

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5971662号  
(P5971662)

(45) 発行日 平成28年8月17日(2016.8.17)

(24) 登録日 平成28年7月22日(2016.7.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 2/16 M
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
B 3 2 B 5/18 (2006.01)	HO 1 M 10/0568

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-544692 (P2014-544692)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成25年9月24日(2013.9.24)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2015-506060 (P2015-506060A)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(43) 公表日	平成27年2月26日(2015.2.26)	(74) 代理人	100167933 弁理士 松野 知紘
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/008545	(74) 代理人	100173185 弁理士 森田 裕
(87) 国際公開番号	W02014/046521	(73) 特許権者	510157580 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 栃木県那須塩原市井口1190番13
(87) 国際公開日	平成26年3月27日(2014.3.27)		
審査請求日	平成26年6月3日(2014.6.3)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0105790		
(32) 優先日	平成24年9月24日(2012.9.24)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0113204		
(32) 優先日	平成25年9月24日(2013.9.24)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用セパレータの製造方法、その方法で製造されたセパレータ、及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム二次電池用セパレータの製造方法であって、  
多孔性基材の少なくとも一面に無機物粒子を含む多孔性コーティング層を形成する段階と、

高分子粒子を帯電し、帯電された高分子粒子を形成する帯電段階と、  
レーザープリンティング方式により、前記帯電された高分子粒子を、前記多孔性コーティング層の上面に転写して、機能性コーティング層を形成する転写段階と、

前記機能性コーティング層を熱及び圧力で固定する定着段階とを含んでなる、  
リチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項2】

前記多孔性基材が、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、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、及びポリフェニレンスルファイドからなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物で形成されたことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項3】

前記無機物粒子が、誘電率定数が5以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有す

る無機物粒子、及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】

前記誘電率定数が5以上の無機物粒子が、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $\text{PZT}$ 、 $0 < x < 1$ )、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  ( $\text{PLZT}$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  ( $\text{PMN-PT}$ 、 $0 < x < 1$ )、及び $\text{HfO}_2$ からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項3に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

10

【請求項5】

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子が、リチウムホスフェート( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタンホスフェート( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 系列ガラス( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、リチウムランタンチタネート( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムゲルマニウムチオホスフェート( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムナイトライド( $\text{Li}_x\text{N}_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $\text{SiS}_2$ 系列ガラス( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )、及び $\text{P}_2\text{S}_5$ 系列ガラス( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ )からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項3に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

20

【請求項6】

前記無機物粒子の平均粒径が、 $0.001\ \mu\text{m}$ ないし $100\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項7】

前記多孔性コーティング層の厚さが、 $1\ \mu\text{m}$ ないし $100\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項8】

前記高分子粒子が、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン( $\text{PVDF-HFP}$ )、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン、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、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、アルジネート、及びカルボキシメチルセルロースからなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1～7の何れか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

30

【請求項9】

前記機能性コーティング層の厚さが、 $0.001\ \mu\text{m}$ ないし $5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～8の何れか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

40

【請求項10】

前記機能性コーティング層が、線状パターン、波柄パターン、格子柄のパターン、及び不規則パターンからなる群より選択された少なくとも何れか1つのパターンで形成されたことを特徴とする、請求項1～9の何れか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、リチウム二次電池用セパレータの製造方法、その方法で製造されたセパレータ、及びそれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは、セパレータの表面に機能性コーティング層を形成する際、レーザープリンティング方式を使用することで溶媒が要らず、それにより取扱い及び保管に対する負担がなく費用節減の効果があるリチウム二次電池用セパレータの製造方法、その方法で製造されたセパレータ、及びそれを含むリチウム二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2012年9月24日出願の韓国特許出願第10-2012-0105790号及び2013年9月24日出願の韓国特許出願第10-2013-0113204号に基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。

10

【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。

【0004】

20

現在使用されている二次電池のうち1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を使用するニッケル 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、エネルギー貯蔵技術が必要な多様な分野で使用されている。

【0005】

リチウム二次電池は、一般に、負極活物質を含む負極、正極活物質を含む正極、負極と正極との間に介在してこれらを電氣的に絶縁させるセパレータ、及び電解質塩と有機溶媒を含む非水電解質を含んでいる。

【0006】

セパレータは、一般に、接触している電池の構成成分に対して安定性及び耐劣化性を持たなければならない、高い電解電気伝導率を示さなければならない。また、セパレータの製造及び加工時、または、電池への適用時、両電極間の接触を防止しながらセパレータの原型を維持できる程度の十分な強度を持たなければならない。このような要求から微細孔構造を有するポリオレフィン系の多孔性基材が一般に使用されている。

