

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5950914号
(P5950914)

(45) 発行日 平成28年7月13日 (2016. 7. 13)

(24) 登録日 平成28年6月17日 (2016. 6. 17)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)
 HO 1 M 2/16 L
 HO 1 M 2/16 P

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-527022 (P2013-527022)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成23年9月6日 (2011. 9. 6)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2013-536981 (P2013-536981A)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(43) 公表日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/006576	(74) 代理人	100167933 弁理士 松野 知紘
(87) 国際公開番号	W02012/033321	(72) 発明者	ソン、ジョン-マン 大韓民国キョンブク、キョンジュ-シ、ホ ワンゴ-ドン、147、シンファン、ジャン ミ、メウル、102-101
(87) 国際公開日	平成24年3月15日 (2012. 3. 15)		
審査請求日	平成25年3月1日 (2013. 3. 1)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0090097		
(32) 優先日	平成23年9月6日 (2011. 9. 6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2010-0087091		
(32) 優先日	平成22年9月6日 (2010. 9. 6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解液を用いる二次電池用セパレータであって、
 平面状の多孔性基材と、多孔性薄膜コーティング層とを備えてなり、
 前記多孔性薄膜コーティング層が、前記多孔性基材の少なくとも一面に形成されてなり、
 かつ、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物とが重合して形成された架橋ポリアミドを含んでなり、
 前記多官能性アシルハライド化合物が、3つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物を少なくとも含んでなり、
 前記多孔性薄膜コーティング層の膜厚が0.1～1 μmであり、
 前記平面状の多孔性基材が、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンを備えた三層基材であることを特徴とする、セパレータ。

【請求項 2】

前記多官能性アミン化合物が、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ピペラジン、脂環式2級ジアミン、N,N'-ジメチル1,3-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、ベンザチン及びキシレンジアミンのうち選択された1種のアミンまたは2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 3】

前記多官能性アシルハライド化合物が、塩化トリメソイル、塩化イソフタロイル及び塩化テレフタロイルのうち選択された1種の芳香族アシルハライドまたは2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のセパレータ。

【請求項4】

前記平面状の多孔性基材の厚さが5ないし50 μ mであり、

前記平面状の多孔性基材の気孔の大きさ及び気孔度がそれぞれ、0.01ないし50 μ m及び10ないし95%であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載のセパレータ。

【請求項5】

請求項1に記載の電解液を用いる二次電池用セパレータの製造方法であって、

2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物を水に溶解させて第1溶液を用意し、

2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物を有機溶媒に溶解させて第2溶液を用意する段階と、

平面状の多孔性基材の少なくとも一面に前記第1溶液と第2溶液を順次塗布して界面重合させる段階とを含んでなる、製造方法。

【請求項6】

前記多官能性アミン化合物が、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ピペラジン、脂環式2級ジアミン、N,N'-ジメチル1,3-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、ベンザチン及びキシレンジアミンのうち選択された1種のアミンまたは2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記多官能性アシルハライド化合物が、塩化トリメソイル、塩化イソフタロイル及び塩化テレフタロイルのうち選択された1種の芳香族アシルハライドまたは2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項5又は6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記有機溶媒が、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、C₈ないしC₁₂のアルカン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン及びトリクロロトリフルオロエタンのうち選択された1種の化合物または2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項5～7の何れか一項に記載の製造方法。

【請求項9】

電気化学素子であって、

正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータとを備えてなり、

前記セパレータが、請求項1～4の何れか一項に記載の電解液を用いる二次電池用セパレータであることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項10】

前記電気化学素子がリチウム二次電池であることを特徴とする、請求項9に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子のセパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子に関する。

【0002】

本出願は、2010年9月6日出願の韓国特許出願第10-2010-0087091号及び2011年9月6日出願の韓国特許出願第10-2011-0090097号に基

10

20

30

40

50

づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。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次第に具体化されている。電気化学素子はこのような面で最も注目される分野であり、その中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。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対する研究開発が行われている。

