるシェル部とを含み、前記コア部は150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含み、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋可能な官能基を含む高分子である、請求項 1 から 1 4 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

10

【請求項 1 7】

前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階が、コア－シェル粒子、熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを多孔性高分子基材の少なくとも一面に塗布して乾燥する段階を含む、請求項 1 6 に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 1 8】

前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階が、前記多孔性高分子基材の少なくとも一面にコア－シェル粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含むか、又は、

20

前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面にコア－シェル粒子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含む、請求項 1 6 または 1 7 に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 1 9】

前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含む、請求項 1 7 または 1 8 に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 2 0】

30

前記第1多孔性有機無機コーティング層及び第2多孔性有機無機コーティング層がそれぞれ独立的に吸熱性有機粒子をさらに含む、請求項 1 8 に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 2 1】

前記溶媒が、アセトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、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）及びシクロヘキサンのうちいずれか一種、または、これらのうち二種以上の混合物を含む、請求項 1 7 から 2 0 の何れか一項に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0 0 0 1】

本発明は、電気化学素子用セパレータ、それを含む電気化学素子及びセパレータの製造方法に関し、具体的には、吸熱機能だけでなく、高い熱伝導度を有する電気化学素子用セパレータ、それを含む電気化学素子及びセパレータの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

本出願は、2018年6月22日出願の韓国特許出願第10－2018－0072378号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0 0 0 3】

50

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が益々高まっている。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益々具体化されている。電気化学素子はこのような面から最も注目されている分野であり、なかでも充放電可能な二次電池の開発には関心が寄せられている。近年は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せるために新たな電極と電池の設計に関連する研究開発が行われている。

【0004】

現在適用されている二次電池のうち1990年代初頭に開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を使用するNi-MH、Ni-Cd、硫酸-鉛電池などの従来の電池に比べて、作動電圧が高くエネルギー密度が格段に高いという長所から脚光を浴びている。

10

【0005】

リチウム二次電池などの電気化学素子は多くのメーカーで生産されているが、それらの安全特性はそれぞれ異なる様相を呈する。このような電気化学素子の安全性を評価及び確保することは非常に重要である。最も重要であるとして考慮すべき事項は、電気化学素子が誤作動してもユーザに傷害を負わせてはならないということであり、そのため安全規格では電気化学素子内の発火及び発煙などを厳しく規制している。電気化学素子の安全特性において、電気化学素子が過熱されて熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合は、爆発につながる恐れがある。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高分子基材は、材料的特性及び延伸を含む製造工程上の特性によって、100℃以上で著しい熱収縮挙動を見せ、カソードとアノードとの間の短絡を起こす恐れがある。

20

【0006】

このような電気化学素子の安全性問題を解決するため、多数の気孔を有する多孔性高分子基材の少なくとも一面に、過量の無機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有機無機コーティング層を形成したセパレータが提案されている。

【0007】

しかし、多孔性有機無機コーティング層を備えるセパレータでは、電池の温度が急激に上昇する場合、発生する熱を吸収するのに限界があり、特に釘貫通安全性テストで発生する局所的な熱を制御するためには吸熱機能のある層を必要とするが、従来のセパレータではこのような問題が認識されていない。

30

【0008】

一方、特許文献1においては、熱伝導性フィラーを使用して熱を拡散させようと試みたが、電池内で発生する熱自体を吸収することはできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2014-0037661号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

40

本発明が解決しようとする課題は、吸熱機能のある電気化学素子用セパレータを提供することである。

【0011】

本発明が解決しようとする他の課題は、改善された吸熱性能を有し、且つ、熱伝導度の高い電気化学素子用セパレータを提供することである。

【0012】

本発明が解決しようとするさらに他の課題は、前記電気化学素子用セパレータを含む電気化学素子を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的及び長所は、特許請求の範囲に示される手段または方法、及びその組

50

合せによって実現することができる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一態様によれば、下記具現例による電気化学素子用セパレータが提供される。

【0015】

第1具現例は、

多孔性高分子基材と、

前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に形成され、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子を含み、前記粒子同士がバインダー高分子によって結着している多孔性有機無機コーティング層とを含み、

前記コアシェル粒子は、コア部と、前記コア部の表面を囲んでいるシェル部とを含み、前記コア部は150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含み、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋高分子である、電気化学素子用セパレータに関する。

【0016】

第2具現例は、第1具現例において、

前記熱伝導性無機粒子が、20～350W/m・Kの熱伝導度を有する、電気化学素子用セパレータに関する。

【0017】

第3具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記熱伝導性無機粒子が、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0018】

第4具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記コアシェル粒子の直径が50nm～900nmであり、前記シェル部の厚さが1nm～20nmである、電気化学素子用セパレータに関する。

【0019】

第5具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、ジルコニウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アンチモン、スズ、亜鉛及び希土類元素からなる群より選択された一種またはそれ以上の元素を含む水酸化物である、電気化学素子用セパレータに関する。

【0020】

第6具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記非水溶性高分子が、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエン-スチレンゴム、アクリル系共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン、ポリシアノアクリレート、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0021】

第7具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記架橋高分子が、主鎖に官能基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアナート基、メチロール基、アミン基、シアノエチル基、またはこれらのうち二種以上を含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0022】

第8具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、

前記コアシェル粒子が、前記コア部100重量部を基準にして、前記シェル部を0.5～3重量部で含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0023】

第9具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、
前記コアシェル粒子の含量が、前記熱伝導性無機粒子100重量部を基準にして、30～90重量部である、電気化学素子用セパレータに関する。

【0024】

第10具現例は、上述した具現例のうち一具現例において、
前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0025】

第11具現例は、第10具現例において、
前記吸熱性有機粒子が、100℃～150℃の融点を有する高分子である、電気化学素子用セパレータに関する。 10

【0026】

第12具現例は、第10または第11具現例において、
前記吸熱性有機粒子が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体、またはこれらのうち二種以上の混合物を含む、電気化学素子用セパレータに関する。

