

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7594671号  
(P7594671)

(45)発行日 令和6年12月4日(2024.12.4)

(24)登録日 令和6年11月26日(2024.11.26)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 50/457 (2021.01)	H 0 1 M	50/457
H 0 1 M 50/451 (2021.01)	H 0 1 M	50/451
H 0 1 M 50/411 (2021.01)	H 0 1 M	50/411
H 0 1 M 50/489 (2021.01)	H 0 1 M	50/489
H 0 1 M 50/443 (2021.01)	H 0 1 M	50/443 M
請求項の数 12 (全32頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-530920(P2023-530920)	(73)特許権者	524304976
(86)(22)出願日	令和4年5月26日(2022.5.26)		香港時代新能源科技有限公司
(65)公表番号	特表2023-550168(P2023-550168 A)		CONTEMPORARY AMPER EX TECHNOLOGY (HONG KONG) LIMITED
(43)公表日	令和5年11月30日(2023.11.30)		中華人民共和国香港中西区中環皇后大道中29号華人行19楼
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/095241		LEVEL 19, CHINA BUILDING, 29 QUEEN'S ROAD CENTRAL, CENTRAL AND WESTERN DISTRICT, HONG KONG, CHINA
(87)国際公開番号	WO2023/050842	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和5年4月6日(2023.4.6)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和5年5月22日(2023.5.22)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	202111150172.3		
(32)優先日	令和3年9月29日(2021.9.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		

(54)【発明の名称】 複合セパレーター、電気化学エネルギー貯蔵装置及び電気装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1のベース膜、第2のベース膜およびアノード保護層を含む複合セパレーターであって、前記アノード保護層は、前記複合セパレーターの厚さ方向に前記第1のベース膜と前記第2のベース膜の間に位置し、前記アノード保護層は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられ、

前記アノード保護層は、金属リチウムと置換反応して酸化リチウム及び第1の単体物を生成する第1の酸化物ナノ粒子と、錯化剤とを含み、前記錯化剤と前記第1の酸化物ナノ粒子との重量比は、0.06~0.13である、複合セパレーター。

【請求項2】

前記錯化剤は、リン酸系錯化剤、ヒドロキシカルボン酸塩系錯化剤及びアミノカルボン酸塩系錯化剤から選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の複合セパレーター。

【請求項3】

前記錯化剤は、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、クエン酸、カルボキシメチル酒石酸、カルボキシメチルオキソコハク酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸及びアミノトリリン酸ナトリウムから選ばれた少なくとも1種である、請求項2に記載の複合セパレーター。

【請求項4】

前記アノード保護層の厚さ範囲は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の複合セパレーター。

【請求項 5】

前記アノード保護層は、さらに、リチウムデンドライトの成長を遮断するために用いられる、請求項 1 に記載の複合セパレーター。

【請求項 6】

前記アノード保護層は、前記錯化剤と前記第 1 の酸化物ナノ粒子を含む混合層であり、前記アノード保護層の厚さ範囲は、 $2.5\ \mu\text{m} \sim 9\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の複合セパレーター。

【請求項 7】

前記アノード保護層は、第 1 のサブ層と第 2 のサブ層を含み、  
前記錯化剤は、第 1 のサブ層に分布しており、前記第 1 のサブ層は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられ、

第 2 のサブ層は、前記第 1 のサブ層と積層するように設けられ、前記第 1 の酸化物ナノ粒子は前記第 2 のサブ層に分布されている、請求項 1 に記載の複合セパレーター。

【請求項 8】

前記アノード保護層の厚さ範囲は、 $1\ \mu\text{m} \sim 11\ \mu\text{m}$ であり、  
前記第 1 のサブ層の厚さと前記第 2 のサブ層の厚さとの比は、 $1 : 2 \sim 4$ であり、  
前記第 1 のサブ層の厚さ範囲は、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$ であり、前記第 2 のサブ層の厚さ範囲は、 $0.6\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ である、請求項 7 に記載の複合セパレーター。

【請求項 9】

前記第 1 の酸化物ナノ粒子は、ケイ素、ジルコニウム、チタン、カドミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム及び銅のうち少なくとも 1 種の酸化物ナノ粒子を含み、  
前記第 1 の酸化物ナノ粒子の粒子径範囲は、 $1\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である、請求項 1 に記載の複合セパレーター。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれに記載の複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置。

【請求項 11】

カソードシート、  
アノードシート、及び、  
請求項 7 又は 8 に記載の複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置であって、前記第 1 のサブ層は、前記第 2 のサブ層に比べて前記カソードシートのより近くに設けられている、電気化学エネルギー貯蔵装置。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の電気化学エネルギー貯蔵装置を含むことを特徴とする、電気装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2021年9月29日に出願された発明の名称が「複合セパレーター、電気化学エネルギー貯蔵装置及び電気装置」である中国特許出願第202111150172.3号の優先権を主張するものであり、当該出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本願は、電気化学エネルギー貯蔵装置技術分野に関し、特に複合セパレーター、電気化学エネルギー貯蔵装置及び電気装置に関する。

【背景技術】

【0003】

電気化学エネルギー貯蔵装置において、セパレーターは、重要な部品としてアノードと

10

20

30

40

50

カソードの間に設けられ、かつ、セパレーターは、カソードとアノードの間で短絡することなくイオンが正常に移動することを保証するためのイオンを伝導するなどの機能を有する。現在、セパレーターの機能性塗層を設けることにより、電気化学エネルギー貯蔵装置におけるアノードシートを長期に保護することが難しいため、例えば、サイクル性能の劣化、容量維持率の低下等電気化学エネルギー貯蔵装置の応用性能をある程度損なう。したがって、従来のセパレーターは、依然として改良の余地がある。

【発明の概要】

【0004】

本願は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、普通のセパレーターの機能性塗層を設けることにより電気化学エネルギー貯蔵装置におけるアノードシートを長期に保護することが難しいという課題を解決した複合セパレーター、当該複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置及び電気装置を提供することである。

10

【0005】

前記目的を達成するために、本願の第1の態様は、第1のベース膜、第2のベース膜及びアノード保護層を含む複合セパレーターであって、アノード保護層は、複合セパレーターの厚さ方向に第1のベース膜と第2のベース膜の間に位置し、アノード保護層は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられる複合セパレーターを提供する。

【0006】

これにより、本願の第1の態様は、遷移金属イオンを捕捉するためのアノード保護層を第1のベース膜と第2のベース膜の間に配置することにより、複合セパレーターにサンドイッチ設計を有させ、アノード保護層に対する第1のベース膜と第2のベース膜のクランプ及び保護作用によって長期間使用過程中にアノード保護層のベース膜外面からの脱落を回避し、アノード保護層は、電気化学エネルギー貯蔵装置の長期間使用にわたってより安定したアノード保護作用を持ち、電気化学エネルギー貯蔵装置の応用性能を向上させることができる。

20

【0007】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層は、錯化剤を含み、錯化剤は、リン酸系錯化剤、ヒドロキシカルボン酸塩系錯化剤及びアミノカルボン酸塩系錯化剤から選ばれた少なくとも1種である。アノード保護層は、錯化剤を含み、錯化剤は、カソードシートから電解液へ溶出する遷移金属イオンと錯化反応し、遷移金属の捕捉を実現し、溶出した遷移金属イオンのアノードシートへの堆積によるSEI膜の損壊を回避する。

30

【0008】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、錯化剤は、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、クエン酸、カルボキシメチル酒石酸、カルボキシメチルオキソコハク酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸及びアミノトリリン酸ナトリウムから選ばれた少なくとも1種である。

【0009】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、0.5  $\mu$ m ~ 8  $\mu$ mである。これらの実施形態では、目的イオン、例えば、リチウムイオンがセパレーターをスムーズに通過することを保証する上、アノード保護層がカソードシートから溶出した遷移金属イオンをより多く捕捉してアノードシートを保護すると共に、セパレーターの透過性を保証し、セパレーターの電解液への浸潤能力を改善することができる。

40

【0010】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、3  $\mu$ m ~ 5  $\mu$ mである。

【0011】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、4  $\mu$ m ~ 5  $\mu$ mである。

50

## 【0012】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層は、さらに、リチウムデンドライトの成長を遮断するために用いられる。これらの実施形態において、アノード保護層は、遷移金属イオンを捕捉する他、リチウムデンドライトの成長を遮断するために用いられ、溶出したリチウムイオンのアノードへの堆積によるリチウムデンドライトの形成を避け、かつ複合セパレーターに対するリチウムデンドライトの突き刺し作用を避けるため、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程の安全性をさらに保証し、電池短絡を避ける。

## 【0013】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層は、第1の酸化物ナノ粒子をさらに含み、第1の酸化物ナノ粒子は、金属リチウムと置換反応して酸化リチウム及び第1の単体物を生成することができる。アノード保護層に金属リチウムと置換反応することができる第1の酸化物ナノ粒子を設けることにより、リチウムデンドライト成長の遮断を実現し、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程の安全性を保証し、電池短絡を避け、電池寿命を高める。