30

【0007】

一方、電極との接着力向上または過充電時の溶融シャットダウンの防止などを理由で、セパレータの表面には機能性コーティング層をさらに導入することがある。従来、機能性コーティング層が導入されたセパレータは、溶媒を含む高分子スラリーを多孔性基材に塗布した後、その後乾燥する段階を経て製造した。このように溶媒を追加する目的は、流動性の確保、高分子粒子の適切な分散度及び粘度を得るためである。

40

【0008】

しかし、従来技術によれば、溶媒の必要による費用の発生、人体に有害な溶媒の場合、取扱い及び保管に対する費用負担、また、コーティング後に行われる溶媒の乾燥段階による歩留りの低下などの問題点が発生した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、溶媒を必要とせず、それにより取扱い及び保管に対する負担が少なく、コーティング後の溶媒の乾燥段階が要らず費用を節減でき、迅速なコーティング処理によって効率的な生産が可能なりチウム二次電池用セパ

50

レータの製造方法、その方法で製造されたセパレータ、及びそれを含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、多孔性基材の少なくとも一面に無機物粒子を含む多孔性コーティング層を形成する段階；高分子粒子を帯電し、帯電された高分子粒子を形成する帯電段階；前記帯電された高分子粒子を、前記多孔性コーティング層の上面に転写して機能性コーティング層を形成する転写段階；及び前記機能性コーティング層を熱及び圧力で固定する定着段階；を含むリチウム二次電池用セパレータの製造方法が提供される。

10

【0011】

このとき、前記多孔性基材は、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、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、及びポリエチレンナフタレンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物で形成することができる。

【0012】

また、前記無機物粒子は、誘電率定数が5以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、及びこれらの混合物からなる群より選択することができる。

20

【0013】

ここで、前記誘電率定数が5以上の無機物粒子は、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlOOH$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiC$ 、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  (PZT、 $0 < x < 1$ )、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PLZT、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  (PMN-PT、 $0 < x < 1$ )、及び $HfO_2$ からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0014】

また、前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子は、リチウムホスフェート ( $Li_3PO_4$ )、リチウムチタンホスフェート ( $Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $(LiAlTiP)_xO_y$  系列ガラス ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、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ホスフェート ( $Li_xGe_yP_zS_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムナイトライド ( $Li_xNy$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $SiS_2$  系列ガラス ( $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )、及び $P_2S_5$  系列ガラス ( $Li_xPyS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ ) からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

30

40

【0015】

また、前記無機物粒子の平均粒径は、 $0.001 \mu m$  ないし  $100 \mu m$  であり得る。

【0016】

また、前記多孔性コーティング層の厚さは、 $1 \mu m$  ないし  $100 \mu m$  であり得る。

【0017】

また、前記高分子粒子は、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン、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

50

テート共重合体、ポリエチレン、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、アルジネート、及びカルボキシメチルセルロースからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0018】

また、前記機能性コーティング層の厚さは、0.001  $\mu\text{m}$ ないし5  $\mu\text{m}$ であり得る。

【0019】

また、前記機能性コーティング層は、線状のパターン、波柄のパターン、格子柄のパターン、及び不規則パターンからなる群より選択された少なくとももいずれか1つのパターンに形成することができる。

10

【0020】

また、本発明の他の態様によれば、上述した本発明の製造方法で製造されたリチウム二次電池用セパレータが提供される。

【0021】

一方、本発明のさらに他の態様によれば、負極、正極、前記負極と前記正極との間に介在したセパレータ、及び非水電解液を含むリチウム二次電池において、前記セパレータが上述したリチウム二次電池用セパレータであるリチウム二次電池が提供される。

【0022】

ここで、前記非水電解液は、有機溶媒及び電解質塩を含むことができる。

20

【0023】

また、前記有機溶媒は、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン、及びカプロラクトンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

30

【0024】

また、前記電解質塩は、陰イオンとして、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上を含むことができる。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明は、溶媒の添加ではなく、静電気を用いて機能性コーティング層を導入したリチウム二次電池用セパレータの製造方法であり、レーザープリンティング方式で高分子粒子を塗布することで溶媒を必要とせず、それによる取扱い及び保管に対する負担がなく費用節減の効果があり、溶媒の乾燥段階を要らず、迅速にリチウム二次電池用セパレータを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

50

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】本発明の一実施例によって高分子粒子が転写されたセパレータの表面を撮影したSEM写真である。

【図2】本発明の一実施例によって機能性コーティング層が定着したセパレータの表面を撮影したSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、添付された図面を参照して本発明を詳しく説明する。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。