【0027】

第13具現例は、第10～第12具現例のうち一具現例において、
前記吸熱性有機粒子の含量が、前記熱伝導性無機粒子100重量部を基準にして、10～80重量部である、電気化学素子用セパレータに関する。 20

【0028】

第14具現例は、第10～第13具現例のうち一具現例において、
前記多孔性有機無機コーティング層が単一層または多層構造である、電気化学素子用セパレータに関する。

【0029】

第15具現例は、第14具現例において、
前記多層構造が、コアシェル粒子を含む第1多孔性有機無機コーティング層と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第2多孔性有機無機コーティング層とを含むか、又は、
吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第1多孔性有機無機コーティング層と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、コアシェル粒子を含む第2多孔性有機無機コーティング層とを含む、電気化学素子用セパレータに関する。 30

【0030】

本発明の他の態様によれば、下記具現例による電気化学素子が提供される。

【0031】

第16具現例は、
カソード、アノード、及び前記カソードとアノードとの間に介在されたセパレータを含み、
前記セパレータが、第1～第15具現例のうちいずれか一具現例による電気化学素子用セパレータである、電気化学素子に関する。 40

【0032】

本発明のさらに他の態様によれば、下記具現例による電気化学素子用セパレータの製造方法が提供される。

【0033】

第17具現例は、
多孔性高分子基材を用意する段階と、
前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子を含み、前記粒子同士がバインダー高分子によって結着している多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含み、
前記コアシェル粒子は、コア部と、前記コア部の表面を囲んでいるシェル部とを含み 50

、前記コア部は150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含み、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋高分子である、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【0034】

第18具現例は、第17具現例において、

前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階が、コア-シェル粒子、熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを多孔性高分子基材の少なくとも一面に塗布して乾燥する段階を含む、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【0035】

第19具現例は、第17または第18具現例において、

前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階が、前記多孔性高分子基材の少なくとも一面にコア-シェル粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含むか、又は、

前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面にコア-シェル粒子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成する段階とを含む、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【0036】

第20具現例は、第18具現例において、

前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含む、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【0037】

第21具現例は、第19具現例において、

前記第1多孔性有機無機コーティング層及び第2多孔性有機無機コーティング層がそれぞれ独立的に吸熱性有機粒子をさらに含む、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【0038】

第22具現例は、第18～第21具現例のうち一具現例において、

前記溶媒が、アセトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、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)及びシクロヘキサンのうちいずれか一種、または、これらのうち二種以上の混合物を含む、電気化学素子用セパレータの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0039】

本発明の一態様によれば、多孔性有機無機コーティング層内に熱伝導性無機粒子を含むことで、電池内で発生する熱を迅速に分散させることができ、安全性が改善された電気化学素子用セパレータを提供することができる。

【0040】

本発明の一態様によれば、多孔性有機無機コーティング層内に吸熱特性のある金属水酸化物を含むことで、電池内で発生する熱をより迅速に吸収して安全性が改善された電気化学素子用セパレータを提供することができる。

【0041】

本発明の一態様によれば、前記金属水酸化物がコア-シェル粒子のコア部に含まれ、前記コア部の表面が高分子樹脂を含むシェル部で囲まれているため、前記金属水酸化物粒子が水分を放出することで生じる電池性能の低下を減少させることができる。

【0042】

本発明の一態様によれば、前記セパレータを採用することで、安全性が改善された電気

10

20

30

40

50

化学素子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0043】

以下、本発明を詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常のや辞書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必ず意味及び概念で解釈されねばならない。

【0044】

本発明は、電気化学素子用セパレータ及びそれを含む電気化学素子に関する。

【0045】

リチウム二次電池などの電気化学素子において、多孔性高分子基材のみから構成されたセパレータは高温で熱収縮現象が発生し、カソードとアノードとの間に短絡が生じる問題がある。

【0046】

このような熱収縮を防止するため、従来のセパレータは無機粒子及びバインダー高分子を含む多孔性有機無機コーティング層を備える。

【0047】

しかし、従来の多孔性有機無機コーティング層では、前記無機粒子が熱収縮現象の改善及び外部からの衝撃に対する抵抗としてのみ機能するため、電池内で急激に熱が発生する場合、このような熱を自体的に吸収することはできない。

【0048】

上記のように電池内で発生する熱を自体的に減少させるため、本発明の一態様による電気化学素子用セパレータは、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子を含む多孔性有機無機コーティング層を提供する。

【0049】

本発明の一態様による電気化学素子用セパレータは、多孔性高分子基材の少なくとも一面に多孔性有機無機コーティング層を含み、前記多孔性有機無機コーティング層はコアシェル粒子を含む。

【0050】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子は、コア部及び前記コア部の表面を囲んでいるシェル部を含む。

【0051】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コア部は150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物を含む。具体的には、前記金属水酸化物は180℃～350℃、190℃～300℃、または200℃～250℃で熱を吸収することができる。

【0052】

本発明において「150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物」とは、上記の温度範囲で吸熱反応を起こす金属水酸化物を意味する。このような数値範囲で吸熱特性があるか否かは、例えばDSC(Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量計)を用いて分析することができる。

【0053】

前記金属水酸化物の吸熱反応が上記の範囲で起きる場合、正常な電池の組み立て及び駆動が可能であり、前記吸熱反応によってリチウム二次電池の熱暴走時の安全性を改善することができる。

【0054】

本発明の具体的な一実施形態において、前記金属水酸化物は、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、ジルコニウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アンチモン、スズ、亜鉛及び希土類元素からなる群より選択された一種またはそれ以上の元素を含む水酸化物であり得る。

【0055】

10

20

30

40

50

本発明の具体的な一実施形態において、前記金属水酸化物は、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムであり得る。

【0056】

前記水酸化アルミニウムは、200℃以上の温度で熱吸収を通じてアルミナ (Al_2O_3) と水 (H_2O) とに分解され、このとき、約1000 J/g 程度の熱エネルギーを吸収するようになる。

【0057】

前記水酸化マグネシウムは、350℃以上の温度で熱吸収を通じて酸化マグネシウム (MgO) と水 (H_2O) とに分解され、このとき、約1300 J/g 程度の熱を吸収するようになる。