10

## 【0014】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層は、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む混合層であり、そのうち、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子との重量比は、0.06~0.13である。

## 【0015】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、 $1\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ である。これらの実施形態において、目的イオン、例えば、リチウムイオンがセパレーターをスムーズに通過することを保証すると共に、リチウムデンドライトの成長を抑制してアノードシートを保護し、セパレーターの透過性を保証し、セパレーターの電解液への浸潤能力を改善する。

20

## 【0016】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、 $1\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ である。

## 【0017】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層は、第1のサブ層と第2のサブ層を含み、錯化剤は、第1のサブ層に分布しており、第1のサブ層は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられ、第2のサブ層は、第1のサブ層と積層するように設けられ、第1の酸化物ナノ粒子は、第2のサブ層に分布している。

30

## 【0018】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、 $1\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ である。これらの実施形態において、複合セパレーターの性能を向上させ、かつ、遷移金属イオンを捕捉する能力及びリチウムデンドライト成長を遮断する能力を持ち、二次電池のアノードシートをさらに保護する。

## 【0019】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、アノード保護層の厚さ範囲は、 $2.5\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ である。

40

## 【0020】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、第1のサブ層の厚さと第2のサブ層の厚さとの比は、1:2~4である。

## 【0021】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、第1のサブ層の厚さ範囲は、 $0.3\mu\text{m} \sim 3.5\mu\text{m}$ であり、第2のサブ層の厚さ範囲は、 $0.6\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ である。

## 【0022】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、第1の酸化物ナノ粒子は、ケイ素、ジルコニウム、チタン、カドミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム及び銅のうちの少なくとも1種の酸化物ナノ粒子を含む。

50

## 【0023】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、第1の酸化物ナノ粒子の粒子径の範囲は、1nm～50nmである。

## 【0024】

本願第1の態様のいずれの実施形態において、第1の酸化物ナノ粒子の粒子径の範囲は、1nm～10nmである。これらの実施例形態において、当該粒子径範囲の第1の酸化物ナノ粒子がリチウムデンドライトと置換反応して酸化リチウム及び第1の単体物を生成する反応速率は、より高く、充放電サイクルの溶解堆積過程中的リチウムデンドライトの成長をさらに回避する。

## 【0025】

本願の第2の態様は、本願第1の態様の複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置さらに提供する。

## 【0026】

本願第3の態様は、カソードシート、アノードシート、及び、本願第1の態様のアノード保護層が第1のサブ層と第2のサブ層を含む複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置であって、第1のサブ層が第2のサブ層に比べてカソードシートのより近くに配置されている前記電気化学エネルギー貯蔵装置をさらに提供する。

## 【0027】

本願の第4の態様は、本願第2の態様又は第3の態様の電気化学エネルギー貯蔵装置を含む新エネルギー自動車をさらに提供する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0028】

【図1】本願の第1の態様の一実施形態の複合セパレーターの層構造模式図である。

【図2】本願第1の態様のもう1つの実施形態の複合セパレーターの層構造模式図である。

【図3】本願第1の態様のもう1つの実施形態の複合セパレーターの層構造模式図である。

【図4】本願第1の態様のもう1つの実施形態の複合セパレーターの層構造模式図である。

【図5】本願第2の態様の1例の方形構造の二次電池の模式図である。

【図6】図5に示す二次電池の分解図である。

【図7】本願の一実施形態の電池モジュールの模式図である。

【図8】本願の一実施形態の電池パックの模式図である。

【図9】図8に示す電池パックの分解図である。

【図10】本願の第3の態様の一実施形態の電気装置の模式図である。

【図11】本願の具体的な実施例における比較例1、実施例10及び実施例19に対応する電池サイクル性能測定結果図である。

## 【符号の説明】

## 【0029】

1 電池パック; 2 上筐体; 3 下筐体; 4 電池モジュール

5 二次電池; 51 ケース; 52 電極アセンブリ; 53 蓋板

6 第1のベース膜; 7 アノード保護層; 71 第1のサブ層; 72 第2のサブ層

8 第2のベース膜; 9 安定性塗層

## 【発明を実施するための形態】

## 【0030】

以下、図面を適当に参照して本願に係る複合セパレーター、電気化学エネルギー貯蔵装置及び新エネルギー自動車を具体的に開示する実施形態詳しく説明する。但し、不要な詳細な説明を省略する場合がある。例えば、既によく知られている事項についての詳細な説明や、実質的に同一の構成に対して重複する説明を省略する場合がある。これは、以下の説明が不必要に冗長になるのを回避し、当業者の理解を容易にするためである。なお、図面及び以下の説明は、当業者が本開示を十分に理解するために提供するものであり、特許請求の範囲に記載の主題を限定することを意図していない。

## 【0031】

10

20

30

40

50

本願に開示される「範囲」は、下限および上限の形で限定され、所与の範囲は、ある下限およびある上限を選択することによって限定され、選択された下限および上限は、特定の範囲の境界を限定する。このように限定された範囲は、端値を含んでいても含んでいなくてもよく、かつ、任意に組み合わせてもよく、すなわち、任意の下限を他の任意の上限と組み合わせることで一つの範囲を形成することができる。たとえば、特定のパラメーターに対して60～120と80～110の範囲がリストされている場合、60～110および80～120の範囲と理解されることも予想される。また、リストされる最小範囲値が1および2であり、かつ、リストされる最大範囲値が3、4および5である場合、1～3、1～4、1～5、2～3、2～4および2～5といった範囲は、すべて予想される。本願において、特別な説明がない限り、数値範囲「a～b」は、aとbの間の実数の任意の組み合わせの省略表現を表す。ここで、aとbはともに実数である。たとえば、数値範囲「0～5」は、「0～5」の間の実数のすべてが本明細書にリストされていることを意味し、「0～5」は単にこれらの数値の組み合わせの略記である。また、あるパラメーターが2の整数であると表記される場合、当該パラメーターが例えば2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12などの整数であることを開示していると相当する。

#### 【0032】

特別な説明がない限り、本願のすべての実施形態および選択的な実施形態は、互いに組み合わせることで新規な技術案を形成することができる。

#### 【0033】

特別な説明がない限り、本願のすべての技術的な特徴および選択的な技術的な特徴は、互いに組み合わせることで新規な技術案を形成することができる。

#### 【0034】

特別な説明がない限り、本願のすべてのステップは、順番に行ってもよく、ランダムに行ってもよく、好ましくは順番に行う。例えば、前記方法がステップ(a)および(b)を含むことは、前記方法がステップ(a)および(b)を順番に行うが、もしくは、順番にステップ(b)および(a)を行うことを意味する。例えば、前文に言及した前記方法がさらにステップ(c)を含んでもよいということは、ステップ(c)が任意の順番で前記方法に加えてもよく、例えば、前記方法は、ステップ(a)、(b)および(c)を含むこと、ステップ(a)、(c)および(b)を含むこと、もしくは、ステップ(c)、(a)および(b)を含むことなどを意味する。

#### 【0035】

特別な説明がない限り、本願に言及される「含む」及び「含有」は、開放型であることを意味し、閉鎖型であってもよい。例えば、「含む」及び「含有」は、リストされていない他の構成要素も含まれるか、又は含有されることを意味し、リストされた構成要素のみが含まれるか、又は、含有されてもよい。

#### 【0036】

特別な説明がない限り、本願において、「または」という用語は、包括的である。例えば、「AまたはB」というフレーズは、「A、B、または、AとBの両方」を意味する。具体的には、Aが真(または存在する)でBが偽(または存在しない)、Aが偽(または存在しない)でBが真(または存在する)、またはAとBが真(または存在する)のいずれかの条件も、「AまたはB」という条件を満たす。

#### 【0037】

本発明者らは、長期にわたる綿密な研究を通じて、一般的なセパレーターでは単層ベース膜が使用され、かつ機能性塗層が単層ベース膜の面に塗布されてベース膜を支持する役割や電解液における水素イオンを除去する役割を果たすことを発見した。機能性塗層がベース膜の面に塗布されるため、セパレーターの長期間使用過程中、機能性塗層がベース膜から剥離し、かつ塗層の粉が落ちる現象は、発生しやすく、セパレーター上の機能性塗層の有効性を大幅に低下させ、セパレーターを備えた電気化学エネルギー貯蔵装置の応用性能に影響を与える。

#### 【0038】

10

20

30

40

50

上記の技術的課題に対する発見と分析研究を踏まえ、本願を提案する。

【0039】

図1に示されるように、本願第1の態様は、第1のベース膜6、第2のベース膜8及びアノード保護層7を含む複合セパレーターを提供する。複合セパレーター厚さ方向に、アノード保護層7は、第1のベース膜6と第2のベース膜8の間に位置し、アノード保護層7は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられる。

