

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリエチレン（PE）系又はポリプロピレン（PP）系ベースフィルム、及び
前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上にコーティングされたポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーを含み、
前記ポリエチレン系パウダー又は前記ポリプロピレン系パウダーは前記ベースフィルムと異なる成分である二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記ベースフィルムがポリエチレン系フィルムで前記パウダーがポリプロピレン系パウダーである請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

10

【請求項 3】

前記ベースフィルムがポリプロピレン系フィルムで前記パウダーがポリエチレン系フィルムである二次電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記ポリプロピレン系パウダー又は前記ポリエチレン系パウダーは 3,000 ~ 5,000 の重量平均分子量を有する請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記ベースフィルムが孔隙を有し前記パウダーは前記孔隙の平均直径より小さい平均粒径を有する請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記ベースフィルムが 1 µm 以下の直径の孔隙を有する請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

20

【請求項 7】

前記パウダーが 0.1 µm ~ 1 µm の粒径を有する請求項 6 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記セパレータが 200 sec / 100 cc ~ 300 sec / 100 cc の通気度を有する請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 9】

前記ベースフィルムは表面積を有し前記パウダーは前記ベースフィルムの表面積の 10 % ~ 30 % で含まれる請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

30

【請求項 10】

前記パウダーは前記ベースフィルムの一側面又は両側面にコーティングされる請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 11】

前記パウダーの少なくとも一部は前記ベースフィルムの孔隙に挿入される請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項 12】

ポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーをポリエチレン系又はポリプロピレン系ベースフィルムに適用して前記パウダーが前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上にコーティングされるようにするコーティングステップを含み、

40

前記ポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーは前記ベースフィルムと異なる成分からなる二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 13】

適用された前記パウダーの含有量が、前記セパレータの通気度が 200 sec / 100 cc ~ 300 sec / cc になるように、調節される請求項 12 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 14】

前記ベースフィルムがポリエチレン系フィルムで前記パウダーがポリプロピレン系パウ

50

ダーである請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 5】

前記ベースフィルムがポリプロピレン系フィルムで前記パウダーがポリエチレン系パウダーである請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 6】

前記ベースフィルムが表面積を有し前記パウダーが前記ベースフィルムの表面積の 1 0 % ~ 3 0 % でコーティングされる請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 7】

ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂を提供するステップ；

前記樹脂からポリエチレン系ベースフィルム又はポリプロピレン系ベースフィルムを形成するステップ；

前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上に前記ポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーをコーティングするステップ；

前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップ；及び

前記フィルムを延伸して孔隙を形成するステップ；を含むコーティング方法によって前記パウダーを前記ベースフィルムに含む請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 8】

ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂を提供するステップ；

前記樹脂からポリエチレン系ベースフィルム又はポリプロピレン系ベースフィルムを形成するステップ；

前記フィルムを延伸して孔隙を形成するステップ；

前記ベースフィルムを溶媒で濡らすステップ；

溶融ポリマーバスで前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上に前記ポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーをコーティングするステップ；及び

前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップ；を含むコーティング方法によって前記パウダーを前記ベースフィルムにコーティングさせる請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 9】

ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂を提供するステップ；

前記樹脂から可塑剤を含むポリエチレンベースフィルム又はポリプロピレンベースフィルムを形成するステップ；

溶媒を使用して前記ベースフィルムから可塑剤を除去するステップ；

溶融ポリマーバスで前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上に前記ポリエチレン系パウダー又はポリプロピレン系パウダーをコーティングするステップ；

前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップ；及び

前記ベースフィルムを延伸して孔隙を形成するステップ；を含むコーティング方法によって前記パウダーを前記ベースフィルムにコーティングさせる請求項 1 2 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 2 0】

第 1 電極、第 2 電極及び前記第 1 及び第 2 電極の間に介在される請求項 1 のセパレータを含む二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、安全性を確保しつつ優れた長寿命と高電圧特性を確保することができるセパレータ及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

リチウム二次電池は充放電が可能で、動作時間を延長させたり製品を軽量化することができ、高電圧、高電池容量が可能であるので携帯電話、携帯用パーソナルコンピューターなどの小型電子機器の用途に使用されている一方、電気自動車又は小型自動二輪車などへの応用も図られている。後者の用途に用いられるリチウム二次電池は大型かつ高エネルギー容量であるため、より高い安全性が求められる。そのため、電池の異常発熱に起因する高温時にも安全性を維持しながら長寿命及び高電圧特性に優れたセパレータが求められている。