10

【0004】

1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるニッケルマンガン、ニッケルカドミウム、硫酸鉛電池などの従来型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、現在使用されている二次電池のうち最も脚光を浴びている。しかし、このようなリチウムイオン電池は、有機電解液を用いることによる発火及び爆発などの安全問題を抱えており、またその製造に手間がかかるという短所がある。最近のリチウムイオン高分子電池は、上記のようなリチウムイオン電池の短所を改善し、次世代電池の1つとして挙げられているが、未だ電池の容量がリチウムイオン電池と比べて相対的に低く、特に低温における放電容量が不十分であるため、それに対する改善が至急に求められている。

20

【0005】

上記のような電気化学素子は多くのメーカーにおいて生産中であるが、それらの安全性特性は相異なる様相を呈している。電気化学素子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。特に、電気化学素子の誤作動によりユーザが傷害を被ることはあってはならず、ゆえに、安全規格は電気化学素子内の発火及び発煙などを厳格に規制している。電気化学素子が過熱し、熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合は、爆発が起きる恐れが大きい。

【0006】

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膜は、熱暴走の際、甚だしい熱収縮挙動を見せ、正極と負極との間の短絡を起こすという問題点がある。一方、ポリオレフィン系多孔性膜のような通常のセパレータは電解液に対する濡れ性(wettability)が悪く、電気化学素子の性能改善に否定的な影響を及ぼす。

30

【0007】

そこで、耐熱性に優れ、且つ、電解液に対する濡れ性に優れるセパレータが求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、従来のセパレータに代替して、耐熱性及び電解液に対する濡れ性が改善したセパレータ、その製造方法、及びそれを備える電気化学素子を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するため、本発明のセパレータは、平面状の多孔性基材；前記平面状の多孔性基材の少なくとも一面に形成され、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物とが重合して形成された架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層；を備える。

【0010】

50

また、本発明は、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物を水に溶解させて第1溶液を用意し、2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物を有機溶媒に溶解させて第2溶液を用意する段階；及び平面状の多孔性基材の少なくとも一面に前記第1溶液と第2溶液を順次塗布して界面重合させる段階；を含むセパレータの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によって多孔性基材上に形成された架橋ポリアミド薄膜コーティング層は、非常に薄く、且つ、高気孔率で形成されてセパレータの通気度にほとんど影響を及ぼさず、アミドの特性上、電解液に対する親和性及び濡れ性に優れて電気化学素子の性能向上に寄与する。また、架橋ポリアミド薄膜コーティング層は、耐熱性及び耐変形性に優れるため、セパレータの熱収縮防止に寄与する。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明の望ましい一実施例によるゼリーロール電極組立体を示した断面図である。

【図2】本発明の望ましい一実施例によるセパレータをジグザグに折り曲げた電極組立体を示した断面図である。

20

【図3】本発明の望ましい一実施例による単純スタック型の電極組立体を示した断面図である。

【図4】本発明の望ましい一実施例によるフルセルを示した断面図である。

【図5】本発明の望ましい一実施例によるフルセルを示した断面図である。

【図6】本発明の望ましい一実施例によるバイセルを示した断面図である。

【図7】本発明の望ましい一実施例によるバイセルを示した断面図である。

【図8】本発明の望ましい一実施例によるスタック/折り畳み型の電極組立体を示した断面図である。

【図9】本発明の望ましい一実施例によるスタック/折り畳み型の電極組立体を示した断面図である。

30

【図10】本発明の望ましい一実施例による両面スタック/折り畳み型の電極組立体を示した断面図である。

【図11】本発明の望ましい一実施例による折り畳みフィルムが折り曲げられる電極組立体を示した断面図である。

【図12】本発明の望ましい一実施例による折り畳みフィルムが折り曲げられる両面電極組立体を示した断面図である。

【図13】本発明の望ましい一実施例による折り畳みフィルムが巻き取られる電極組立体を示した断面図である。

【図14】本発明の望ましい一実施例による折り畳みフィルムが巻き取られる両面電極組立体を示した断面図である。

40

【図15】本発明の比較例1及び実施例1によるセパレータを使用して製造したリチウム二次電池の充電性能を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的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しも意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発