【0040】

これにより、本願の第1の態様では、遷移金属イオンを捕捉するためのアノード保護層7を第1のベース膜6と第2のベース膜8の間に配置し、これにより、複合セパレーターにサンドイッチ設計を有させ、アノード保護層7に対する第1のベース膜6と第2のベース膜8のクランプ及び保護作用によって長期間使用過程中的のアノード保護層7のベース膜外面からの脱落を回避し、電気化学エネルギー貯蔵装置の長期間使用にわたって、アノード保護層7がより安定したアノード保護作用を持ち、電気化学エネルギー貯蔵装置の応用性能を向上させることができる。

10

【0041】

いくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、錯化剤を含む。

【0042】

錯化剤は、リン酸系錯化剤、ヒドロキシカルボン酸塩系錯化剤及びアミノカルボン酸塩系錯化剤のうち少なくとも1種であり得る。アノード保護層7は、錯化剤を含み、錯化剤は、カソードシートから電解液へ溶出する遷移金属イオンと錯化反応して遷移金属の捕捉を実現し、溶出した遷移金属イオンのアノードシートへの堆積によるSEI膜の破壊を回避する。

20

【0043】

本願実施例において、錯化剤は、普通な錯化剤を含み得る。錯化剤は、金属イオンと錯化イオンの化合物を形成するため、アノード保護層7に錯化剤を添加することは、カソードシートから溶出した遷移金属イオン、例えばマンガン、鉄及びニッケルなどの遷移金属イオンを捕捉することができる。これにより、カソードシートから溶出した遷移金属イオンの電気化学エネルギー貯蔵装置のアノードへの堆積による電気化学エネルギー貯蔵装置のSEI膜の破壊を回避することができる。

【0044】

本願実施例第1の態様が提供する複合セパレーターは、リチウムイオン電池に応用してリチウムイオン電池の重要な構成部分になることができる。リチウムイオン電池において、複合セパレーターは、電池のカソードシートとアノードシートとの間に配置され、電池内の電気的性質が逆の2つのシートが接触して短絡することを防ぐと共に、リチウムイオンを伝導する機能を兼ね備える必要がある。

30

【0045】

いくつかの例において、第1のベース膜6及び第2のベース膜8は、ポリエチレン(PE)ダイアフラム、ポリプロピレン(PP)ダイアフラム、不織布ダイアフラム、ポリイミドダイアフラムから選ばれたいずれの1種であり得る。

【0046】

第1のベース膜6と第2のベース膜8は、同じダイアフラム材料から作製され、または、第1のベース膜6と第2のベース膜8は、異なるダイアフラム材料から作製される。

40

【0047】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、錯化剤は、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、クエン酸、カルボキシメチル酒石酸、カルボキシメチルオキソコハク酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸及びアミノトリリン酸ナトリウムから選ばれた少なくとも1種である。

【0048】

50

上記実施例のいくつかの選択的な例において、錯化剤は、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸二ナトリウム又はエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムであり得る。

【0049】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ である。これらの実施形態において、電解液における目的イオン、例えば、リチウムイオンがセパレーターをスムーズに通過することを保証し、かつアノード保護層7が遷移金属イオンをより多く捕捉してアノードシートを保護すると共に、セパレーターの透過性を保証し、さらにセパレーターの電解液への浸潤能力を改善することができる。

【0050】

本願実施例において、反応複合セパレーターの性能パラメーターは、MD（横方向）収縮率、TD（縦方向）収縮率及び突き刺し強度を含む。

【0051】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である。これらの実施例において、複合セパレーターは、比較的に大きい突き刺し強度及び比較的に小さいMD（横方向）収縮率、MD（横方向）伸び率、TD（縦方向）収縮率及びTD（縦方向）伸び率を有する。これらの実施例において、複合セパレーターを電気化学エネルギー貯蔵装置に応用して充放電過程中的カソードシートとアノードシートの接触による短絡の課題を回避し、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程中的安全性及び使用寿命をさらに向上させることができる。

【0052】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $4\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である。

【0053】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、さらにリチウムデンドライトの成長を遮断するために用いられる。これらの実施形態において、アノード保護層7は、遷移金属イオンを捕捉する他、リチウムデンドライト成長の遮断に用いられ、リチウムイオン電池のカソードシートからリチウムイオンが溶出した後、アノードに堆積してリチウムデンドライトを形成することを回避し、複合セパレーターに対するリチウムデンドライトの突き刺し作用も回避するため、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程の安全性をさらに保証し、電池内部の短絡を回避する。

【0054】

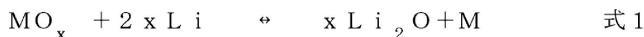
本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、第1の酸化物ナノ粒子をさらに含む。第1の酸化物ナノ粒子は、金属リチウムと置換反応して酸化リチウム及び第1の単体物を生成することができる。アノード保護層7に金属リチウムと置換反応することができる第1の酸化物ナノ粒子を配置することにより、リチウムデンドライト成長の遮断を実現し、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程の安全性を保証し、電池短絡を回避し、電池寿命を増加する。

【0055】

これらの実施例において、第1の酸化物ナノ粒子は、金属リチウムと置換反応して酸化リチウム及び第1の単体物を生成する過程は、酸化リチウム $\text{Li}_2\text{O}$ の可逆的な形成と分解過程を伴い、かつ第1の酸化物ナノ粒子の還元及び酸化過程を伴い、当該置換反応は、以下の式1の置換反応モデルに従う。

【0056】

【数1】



式1において、Mは、第1の酸化物に対応する第1の単体である。これらの実施例において、第1の酸化物ナノ粒子のナノサイズの電気化学駆動特性により第1の酸化物ナノ粒子の電気化学反応性能を向上させるため、式1の置換反応が効率的に行うことができる。

## 【0057】

電気化学エネルギー貯蔵装置の充放電過程において、アノード保護層7に配置される第1の酸化物ナノ粒子は、成長して複合セパレーターに延伸したリチウムデンドライトと置換反応して、リチウムデンドライトの少なくとも一部を酸化リチウムに変換するため、アノードシートでのリチウムデンドライトの無制限な成長を阻止し、リチウムデンドライトが複合セパレーターに突き刺すのを避け、電気化学エネルギー貯蔵装置の内部短絡を回避し、電解質の消費を低減し、電気化学エネルギー貯蔵装置のサイクル寿命と電気化学エネルギー貯蔵装置のクーロン効率を向上させる。

## 【0058】

図2に示されるように、本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む混合層であり、そのうち、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子との重量比は、0.06~0.13である。

10

## 【0059】

いくつかの例において、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子との重量比は、0.06~0.13であり得る。これらの例において、アノード保護層7を配置することにより、遷移金属イオンの捕捉を実現し、かつ溶出した遷移金属イオンのアノードへの堆積によるSEI膜の破壊を緩和し、電池自放電、サイクル、貯蔵等の性能に対する遷移金属イオン堆積の不良な影響を避けると共に、アノードシートでのリチウムデンドライトの無制限な成長を避け、電池性能を向上させることができる。アノード保護層7を2つのベース膜の間に設けることにより、複合セパレーターからアノード保護層7の剥離を避けると共に、ベース膜を電解液と十分に接触させて複合セパレーター全体の電解液への浸潤能力を向上させる。

20

## 【0060】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む混合層であり、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $1\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ である。これらの実施例において、目的イオン、例えば、リチウムイオンがセパレーターをスムーズに通過することを保証すると共に、リチウムデンドライトの成長を抑制してアノードシートを保護し、かつセパレーターの電解液への浸潤能力を改善する。

## 【0061】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む混合層であり、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $2.5\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ である。これらの実施例において、目的イオン、例えば、リチウムイオンがセパレーターをスムーズに通過することを保証すると共に、リチウムデンドライトの成長を抑制してアノードシートを保護し、ベース膜の目詰まりを避け、セパレーターの透過性を保証し、かつ、セパレーターの電解液への浸潤能力を改善する。

30

## 【0062】

図3に示したように、本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7は、第1のサブ層71と第2のサブ層72を含む。錯化剤は、第1のサブ層71に分布しており、第1のサブ層71は、遷移金属イオンを捕捉するために用いられる。第2のサブ層72は、第1のサブ層71と積層するように設けられ、第1の酸化物ナノ粒子は、第2のサブ層72に分布している。

40

## 【0063】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、アノード保護層7の厚さ範囲は、 $1\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ である。これらの実施例において、アノード保護層7の厚さは、第1のサブ層71の厚さと第2のサブ層72の厚さとの合計である。

## 【0064】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1のサブ層71の厚さと第2のサブ層72の厚さとの比は、1:2~4である。

## 【0065】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1のサブ層71の厚さと第2のサブ層72の厚さとの比は、1:2である。

50

## 【0066】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1のサブ層71の厚さ範囲は、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$ であり、第2のサブ層72の厚さ範囲は、 $0.6\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ である。