【0028】

本発明の一実施例によれば、リチウム二次電池用セパレータの製造方法は、次のようである。

【0029】

まず、多孔性基材の少なくとも一面に無機物粒子を含む多孔性コーティング層を形成する。

【0030】

本発明で使用できる多孔性基材としては、通常リチウム二次電池に使用される多孔性基材であればすべて使用でき、例えばポリオレフィン系多孔性膜(membrane)または不織布を使用することができるが、これらに特に限定されることはない。

【0031】

前記ポリオレフィン系多孔性膜の例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状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した膜が挙げられる。

【0032】

前記不織布としては、ポリオレフィン系不織布の外に、例えば、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、及びポリエチレンナフタレンなど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した不織布が挙げられる。不織布の構造は、長繊維で構成されたスパンボンド(spun-bond)不織布またはメルトブローン(melt-blown)不織布であり得る。

【0033】

このとき、前記多孔性基材の厚さは、特に制限されないが、5ないし50 $\mu\text{m}$ であり得、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 $\mu\text{m}$ 及び10ないし95%であり得る。

【0034】

また、前記無機物粒子として誘電率の高い無機物粒子を使用すれば、液体電解質内の電解質塩、例えばリチウム塩の解離度増加に寄与して電解液のイオン伝導度を向上させることができる。

【0035】

上述した理由から、前記無機物粒子は誘電率定数が5以上、または10以上の高誘電率

10

20

30

40

50

無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0036】

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、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT、 $0 < x < 1$ )、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT、 $0 < x < 1$ )、及び $\text{HfO}_2$ などのいずれか1つまたは2種以上の混合物が挙げられる。

10

【0037】

特に、上述した $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT、 $0 < x < 1$ )、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT、 $0 < x < 1$ )、ハフニア( $\text{HfO}_2$ )のような無機物粒子は、誘電率定数100以上の高誘電率特性を有するだけでなく、一定圧力を印加して引張または圧縮する場合、電荷が発生して両面間に電位差が発生する圧電性 (piezoelectricity) を有することで、外部衝撃による2つの電極の内部短絡発生を防止し、電気化学素子の安全性を向上させることができる。また、上述した高誘電率無機物粒子とリチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子とを混用する場合、これらの相乗効果を倍加させることができる。

20

【0038】

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子は、リチウム元素を含有するものの、リチウムを貯蔵せず、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称し、リチウムイオン伝達能力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 (defect) によってリチウムイオンを伝達及び移動させることができるため、電池内のリチウムイオン伝導度が向上し、それにより電池性能の向上を図ることができる。前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムホスフェート ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタンホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $14\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{TiO}_2 \cdot 39\text{P}_2\text{O}_5$  などのような  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  系列ガラス ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、リチウムランタンチタネート ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $\text{Li}_{3-2.5}\text{Ge}_{0-2.5}\text{P}_{0-7.5}\text{S}_4$  などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、 $\text{Li}_3\text{N}$  などのようなリチウムナイトライド ( $\text{Li}_x\text{N}_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$  などのような  $\text{SiS}_2$  系列ガラス ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$  などのような  $\text{P}_2\text{S}_5$  系列ガラス ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ ) またはこれらの混合物などが挙げられる。

30

【0039】

ここで、前記無機物粒子の平均粒径は、例えば  $0.001 \mu\text{m}$  ないし  $100 \mu\text{m}$  であり得、また  $0.01 \mu\text{m}$  ないし  $50 \mu\text{m}$  であり得る。前記無機物粒子の平均粒径が、上記の範囲を満す場合、無機物粒子の比表面積が急激に増加しそれを結び付くためのバインダーが過量使用される問題点を防止すると同時に、適切な多孔性コーティング層の厚さ、無機物粒子同士の間適切な空隙の大きさ及び適切な空隙率を満たせるようになる。

40

【0040】

また、前記多孔性コーティング層の厚さは、 $1 \mu\text{m}$  ないし  $100 \mu\text{m}$ 、または  $1 \mu\text{m}$  ないし  $40 \mu\text{m}$ 、または  $2 \mu\text{m}$  ないし  $15 \mu\text{m}$  であり得る。