50

明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

【0014】

本発明のセパレータは平面状の多孔性基材を備える。平面状の多孔性基材としては、多様な高分子で形成された多孔性膜や不織布など通常電気化学素子に使用される平面状の多孔性基材であれば全て使用することができる。例えば、電気化学素子、特に、リチウム二次電池のセパレータに使用されるポリオレフィン系多孔性膜や、ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布などが使用でき、その材質や形態は目的に応じて多様に選択することができる。例えば、ポリオレフィン系多孔性膜(membrane)は、高密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、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混合した高分子で形成することができる。不織布もポリオレフィン系高分子またはこれより耐熱性の高い高分子を用いた繊維で製造することができる。平面状の多孔性基材は単一層であっても良く、必要に応じてポリプロピレン/ポリエチレンまたはポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンのように多層であっても良い。

10

【0015】

また、平面状の多孔性基材の厚さは、特に制限されないが、望ましくは1ないし100 μm 、より望ましくは5ないし50 μm である。多孔性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ないし50 μm 及び10ないし95%であることが望ましい。

20

【0016】

本発明のセパレータは、平面状の多孔性基材の表面に形成され、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物とが重合して形成された架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層を備える。このような架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層は、平面状の多孔性基材の片面または両面に形成されることができる。

【0017】

本発明によって多孔性薄膜コーティング層を構成する架橋ポリアミドは、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物と2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物との重合で形成される。このようなポリアミドのアミド結合は、安定性に優れ、電解液に対する親和性が良好である。特に、ポリアミドが相互架橋した構造の架橋ポリアミドは耐熱性及び耐変形性が非常に優れる。したがって、本発明によって架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層を有するセパレータは、電解液に対する親和性に優れ、濡れ性が良好であるため、電池性能向上に寄与し、架橋ポリアミド薄膜コーティング層は耐熱性及び耐変形性に優れるため、セパレータの熱収縮防止に寄与する。

30

【0018】

このような架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層は、非常に薄く、気孔は小さいものの気孔率が高いため、多孔性基材の通気度に影響を及ぼさず、全体的なセパレータの通気性に優れる。このとき、優れた通気性のためには、架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層の厚さが0.1 μm ないし1 μm であることが望ましい。

40

【0019】

望ましくは、本発明による前記多官能性アミン化合物は、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ピペラジン、脂環式2級ジアミン(cycloaliphatic secondary diamine)、N,N'-ジメチル1,3-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、ベンザチン(benzathine)及びキシレンジアミンなどを使用することができる。

【0020】

50

また、前記多官能性アシルハライド化合物は、塩化トリメソイル (t r i m e z o y l c h l o r i d e)、塩化イソフタロイル (i s o p h t h a l o y l c h l o r i d e) 及び塩化テレフタロイル (t e r e p h t h a l o y l c h l o r i d e) などを使用することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明のセパレータは、多官能性アミン化合物と多官能性アシルハライド化合物とを界面重合し、架橋ポリイミドからなる多孔性薄膜コーティング層を形成して製造できるが、具体的な方法は次のようである。

【 0 0 2 2 】

まず、2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物を水に溶解させて第1溶液を用意し、2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族化合物からなる多官能性アシルハライド化合物を有機溶媒に溶解させて第2溶液を用意する。

【 0 0 2 3 】

界面重合とは、相互混合していない2つの液相にそれぞれ1成分ずつ試薬を溶解しておき重合体を得る重合方法である。本発明ではポリアミドを形成するため、水性である2つ以上のアミン基を有する多官能性アミン化合物を水に溶解させた第1溶液、及び非極性である2つ以上のアシルハライド基を有する芳香族アシルハライド化合物を有機溶媒に溶解させた第2溶液を用意する。

【 0 0 2 4 】

第1溶液の多官能性アミン化合物としては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ピペラジン、脂環式2級ジアミン、N, N' ジメチル 1, 3 フェニレンジアミン、N, N' ジフェニルエチレンジアミン、ベンザチン及びキシレンジアミンなどを使用することが望ましい。

【 0 0 2 5 】

第2溶液の多官能性アシルハライド化合物としては、塩化トリメソイル、塩化イソフタロイル及び塩化テレフタロイルなどを使用することが望ましい。また、第2溶液の有機溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、C₈ないしC₁₂のアルカン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン及びトリクロロトリフルオロエタンなどを使用することができる。

【 0 0 2 6 】

次いで、平面状の多孔性基材の少なくとも一面に前記第1溶液と第2溶液を順次塗布して界面重合させ、架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層を形成する。