## 【0067】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1の酸化物ナノ粒子は、ケイ素、ジルコニウム、チタン、カドミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム及び銅のうち少なくとも1種の酸化物ナノ粒子を含む。

## 【0068】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1の酸化物ナノ粒子の粒子径範囲は、 $1\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である。これらの実施例形態において、当該粒子径範囲にある第1の酸化物ナノ粒子がリチウムデンドライトと置換反応して酸化リチウムと第1の単体物を生成する反応率は、比較的に高く、充放電サイクルの溶解堆積過程中的リチウムデンドライトの成長を避ける。

10

## 【0069】

本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、第1の酸化物ナノ粒子の粒子径範囲は、 $1\ \text{nm} \sim 10\ \text{nm}$ である。これらの実施例形態において、当該粒子径範囲にある第1の酸化物ナノ粒子がリチウムデンドライトと置換反応して酸化リチウムと第1の単体物を生成する反応率は、より高く、充放電サイクルの溶解堆積過程中的リチウムデンドライトの成長をさらに避ける。

20

## 【0070】

図4に示されるように、本願第1の態様のいくつかの選択的な実施例において、複合セパレーターの厚さ方向に背を向ける2つの面の少なくとも一方に安定性塗層9が設けられている。安定性塗層9は、複合セパレーターの熱安定性を向上させ、かつ複合セパレーター全体の機械的強度を高め、さらに電気化学エネルギー貯蔵装置に複合セパレーターの熱収縮による電気化学エネルギー貯蔵装置の短絡を防ぐ能力を向上させるためのものである。安定性塗層9は、複合セパレーターの機械的強度を高め、電池の信頼性と安全性を向上させ、電気化学エネルギー貯蔵装置の安全性と長期間サイクルの温度性を向上させる。

## 【0071】

いくつかの例において、安定性塗層9は、ベーム石粒子を含む。

30

## 【0072】

本願実施例の第2の態様は、本願第1の態様の複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置をさらに提供する。

## 【0073】

いくつかの選択的な実施例において、電気化学エネルギー貯蔵装置は、二次電池である。二次電池は、正極シート（即ち、カソードシート）、負極シート（即ち、アノードシート）、電解質及びセパレーターを含む。電池充放電過程において、活性イオンは、正極シートと負極シートの上に繰り返し吸蔵・放出する。電解質は、正極シートと負極シートの間でイオンを伝導する役割を果たす。セパレーターは、正極シートと負極シートの間に配置され、主に正極と負極の短絡を防止する役割を果たすと共に、イオンを通過させることができる。

40

## 【0074】

[正極シート]

## 【0075】

正極シートは、正極集電体と正極集電体の少なくとも1つの面に設けられる本願第1の態様の正極活性材を含む正極膜層とを含む。

## 【0076】

例として、正極集電体は、それ自体の厚さ方向に対向する2つの面を有し、正極膜層は、正極集電体の2つの対向する面のいずれか一方または両方に配置されている。

## 【0077】

50

いくつかの実施形態において、前記正極集電体は、金属箔シートまたは複合集電体を使用できる。例えば、金属箔シートとしてアルミニウム箔を用いてもよい。複合集電体は、高分子材料ベース層および高分子材料ベース層の少なくとも1つの面に形成されている金属層を含んでもよい。複合集電体は、金属材料（アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀および銀合金等）を高分子材料ベース膜（例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などのベース膜）上に形成してなってもよい。

#### 【0078】

いくつかの実施形態において、正極活性材は、本分野に公知されている電池用正極活性材を採用してもよい。例として、正極活性材は、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩、リチウム遷移金属酸化物およびそれらのそれぞれの変性化合物のうちの少なくとも1種を含んでもよい。ただし、本願は、これらの材料に限られず、電池正極活性材料として用いられる他の伝統的な材料を用いてもよい。これらの正極活性材料は、単独で1種を使用してもよいし、または、2種以上の組み合わせで使用してもよい。そのうち、リチウム遷移金属酸化物の例として、リチウムコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（例えば、 $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムマンガン酸化物（例えば、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM<sub>333</sub>とも略称される）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （NCM<sub>523</sub>とも略称される）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （NCM<sub>211</sub>とも略称される）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （NCM<sub>622</sub>とも略称される）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （NCM<sub>811</sub>とも略称される））、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）およびそれらの変性化合物などのうちの少なくとも1種を含んでもよいが、これらに限定されない。オリビン構造のリチウム含有リン酸塩の例として、リン酸鉄リチウム（例えば、 $\text{LiFePO}_4$ （LFPとも略称される））、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム（例えば、 $\text{LiMnPO}_4$ ）、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうちの少なくとも1種を含んでもよいが、これらに限定されない。

#### 【0079】

いくつかの実施形態において、正極膜層は、任意にバインダーをさらに含む。例として、前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、および、フッ素含有アクリレート樹脂のうちの少なくとも1種を含んでもよい。

#### 【0080】

いくつかの実施形態において、正極膜層は、任意に導電剤をさらに含む。例として、前記導電剤は、超電導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン、および、カーボンナノファイバーのうちの少なくとも1種を含んでもよい。

#### 【0081】

いくつかの実施形態において、正極シートは、下記の方式で製造することができる。すなわち、正極シートを製造するための上記成分、例えば、正極活性材、導電剤、バインダーおよび任意に他の成分を、溶媒（例えば、N-メチルピロリドン）に分散させて正極スラリーを形成し、正極スラリーを正極集電体上に塗り、乾燥、冷間圧延などのプロセスを経て正極シートを得ることができる。

#### 【0082】

10

20

30

40

50

## 〔負極シート〕

## 【0083】

負極シートは、負極集電体と負極集電体の少なくとも1つの面に設けられる負極活性材を含む負極膜層を含む。

## 【0084】

例として、負極集電体は、それ自体の厚さ方向に対向する2つの面を有し、負極膜層は、負極集電体の2つの対向する面のいずれか一方または両方に配置されている。

## 【0085】

いくつかの実施形態において、負極集電体は、金属箔シートまたは複合集電体を使用できる。例えば、金属箔シートとして銅箔を用いてもよい。複合集電体は、高分子材料ベース層および高分子材料ベース膜の少なくとも1つの面に形成されている金属層を含んでもよい。複合集電体は、金属材料（銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀および銀合金等）を高分子材料ベース膜（例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などのベース膜）上に形成してなってもよい。

10

## 【0086】

いくつかの実施形態において、負極活性材は、本分野に公知されている電池に用いられる負極活性材を採用してもよい。例として、負極活性材は、人工黒鉛、天然黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、シリコン系材料、スズ系材料およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種を含んでもよい。前記ケイ素ベース膜の素材は、単体シリコン、シリコン酸化物、シリコン-炭素複合体、シリコン-窒素複合体およびシリコン合金から選ばれた少なくとも1種であってもよい。前記スズベース膜の素材は、スズ単体、スズ酸化物およびスズ合金から選ばれた少なくとも1種であってもよい。ただし、本願は、これらの材料に限られておらず、電池の負極活性材料として用いられる他の伝統的な材料を用いてもよい。前記負極活性材は、単独で1種を使用してもよいし、または、2種以上の組み合わせで使用してもよい。

20

## 【0087】

いくつかの実施形態において、負極膜層は、任意にバインダーをさらに含む。前記バインダーは、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸ナトリウム（PAA-S）、ポリアクリルアミド（PAM）、ポリビニルアルコール（PVA）、アルギン酸ナトリウム（SA）、ポリメタクリル酸（PMAA）、およびカルボン酸メチルキトサン（CMCS）から選ばれた少なくとも1種であってもよい。

30

## 【0088】

いくつかの実施形態において、負極膜層は、任意に導電剤をさらに含む。導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン、および、カーボンナノファイバーから選ばれた少なくとも1種であってもよい。

## 【0089】

いくつかの実施形態において、負極膜層は、任意に例えば、増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na））などの他の補助剤をさらに含む。

40

## 【0090】

いくつかの実施形態において、下記的方式で負極シートを製造することができる。すなわち、負極シートを製造するための上記成分、例えば、負極活性材、導電剤、バインダーおよび任意に他の成分を、溶媒（例えば、脱イオン水）に分散させて負極スラリーを形成し、負極スラリーを負極集電体上に塗り、乾燥、冷間圧延などのプロセスを経て負極シートを得ることができる。

## 【0091】

## 〔電解質〕

電解質は、正極シートと負極シートの間でイオンを伝導する役割を果たす。本願において、電解質の種類は、具体的な制限がなく、必要に応じて選択することができる。例えば

50

、電解質は、液体、ゲル状、または、全固体であってもよい。

【0092】

いくつかの実施形態において、前記電解質として電解液を採用する。前記電解液は、電解質塩および溶媒を含む。

【0093】

いくつかの実施形態において、電解質塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、リチウムジフルオロビス(オキサレート)ホスフェート、および、リチウムテトラフルオロ(オキサレート)ホスフェートから選ばれた少なくとも1種であってもよい。