【 0 0 0 3 】

しかし、従来、主に使用されてきたPE (Polyethylene) 系セパレータは融点がPP (Polypropylene) 系より低くてシャットダウン効果によって安全性を確保することはできるが、耐久性が弱くPP系より低い電圧で酸化するため寿命が短く高電圧に不利な短所がある。PP系セパレータは融点と酸化電圧がPE系より高く耐熱性が強く寿命が長く高電圧に有利な特性があるが、量産工程の利点のため一般に乾式法で製造され、一方向に延伸される特徴を持つため一方向に裂けることが発生しやすく、高温でセパレータの孔隙が容易に塞がらないため安全性が低くなるという問題点があった。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、リチウム二次電池の安全性を改善しつつ寿命が長く優れた高電圧特性を確保することができるセパレータ及びこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明の一実施例によるセパレータはポリプロピレン (PP) 系又はポリエチレン (PE) 系ベースフィルム；及び前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び前記ベースフィルム上にPP系パウダー又はPE系パウダーを含み、前記PE系パウダー又はPP系パウダーは前記ベースフィルムと異なる成分のパウダーである。

30

【 0 0 0 6 】

本発明の一実施例によれば、前記ベースフィルムはPE系ベースフィルムで前記パウダーはPP系パウダーである。

【 0 0 0 7 】

本発明の一実施例によれば、前記ベースフィルムはPP系ベースフィルムで前記パウダーはPE系パウダーである。

【 0 0 0 8 】

本発明の一実施例によれば、前記ベースフィルムは孔隙を有し前記パウダーは前記孔隙の平均直径より小さい平均粒径を有する。

【 0 0 0 9 】

本発明の一実施例によれば、前記ベースフィルムは1 μ m以下の直径の孔隙を有する。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーの粒径は0.1 ~ 1 μ mであることがある。

【 0 0 1 1 】

本発明の一実施例によれば、前記PP系又はPE系パウダーは重量平均分子量が約3000 ~ 5000であるものが使用され得る。

【 0 0 1 2 】

本発明の一実施例によれば、前記セパレータは200 ~ 300 sec / 100 ccの通気度を有する。

【 0 0 1 3 】

50

本発明の一実施例によれば、前記ベースフィルムは表面積を有し前記パウダーは前記ベースフィルムの表面積の約10%～30%に含まれる。

【0014】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーは前記ベースフィルムの一側面又は両側面に含まれることができる。

【0015】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーの少なくとも一部は前記ベースフィルムの孔隙内に挿入される。

【0016】

本発明の一実施例によれば、パウダーは次のコーティング方法によって前記ベースフィルムに含まれる（塗布される）。前記コーティング方法はPP系又はPE系樹脂を提供するステップ；前記樹脂からPP系ベースフィルム又はPE系ベースフィルムを形成するステップ；前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上にPE系パウダー又はPP系パウダーをコーティングさせるステップ；前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップ；及び前記フィルムを延伸して孔隙を形成するステップを含む。

【0017】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーは次のコーティング方法によってベースフィルムに含まれる（塗布される）。前記コーティング方法はPP系又はPE系樹脂を提供するステップ；前記樹脂からPP系ベースフィルム又はPE系ベースフィルムを形成するステップ；前記フィルムを延伸して孔隙を形成するステップ；前記ベースフィルムを溶媒で濡らすステップ；溶融ポリマーバスで前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上にPE系パウダー又はPP系パウダーをコーティングさせるステップ；及び前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップを含む。

【0018】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーは次のコーティング方法によってベースフィルムに含まれる（塗布される）：前記コーティング方法はPP系又はPE系樹脂を提供するステップ；前記樹脂からPP系ベースフィルム又はPE系ベースフィルムを形成するステップ；溶媒で可塑剤を前記ベースフィルムから除去するステップ；溶融ポリマーバスで前記ベースフィルム内、前記ベースフィルム上、又は前記ベースフィルム内及び上にPE系パウダー又はPP系パウダーをコーティングさせるステップ；前記コーティングされたベースフィルムを乾燥させるステップ；及び前記ベースフィルムを延伸して孔隙を形成するステップを含む。