10

【0058】

したがって、前記金属水酸化物粒子が電気化学素子内で発生する熱を発生すると直ぐに吸熱反応を通じて吸収することで、電気化学素子の安全性向上をより効果的に図ることができる。

【0059】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子は、コア部の表面を囲んでいるシェル部を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含む。

【0060】

本発明において「シェル部」とは、コア部の表面の一部さえも外部に露出して空いた空間が生じないように、コア部の表面全体を完全に囲む部分を意味する。

20

【0061】

本発明の具体的な一実施形態において、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋高分子であり得る。

【0062】

本発明において「非水溶性高分子」とは、25℃で高分子0.5 gを100 gの水に溶解させたとき、不溶分が90質量%以上である高分子を意味する。このように非水溶性高分子で前記コア部の表面全体を完全に囲むことで、リチウム二次電池の正常稼動条件下で、前記金属水酸化物の吸熱反応によって生じ得る水分を根本的に遮断することができる。

【0063】

本発明の具体的な一実施形態において、前記非水溶性高分子は、スチレンブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレンゴム、アクリル系共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン、ポリシアノアクリレート、またはこれらのうち二種以上の混合物であり得る。

30

【0064】

本発明において「架橋高分子」は、該当高分子の鎖を連結して電解液含浸時に膨潤性を低減させることで、電解液が直接金属水酸化物と接触することを防止するために使用する。前記架橋高分子を製造する方式の非制限的な例としては、UV照射、熱重合、開始剤重合などが挙げられる。すなわち、本発明における架橋高分子は、電解液に対する膨潤性が低い高分子である。したがって、本発明による架橋高分子を使用する場合、電解液と金属水酸化物とが直接接触することを防止し、金属水酸化物による吸熱反応によって水分が発生する現象を予め防止することができる。

40

【0065】

本発明の具体的な一実施形態において、前記架橋高分子は、架橋可能な官能基を含んでいれば、特に制限されない。

【0066】

本発明の具体的な一実施形態において、前記架橋高分子は、主鎖に官能基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアナート基、メチロール基、アミン基、シアノエチル基、またはこれらのうち二種以上を含むことができる。

【0067】

50

本発明の具体的な一実施形態において、前記架橋高分子は、シアノエチルポリビニルアルコールであり得る。

【0068】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子の直径は熱伝導性無機粒子の直径に相応し、シェルの厚さは1 nm～20 nm、2 nm～19 nm、または、3 nm～18 nmであり得る。前記コアシェル粒子が上記のような直径を有することで、分散性が適切に維持され、多孔性有機無機コーティング層内の密集構造が確保されて熱伝達経路を確保でき、大き過ぎる直径によってコーティング層の厚さが増加し、電池エネルギー密度が低減することを防止することができる。すなわち、本発明の一態様によれば、コアシェル粒子の直径と熱伝導性無機粒子の直径とが同一または類似の値を有することで、多孔性有機無機コーティング層内の構造をより密集させることができ、エネルギー密度を向上させると同時に熱収縮率を改善することができる。

10

【0069】

本発明の具体的な一実施形態において、前記シェルの厚さが上記の範囲を超える場合、多孔性コーティング層が過剰に厚くなって熱伝達を妨害し、また、シェルの厚さが上記の範囲に及ばない場合、金属水酸化物と電解液とが接触して副反応を起こす恐れがある。

【0070】

本発明において、前記コアシェル粒子の直径は「D50直径」を意味し、吸熱性有機粒子の直径と同じ方法で測定可能である。

【0071】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子は、前記コア部を100重量部、及び前記シェル部を0.5～3重量部、0.8～2重量部、または、0.9～1.5重量部で含むことができる。前記シェル部の含量がこのような数値範囲である場合、前記コア部の金属水酸化物が含んでいる水分が高温状態で電解液と反応する問題を解決することができる。

20

【0072】

このとき、前記コアシェル粒子におけるコア部とシェル部との含量比は、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy、TEM)分析を通じて算定することができる。具体的には、TEM分析を通じてコアシェル粒子の直径及び形成されたシェル部の厚さを測定した後、それらからシェル部の含量を算定することができる。

30

【0073】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子の含量は、前記熱伝導性無機粒子100重量部を基準にして、30～90重量部、50～85重量部、または、70～80重量部であり得る。前記コアシェル粒子の含量がこのような数値範囲である場合、熱収縮率が改善され、電気化学素子で発生する熱を伝導させると同時に吸収することで、安全性が改善されたセパレータを提供することができる。

【0074】

本発明の一実施形態によるセパレータにおいて、前記コアシェル粒子は、以下のような方法で製造することができる。ただし、これに制限されることはない。

40

【0075】

本発明の具体的な一実施形態において、まず、高分子樹脂に極性官能基を導入する。前記極性官能基は、金属水酸化物粒子と親和性を有して金属水酸化物を吸着可能な官能基である。前記極性官能基が導入された高分子樹脂を適切な溶媒に溶解させ、金属水酸化物粒子を投入した後、ビーズミル方法で分散させる。これによって吸着性を有する高分子樹脂が前記金属水酸化物粒子の表面に均一に吸着しているコアシェル構造を製造することができる。

【0076】

本発明の具体的な一実施形態において、まず、ガラス転移温度(glass transition temperature、 T_g)の低い非水溶性高分子を懸濁液の形態で

50

用意した後、既に分散させた金属水酸化物粒子と混合する。その後、コーティング乾燥工程段階において、ガラス転移温度の低い非水溶性高分子が前記金属水酸化物粒子の表面をコーティングして表面を囲むようにすることでコアシェル構造を製造することができる。

【0077】

本発明の一態様による電気化学素子用セパレータは、多孔性高分子基材の少なくとも一面に多孔性有機無機コーティング層を含み、前記多孔性有機無機コーティング層は熱伝導性無機粒子を含む。

【0078】

多孔性有機無機コーティング層内にコアシェル粒子のみが存在する場合、吸熱機能はあるものの、熱伝導度が低いため熱伝達が遅く、電気化学素子の安全性改善効果が著しくなく、また、金属性異物に対する抵抗力が低いため、電気化学素子の安全性改善効果が奏されないおそれがある。