10

【0094】

いくつかの実施形態において、溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブピルカーボネート、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、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、メチルホルメート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、1,4-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホン、ジエチルスルホンから選ばれた少なくとも1種であってもよい。

20

【0095】

いくつかの実施形態において、前記電解液は、任意に添加剤をさらに含み得る。例えば、添加剤は、負極皮膜形成添加剤、正極皮膜形成添加剤を含んでもよく、例えば電池の過充電性能を改善する添加剤、電池の高温・低温性能を改善する添加剤など、電池のある性能を改善できる添加剤を含んでもよい。

【0096】

いくつかの実施形態において、正極シート、負極シートおよび複合セパレーターは、巻き取りプロセスまたは積層プロセスによって電極アセンブリを作製することができる。

【0097】

いくつかの実施形態において、二次電池は、外装を含んでもよい。当該外装は、上記電極アセンブリ及び電解質を封止するために用いられる。

30

【0098】

いくつかの実施形態において、二次電池の外装は、硬質プラスチックケース、アルミニウムケース、スチールケースなどの硬質のケースであってもよい。二次電池の外装は、パウチ型ソフトバッグなどのソフトバッグであってもよい。ソフトバッグの材質は、プラスチックであってもよく、プラスチックとして、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレートおよびポリブチレンサクシネート等が挙げられる。

【0099】

本願において、二次電池の形状は、特別な制限がなく、円筒形、方形または他の任意の形であってもよい。例えば、図5は、1つの例としての方角構造である二次電池5である。

40

【0100】

いくつかの実施形態において、図6を参照し、外装は、ケース51および蓋板53を含んでもよい。そのうち、ケース51は、底板と、底板に接続されている側板とを備え、底板と側板は、囲まれて收容キャビティを形成してもよい。ケース51は、收容キャビティに連通している開口を有し、蓋板53は、收容キャビティを閉じられるように開口を覆設することができる。正極シート、負極シートおよび複合セパレーターは、巻き取りプロセスまたは積層プロセスによって電極アセンブリ52に形成することができる。電極アセンブリ52は、前記收容キャビティ内に封止されている。電解液は、電極アセンブリ52に含浸されている。二次電池5に含まれる電極アセンブリ52の数は、1つまたは複数であってもよく、当業者は、具体的な実際のニーズに応じて選択することができる。

50

## 【0101】

いくつかの実施形態において、二次電池は、さらに電池モジュールに組み立てもよく、電池モジュールに含まれる二次電池の数は、1つまたは複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池モジュールの用途および容量に応じて選択することができる。

## 【0102】

図7は、一つの例としての電池モジュール4である。図7を参照し、電池モジュール4において、複数の二次電池5は、電池モジュール4の長手方向に沿って順に配列されて設けられてもよい。もちろん、他の任意の方式で配列されてもよい。さらに、当該複数の二次電池5は、留め具によって固定されてもよい。

## 【0103】

任意に、電池モジュール4は、複数の二次電池5を収容する収容空間を有するハウジングをさらに備えていてもよい。

## 【0104】

いくつかの実施形態において、上記電池モジュールは、さらに電池パックに組み立てもよく、電池パックに含まれる電池モジュールの数は、1つまたは複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池パックの用途および容量に応じて選択することができる。

## 【0105】

図8と図9は、一つの例としての電池パック1である。図8と図9を参照し、電池パック1は、電池筐体および電池筐体に設けられている複数の電池モジュール4を含んでもよい。電池筐体は、上筐体2および下筐体3を含み、上筐体2は、下筐体3に覆設可能であり、かつ、電池モジュール4を収容するための密閉空間を形成する。複数の電池モジュール4は、電池筐体内に任意の方式で配置されてもよい。

## 【0106】

本願実施例の第3の態様は、カソードシート、アノードシート及び複合セパレーターを含む電気化学エネルギー貯蔵装置をさらに提供する。複合セパレーターは、本願第1の態様のアノード保護層が第1のサブ層と第2のサブ層を含む複合セパレーターであり、そのうち、第1のサブ層は、第2のサブ層に比べてカソードシートのより近くに設けられている。

## 【0107】

これらの選択的な実施例において、錯化剤は、第1のサブ層に分布し、第1のサブ層は、カソードシートのより近くに設けられているため、カソードシートから溶出した遷移金属イオンをより効率的にかつタイムリーに捕捉し、遷移金属イオンがアノードシートに堆積してアノードシートのSEI膜に影響を与えることを回避することができる。第2のサブ層は、第1のサブ層に比べてアノードシートのより近くに設けられているため、第2のサブ層は、一番先にアノードシート上に成長したりチウムデンドライトの延伸端部に接触し、第2のサブ層中の第1の酸化物ナノ粒子とリチウムデンドライトの置換反応により、アノードシートからカソードシートへのリチウムデンドライトの成長を避け、電気化学エネルギー貯蔵装置内部の短絡を避け、電気化学エネルギー貯蔵装置の応用の安全性を向上させる。

## 【0108】

本願の第4の態様は、本願第2の態様または第3の態様の電気化学エネルギー貯蔵装置を含む新エネルギー自動車をさらに提供する。

## 【0109】

また、本願は、本願に提供される二次電池、電池モジュール、または、電池パックのうちの少なくとも1種を含む電気装置をさらに提供する。前記二次電池、電池モジュール、または、電池パックは、前記電気装置の電源として用いられてよく、前記電気装置のエネルギー貯蔵ユニットとして用いられてもよい。前記電気装置は、モバイル機器（例えば、携帯電話、ノートパソコンなど）、電動車両（例えば、純粋な電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電動自転車、電動スクーター、電動ゴルフカート、電動トラックなど）、電車、船舶および衛星、エネルギー貯蔵システムなど

10

20

30

40

50

であってもよいが、これらに限定されない。

【0110】

前記電気装置として、その使用のニーズに応じて二次電池、電池モジュールまたは電池パックを選択できる。

【0111】

図10は、1つの例としての電気装置である。当該電気装置は、純粋な電気自動車、ハイブリッド電気自動車、または、プラグインハイブリッド電気自動車などである。当該電気装置の二次電池に対する高出力および高エネルギー密度のニーズを満たすために、電池パックまたは電池モジュールを使用することができる。

【0112】

もう1つの例としての装置は、携帯電話、タブレット、ノートパソコン等であってもよい。当該装置は、通常、薄型化が要求され、電源として二次電池を使用できる。

実施例

【0113】

以下、本願の実施例について説明する。下記に説明する実施例は例示的なものであり、本願を説明するためにのみ使用され、本願の限定として解釈されるべきではない。実施例に具体的な技術または条件が示されていない場合、本分野の文献に記載されている技術または条件に従ってまたは製品の取り扱い説明書に従って行う。用いられる試薬または機器は、メーカーが明示されていない場合、いずれも市販から入手できる従来の製品である。

【0114】

実施例1

アノード保護層スラリーの調製

攪拌装置に下記の表1に示す実施例1のスラリー配合の各成分物質を添加し、かつ均一に攪拌してスラリーを得た。実施例1のスラリーは、イオン水100部、分散剤であるアリールフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤0.4部、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム0.5部、バインダーである水性アクリレートエマルジョン2部、錯化剤であるエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム5部を含んだ。

【0115】

セパレーターの製造

多孔質ポリエチレン(PE)膜を用いて第1のベース膜と第2のベース膜を作製し、第1のベース膜の厚さは、第2のベース膜の厚さと同じ、第1のベース膜と第2のベース膜の厚さの合計は、14 $\mu$ mであり、単一の第1のベース膜又は単一の第2のベース膜の厚さは、7 $\mu$ mであった。

【0116】

このようにして得られたアノード保護層スラリーを第1のベース膜の片側に塗り、かつ塗層の上に第2のベース膜を設け、アノード保護層スラリーにおけるバインダーの粘着作用を利用して第1のベース膜、アノード保護層及び第2のベース膜という3者を複合させてサンドイッチ構造を有する複合セパレーターになり、かつアノード保護層の厚さを0.5 $\mu$ mにした。

【0117】

負極シート(アノードシート)の製造

負極活性物質である人工黒鉛、バインダーであるスチレンブタジエンゴム(SBR)、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)及び導電剤であるカーボンブラック(Super P)を重量比96.2:1.8:1.2:0.8で適量な溶媒である脱イオン水に十分に攪拌混合して均一な負極スラリーを形成し、得られた負極スラリーを負極集電体である銅箔の面に均一に塗り、乾燥、冷間圧延、トリミング、カット、ストリップを経て負極シートを得た。

【0118】

正極シート(カソードシート)の製造

正極活性材であるLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(NCM811)、導電剤で

10

20

30

40

50

あるカーボンナノチューブ (CNT)、導電剤であるカーボンブラック (Super P)、バインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) を重量比 96.9 : 0.3 : 1.7 : 1.0 で適量な溶媒である NMP に十分に攪拌混合して均一な正極スラリーを形成し、得られた正極スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の面に均一に塗り、乾燥、冷間圧延、トリミング、カット、ストリップを経て正極シートを得た。