【0019】

本発明の一実施例によれば、正極板、負極板、及び前記正極及び負極の間に介在するセパレータを含む電極組立体；電解液と前記電極組立体を収納する缶；及び前記電極組立体の正極板又は負極板と電氣的に連結され前記缶の上端部を密封するギャップ組立体を含むリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0020】

本発明によるセパレータ及びこれを含むリチウム二次電池は、PP系及びPE系セパレータの短所をすべて解消しつつ、それぞれの長所をすべて維持することができるので、電池の安全性、特に高温安全性を確保しつつ長寿命特性及び高電圧特性に優れるという効果がある。

【0021】

特に、ベースフィルムにベースフィルムと異なる成分のパウダーでコーティング層を形成することによって、単に異種成分のパウダーをミックスしてシートに製造するか、異種のフィルムを互いに積層したものに比べて生産原価が安価である。

【0022】

また、ベースフィルム上にパウダーをコーティングすることによって形成された層から

10

20

30

40

50

なるので、異種成分を混合して直接極板にコーティングしたものに比べて、コーティング性に関係なく一定の性能を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本発明の一実施例によるリチウム二次電池の部分断面図である。

【図 2】本発明の一実施例によるセパレータを概略的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

これより具体的な実施例が図面を参照してより具体的に説明される。しかし、これらは他の実施形態で実施されることができ、ここに開示された実施例に限定されるものではない。

10

【 0 0 2 5 】

以下、実施例によって本発明によるセパレータ及びこれを含むリチウム二次電池についてより具体的に説明する。

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施例によるセパレータは P P 系又は P E 系ベースフィルム及び前記ベースフィルムの成分と異なる成分の P P 系又は P E 系パウダーで前記ベースフィルムの少なくとも一側面にコーティングされたコーティング層を含む。ここでコーティング層とは前記ベースフィルムの内、前記ベースフィルムの上、又は前記ベースフィルム内及び上にパウダーが挿入及び / 又は塗布されたものをすべて含む概念である。

20

【 0 0 2 7 】

従来、P P 系セパレータはその特徴上、湿式法による量産が困難で乾式法で製造されており、このようなセパレータは気孔が長さ方向に配列しているので、その強度が弱く、弱い衝撃にも容易に裂ける。一方、P E 系セパレータは湿式法によって製造されるので横、縦を含む多方向に延伸可能であるが、P P 系より融点が低くて耐熱性が低く酸化電位が P P 系より低いいため寿命特性及び高電圧特性面で不利である。

【 0 0 2 8 】

本発明ではこのような点を考慮して P P 系又は P E 系ベースフィルムの少なくとも一表面にベースフィルムと異なる成分のパウダーをコーティングしたパウダーコーティング層を形成したことを特徴とする。

30

【 0 0 2 9 】

具体的には、本発明の一実施例によって製造されたセパレータは、P P 系ベースフィルムの少なくとも一表面に P E 系パウダーコーティング層を形成したもの（以下、「P P / P E 系セパレータ」という）、及び P E 系ベースフィルムの少なくとも一表面に P P 系パウダーコーティング層を形成したもの（以下、「P E / P P 系セパレータ」という）に区別することができる。

【 0 0 3 0 】

前記 P P / P E 系セパレータでは、P P 系ベースフィルムの一表面にコーティングされた P E 系パウダーコーティング層によって方向性を持たなくなるので一方向に裂けることが防止されて不良の発生率が低くなる。また、過充電時に P E ワックスが膨脹及び溶融されて P P 系ベースフィルムの気孔を塞いで容易にシャットダウンされるので電池の安全性が高くなる効果を得ることができる。したがって、P P 系セパレータの長所である高い長寿命特性と高電圧でも有利な特性を維持しつつ、従来の P P 系セパレータの問題、例えば低い電池安全性及び高い不良発生率をすべて解消できるようになった。

40

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施例によれば、前記 P E 系パウダーは P E 系ベースフィルム用物質より融点の低いものを使用することが好ましい。これは高温で容易に溶融されてセパレータの孔隙を塞いで電池の内部短絡を防げるようにするためである。本発明の一実施例によれば、前記 P E 系パウダーは重量平均分子量（光散乱法、沈降平衡法、アーチバルド法等）が 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 であるものが使用され得る。分子量が 5 0 0 0 を超えると融点温度が高