【0079】

本発明では、前記コアシェル粒子とともに、熱伝導度の高い熱伝導性無機粒子と一緒に含むことで、電気化学素子内で発生する熱自体を吸収することはもちろん、吸収した熱を迅速に分散させることで、安全性が一層改善されたセパレータを提供することができる。

【0080】

本発明の具体的な一実施形態において、前記熱伝導性無機粒子は、 $20 \sim 350 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、 $25 \sim 300 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、または、 $30 \sim 150 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の熱伝導度を有し得る。

【0081】

前記熱伝導性無機粒子が上記のような熱伝導度の数値範囲を有するとき、内部発熱時にも円滑に放熱して安全性を改善することができる。

【0082】

本発明において、前記熱伝導度はTCi装置（C-Therm社製）を用いて測定することができる。

【0083】

本発明の具体的な一実施形態において、前記熱伝導性無機粒子は、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、またはこれらのうち二種以上の混合物であり得る。

【0084】

本発明の具体的な一実施形態において、前記熱伝導性無機粒子の直径は、 $50 \sim 900 \text{ nm}$ 、 $80 \sim 700 \text{ nm}$ 、または、 $100 \sim 500 \text{ nm}$ であり得る。前記熱伝導性無機粒子は、上記のような直径を有することで、分散性が適切に維持され、多孔性有機無機コーティング層内の密集構造が確保されて熱伝達経路を確保でき、大き過ぎる直径によってコーティング層の厚さが増加し、電池エネルギー密度が低減することを防止することができる。

【0085】

本発明において、前記熱伝導性無機粒子の直径は「D50直径」を意味し、吸熱性有機粒子の直径と同じ方法で測定可能である。

【0086】

本発明の一態様による電気化学素子用セパレータは、多孔性高分子基材の少なくとも一面に多孔性有機無機コーティング層を含み、前記多孔性有機無機コーティング層は吸熱性有機粒子をさらに含むことができる。

【0087】

前記吸熱性有機粒子は、熱を吸収可能なものであって、粒子状態で存在するものである。前記吸熱性有機粒子は、粒子状態で存在することで、多孔性有機無機コーティング層内に気孔形成が可能である。

10

20

30

40

50

【0088】

本発明の具体的な一実施形態において、前記吸熱性有機粒子は、100℃～150℃の融点を有する高分子であり得る。前記吸熱性有機粒子が上記の融点範囲を有すると、リチウム二次電池の組み立て工程又は正常的な作動状況では前記吸熱性有機粒子は融けない。換言すると、前記吸熱性有機粒子は、リチウム二次電池の正常的な作動範囲内では融けない。したがって、電池の駆動に影響を及ぼさない。また、上記の温度範囲では、前記吸熱性有機粒子のみで、一般的なカソード活物質の自己発熱及び爆走からリチウム二次電池の安全性を確保することができる。

【0089】

本発明の具体的な一実施形態において、前記吸熱性有機粒子は、融点の範囲が100～150℃を満足すれば、特に限定されない。前記吸熱性有機粒子の非制限的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体、またはこれらのうち二種以上の混合物が挙げられる。

10

【0090】

本発明の具体的な一実施形態において、前記吸熱性有機粒子の直径は、50～800nm、100～700nm、または、150～500nmであり得る。前記吸熱性有機粒子は、上記のような直径を有することで、分散性が適切に維持され、多孔性有機無機コーティング層自体の厚さが適切になり、コーティング後のセパレータが厚過ぎてリチウム二次電池のエネルギー密度が減少する問題が生じない。

【0091】

本発明において、前記吸熱性有機粒子の直径は「D50直径」を意味し、これは体積を基準にした累積50%の直径を意味する。前記直径は、通常レーザー回折法などの光散乱を用いて測定することができる。

20

【0092】

本発明の具体的な一実施形態において、吸熱性有機粒子の含量は、前記熱伝導性無機粒子100重量部を基準にして、10～80、20～70重量部、または、30～60重量部であり得る。前記吸熱性有機粒子の含量が上記のような数値範囲である場合、電気化学素子で発生する熱を吸収することで安全性を改善すると同時に、熱伝導性無機粒子の比率が適切に維持されることで、金属性異物に対する抵抗力も備えるセパレータを提供することができる。

30

【0093】

本発明の具体的な一実施形態において、前記コアシェル粒子及び熱伝導性無機粒子を含む多孔性有機無機コーティング層内に吸熱性有機粒子をさらに含むことで、吸熱機能がより強化されたセパレータを提供することができる。この場合、安全性の面でより改善されたセパレータを提供することができる。特に、高温で長期間安全性を維持できるという面で有利である。

【0094】

本発明の具体的な一実施形態において、多孔性有機無機コーティング層は、単一層または多層構造であり得る。

【0095】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層が多層構造である場合は、熱伝導性無機粒子を特定の層に集中して配置し、粒子間の密集度を高めることで、面方向の熱伝導度を極大化することができる。これによって、多孔性コーティング層内の熱伝導性無機粒子の比率を極大化することができる。

40

【0096】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多層構造は、コアシェル粒子を含む第1多孔性有機無機コーティング層と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第2多孔性有機無機コーティング層とを含むことができる。

【0097】

50

本発明の具体的な一実施形態において、前記多層構造は、吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含む第1多孔性有機無機コーティング層と、前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に形成され、コアシェル粒子を含む第2多孔性有機無機コーティング層とを含むことができる。

【0098】

本発明の具体的な一実施形態において、前記熱伝導性無機粒子を含む層の場合は、多孔性有機無機コーティング層の全体含量100重量部を基準にして、前記熱伝導性無機粒子の含量が40重量以上、または、50重量部以上であり得る。これによって、多孔性有機無機コーティング層の熱伝導度を補完することができる。