#### 【0119】

##### 電解液の調製

基礎電解液を調製し、基礎電解液は、炭酸ジメチル (DMC)、炭酸メチルエチル (EMC) 及び炭酸エチレン (EC) を含み、3者の質量比は、5 : 2 : 3 であった。そして電解液におけるヘキサフルオロリン酸リチウムの濃度が 1 mol/L になるように電解質塩を加えた。

10

#### 【0120】

##### 二次電池の製造

前述して得られた正極シート、複合セパレーター及び負極シートを順に積層し、かつ巻き取って電極アセンブリを得、電極アセンブリを外装に入れ、上記電解液を添加し、封止、静置、化成、エージング等の工程を経た後、二次電池を得た。

#### 【0121】

##### 実施例 2 ~ 実施例 15

実施例 2 ~ 実施例 15 の二次電池の製造方法は、実施例 1 の二次電池の製造方法と類似し、ただし、アノード保護層スラリーの配合及び複合セパレーターの構造パラメーターを調整し、各実施例のアノード保護層スラリーの配合の詳細を表 1 に示し、各実施例の複合セパレーターの構造パラメーターの詳細を表 2 に示した。

20

#### 【0122】

##### 実施例 16

##### アノード保護層スラリーの調製

第 1 の攪拌装置に下記の表 1 に示す実施例 16 の第 1 のサブ層スラリー配合の各成分物質を加え、かつ均一に攪拌して第 1 のサブ層を製造するためのスラリーを得た。実施例 16 の第 1 のサブ層スラリーは、イオン水 100 部、分散剤であるアリールフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤 0.8 部、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム 0.5 部、バインダーである水性アクリレートエマルジョン 2 部、錯化剤であるエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 5 部を含んだ。

30

#### 【0123】

第 2 の攪拌装置に下記の表 1 に示す実施例 16 の第 2 のサブ層スラリー配合の各成分物質を加え、かつ均一に攪拌して第 2 のサブ層を製造するためのスラリーを得た。実施例 16 の第 2 のサブ層スラリーは、イオン水 100 部、分散剤であるアリールフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤 0.8 部、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム 0.5 部、バインダーである水性アクリレートエマルジョン 5 部、第 1 の酸化物ナノ粒子である SiO<sub>2</sub> ナノ粒子 80 部を含んだ。

#### 【0124】

##### セパレーターの製造

多孔質ポリエチレン (PE) 膜を用いて第 1 のベース膜及び第 2 のベース膜を作製し、第 1 のベース膜の厚さは、第 2 のベース膜の厚さと同じ、第 1 のベース膜と第 2 のベース膜の厚さの合計は、14 μm であり、単一の第 1 のベース膜又は単一の第 2 のベース膜の厚さは、7 μm であった。

40

#### 【0125】

前述して得られた第 1 のサブ層スラリーを第 1 のベース膜の片側に塗り、スラリーが乾燥して第 1 のサブ層を形成した後、前述して得られた第 2 のサブ層スラリーを第 1 のサブ層の第 1 のベース膜とは反対側の面に塗布して第 2 のサブ層を形成した。第 1 のサブ層の厚さは 0.33 μm であり、第 2 のサブ層の厚さは、0.67 μm であった。第 1 のサブ層スラリー及び第 2 のサブ層スラリーにおけるバインダーの粘着作用を利用して第 1 のベ

50

ース膜、第1のサブ層と第2のサブ層を含むアノード保護層及び第2のベース膜という3者を複合させてサンドイッチ構造を有する複合セパレーターになり、かつアノード保護層の厚さを1  $\mu\text{m}$ にした。

【0126】

正極シート、負極シート及び電解液の製造は、実施例1と同じであり、ここではそれらの説明を繰り返さない。

【0127】

二次電池の製造

前述して得られた正極シート、複合セパレーター及び負極シートを順に積層し、かつ巻き取って電極アセンブリを得、そのうち、第1のサブ層は、第2のサブ層に比べて正極シート（カソードシート）のより近くに配置され、則ち、第1のベース膜は、正極シートと接触しているように配置され、第2のベース膜は、負極シートと接触しているように配置されていた。前述して得られた電極アセンブリを外装に入れ、上記電解液を添加し、封止、静置、化成、エージング等の工程を経た後、二次電池を得た。

10

【0128】

実施例17～実施例21

実施例17～実施例21の二次電池は、製造方法が実施例16の二次電池と類似し、ただし、アノード保護層スラリーの配合及び複合セパレーターの構造パラメーターを調整し、各実施例のアノード保護層スラリーの配合の詳細を表1に示し、各実施例の複合セパレーターの構造パラメーターの詳細を表2に示した。

20

【0129】

比較例1

比較例1の二次電池の製造方法は、実施例1の二次電池と類似するが、アノード保護層スラリーの調製を有しないことに相違し、また、第1のベース膜と第2のベース膜の間にアノード保護層を設けず、セパレーター製造過程に接着剤を用いて第1のベース膜と第2のベース膜を直接に接着した。

【0130】

比較例2

比較例2の二次電池の製造方法は、実施例1の二次電池と類似するが、セパレーターの製造過程で、二層のベース膜の間に1つのアノード保護層を挟む形態を採用せず、アノード保護層スラリーを単一のベース膜上に塗布してアノード保護層を形成した。

30

【0131】

表1は、実施例1～実施例21及び比較例1～比較例2のアノード保護層のスラリー配合を示した。

【0132】

40

50

【表 1 - 1】

表 1

番号	脱イオン水	分散剤	分散剤使用量	増粘剤	増粘剤使用量	バインダー	バインダー使用量	錯化剤	錯化剤使用量	第1の酸化ナノ粒子	第1の酸化ナノ粒子使用量
実施例 1	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 2	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	二メタリン酸ナトリウム	5部	/	/
実施例 3	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	2-ヒドロキシイミノ二酢酸	5部	/	/
実施例 4	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 5	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 6	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレン界面活性剤	0.4部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

実施例 7	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 8	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 9	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 10	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 11	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 12	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	70部
実施例 13	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	60部
実施例 14	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	SiO <sub>2</sub>	40部

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

実施例 15	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.4部	水性アクリレートエマルジョン	5部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80部
実施例 16 第1のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 16 第2のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	5部	/	/	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 17 第1のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 17 第2のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	5部	/	/	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 18 第1のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/
実施例 18 第2のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	5部	/	/	SiO <sub>2</sub>	80部
実施例 19 第1のサブ層	100部	アリアルフェニルポリオキシエチレンエーテル界面活性剤	0.8部	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5部	水性アクリレートエマルジョン	2部	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	5部	/	/

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

実施例 1 9 第 2 の サブ層	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 8 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	5 部	/	/	Si O <sub>2</sub>	80 部
実施例 2 0 第 1 の サブ層	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 8 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	2 部	エチレン ジアミン 四酢酸四 ナトリウ ム	5 部	/	/
実施例 2 0 第 2 の サブ層	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 8 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	5 部	/	/	Si O <sub>2</sub>	80 部
実施例 2 0 第 1 の サブ層	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 8 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	2 部	エチレン ジアミン 四酢酸四 ナトリウ ム	5 部	/	/
実施例 2 0 第 2 の サブ層	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 8 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	5 部	/	/	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 部
比較 例 1	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 4 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	2 部	エチレン ジアミン 四酢酸四 ナトリウ ム	5 部	/	/
比較 例 2	10 0 部	アリアルフ エニルポリ オキシエチ レンエーテ ル界面活性 剤	0 . 4 部	カルボ キシメ チルセ ルロー スナト リウム	0 . 5 部	水性ア クリレ ートエ マルジ ョン	2 部	エチレン ジアミン 四酢酸四 ナトリウ ム	5 部	/	/

10

20

30

【 0 1 3 3 】

表 2 は、実施例 1 ~ 実施例 2 1 及び比較例 1 ~ 比較例 2 のセパレーターの構造パラメーターを示した。

40

50

【表 2 - 1】

表 2

番号	ベース膜層数	一層あたりのベース膜の厚さ/ $\mu\text{m}$	アノード保護層					第1の酸化物ナノ粒子
			層構造	厚さ/ $\mu\text{m}$	錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子との重量比	第1のサブ層の厚さと第2のサブ層の厚さとの比	錯化剤種類	
実施例 1	二層	7	単層：錯化剤を含む	0.5	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/
実施例 2	二層	7	単層：錯化剤を含む	0.5	/	/	ニメタリン酸ナトリウム	/
実施例 3	二層	7	単層：錯化剤を含む	0.5	/	/	2-ヒドロキシイミノ二酢酸	/
実施例 4	二層	7	単層：錯化剤を含む	4	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/
実施例 5	二層	7	単層：錯化剤を含む	5	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/
実施例 6	二層	7	単層：錯化剤を含む	8	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/
実施例 7	二層	7	単層：錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む	1	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	$\text{SiO}_2$
実施例 8	二層	7	単層：錯化剤と第1の酸化物ナノ粒子を含む	2.5	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	$\text{SiO}_2$