50

くなってセパレータ孔隙を塞ぐことができる温度が上昇するようになって安全性が低下し、分子量が3000未満である場合は融点が低すぎてセパレータが低い温度、例えば50～60の温度で酸化し得るので電池の高温保存特性が悪くなる。

【0032】

前記PE/PP系セパレータでは、PE系ベースフィルムの一表面にコーティングされたPP系パウダーコーティング層によって、融点が高くなるので耐熱性及び耐久性が高くなり、寿命が長くなる効果と4.3V以上の高電圧でも使用が可能になる。したがって、PE系セパレータの長所である電池安全性及び内部短絡の側面でも有利でありながら、長寿命特性と高電圧に有利な効果を同時に示すことができる。

【0033】

本発明の一実施例によれば、前記PP系パウダーは重量平均分子量が3000～5000であるものが使用され得る。重量平均分子量が5000を超えると融点温度が高くなってセパレータ孔隙を塞ぐことができる温度が上昇するようになって安全性が低下し、重量平均分子量が3000未満である場合は酸化電位が低くなって、長寿命特性及び高電圧特性が悪くなる。

【0034】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーの粒径はベースフィルムの孔隙(pore)より小さいことが好ましい。パウダーの粒径がベースフィルムの孔隙より大きいと前記孔隙内部に挿入されなくなり、上述のような補完的な役割が果たせなくなる。本発明の好ましい実施例によれば、前記ベースフィルムの孔隙が1μm以下で、パウダーの粒径が0.1～1μmである。

【0035】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーの塗布量はセパレータの通気度が200～300sec/100ccになるように調節され得る。通気度は一定の圧力の下に与えられたセパレータ面の垂直方向にエア(Air)を通過させて100ccのエアが通過するまでかかる時間を測定して得ることができる。通気度が低いということはベースフィルムの孔隙をパウダーが過度に塞ぐことになるので、リチウムイオンの移動を阻害して電池容量の低減と抵抗が上昇する問題点があり、通気度が高いということは十分にコーティングされなかったということであるので、相互補完する効果を得ることができない問題点がある。したがって、前記通気度に到達するようにパウダーの塗布量を適切に調節して本発明によるセパレータを製造することができる。

【0036】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーの塗布量は前記ベースフィルム表面積の10%～30%を塗布できる程度の量を使用され得る。前記パウダーの塗布量が10%より少なくなると、相互補完効果を得ることができず、30%を超えると、パウダーがベースフィルム表面の孔隙を過度に塞いでリチウムイオンの移動を阻害して電池容量が減り抵抗が上昇する問題がある。

【0037】

本発明の一実施例によれば、前記パウダーコーティング層は前記ベースフィルムのいずれか一つの側面又は両側面に形成され得る。大容量で使用されるセパレータは一般に10～20μmの厚さを有し孔隙の大きさが1～5μm程度であるので、一面ダイコーティング又はスプレーコーティングでもパウダーが十分に孔隙内部に挿入されることができる。

【0038】

前記ポリプロピレンパウダーとしては単独重合体(homopolymer)、ランダム共重合体及びブロック共重合体を揚げることができ、1種又は2種以上を配合して使用することができる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ(Ziegler-Natta)系触媒又はメタロセン系触媒などを挙げることができる。また、使用するポリプロピレンの立体規則性にも特に制限はなく、イソタクティック、シンジオタクティック又はアタクティックポリプロピレンを使用することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

前記ポリエチレンパウダーとしては高密度、中密度も又は低密度ポリエチレンを揚げることができ、１種又は２種以上を配合して使用することができる。

【００４０】

本発明の一実施例によるセパレータはＰＰ系又はＰＥ系ベースフィルムの少なくとも一表面に前記ベースフィルムと異なる成分のＰＰ系又はＰＥ系パウダーをコーティングすることで製造され得る。この時、パウダーコーティングはスプレー法によって行なわれることが孔隙に前記パウダー粒子がより容易に挿入され得るので好ましい。