【0099】

本発明の具体的な一実施形態において、前記セパレータは、カソード活物質の自己発熱温度付近で熱を吸収可能なセパレータである。

【0100】

本発明の具体的な一実施形態において、前記セパレータは、350℃以下で熱を吸収可能な多孔性有機無機コーティング層を備えるセパレータである。

【0101】

本発明において「自己発熱温度」とは、カソードに備えられたカソード活物質が特定の測定条件下で発熱反応を始めるときの最低温度を測定した値を意味する。

【0102】

前記自己発熱温度は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。具体的には、周辺環境が増加する温度条件(30℃から始めて5℃/分)に露出させたカソード活物質の熱量変化が発生する時点を自己発熱温度と定義する。

【0103】

本発明の具体的な一実施形態において、前記セパレータは350℃以下で熱を吸収可能なセパレータであり得る。

【0104】

本発明の具体的な一実施形態において、前記バインダー高分子は、当業界で多孔性有機無機コーティング層の形成に通常使用される高分子を使用することができる。特に、ガラス転移温度が-200~200℃である高分子を使用できるが、これは最終的に形成される多孔性有機無機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からである。このようなバインダー高分子は、無機粒子同士の間を連結し安定的に固定するバインダーの役割を果たすことで、多孔性有機無機コーティング層が導入されたセパレータの機械的物性の低下を防止することができる。

【0105】

また、前記バインダー高分子は、イオン伝導能を必ずしも有する必要はないが、イオン伝導能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、前記バインダー高分子は、なるべく誘電率定数の高いものを使用することが望ましい。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、前記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、1.0~100(測定周波数=1kHz)範囲が使用可能であり、特に10以上であり得る。

【0106】

上述した機能の外に、前記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膨潤度(degree of swelling)を示す特徴を有し得る。そのため、前記バインダー高分子の溶解度指数、すなわちヒルデブランド溶解度指数(Hildebrand solubility parameter)は15~45MPa^{1/2}、15~25MPa^{1/2}、または、30~45MPa^{1/2}の範囲である。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極性基を多く有する親水性高分子をより望ましく使用することができる。前記溶解度指数が15MPa^{1/2}未満か45MPa^{1/2}超過の場合、通常の電池用液体電解液によって膨潤(swelling)され難い恐れが

10

20

30

40

50

あるためである。

【0107】

このようなバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリブチルアクリレート、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、ポリアリレート、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、これらは

10

単独またはこれらのうち二種以上の混合物で使用するが、これらに限定されることはない。

【0108】

本発明の具体的な一実施形態において、前記熱伝導性無機粒子とコア-シェル粒子との和と、前記バインダー高分子との重量比は、50:50~99:1、または、65:35~99:1であり得る。バインダー高分子に対する熱伝導性無機粒子とコア-シェル粒子との和の含量比が上記の範囲を満足する場合、バインダー高分子の含量が多いことで生じる、形成される多孔性有機無機コーティング層の気孔の大きさ及び気孔度が減少する問題を防止でき、また、バインダー高分子の含量が少ないことで生じる、多孔性有機無機コーティング層の耐剥離性が弱化する問題も解消することができる。

20

【0109】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含む場合、前記吸熱性有機粒子と熱伝導性無機粒子とコア-シェル粒子との和と、前記バインダー高分子との重量比は、50:50~99:1、または、65:35~99:1であり得る。バインダー高分子に対する吸熱性有機粒子と熱伝導性無機粒子とコア-シェル粒子との和の含量比が上記の範囲を満足する場合、バインダー高分子の含量が多いことで生じる、形成される多孔性有機無機コーティング層の気孔の大きさ及び気孔度が減少する問題を防止でき、また、バインダー高分子の含量が少ないことで生じる、多孔性有機無機コーティング層の耐剥離性が弱化する問題も解消することができる。

【0110】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層の成分として、バインダー高分子の外に、その他の添加剤をさらに含むことができる。

30

【0111】

前記多孔性有機無機コーティング層の厚さは特に制限されないが、前記多孔性基材の一面に形成された前記多孔性有機無機コーティング層の厚さは、詳しくは1 μm ~10 μm 、より詳しくは1.5 μm ~6 μm であり得る。前記多孔性基材の両面に前記多孔性有機無機コーティング層が形成される場合、前記多孔性有機無機コーティング層の厚さの和は、詳しくは2 μm ~20 μm 、より詳しくは3~12 μm であり得る。

【0112】

前記多孔性有機無機コーティング層の気孔度も特に制限されないが、35%~65%であることが望ましい。

40

【0113】

本発明によるセパレータにおいて、前記多孔性高分子基材は、具体的に多孔性高分子フィルム基材または多孔性高分子不織布基材であり得る。

【0114】

前記多孔性高分子フィルム基材は、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンからなる多孔性高分子フィルムであり得、このようなポリオレフィン多孔性高分子フィルム基材は、例えば80~130℃の温度でシャットダウン機能を発現する。

【0115】

このとき、ポリオレフィン多孔性高分子フィルムは、高密度ポリエチレン、線状低密度

50

ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのようなポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテンなどのポリオレフィン系高分子をそれぞれ単独でまたはこれらを二種以上混合した高分子から形成することができる。

【0116】

また、前記多孔性高分子フィルム基材は、ポリオレフィンの外にポリエステルなどの多様な高分子を用いてフィルム形状に成形して製造することもできる。また、前記多孔性高分子フィルム基材は、2層以上のフィルム層を積層した構造で形成することができ、各フィルム層は上述したポリオレフィン、ポリエステルなどの高分子を単独でまたはこれらを二種以上混合した高分子から形成することもできる。

【0117】

また、前記多孔性高分子フィルム基材及び多孔性不織布基材は、上述したポリオレフィン系の外に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルファイド、ポリエチレンナフタレートなどをそれぞれ単独でまたはこれらを混合した高分子から形成することができる。

【0118】

前記多孔性高分子基材の厚さは特に制限されないが、詳しくは1～100 μm 、より詳しくは5～50 μm であり、多孔性高分子基材に存在する気孔の大きさ及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ0.01～50 μm 及び10～95%であることが望ましい。

【0119】

本発明の一実施形態によるセパレータは、以下のような方法で製造することができる。

【0120】

まず、多孔性高分子基材を用意した後、前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子を含み、前記粒子同士がバインダー高分子によって結着している多孔性有機無機コーティング層を形成する。