【 0 0 2 7 】

水溶液である第1溶液をロールコーティング、バーコーティング、スプレーコーティングまたは浸漬法などの通常の液体コーティング法で多孔性基材に塗布した後、非極性の第2溶液を塗布する。平面状の多孔性基材の片面または両面に塗布することができる。ただし、第2溶液のアシルハライド化合物が水と反応してカルボン酸に変換することを最小化するため、第2溶液を塗布する前に、前記第1溶液が塗布された多孔性基材を圧搾 (s q u e e z i n g) して塗布された第1溶液の厚さを調節することが望ましい。

【 0 0 2 8 】

常温で第1溶液と第2溶液との間の界面で重合反応が行われ、ポリアミド薄膜コーティング層が生成される。このとき、多官能性アミン化合物と多官能性アシルハライド化合物を使用し、多数のアミン基と多数のアシルハライド基との相互間の縮合重合によって架橋ポリアミドが形成される。

【 0 0 2 9 】

その後、水洗、乾燥の後処理工程を経て、架橋ポリアミドを含む多孔性薄膜コーティング層を備えるセパレータを製造する。製造された多孔性薄膜コーティング層の厚さは0.1 μmないし1 μmであることが望ましい。第1溶液及び第2溶液の濃度または界面重合の反応時間を調節することで、所望の厚さの多孔性薄膜コーティング層が得られる。

【 0 0 3 0 】

このような本発明のセパレータを正極と負極との間に介在して電気化学素子を製造する。このとき、液体電解液に含浸時ゲル化可能な高分子をバインダー高分子成分として使用する場合、前記セパレータ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とが反応してゲル化し得る。

【0031】

本発明の電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、具体例として、あらゆる種類の一次電池、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ある。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。

10

【0032】

本発明のセパレータと共に使用する電極は、特に制限されず、当業界で周知の通常の方法によって電極活物質を電極電流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正極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の正極に使用される通常の正極活物質が使用でき、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。負極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の負極に使用される通常の負極活物質が使用でき、特にリチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コーク（petroleum coke）、活性炭素、グラファイト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。正極電流集電体の非

20

【0033】

本発明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）、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、これに限定されることはない。

30

【0034】

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えば良い。すなわち、電池組立ての前または電池組立ての最終段階などにおいて注入すれば良い。

【0035】

本発明のセパレータは、一般的な巻取（winding）の外に、セパレータと電極との積層（lamination、stack）及び折り畳み（folding）によって電池に適用され得る。

40

【0036】

本発明のセパレータは、二次電池の正極と負極との間に介在され得、複数のセルまたは電極を集合させて電極組立体を構成するときは、隣接するセルまたは電極の間に介在され得る。前記電極組立体は、単純スタック型、ゼリーロール型、スタック/折り畳み型などの多様な構造であり得る。

【0037】

図1に示された一実施例によれば、前記電極組立体100は、活物質が塗布された正極

50

10と負極20との間に本発明のセパレータ70を介在させ、正極10/セパレータ70/負極20を連続的に巻き取って製造することができる。図2を参照すれば、代案的に、正極10/セパレータ70/負極20を一定間隔で折り曲げてジグザグ状に重畳された構造の電極組立体200を製造することができる。一方、上記のように巻き取られるかまたは折り曲げられる電極組立体は、容量増大のために交互に積層された複数の電極及びセパレータを含むことができる。

【0038】

図3に示された他の一実施例によれば、前記電極組立体300は正極10/セパレータ70/負極20または負極/セパレータ/正極を繰り返し単位で積層させて製造することができる。ここで、セパレータ70としては本発明のセパレータを使用する。

10

【0039】

一実施例によれば、フルセルまたはバイセルの構造を有する複数の単位セルを折り畳みフィルムで組み立てて製造することができる。ここで、折り畳みフィルムとしては一般的な絶縁フィルムまたは本発明のセパレータを使用することができる。前記フルセル構造とは、極性の異なる電極間にセパレータが介在されたセル構造を少なくとも1つ以上含み、最外側に位置した電極の極性が異なるセル構造を意味する。図4及び図5に示されたように、フルセル構造400、500の一例としては正極10/セパレータ70/負極20または正極10/セパレータ70/負極20/セパレータ70/正極10/セパレータ70/負極20などが挙げられる。前記バイセル構造とは、極性が異なる電極間にセパレータが介在されたセル構造を少なくとも1つ以上含み、最外側に位置した電極の極性が同じであるセル構造を意味する。図6及び図7に示されたように、バイセル構造600、700の一例としては、正極/セパレータ/負極/セパレータ/正極または負極/セパレータ/正極/セパレータ/負極などが挙げられる。