【００４１】

この時、パウダーコーティングは関連技術分野で当業者に周知の方法で行われ得る。本発明の一実施例によって、前記コーティング方法は、例えばＴダイを用いてＰＰ又はＰＥ系溶融樹脂からＰＰ又はＰＥ系ベースフィルムを押し出してベースフィルムを形成するステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、ＬＤＰＥ～ＭＤＰＥ系溶融ポリマーバス（*bath*）内でスプレー又はドット（*dot*）コーティングによって前記ベースフィルム内及び／又は上にＰＥ又はＰＰ系パウダーを適用させてコーティングするステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、例えば７０～９０でロールトゥーロール（*roll to roll*）方式で前記フィルムを乾燥させるステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、前記フィルムを、例えばＭＤ（*Machine Direction*）／ＴＤ（*Transverse Direction*）方向に延伸して孔隙を形成するステップを含むことができる。

【００４２】

本発明の一実施例による他の方法で、前記コーティング方法は、例えばＴダイを用いてＰＰ又はＰＥ溶融樹脂からＰＰ又はＰＥ系ベースフィルムを押し出してベースフィルムを形成するステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、例えばＭＤ方向に前記フィルムを延伸して孔隙を形成するステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、沸点が７０～９０である溶媒、例えば、アセトン／エタノール／メタノール／ＴＨＦでディップウェットティング（*deep wetting*）によって前記ベースフィルムを溶媒で濡らすステップを含むことができる。前記コーティング方法はＬＤＰＥ～ＭＤＰＥ系溶融ポリマーバスでスプレー又はドットコーティングで前記ベースフィルム内及び／又は上にＰＰ又はＰＥ系パウダーを適用させてコーティングするステップを含むことができる。また、前記コーティング方法は、ロールトゥーロール方法で７０～

【００４３】

本発明の一実施例による他のコーティング方法で、前記コーティング方法は、例えばＰＰ又はＰＥ溶融樹脂から可塑剤を含むＰＰ又はＰＥ系ベースフィルムをＴ-*tie*法で押し出すステップを含むことができる。前記コーティング方法は、また、溶媒で前記ベースフィルムから前記可塑剤を洗浄又は除去するステップを含む。前記コーティング方法は、また、ＬＤＰＥ～ＭＤＰＥ系溶融ポリマーバスでスプレー方法又はドットコーティング方法で前記ベースフィルム内及び／又は上にＰＰ又はＰＥ系パウダーを塗布させてコーティングするステップを含むことができる。前記コーティング方法は、また、ロールトゥーロール方法によって約７０～９０で前記フィルムを乾燥するステップ；及び前記ベースフィルムをＭＤ／ＴＤ方向に延伸して孔隙を形成するステップを含むことができる。

【００４４】

前記コーティング方法はベースフィルム内及び／又は上にパウダーをコーティングする例として開示されたものである。しかし、スプレーコーティング法を使用する方法はパウダーの粒子がより容易にフィルムの孔隙に挿入され得るので有利である。

【００４５】

本発明の一実施例によって製造されたセパレータを含む二次電池を以下で詳細に説明する。

【００４６】

図１は、本発明の実施例によるリチウム二次電池の部分断面図を示す。以下で説明され

10

20

30

40

50

る二次電池の製造方法は本発明の理解を助けるためのものであり、当該技術分野で周知の技術内容を利用して適切に変更して使用され得る。

【0047】

本発明の実施例によるリチウム二次電池は、図1に示すように、缶10と電極組立体20とギャップ組立体30及び電解液を含んで形成される。前記リチウム二次電池は電極組立体20と電解液が缶10の内部に収容され、ギャップ組立体30が缶10の上端部を密封して形成される。

【0048】

前記電極組立体20は正極板21、負極板23及びセパレータ22を含んで形成される。前記電極組立体20は正極板21、セパレータ22、負極板23及びセパレータ22が順に積層された後、巻回されて形成され得る。

10

【0049】

前記正極板21は正極集電体の表面に正極活物質が塗布されて形成される。前記正極集電体にはアルミニウム又はアルミニウム合金などが使用され得る。前記正極集電体はホイルやメッシュの形態に形成され得る。前記正極活物質はバインダー及び導電材、必要な場合は増粘剤とともに溶媒に分散されてスラリー状に形成された後、正極集電体の表面に塗布される。