【0121】

このとき、前記コアシェル粒子は、コア部と、前記コア部の表面を囲んでいるシェル部とを含み、前記コア部は150℃～400℃で吸熱特性のある金属水酸化物を含み、前記シェル部は高分子樹脂を含み、前記高分子樹脂は非水溶性高分子であるか又は架橋高分子である。

【0122】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階は、コアシェル粒子、熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを多孔性高分子基材の少なくとも一面に塗布して乾燥する段階であり得る。

【0123】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階は、前記多孔性高分子基材の少なくとも一面にコアシェル粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階、並びに前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成する段階であり得る。本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層を形成する段階は、前記多孔性高分子基材の少なくとも一面に熱伝導性無機粒子、バインダー高分子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階、並びに前記第1多孔性有機無機コーティング層の表面にコアシェル粒子及び溶媒を含むスラリーを塗布し乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層を形成する段階であり得る。

【0124】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層が多層構造である場合は、熱伝導性無機粒子を特定の層に集中して配置し、粒子間の密集度を高める

10

20

30

40

50

ことで、面方向の熱伝導度を極大化することができる。これによって、多孔性コーティング層内の熱伝導性無機粒子の比率を極大化することができる。

【0125】

本発明の具体的な一実施形態において、バインダー高分子が溶媒に分散したバインダー高分子分散液に熱伝導性無機粒子、コアシェル粒子を分散させた多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーを、多孔性基材に塗布し乾燥して多孔性有機無機コーティング層を形成することができる。

【0126】

前記多孔性有機無機コーティング層の塗布方法は、スロットコーティングまたはディップコーティング方法を使用できるが、これらに制限されることはない。スロットコーティングは、スロットダイを通じて供給された組成物が基材の全面に塗布される方式であって、定量ポンプで供給される流量によってコーティング層の厚さを調節することができる。また、ディップコーティングは、組成物が入ったタンクに基材を浸漬してコーティングする方法であって、組成物の濃度及び組成物タンクから基材を取り出す速度によってコーティング層の厚さを調節でき、より正確にコーティング厚さを制御するためには浸漬後にマイヤーバー（Mayer bar）などを用いて後計量することができる。

【0127】

このようにして多孔性有機無機コーティング層形成用組成物がコーティングされた多孔性高分子基材をオープンのような乾燥機を用いて乾燥することで、多孔性高分子基材の少なくとも一面上に形成された多孔性有機無機コーティング層を形成する。

【0128】

前記多孔性有機無機コーティング層では、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子は充填されて互いに接触した状態で前記バインダー高分子によって互いに結着し、それにより熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間インタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）が形成され、前記熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間インタースティシャル・ボリュームは空き空間になって気孔を形成することができる。

【0129】

すなわち、バインダー高分子は熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士が互いに結着した状態を維持できるようにこれらを互いに付着、例えば、バインダー高分子が熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間を連結及び固定させることができる。また、前記多孔性有機無機コーティング層の気孔は熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間のインタースティシャル・ボリュームが空き空間になって形成された気孔であり、これは熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子による充填構造（closely packed or densely packed）で実質的に接触する熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子によって限定される空間であり得る。

【0130】

本発明の具体的な一実施形態において、前記溶媒はアセトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、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）及びシクロヘキサンのうちいずれか一種、または、これらのうち二種以上の混合物を含むことができる。すなわち、本発明の一態様によるセパレータにおいては、多孔性コーティング層形成用スラリーを製造するとき、有機溶媒を使用することができる。もし、有機溶媒ではなく、例えば、水のような非有機溶媒を使用する場合、多孔性コーティング層の製造時に金属水酸化物の水分含量が高くなって電池性能に悪影響を与えるおそれがある。

【0131】

一方、本発明の一実施形態によるセパレータの製造方法においては、前記多孔性有機無機コーティング層が吸熱性有機粒子をさらに含むことができる。

【0132】

本発明の一実施形態によるセパレータの製造方法は、前記第1多孔性有機無機コーティ

10

20

30

40

50

ング層及び前記第2多孔性有機無機コーティング層それぞれが独立的に吸熱性有機粒子をさらに含むことができる。

【0133】

このとき、前記多孔性有機無機コーティング層では、吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子は充填されて互いに接触した状態で前記バインダー高分子によって互いに結着し、それにより吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間インタースティシャル・ボリュームが形成され、前記吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間のインタースティシャル・ボリュームは空き空間になって気孔を形成することができる。

【0134】

すなわち、バインダー高分子は吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士が互いに結着した状態を維持できるようにこれらを互いに付着、例えば、バインダー高分子が吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間を連結及び固定させることができる。また、前記多孔性有機無機コーティング層の気孔は吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士の間のインタースティシャル・ボリュームが空き空間になって形成された気孔であり、これは吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子による充填構造で実質的に接触する吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びコアシェル粒子同士によって限定される空間であり得る。

【0135】

本発明の具体的な一実施形態において、前記多孔性有機無機コーティング層スラリーを製造する際、金属水酸化物が含まれたコアシェル粒子を含むスラリーを製造する場合は、溶媒を有機溶媒のみに限定することで、金属水酸化物が水分と吸着する問題を防止することができる。これによる結果を比較例4に示した。

【0136】

本発明の他の態様による電気化学素子は、カソード、アノード、及び前記カソードとアノードとの間に介在されたセパレータを含み、前記セパレータは上述した本発明の一実施形態によるセパレータである。

【0137】

このような電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、具体的には、すべての種類の一次電池、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挙げられる。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。

【0138】

本発明のセパレータと共に適用されるカソードとアノードの両電極としては、特に制限されず、当業界で周知の通常の方法で電極活物質を電極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カソード活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子のカソードに使用される通常のカソード活物質を使用でき、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。アノード活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子のアノードに使用される通常のアノード活物質を使用でき、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、人造黒鉛、天然黒鉛またはその他炭素類などのようなリチウム吸着物質などが望ましい。カソード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、アノード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って製造されるホイルなどがある。