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

実施例 9	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	5	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 10	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	9	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 11	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	11	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 12	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	2.5	0.07	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 13	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	2.5	0.08	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 14	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	2.5	0.13	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 15	二層	7	単層：錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む	9	0.06	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例 16	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）+ 第 2 のサブ層（第 1 の酸化物ナノ粒子）	1	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>
実施例 17	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）+ 第 2 のサブ層（第 1 の酸化物ナノ粒子）	2.5	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>

10

20

30

40

50

【表 2 - 3】

実施例 18	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）＋第 2 のサブ層（第 1 の酸化ナノ粒子）	5	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>	
実施例 19	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）＋第 2 のサブ層（第 1 の酸化ナノ粒子）	9	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>	10
実施例 20	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）＋第 2 のサブ層（第 1 の酸化ナノ粒子）	11	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	SiO <sub>2</sub>	20
実施例 21	二層	7	二層：第 1 のサブ層（錯化剤）＋第 2 のサブ層（第 1 の酸化ナノ粒子）	9	/	1 : 2	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
比較例 1	二層	7	なし	0	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/	
比較例 2	単層	7	単層（ベース膜の面に配置した）	0.5	/	/	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	/	40

## 【0134】

また、上記実施例 1 ~ 21 にて得られた複合セパレーター及び比較例 1 ~ 2 にて得られたパレーターのセパレーター性能を測定し、上記の実施例 1 ~ 21 及び比較例 1 ~ 2 にて得られた二次電池の性能も測定した。性能測定結果を下記の表 3 に示した。

## 【0135】

(1) セパレーターの MD 収縮率及び TD 収縮率の測定

## 【0136】

適切な長さおよび幅を有するセパレーターを選択し、サンプルに作製した、そして、サンプルをドラム式定温オープンのステンレス鋼板上に置き、ステンレス鋼板を定温オープン中部に置き、加熱温度 90 で 1 h 加熱した後サンプルを取り出し、試験環境温度まで冷却

し、サンプルのサイズを測定し、下式に従ってセパレーターの収縮率を算出した。

【0137】

【数2】

$$T = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100\%$$

式において、Tはセパレーターの熱収縮率、単位が%であり、 $L_1$ は加熱前の長さ、単位がmmであり、 $L_2$ は加熱後の長さ、単位がmmである。

【0138】

セパレーターサンプルの長さ方向に測定された熱収縮率は、TD収縮率であり、セパレーターサンプルの幅方向に測定された熱収縮率は、MD収縮率である。

10

【0139】

(2) セパレーターの突き刺し強度の測定

【0140】

電子万能試験機を採用した。カッターナイフでダイアフラムをストリップ状にカットし、そのうち、ストリップ状のダイアフラムの幅は、100mmを超えなければならない。幅100mmの試験片をサンプル膜固定用クリップに取り付け、そして直径1.0mm、直径先端半径0.5mmの鋼製針を使用して(50±5)mm/minの速度で幅100mmの試験片を突き刺し、鋼製針が試験片を貫通する最大荷重を読み取った。同じ試験片から3点以上を選択して測定し、同種のセパレーターから5つ以上の試験片を選択して測定し、同種のセパレーターの試験で収集した複数のデータの算術平均値をこの種類のセパレーターの突き刺し強度とした。

20

【0141】

(3) 二次電池のサイクル試験

【0142】

まず、室温環境で二次電池を一次充電と放電させ、0.33Cの充電電流で定電流充電を行い、次に上限電圧が4.2Vになるまで定電圧充電を行い、そして終止電圧が2.8Vになるまで0.33Cの放電電流で定電流放電を行い、初回サイクルの放電容量を記録した。そして、45の温度下で充電1.0C/放電1.0C、電圧区間2.8~4.2Vでの充電と放電サイクルを400サイクル行い、各サイクルの充放電容量を記録し、かつサイクル数を横軸とし、各サイクルの放電容量を充電容量で除した値を縦軸としてプロットしてサイクル曲線を得た。

30

【0143】

(4) 二次電池のアノードシートにおける遷移金属Mn、Co、Niの含有量の測定

【0144】

高低温サイクル試験機を採用して電池サイクル試験を行った。

【0145】

プラズマ発光分光計を採用して各実施例及び比較例の二次電池を同じ回数充放電した後のアノードシートにおける遷移金属元素Mn、Co、Niの含有量を測定した。

【0146】

表3は、実施例1~実施例21と比較例1~比較例2のセパレーター性能及び電池性能試験パラメーターを示した。

40

【0147】

【表 3】

表 3

	セパレーター性能			電池性能
	MD収縮率／％	TD収縮率／％	突き刺し強度／g f	アノードシートにおける遷移金属Mn、Co、Niの含有量(ppm)
実施例 1	2.54	0.60	438	420
実施例 2	2.69	0.64	442	807
実施例 3	2.71	0.81	444	634
実施例 4	2.45	0.52	448	53
実施例 5	2.48	0.46	450	42
実施例 6	2.56	0.59	450	26
実施例 7	2.41	0.49	446	670
実施例 8	2.43	0.44	460	265
実施例 9	2.35	0.39	479	140
実施例 10	2.17	0.30	492	90
実施例 11	2.20	0.33	490	80
実施例 12	2.51	0.48	450	253
実施例 13	2.56	0.51	442	253
実施例 14	2.63	0.59	435	253
実施例 15	2.35	0.36	479	95
実施例 16	2.41	0.49	446.01	636
実施例 17	2.40	0.41	452.77	253
実施例 18	2.31	0.33	450.69	125
実施例 19	2.27	0.30	458.99	70
実施例 20	2.21	0.36	458.98	70
実施例 21	2.25	0.37	458.29	70
比較例 1	2.71	0.56	424	1271
比較例 2	2.93	0.77	221	420

## 【0148】

実施例 1～6 と比較例 2 を比較して分析すると、二層ベース膜（即ち、第 1 のベース膜と第 2 のベース膜）を配置し、かつ二層ベース膜にアノード保護層を配置した複合セパレーターは、セパレーター性能が普通の単層ベース膜を配置し、かつ単層ベース膜の面にアノード保護層を配置したセパレーターの性能より優れることを分かった。具体的には、実施例 1～6 の複合セパレーターの MD 収縮率及び TD 収縮率は、基本に比較例 2 のセパレーターの MD 収縮率及び TD 収縮率より低く、実施例 1～6 の複合セパレーターの突き刺し強度は、比較例 2 のセパレーターの突き刺し強度より高かった。実施例 1～6 のセパレーターの性能は、比較例 2 の性能より大きく改善された。実施例のセパレーター性能の改善は、充放電途中で複合セパレーターの変形によってカソードシートとアノードシートが接触して短絡する問題を引き起こすことを回避し、電気化学エネルギー貯蔵装置の使用過程での安全性及び使用寿命をさらに高めることに役立った。

## 【0149】

実施例 1～6 と比較例 1 を比較して分析すると、実施例 1～6 のセパレーターの突き刺し強度は、比較例 1 のセパレーターの突き刺し強度より優れ、二層のベース膜にアノード保護層を配置することは、セパレーターの突き刺し強度をさらに高め、セパレーターの応

用性能をさらに高めることに役立つことを分かった。実施例 1 ~ 6 のセパレーターは、アノード保護層を配置しており、カソードシートから溶出した遷移金属イオン（遷移金属は、例えば、Mn、Co及びNiであった）を大量に捕捉し、検出された実施例 1 ~ 6 のアノードシートにおける遷移金属の含有量は、検出された比較例 1 のアノードシートにおける遷移金属の含有量より低く、実施例 1 ~ 6 のアノードシートは、比較的良好的な保護を得た。

#### 【0150】

実施例 7 ~ 15 の複合セパレーターのアノード保護層は、錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む混合層であった。実施例 7 ~ 実施例 11 のアノード保護層の錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子との重量比は同じであるが、アノード保護層の厚さは、異なった。表 3 から分かるように、アノード保護層が錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子を含む混合層である場合、アノード保護層の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$  ~  $11\ \mu\text{m}$  の範囲内であるとき、アノード保護層の厚さが大きいほど、複合セパレーターの MD 収縮率及び TD 収縮率は減少傾向を示し、突き刺し強度は高くなり、複合セパレーターの全体的な性能は向上し、かつ測定された実施例 7 ~ 11 の遷移金属含有量は低下し、電池性能は向上した。発明者らは、更なる研究を通して、実施例 11 の複合セパレーターのアノード保護層の厚さが  $11\ \mu\text{m}$  で、ベース膜が目詰まりのリスクがあることを発現したため、いくつかの例では、アノード保護層の厚さは、 $2.5\ \mu\text{m}$  ~  $9\ \mu\text{m}$  の範囲内であった。