【0050】

前記正極活物質はリチウムイオンを可逆的に挿入及び脱離可能な物質からなる。前記正極活物質にはコバルト、マンガン、ニッケルから選択される少なくとも1種及びリチウムとの複合金属酸化物が使用され得る。前記正極活物質はMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As、Zr、Mn、Cr、Fe、Sr、V及び希土類元素からなる群から選択される元素がさらに含まれることができる。

20

【0051】

前記負極板23は負極集電体の表面に負極活物質が塗布されて形成される。前記負極集電体には銅又は銅合金などが使用され得る。前記負極集電体はホイルやメッシュの形態に形成され得る。前記負極活物質はバインダー及び導電材、必要な場合は増粘剤とともに溶媒に分散されてスラリー状に形成された後、負極集電体の表面に塗布される。

【0052】

前記負極活物質はリチウムイオンを挿入及び脱離可能な物質からなる。前記負極活物質には結晶質又は非晶質の炭素、又は炭素複合体の炭素系負極活物質（熱的に分解された炭素、コークス、黒鉛）、燃焼された有機重合体化合物、炭素繊維、酸化スズ化合物、リチウム金属又はリチウムと他の元素の合金が使用され得る。前記非結晶質炭素にはハードカーボン、コークス、1500以下で焼成したメソカーボンマイクロビーズ（mesocarbon microbead：MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維（mesophase pitch-based carbon fiber：MPCF）等がある。前記結晶質炭素には黒鉛系材料があり、具体的には天然黒鉛、黒鉛化コークス、黒鉛化MCMB、黒鉛化MPCFなどがある。

30

【0053】

前記セパレータ22は正極板21及び負極板23の間に位置して正極板21と負極板23の短絡を防止する。図2を参照すると、前記セパレータ22はPP系又はPE系ベースフィルム221と、前記ベースフィルム221の少なくとも一表面に塗布され前記ベースフィルム221と異なる成分のPP系又はPE系パウダーコーティング層222を含む。前記PP系又はPE系パウダー222はベースフィルム221の孔隙に挿入されてベースフィルム221の短所を補完する効果を示す。したがって前記ベースフィルム221の成分と前記パウダー層222の成分は互いに異なるもので構成される。例えばベースフィルム221がPE系フィルムであれば、パウダーコーティング層222のパウダーはPP系であることが好ましい。前記セパレータ22に関する具体的な内容については上述のとおりである。

40

【0054】

50

前記ギャップ組立体 30 はギャッププレート 40 と絶縁プレート 50 とターミナルプレート 60 及び電極端子 80 を含んで形成され得る。前記ギャップ組立体 30 は絶縁ケース 70 と結合されて缶 10 を密封する。

【0055】

前記電極端子 80 はギャッププレート 40 の中央に形成されている端子通孔 41 に挿入される。前記電極端子 80 は端子通孔 41 に挿入される際、電極端子 80 の外面にチューブ型ガスケット 46 が結合されてともに挿入される。したがって、前記電極端子 80 はギャッププレート 40 と電氣的に絶縁される。

【0056】

前記電解液はギャップ組立体 30 が缶 10 の上端部に組み立てられた後、電解液注入孔 42 を介して缶 10 に注入される。前記電解液注入孔 42 は別途の栓 43 によって密閉される。前記電極端子 80 は負極板 23 の負極タブ 17 又は正極板 21 の正極タブ 16 に連結されて負極端子又は両極端子として作用するようになる。

【0057】

一方、前記リチウム二次電池は正極板 / セパレータ / 負極板の構造を有する単位電池、正極板 / セパレータ / 負極板 / セパレータ / 正極板構造を有するパイセル、又は単位電池の構造が繰り返される積層電池の構造に形成できる。

【0058】

また、本発明のリチウム二次電池は図示の角型の他に円筒型、パウチ型などの他の形状を有し得る。

【0059】

次は、本発明のセパレータ及びこれを含むリチウム二次電池に対して具体的な実施例及び比較例によってより具体的に説明する。以下の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明の範囲が下記実施例に限定されるものではない。