【0041】

前記多孔性コーティング層がこのような厚さ範囲を満す場合、付加的なりチウムイオン

50

移動経路の追加及び電解液含浸率の向上を通じて電池性能の向上が図れるだけでなく、熱的安全性を向上させることができる。

【0042】

次いで、高分子粒子を帯電し、帯電された高分子粒子を形成する（帯電段階）。

【0043】

前記高分子粒子を貯蔵槽に入れて陰電荷または陽電荷で帯電するが、前記高分子粒子に静電引力を印加するために高電圧を印加するコロナ放電法、アーク放電法、または物性の相異なる材料が相互接触するとき、電荷を交換する能力を用いる摩擦電気発生法などが使用でき、これらに限定されることはない。このような帯電の目的は、高分子粒子を前記多孔性コーティング層に瞬間的または継続的に付着できるように、高分子粒子内の駆動力を発生させるためである。

10

【0044】

ここで、前記高分子粒子は、ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン（PVDF HFP）、ポリフッ化ビニリデン クロロトリフルオロエチレン、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、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、アルジネート、及びカルボキシメチルセルロースからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

20

【0045】

次いで、前記帯電された高分子粒子を、前記多孔性コーティング層の上面に転写して機能性コーティング層を形成する（転写段階）。

【0046】

帯電された高分子粒子が陽電荷または陰電荷で帯電された場合であれば、多孔性コーティング層はそれぞれ陰電荷または陽電荷に帯電され得る。したがって、前記多孔性コーティング層が前記帯電された高分子粒子の周辺に位置すれば、静電引力が作用し、帯電された高分子粒子が多孔性コーティング層に付着することで、機能性コーティング層を形成する。

30

【0047】

ここで、前記機能性コーティング層は、遷移金属スカベンジャ層、シャットダウン防止層、電極接着層などとして作用できるが、これは前記高分子粒子の種類によって異なる。

【0048】

例えば、機能性コーティング層が遷移金属スカベンジャ層として作用するためには、変性ポリビニルアルコール、アルジネートなどが使用され、シャットダウン防止層として作用するためには、ポリエチレンなどが使用され、電極接着層として作用するためには、ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレンなどが使用される。

【0049】

また、前記機能性コーティング層の厚さは、0.001 μmないし5 μmであり得るが、これらに限定されることはない。上記の厚さを満せば、電池内部の抵抗増加を防止すると同時に、各機能性コーティング層としての役割を適切に果たすことができる。

40

【0050】

また、前記機能性コーティング層は、リチウムイオンを伝達し易い形態のパターンに形成され得るが、このようなパターンとしては線状パターン、波柄パターン、格子柄パターン、及び不規則パターンからなる群より選択された少なくともともいづれか1つのパターンに形成され得る。

【0051】

次いで、前記多孔性コーティング層にコーティングされた機能性コーティング層を熱及

50

び圧力で固定する（定着段階）。

【0052】

このとき、前記機能性コーティング層をヒーター及びプレスローラーに通過させることで、加熱及び圧着することができる。この場合、前記機能性コーティング層に60ないし180の温度及び1kgf/cm<sup>2</sup>ないし300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で加熱及び圧着すれば、より均一に塗布することができる。

【0053】

一方、本発明の一態様によるリチウム二次電池は、負極、正極、前記負極と前記正極との間に介在したセパレータ、及び非水電解液を含むリチウム二次電池であって、前記セパレータは上述した本発明の製造方法で製造される。

10

【0054】

本発明の一実施例によるリチウム二次電池に適用される電極としては、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電流集電体に結着した形態で製造することができる。

【0055】

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、従来リチウム二次電池の正極に使用される通常の前記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できる。

20

【0056】

負極活物質の非制限的な例としては、従来リチウム二次電池の負極に使用される通常の前記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を使用することができる。

【0057】

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って製造されるホイルなどがあり、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケル、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。

【0058】

また、前記非水電解液は、有機溶媒及び電解質塩を含み、前記電解質塩はリチウム塩である。前記リチウム塩としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用することができる。例えば前記リチウム塩の陰イオンとしては、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>、(SF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、及び(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上を含むことができる。

30

【0059】

上述した非水電解液に含まれる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用でき、例えば、エーテル、エステル、アミド、線状カーボネート、環状カーボネートなどをそれぞれ単独でまたは2種以上混合して使用することができる。

40

【0060】

その中、代表的には、環状カーボネート、線状カーボネート、またはこれらの混合物であるカーボネート化合物を含むことができる。

【0061】

前記環状カーボネート化合物の具体的な例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカ

50

ーボネート、1, 2 ペンチレンカーボネート、2, 3 ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物が挙げられる。これらのハロゲン化物としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート(FEC)などがあるが、これに限定されない。

【0062】

また、前記線状カーボネート化合物の具体的な例としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物などが代表的であるが、これらに限定されることはない。

10

【0063】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高いため、電解質内のリチウム塩を一層解離させ易く、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線状カーボネートを適当な比率で混合して使用すれば、より高い電気伝導率を有する電解液が得られる。