20

【0040】

折り畳みフィルムを使用して単位セルを組み立てるときは、様々な方式を用いることができる。図8に示されたように、長さ方向に延びた折り畳みフィルム80の一面に複数の単位セルを所定間隔で配列した後、配列された単位セルとともに折り畳みフィルムを一方方向に巻き取って電極組立体800を製造することができる。このように製造された電極組立体900は巻き取られた折り畳みフィルム80の間に単位セルが挿入された構造を有する。図10に示されたように、長さ方向に延びた折り畳みフィルム80の両面に複数の単位セルを所定間隔で配列した後、配列された単位セルとともに折り畳みフィルム80を一方方向に巻き取って電極組立体1000を製造することもできる。このように製造された電極組立体は、巻き取られた折り畳みフィルムの間に単位セルが挿入された構造を有する。前記単位セルの配置間隔及び各単位セルの最外郭に位置する電極の極性は折り畳みフィルムに接した上部セルの電極と下部セルの電極との極性が反対になるように選択される。一例として、正極/セパレータ/負極/折り畳みフィルム/正極/セパレータ/負極/折り畳みフィルム/正極...のような電極組立体の構造になるように、単位セルの配置間隔及び各単位セルの最外郭に位置する電極の極性を選択することができる。

30

【0041】

図11に示されたさらに他の例のように、長さ方向に延びた折り畳みフィルム80の一方面に複数の単位セルを所定間隔で配列した後、配列された単位セルとともに折り畳みフィルム80をジグザグ状に折り曲げ、折り曲げられた折り畳みフィルムの間に単位セルが配置された構造で電極組立体1100を製造することができる。このように製造された電極組立体は、折り曲げられて積層された折り畳みフィルムの間に単位セルが挿入された構造を有する。図12に示されたさらに他の例のように、長さ方向に延びた折り畳みフィルム80の両面に複数の単位セルを所定間隔で配列した後、配列された単位セルとともに折り畳みフィルムをジグザグ状に折り曲げ、折り曲げられた折り畳みフィルム80の間に単位セルが配置された構造で電極組立体1200を製造することができる。このように製造された電極組立体は、折り曲げられて積層された折り畳みフィルムの間に単位セルが挿入された構造を有する。前記単位セルの配置間隔及び各単位セルの最外郭に位置する電極の

40

50

極性は、折り畳みフィルムに接した上部セルの電極と下部セルとの電極の極性が反対になるように選択される。一例として、正極/セパレータ/負極/折り畳みフィルム/正極/セパレータ/負極/折り畳みフィルム/正極...のような電極組立体の構造になるように、単位セルの配置間隔及び各単位セルの最外郭に位置する電極の極性を選択することができる。

【0042】

また、折り畳みフィルムを使用して電極を組み立てるときは、様々な方式を用いることができる。図13に示されたように、折り畳みフィルム80の一面に負極20、正極10、負極、正極...を交互に配置し、折り畳みフィルム80とともに配置された電極10、20を一方向に巻き取って電極組立体1300を製造することができる。このように製造された電極組立体は、巻き取られた折り畳みフィルムの中に電極が挿入された構造を有する。図14に示されたように、長さ方向に延びた折り畳みフィルム80の両面に複数の電極10、20を所定間隔で配列した後、配列された電極10、20とともに折り畳みフィルム80を一方向に巻き取って電極組立体1400を製造することができる。このように製造された電極組立体は、巻き取られた折り畳みフィルムの中に電極が挿入された構造を有する。前記電極の配置間隔及び各電極の極性は折り畳みフィルムに接した上部電極と下部電極との極性が反対になるように選択される。一例として、正極/折り畳みフィルム/負極/折り畳みフィルム/正極...のような電極組立体の構造になるように、電極の配置間隔及び各電極の極性を選択することができる。