【0060】

実施例 1 乃至 6

正極活物質として LiCoO_2 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 及び導電剤としてカーボンを 92 : 4 : 4 の重量比で N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒中で分散させて正極活物質スラリーを製造した。前記正極活物質スラリーを厚さ 15 μm のアルミニウムホイルにコーティングして乾燥、圧延して正極板を製造した。

【0061】

負極活物質としてグラファイト (Graphite)、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) 及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を 96 : 2 : 2 の重量比で混合した後、水に分散させて負極活物質スラリーを製造した。このスラリーを厚さ 10 μm の銅ホイルにコーティングして乾燥、圧延して負極板を製造した。

【0062】

厚さ 12 μm のベースフィルムを LDPE ~ MDPE 系溶融ポリマーバスに入れてスプレーを使用してパウダーを塗布した。塗布時に前記ポリマーの含有量がベースフィルムの 20 重量% になるように前記ポリマーバスを制御した。パウダーが塗布されたフィルムをロールトゥーロール法を用いて 80 ~ 90 で乾燥した。乾燥されたフィルムを MD / TD 方向に延伸して孔隙を形成した。

【0063】

前記 12 μm の厚さのベースフィルムにスプレーを使用して前記ベースフィルムの総表面積の約 20 % になるようにコーティング層を形成した。

【0064】

使用されたベースフィルム、パウダーについては表 1 に記載したとおりである。

【0065】

前記製造されたセパレータを前記正極板及び負極板の間に挿入して電極組立体を形成した。前記電極組立体を巻回して 46 mm × 34 mm × 50 mm の角型缶に挿入した。前記缶に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。

【0066】

電解液は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）の容量比が3：7である混合溶媒にLiPF₆が1.0Mになるように混合して製造した。

【0067】

比較例1乃至10

表1に記載のようにセパレータを製造したことを除けば実施例1と同じ方法で二次電池を製造した。

【0068】

実験例1：一方向への裂け具合

実施例及び比較例によって製造されたセパレータのTD引張強度を測定して次の基準によって表1に示した。 10

【0069】

：1000kgf/cm² TD

○：750kgf/cm² TD<1000kgf/cm²

：500kgf/cm² TD<750kgf/cm²

X：TD<500kgf/cm²

実験例2：安全性評価

実施例及び比較例によって製造されたリチウム二次電池を150℃で10分の間露出させた後、高温短絡を評価した。

【0070】

また、実施例及び比較例によって製造されたリチウム二次電池を3C-レートで1.0Vまで充電した後、電池の状態を観察した。 20

【0071】

電池の状態によって：LEAK；○：SMOKE、<200℃；：SMOKE、>200℃；X：FIREに表示した。

【0072】

実験例3：高温保存特性

実施例及び比較例によって製造されたリチウム二次電池を60℃で30日の間長期保存した後、電池の容量を測定して、電池の容量によって次のように示した。

【0073】

：初期電池容量の80% 電池容量

○：初期電池容量の70% 電池容量<初期電池容量の80%

：初期電池容量の60% 電池容量<初期電池容量の70%

X：電池容量<初期電池容量の60%

実験例4：長寿命特性

実施例及び比較例によって製造されたリチウム二次電池をそれぞれ3000サイクル充放電した後、容量を測定して前記実験例3の基準によってそれぞれ表示した。

【0074】

実験例5：過充電効果

実施例及び比較例によって製造された20個のリチウム二次電池を20℃で2時間、1C（790mAh）/1.2Vの定電流・定電圧で過充電させて、電池の状態を観察して評価した。 40