【0139】

本発明の電気化学素子で使用できる電解液は、 A^+B^- のような構造の塩であり、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオンまたはこれらの組合せからなるイ

10

20

30

40

50

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を、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）、 γ -ブチロラクトンまたはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離したものであるが、これらに限定されることはない。

【0140】

10

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切な段階において行えばよい。すなわち、電池組み立ての前または電池組み立ての最終段階などにおいて注入すればよい。

【0141】

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。

【0142】

[実施例1]

20

(1) コアーシェル粒子の製造

アセトン100重量部を基準に、シアノエチルポリビニルアルコール3重量部を溶解させた後、200℃で吸熱特性のある金属水酸化物粒子である水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）粒子（D50：0.5 μm ）を20重量部を投入した。このとき、前記水酸化アルミニウムの吸熱特性はDSC（示差走査熱量計）を用いて分析した。前記コアーシェル粒子におけるコア部とシェル部との含量比は、TEM分析を通じて粒子の直径及び形成されたシェルの厚さを測定して計算でき、このとき、前記コア部100重量部を基準にしてシェル部は2.48重量部であった。その後、常温でビーズミル方法で12時間攪拌してコアーシェル粒子を製造した。製造された粒子をTEMで観察したとき、シェルの厚さは平均8nmであり、コアーシェル粒子の直径は平均508nmであった。このとき、

30

【0143】

(2) セバレータの製造

常温で、熱伝導性無機粒子として酸化亜鉛（エルギー化学製、平均直径（D50）：800nm、熱伝導度：25℃で50W/m・K）と、上記（1）で製造されたコアーシェル粒子と、バインダー高分子としてポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）（Solvay製、Solef21510）とを45：35：20の重量比で有機溶媒であるアセトンに分散させて多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーを製造した。このとき、スラリーに添加された熱伝導性無機粒子の含量は100gであり、有機溶媒100重量部を基準にして8重量部であった。

40

【0144】

前記多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーをディップコーティング方法で厚さ9 μm のポリエチレン多孔性基材の両面に塗布し乾燥して、多孔性有機無機コーティング層を形成した。前記多孔性有機無機コーティング層の厚さはそれぞれ4 μm であった。

【0145】

(3) カソードの製造

カソード活物質（ $Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ ）と、導電材（カーボンプラック）と、バインダー高分子（ポリフッ化ビニリデン）とをそれぞれ97：1.5：1.5の重量比でN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に投入し混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを厚さ15 μm のアルミニウムホイルに5.1mAh/c

50

m²の容量でコーティングしてカソードを製造した。

【0146】

(4) アノードの製造

黒鉛系アノード活物質（人造黒鉛）と、導電材（カーボンブラック）と、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、バインダー高分子（スチレンブタジエンゴム、SBR）とをそれぞれ96：0.5：1.5：2の重量比で水に混合してスラリーを製造した。前記スラリーを厚さ8 μmの銅ホイルにコーティングして、気孔度24%、NPバランス105のアノードを製造した。

【0147】

(5) リチウム二次電池の製造

エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを3：7（体積比）の組成で混合した有機溶媒に、LiPF₆を1.0Mの濃度になるように溶解させて非水性電解液を製造した。

【0148】

上記のように製造したカソードとアノードとの間にセパレータを介在した後、90℃、8.5MPaで1秒間圧延して電極組立体を製造し、それをパウチケースに収納した後、前記電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。

【0149】

[実施例2]

まず、実施例1の(1)で製造したコアシェル粒子200gを溶媒である1000gのアセトンに分散したコアシェル粒子スラリーを調製した。

【0150】

その後、厚さ9 μmのポリエチレン多孔性基材の両面に前記コアシェル粒子スラリーをそれぞれコーティング及び乾燥して第1多孔性有機無機コーティング層（コアシェル粒子層）を形成した。このとき、第1多孔性有機無機コーティング層の厚さは2 μmであった。

【0151】

その後、吸熱性有機粒子であるポリエチレン粒子（W400、三井製、融点：121℃）と、熱伝導性無機粒子である酸化亜鉛（エルジー化学製、D50：0.8 μm、熱伝導度：25℃で50W/m・K）と、分散剤であるカルボキシメチルセルロース（CMC、ジェルクーム製、SG-L02）と、バインダー高分子であるアクリル系共重合体（東洋製、CSB130）とを30：68：1：1の重量比で、水を溶媒にして第2多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーを調製した。このとき、スラリーに添加された熱伝導性無機粒子の含量は100gであり、有機溶媒100重量部を基準にして20重量部であった。

【0152】

製造されたスラリーを前記コアシェル粒子層の表面にさらに2 μmで塗布し乾燥して第2多孔性有機無機コーティング層を形成し、最終的なセパレータを製造した。このとき、第2多孔性有機無機コーティング層の厚さは2 μmであった。

【0153】

したがって、前記第1多孔性有機無機コーティング層と第2多孔性有機無機コーティング層とを合わせた全体多孔性有機無機コーティング層の厚さは、実施例1と同様に、ポリエチレン多孔性基材の両面にそれぞれ4 μmであった。また、製造されたセパレータを用いて実施例1と同じ方法で二次電池を製造した。

【0154】

[実施例3]

実施例2の多孔性有機無機コーティング層構造とは逆に、ポリエチレン多孔性基材上に吸熱性有機粒子及び熱伝導性無機粒子を含むスラリーを先にコーティングして第1多孔性有機無機コーティング層を形成し、前記第1多孔性有機無機コーティング層上にコアシェル粒子を含む第2多孔性有機無機コーティング層を形成したことを除き、実施例2と同

10

20

30

40

50

様にセパレータを製造した。また、製造されたセパレータを用いて実施例1と同じ方法で二次電池を製造した。

【0155】

[比較例1]

水酸化アルミニウムにシェル部を導入せず、多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーの溶媒をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に変更したことを除き、実施例1と同じ方法でセパレータ及びそれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0156】

[比較例2]

比較例2は、第1多孔性有機無機コーティング層にコア-シェル粒子を含み、第2多孔性有機無機コーティング層に吸熱性有機粒子及びバインダー高分子を含む場合である。すなわち、比較例2は熱伝導性無機粒子を含まない。