【0043】

さらに他の例として、折り畳みフィルムの一方面に負極、正極、負極、正極...を交互に配置した後、折り畳みフィルムとともに配置された電極を一方向に折り曲げ、折り曲げられた折り畳みフィルムの中に電極が配置された構造で電極組立体を製造することができる。このように製造された電極組立体は、折り曲げられて積層された折り畳みフィルムの中に電極が挿入された構造を有する。また、長さ方向に延びた折り畳みフィルムの両面に複数の電極を所定間隔で配列した後、配列された電極とともに折り畳みフィルムを折り曲げ、折り曲げられた折り畳みフィルムの中に単位セルが配置された構造で電極組立体を製造することもできる。このように製造された電極組立体は、折り曲げられて積層された折り畳みフィルムの中に電極が挿入された構造を有する。前記電極の配置間隔及び各電極の極性は折り畳みフィルムに接した上部電極と下部電極との極性が反対になるように選択される。一例として、正極/折り畳みフィルム/負極/折り畳みフィルム/正極...のような電極組立体の構造になるように、電極の配置間隔及び各電極の極性を選択することができる。

【0044】

一方、電極組立体の製造に使用される折り畳みフィルムの長さは、最後の単位セルまたは電極を上述した方式で組み立てた後、電極組立体を少なくとも一周以上包むことができるように選択し得る。なお、前記電極組立体は多くの形態に変形でき、本発明の範囲が上述した形態に限定されることはない。

【実施例】

【0045】

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。

【0046】

実施例

比較例1. リチウムイオン電池用3重セパレータ

PP(ポリプロピレン)/PE(ポリエチレン)/PPからなるリチウム二次電池用3重セパレータを用意した。前記セパレータの厚さは20 μ mであり、気孔度は40%であり、気孔の大きさは0.03 μ mであった。

【 0 0 4 7 】

実施例 1 . ポリアミドコーティングしたリチウムイオン電池用 3 重セパレータ

2 重量 % のメタフェニルジアミン水溶液、及び 0 . 1 重量 % の塩化トリメソイルを含むイソパラフィン溶液を用意した。

【 0 0 4 8 】

比較例 1 の 3 重セパレータを 2 重量 % のメタフェニルジアミン水溶液に 2 分間浸漬した後、残存する水分をローラーを使用して除去した。常温にて、前記水溶液処理された 3 重セパレータを 0 . 1 重量 % の塩化トリメソイルを含むイソパラフィン溶液で 1 分間反応させた。

【 0 0 4 9 】

ポリアミドコーティング層が形成された 3 重セパレータを大気中で 2 分間乾燥した後、水洗して 7 0 のオープンで 1 時間乾燥し、ポリアミドコーティングしたリチウムイオン電池用 3 重セパレータを製造した。

【 0 0 5 0 】

試験例 1 . 通気度の測定

比較例 1 及び実施例 1 のセパレータの通気度を測定して下記表 1 に示した。

【表 1】

	通気度 (sec/100ml)
比較例 1	4 4 0
実施例 1	4 2 0

【 0 0 5 1 】

表 1 に示されたように、比較例 1 と実施例 1 との通気度が略同じであることから、本発明の架橋ポリアミドコーティング層は通気度に影響を及ぼさないことが分かる。

【 0 0 5 2 】

試験例 2 . 熱収縮率の測定

比較例 1 及び実施例 1 のセパレータを 1 7 0 のオープンで 1 時間加熱し、加熱前後のセパレータの面積を比べることで熱収縮率を測定し、下記表 2 に示した。

【表 2】

	熱収縮率 (%)
比較例 1	4 8
実施例 1	3 1

【 0 0 5 3 】

表 2 に示されたように、比較例 1 に比べて実施例 1 の熱収縮率が優れることから、本発明の架橋ポリアミドコーティング層は熱安定性に優れることが分かる。

【 0 0 5 4 】

試験例 3 . 濡れ性向上テスト

比較例 1 及び実施例 1 のセパレータを 1 × 1 0 c m の大きさに用意し、密閉された容器のエチレンカーボネート (E C) 電解液に 1 c m の深さで浸漬して一定時間経過後の電解液の移動高さを測定し、下記表 3 に示した。