【0064】

また、前記有機溶媒のうちエーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用することができるが、これらに限定されることはない。

20

【0065】

また、前記有機溶媒のうちエステルとしては、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン、及びカプロラクトンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用することができるが、これらに限定されることはない。

【0066】

前記非水電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に応じて、リチウム二次電池の製造工程のうち適宜な段階において行えばよい。すなわち、リチウム二次電池組立ての前またはリチウム二次電池組立ての最終段階などにおいて注入すればよい。

30

【0067】

本発明によるリチウム二次電池は、一般的な工程である巻取(winding)の外、セパレータと電極との積層(lamination, stack)及び折り畳み(folding)工程で製造することができる。また、リチウム二次電池の外形には制限がないが、缶を使用した円筒型、角形、パウチ型、またはコイン型などであり得る。

【実施例】

【0068】

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ることができ、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有する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。

40

【0069】

実施例

(1) 多孔性コーティング層の形成

アセトン100重量部を基準に、無機物粒子として $Al_2O_3$  23.75重量部、バインダー高分子としてポリアクリロニトリル1.25重量部を、前記アセトンに溶解させてスラリーを用意した。前記スラリーをポリオレフィン系列のSK社製312HT多孔性基材の両面にコーティングした後、乾燥して多孔性基材上に多孔性コーティング層を形成

50

した。

【0070】

(2) 高分子粒子のプリンティング

高分子粒子として1次粒子の平均直径が0.2 μmのポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン粒子(Arkema社、Kynar 2751)100重量部を基準に、シリカナノ粒子(Degusa社、Aerosil R805)2重量部を混合してレーザープリンター(HP2605dn)カートリッジに投入した。前記高分子粒子を帯電させた後、多孔性コーティング層が形成された前記多孔性基材上に転写させることで、高分子粒子をプリンティングした。図1は、高分子粒子が転写されたセパレータの表面を撮影したSEM写真である。

10

【0071】

(3) 機能性コーティング層の定着

多孔性コーティング層の上面に形成された機能性コーティング層を110の温度で定着させ、最終的に接着層が備えられたセパレータを製造した。図2は、機能性コーティング層が定着されたセパレータの表面を撮影したSEM写真である。

【0072】

比較例

高分子粒子をプリンティングしないことを除き、実施例と同様にセパレータを製造した。

【0073】

接合力の測定

セパレータと電極との接合力を測定するため、実施例によって製造されたセパレータと電極、及び比較例によって製造されたセパレータと電極をロールラミネーターを用いて100の温度でそれぞれ接合させた。

20

【0074】

実施例によって製造されたセパレータと電極とは接合され、接合部分に対して長さ方向に引っ張りながらその接合力を測定したところ、95 gf / 25 mmの平均値が測定された。

【0075】

しかし、比較例によって製造されたセパレータと電極とは、相互接合されなかった。

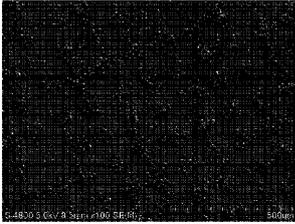
30

【0076】

以上の説明は、本発明の技術思想の例示的な説明に過ぎず、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者であれば本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で多様な修正及び変形が可能であろう。したがって、本発明に開示された実施例は本発明の技術思想を説明するためのものであって、実施例によって本発明の技術思想の範囲が限定されることはない。本発明の保護範囲は請求範囲によって解釈すべきであり、同等な範囲内にある全ての技術思想は本発明の権利範囲に含まれると解釈せねばならない。

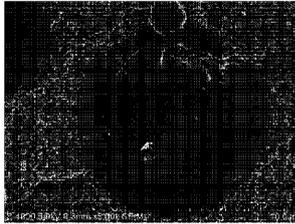
【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】

[Fig. 2]



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 3 2 B 27/20 (2006.01)** H 0 1 M 10/052  
 B 3 2 B 5/18  
 B 3 2 B 27/20 Z

(74)代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇

(72)発明者 リー、ジュ - ソン  
 大韓民国テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ロ、1 8 8、エルジー、ケム、リサーチ、パーク

(72)発明者 キム、ジョン - フン  
 大韓民国テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ロ、1 8 8、エルジー、ケム、リサーチ、パーク

審査官 神野 将志

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 1 9 5 6 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 1 - 3 0 7 7 0 8 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 9 - 5 3 5 7 8 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 1 1 3 9 1 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 H 0 1 M 2 / 1 6、1 0 / 0 5 2、1 0 / 0 5 6 8、1 0 / 0 5 6 9