10

#### 【0151】

実施例 8 及び実施例 12 ~ 14 の分析から分かるように、アノード保護層の厚さが一致である場合、錯化剤と第 1 の酸化物ナノ粒子との重量比の増加は、アノードシートにおける遷移金属含有量の低減、電池性能の向上に有利である。

20

#### 【0152】

実施例 16 ~ 20 と比較例 1 ~ 2 の分析から分かるように、アノード保護層は、錯化剤を有する第 1 のサブ層と第 1 の酸化物ナノ粒子を有する第 2 のサブ層を含む場合、第 1 のサブ層の厚さと第 2 のサブ層の厚さとの比が同じである時、アノード保護層の全体的な厚さが大きいほど、セパレーターの MD 収縮率と TD 収縮率は減少傾向を示し、かつセパレーターの突き刺し強度は増加し、セパレーターの全体的な性能は最適化された。アノード保護層の全体的な厚さの増加と二次電池のアノードシートにおける遷移金属の含有量の減少は二次電池応用性能の最適化に有利であり、アノードシートが遷移金属イオン堆積の影響を受けることを回避した。発明者らは、さらなる研究を通じて、実施例 20 の複合セパレーターのアノード保護層の総厚さが  $11\ \mu\text{m}$  で、ベース膜が孔を塞ぐリスクがあることを発見したため、いくつかの例では、アノード保護層の総厚さは、 $2.5\ \mu\text{m}$  から  $9\ \mu\text{m}$  の範囲であった。

30

#### 【0153】

実施例 19 と実施例 21 の分析から分かるように、第 2 のサブ層における第 1 の酸化物ナノ粒子は、例えば、ナノサイズの  $\text{SiO}_2$ 、ナノサイズの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である場合、いずれも、複合セパレーターの性能及び二次電池の応用性能を最適化することができる。

#### 【0154】

図 11 は、本願の具体的な実施例中の比較例 1、実施例 10 及び実施例 19 に対応する電池サイクルの性能測定結果図である。図 11 において、横軸方向はサイクル数であり、縦軸方向は、二次電池容量維持率である。図 11 から分かるように、サイクル数が多くなると、同じサイクル数の場合、比較例 1 の二次電池の容量維持率は、アノード保護層が配置されている実施例 10 および実施例 19 の二次電池の容量維持率より低く、第 1 のベース膜と第 2 のベース膜の間に配置されたアノード保護層が電池セル性能を改善できることを表明した。

40

#### 【0155】

要するに、実施例 1 ~ 実施例 21 の複合セパレーターの性能及び二次電池の性能は、比較例 1 及び比較例 2 のセパレーターの性能及び二次電池の性能と比較して明らかに向上した。複合セパレーター性能の改善は、充放電過程中的複合セパレーターが変形することに

50

よるカソードシートとアノードシートの接触短絡という問題を防止し、電気化学エネルギー貯蔵装置使用過程中的の安全性及び使用寿命をさらに高めることに有利である。複合セパレーターにアノード保護層を配置して二次電池のアノードシートを保護することは、電池セルの性能を最適化し、電池寿命を高めることに有利である。

【 0 1 5 6 】

なお、本願は上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示に過ぎず、本願の構成の範囲内において、技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏する実施形態は、いずれも本願の技術的範囲に含まれる。また、本願の要旨を逸脱しない範囲で、当業者が思いつく各種変形を実施形態に施したものや、実施形態における一部の構成要素を組み合わせる別の形態も、本願の範囲内に含まれる。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

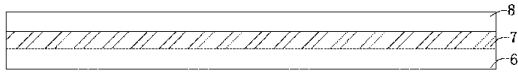


图 1

【图 2】

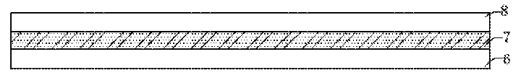


图 2

【图 3】



图 3

【图 4】

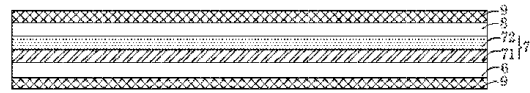


图 4

10

【图 5】

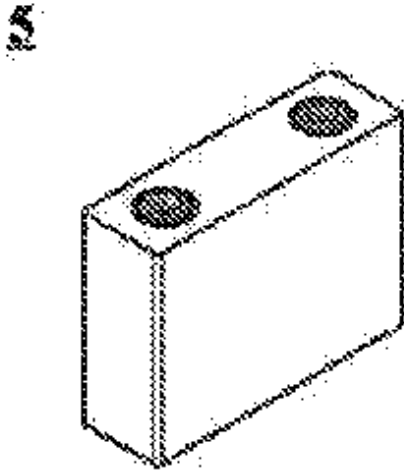


图 5

【图 6】

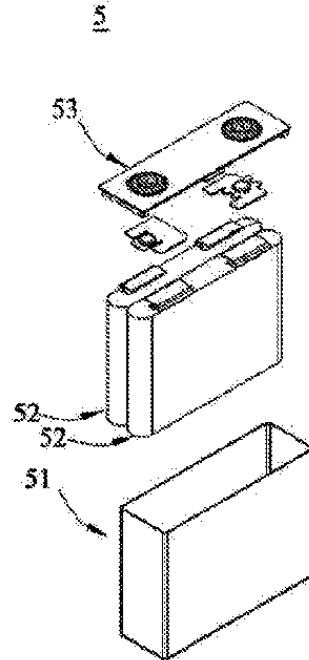


图 6

20

30

40

50

【图 7】

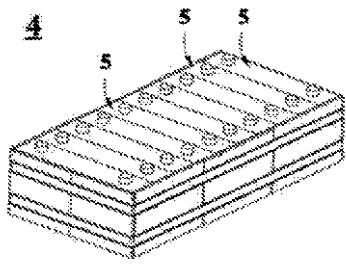


图 7

【图 8】

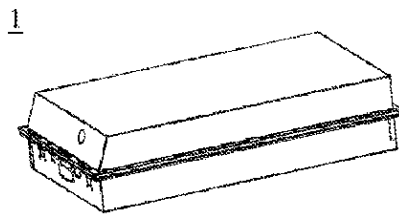


图 8

10

【图 9】

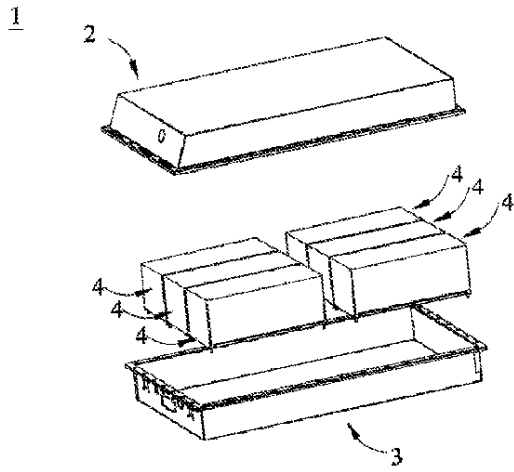


图 9

【图 10】

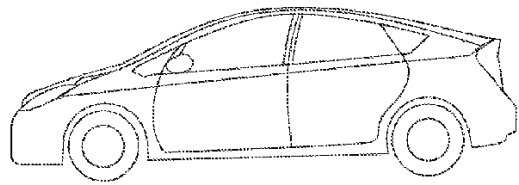


图 10

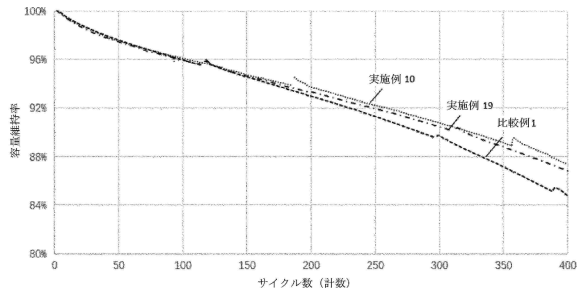
20

30

40

50

【 1 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
*H 0 1 M 50/434 (2021.01)* H 0 1 M 50/434  
*H 0 1 M 50/446 (2021.01)* H 0 1 M 50/446  
*H 0 1 M 50/46 (2021.01)* H 0 1 M 50/46
- (74)代理人 100109346  
 弁理士 大貫 敏史
- (74)代理人 100117189  
 弁理士 江口 昭彦
- (74)代理人 100134120  
 弁理士 内藤 和彦
- (72)発明者 王慢慢  
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 葛銷明  
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- 審査官 渡部 朋也
- (56)参考文献 国際公開第2019/116959(WO, A1)  
 国際公開第2013/147006(WO, A1)  
 特開2017-188273(JP, A)  
 米国特許出願公開第2017/0365883(US, A1)  
 特開2016-062849(JP, A)  
 特開2016-167353(JP, A)  
 特開2014-225410(JP, A)  
 中国特許出願公開第111081953(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
 H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7