【表 3】

	1 分	3 0 分
比較例 1	1 m m	2 m m
実施例 1	1 m m	2 2 m m

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

30分経過後、セパレータにおける電解液の移動高さは、比較例1では2mmに過ぎないが、ポリアミドコーティング層が設けられた実施例1の場合は22mmにもなり、電解液に対する含浸性が非常に優れることが分かる。

【0056】

試験例4．充電性能テスト

天然黒鉛がコーティングされた銅ホイルを負極として使用し、リチウム金属を正極として使用し、前記負極と正極との間に比較例1または実施例1のセパレータを介在させて、1M LiPF₆ EC/EMC電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。このような電池に対して充電性能をテストし、試験結果を図15に示した。

【0057】

図15によれば、実施例1のセパレータを使用した電池の充電性能が比較例1の場合より優れることが分かる。

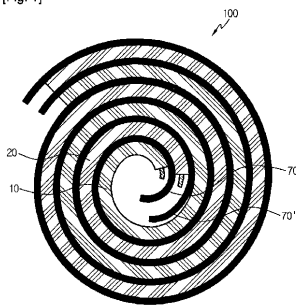
【符号の説明】

【0058】

- 10 正極
- 20 負極
- 70 セパレータ
- 80 折り畳みフィルム

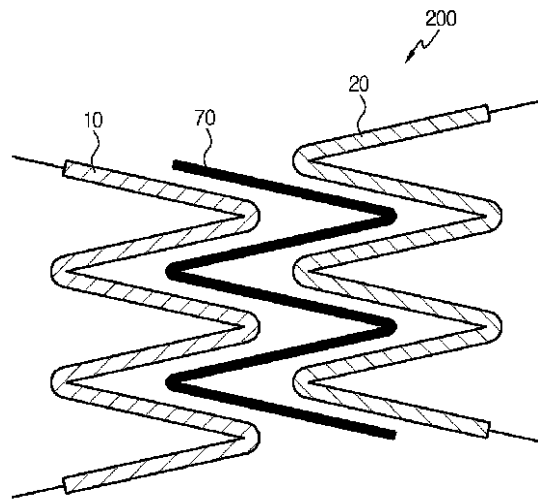
【図1】

[Fig. 1]



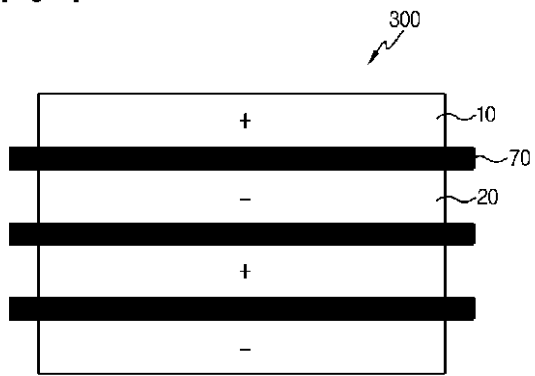
【図2】

[Fig. 2]



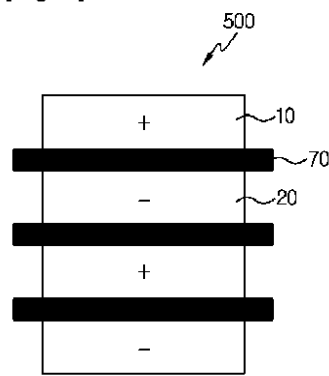
【 図 3 】

[Fig. 3]



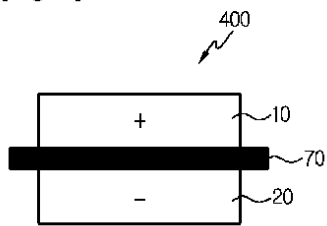
【 図 5 】

[Fig. 5]



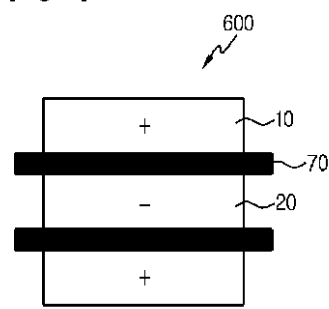
【 図 4 】

[Fig. 4]