【0075】

：20個の電池すべてが良好。

○：1または2個の電池がLEAK。

：5～6個の電池がLEAK、またはFLASH。

X：10個を超える電池がLEAK、FLASH、またはSMOKE。

前記実験結果を表1に示した。

【表 1】

	Base セパ レー タ	パウダー		一方向 への裂 け具合	熱露出 (高温 短絡)	過 充 電 効 果	60℃高温保 存特性(充電後 60℃で一ヶ 月の間放置後 の回復容量)	3000 回長寿命 (劣化)
		種類(重量平 均分子量)	平均 粒径 (μm)					
実施例 1	PP	PE 3000~ 5000	0.1	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	PP	PE 3000~ 5000	0.5	○	○	○	○	○
実施例 3	PP	PE 3000~ 5000	1	○	○	○	○	○
実施例 4	PE	PP 3000~ 5000	0.1	○	○	○	○	○
実施例 5	PE	PP 3000~ 5000	0.5	◎	○	○	○	○
実施例 6	PE	PP 3000~ 5000	1	◎	◎	◎	○	○
比較例 1	PP 単層	—	—	X	△	△	○	○
比較例 2	PE 単層	—	—	○	△	△	○	X
比較例 3	PP	PE 3000~ 5000	1.5	X	△	△	○	○
比較例 4	PE	PP 3000~ 5000	1.5	○	△	△	○	X
比較例 5	PP	PE 2000	0.5	○	△	△	X	○
比較例 6	PP	PE 6000	0.5	○	△	△	○	○
比較例 7	PE	PP 2000	0.5	○	X	X	○	X
比較例 8	PE	PP 6000	0.5	○	△	△	○	X
比較例 9	PE	PP 3000~ 5000	0.05	○	△	△	○	△
比較例 10	PP	PE 3000~ 5000	0.05	○	△	△	○	△

表 1 から実施例 1 乃至実施例 6 の二次電池は一方向への裂け具合や高温短絡、過充電効果、高温保存特性及び長寿命特性に優れたことがわかる。したがって、本発明によるセパレータ及びこれを含む二次電池は電池安全性を確保しつつ、耐熱性、長寿命特性、高温保存特性にすべて優れたことがわかる。

【 0 0 7 7 】

しかし、P P 系フィルムや P E 系フィルム単層で構成された比較例 1 及び 2 の二次電池はそれぞれの限界を克服できず、またパウダーの平均粒径が大きいものを使用した比較例 3 及び 4 の二次電池は単層フィルムと同じようにパウダーコーティング層を形成した効果を得られなかった。

【 0 0 7 8 】

また、P E パウダーの分子量が小さすぎるものを使用した比較例 5 の二次電池は融点が低くて高温保存特性が低く、大きすぎるものを使用した比較例 6 の二次電池は融点が高くなって過充電時の安全性や高温短絡効果が低くなる。

【 0 0 7 9 】

また、P P パウダーの分子量が小さすぎるものを使用した比較例 7 の二次電池は十分な P P 特性を発揮できず、融点が低くなって P E 系セパレータの短所である高温での熱収縮を防止できなくなり、分子量が大きすぎるものを使用した比較例 8 の二次電池は融点が高くなって高温で孔隙を塞いで短絡を誘導するセパレータ特性を妨害するようになるので、高温安全性が低い。

【 0 0 8 0 】

また、パウダーの平均粒径が小さいものを使用した比較例 9 及び 1 0 の二次電池は過充電時の安全性や高温短絡効果が相対的に低い。

【 0 0 8 1 】

本発明は上記実施例に限定されず本発明の技術的要旨から逸脱しない範囲内で様々に修正・変形されて実施され得ることは本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者にとっては自明である。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 2 】

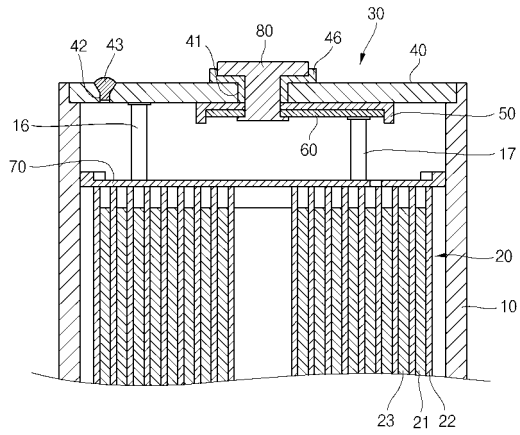
- 1 0 : 缶
- 2 0 : 電極組立体
- 3 0 : ギャップ組立体
- 4 0 : ギャッププレート
- 5 0 : 絶縁プレート
- 6 0 : ターミナルプレート
- 7 0 : 絶縁ケース
- 8 0 : 電極端子

10

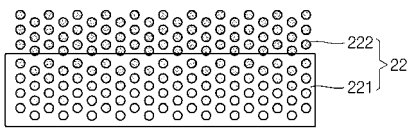
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 BB01 BB05 BB12 BB13 CC04 CC08 EE04 HH01 HH02 HH03
HH07 HH09