10

【0157】

具体的には、第2多孔性有機無機コーティング層形成用スラリーを調製するとき、熱伝導性無機粒子及び分散剤であるカルボキシメチルセルロースを含まず、吸熱性有機粒子とバインダー高分子との重量比を99:1にして第2多孔性有機無機コーティング層を形成したことを除き、実施例2と同じ方法でセパレータ及びそれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0158】

[比較例3]

20

コア-シェル粒子を含まず、吸熱性有機粒子と、熱伝導性無機粒子と、分散剤としてカルボキシメチルセルロースと、バインダー高分子との重量比を3:95:1:1にしたコーティング液を4 μ mで導入したことを除き、実施例2と同じ方法でセパレータ及びそれを含むリチウム二次電池を製造した。すなわち、前記吸熱性有機粒子、熱伝導性無機粒子及びバインダー高分子は、実施例2と同じ物質を使用した。

【0159】

[比較例4]

水100重量部を基準にして、分散剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を0.4重量部溶解させた後、金属水酸化物粒子である水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)粒子(D50:0.5 μ m)を40重量部投入した。その後、常温でビーズミル方法で12時間攪拌し、水分散したコーティング液を製造した。このとき、投入された水酸化アルミニウム粒子の含量は400gであった。

30

【0160】

前記コーティング液を2 μ mの厚さで実施例1と同じポリエチレン多孔性基材上にコーティングした後、吸熱性有機粒子と、熱伝導性無機粒子と、分散剤としてCMCと、バインダー高分子との重量比を48:50:1:1にしたコーティング液を2 μ mでさらに導入して、セパレータ及びそれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0161】

一方、前記カルボキシメチルセルロースは糸状体のような繊維状構造であるため、水酸化アルミニウムの表面全体を囲むシェル部を形成することができなかった。

40

【0162】

[実験例]

1) リチウム二次電池の高温保存実験

リチウム二次電池を常温で0.2C放電容量を確認して満充電した後、1kHzのAC抵抗を測定してから、60℃のオープンで4週間保管した。保管後再びリチウム二次電池を常温に冷却した後、1kHz AC抵抗を再測定し、0.2C放電容量を初期と同じ条件で再測定して、高温4週間保管後の抵抗増加率及び容量減少率を確認し、下記表1に示した。

【0163】

【表 1】

	抵抗増加率(%)	容量減少率(%)
実施例 1	20.5	15.8
実施例 2	16.9	9.8
実施例 3	23.6	18.3
比較例 1	45.3	25.9
比較例 2	16.1	9.5
比較例 3	15.6	9.1
比較例 4	53.9	28.4

10

【0164】

以上の結果から分かるように、金属水酸化物粒子にシェル部を導入していない比較例 1 及び比較例 4 では、高温高電圧下の副反応によって抵抗増加率が高く、電池の容量が大幅に減少した。シェル部を導入しない場合、リチウム二次電池の性能が著しく低下することが確認できる。

【0165】

20

2) リチウム二次電池の釘貫通安全性評価

リチウム二次電池を常温で満充電した後、GB/T 条件（釘直径 5 mm、貫通速度 2.5 mm/sec）で釘貫通実験を行った。釘貫通の後、発火するとき及び発火しないときの最大温度は下記表 2 のようである。

【0166】

【表 2】

	貫通後発火	貫通後最大温度(°C)
実施例 1	発火しない	41
実施例 2	発火しない	35
実施例 3	発火しない	32
比較例 1	発火しない	40
比較例 2	発火	n/a
比較例 3	発火	n/a
比較例 4	発火しない	34

30

【0167】

40

熱伝導性無機粒子を使用しない比較例 2 及びコア-シェル粒子を使用しない比較例 3 では、釘貫通後に発火したため、該当コーティング層の導入によってリチウム二次電池の安全性が改善されることが分かる。すなわち、熱伝導性無機粒子及びコア-シェル粒子を同時に使用することで、一層安全なリチウム二次電池を提供できることが分かる。

【0168】

3) リチウム二次電池の高温露出試験 (Hot box test)

放電状態のリチウム二次電池を常温 (23°C) 及び低温 (10°C) の条件で 0.1 C の充電速度で充電して満充電状態で用意した。高温露出試験では、満充電された電池を対流可能なオープンに入れて、常温で一分当り 5°C (5°C/min) で昇温させ、150°C で 1 時間露出させて電池が発火するか否かを確認した。高温露出試験の結果は表 3 に示した

50

。【0169】

【表3】

	充電温度 (°C)	高温露出試験時の発火
実施例 1	23	発火しない
	10	発火
実施例 2	23	発火しない
	10	発火しない
実施例 3	23	発火しない
	10	発火しない
比較例 1	23	発火
	10	発火
比較例 2	23	発火しない
	10	発火しない
比較例 3	23	発火
	10	発火
比較例 4	23	発火しない
	10	発火しない

10

20

【0170】

実施例 2、3 の場合、低温で充電しても発火しなかった。このことから、吸熱性有機粒子を含む場合、より安全なリチウム二次電池を提供できることが分かる。

【0171】

一方、比較例 1 の場合、コア-シェル粒子がシェル部を含まず、同時に吸熱性有機粒子も含まないことで、リチウム二次電池内で発生する熱を除去できず、高温露出試験をパスすることができなかった。比較例 3 の場合、コア-シェル粒子を含まないことで、釘貫通安全性評価及び高温露出試験のどちらもパスすることができなかった。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/414</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/414
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/42</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/42
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/426</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/426
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/417</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/443 C
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/457</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/443 E
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/403</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/417
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/52</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/457
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/84</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 50/403 D
			<i>H 0 1 G</i> 11/52
			<i>H 0 1 G</i> 11/84

- (72)発明者 アーヨン・イ
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 スナーミ・ジン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 佐宗 千春

- (56)参考文献 国際公開第2017/010780 (WO, A1)
国際公開第2018/038584 (WO, A1)
特開2012-155914 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 50/40-50/497
H 0 1 G 11/00-11/86