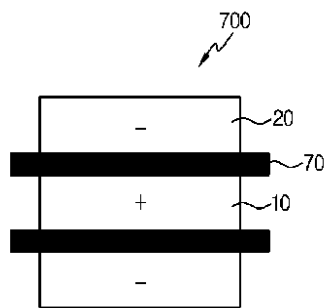
【 図 6 】

[Fig. 6]



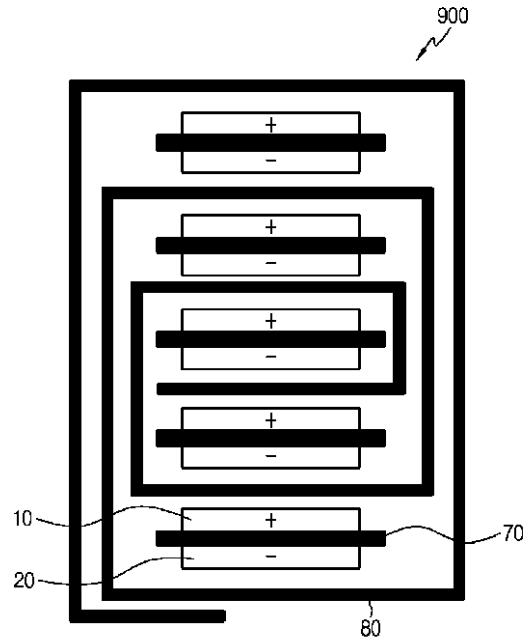
【 図 7 】

[Fig. 7]



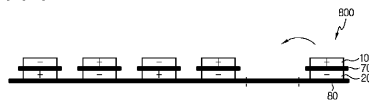
【 図 9 】

[Fig. 9]



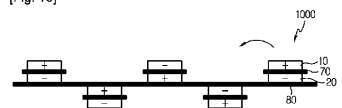
【 図 8 】

[Fig. 8]



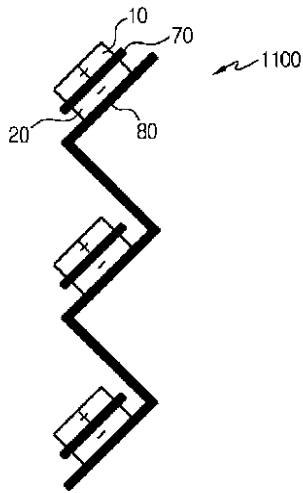
【 図 10 】

[Fig. 10]



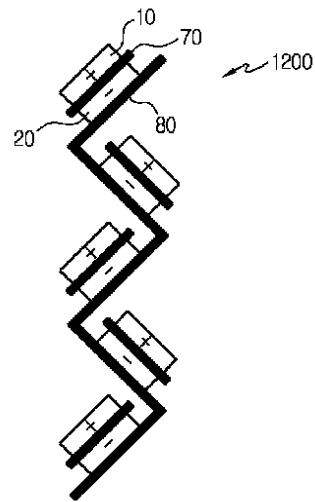
【図 1 1】

[Fig. 11]



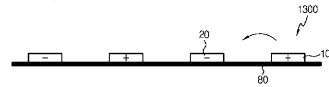
【図 1 2】

[Fig. 12]



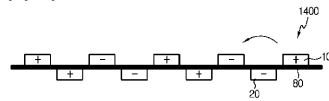
【図 1 3】

[Fig. 13]

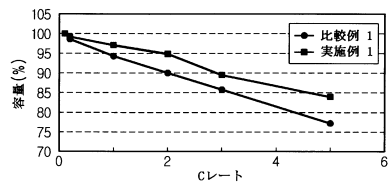


【図 1 4】

[Fig. 14]



【図 1 5】



フロントページの続き

(72)発明者 ベ、ユン ジュン

大韓民国テジョン、ソ グ、マンニョン ドン、チョウォン、アパート、106-1212

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開平10-251403(JP,A)

特開平10-006453(JP,A)

特開2000-030686(JP,A)

特開2005-209570(JP,A)

特開2009-205956(JP,A)

特開2009-205958(JP,A)

国際公開第2005/080487(WO,A1)

韓国公開特許第10-2006-0065810(KR,A)

特開2006-068644(JP,A)

特開平02-187135(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2