

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7581364号
(P7581364)

(45)発行日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(24)登録日 令和6年11月1日(2024.11.1)

(51)国際特許分類

H 01 M	4/13 (2010.01)	H 01 M	4/13
H 01 G	11/26 (2013.01)	H 01 G	11/26
H 01 G	11/46 (2013.01)	H 01 G	11/46
H 01 G	11/52 (2013.01)	H 01 G	11/52
H 01 M	4/02 (2006.01)	H 01 M	4/02

Z
請求項の数 9 (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-558291(P2022-558291)
 (86)(22)出願日 令和2年3月27日(2020.3.27)
 (65)公表番号 特表2023-518889(P2023-518889)
 A)
 (43)公表日 令和5年5月8日(2023.5.8)
 (86)国際出願番号 PCT/CN2020/081812
 (87)国際公開番号 WO2021/189459
 (87)国際公開日 令和3年9月30日(2021.9.30)
 審査請求日 令和4年9月26日(2022.9.26)

(73)特許権者 517181427
 新能源科技有限公司
 Amperex Technology
 Limited
 中華人民共和国香港新界 全海湾盛路
 9号有線電視大樓35樓3503號
 3503 Wharf Cable TV
 Tower 9 Hoi Shing Road Tsuen Wan N.T., Hong Kong, China
 (74)代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74)代理人 230118913
 弁護士 杉村 光嗣
 (74)代理人 100213333

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学装置及び当該電気化学装置を含む電子装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極極片と電極極片の少なくとも一つの表面にある分離層とを含み、前記分離層がナノ纖維からなる多孔質基体と前記多孔質基体に分布されている重合体粒子とを含み、前記重合体粒子の溶融温度が70 ~ 150 であり、

前記重合体粒子の平均粒子径は、40 nm ~ 2 μm であり、

前記重合体粒子の一部は、前記多孔質基体の表面から0.1 nm ~ 2.0 nm の高さで突出し、前記重合体粒子の一部によって占められている前記多孔質基体の表面の表面積は、前記多孔質基体の合計表面積の5% ~ 60% であり、

前記分離層の断面空隙率 と前記分離層の表面開孔率 との比 / は、71%以上90%以下であり、前記表面開孔率 は70% ~ 90% であり、

前記分離層の厚さは、6 μm ~ 20 μm である、電気化学装置。

【請求項2】

前記分離層における前記重合体粒子の数は、 $1 \times 10^8 / m^2$ ~ $1 \times 10^{18} / m^2$ である、請求項1に記載の電気化学装置。

【請求項3】

前記ナノ纖維の直径は10 nm ~ 400 nm であり、前記多孔質基体の孔径は40 nm ~ 10 μm である、請求項1に記載の電気化学装置。

【請求項4】

前記重合体粒子の重合体は、ポリスチレン、ポリエチレン、エチレン - プロピレン共重

10

20

合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル - プタジエン - スチレン、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール及びポリアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 5】

前記ナノ纖維は重合体を含み、前記重合体はポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(フッ化ビニリデン - c o - クロロトリフルオロエチレン)及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の電気化学装置。

10

【請求項 6】

前記ナノ纖維は重合体を含み、前記重合体はポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 7】

前記ナノ纖維は、無機粒子をさらに含み、前記無機粒子は、 HfO_2 、 $SrTiO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 NiO 、 BaO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、ベーマイト、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の電気化学装置。

20

【請求項 8】

前記断面空隙率 は、50% ~ 80% である、請求項 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電気化学装置を含む、電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学分野に関し、より具体的には、本発明は、電気化学装置及び前記電気化学装置を含む電子装置に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、サイクル寿命が長く、公称電圧が高く(> 3.7 V)、自己放電率が低い等の多くの利点を有し、消費電子分野において広く応用されている。近年、電気自動車及びモバイル電子機器の高速の発展に伴い、電池のエネルギー密度(> 700 Wh/L)、安全性及びサイクル性能(> 500 サイクル)等の関連ニーズが高まっており、総合性能を全面的に向上させる新規なリチウムイオン電池が期待されている。中でも、セパレータレスのリチウムイオン電池は、注目されている新規なリチウムイオン電池である。

【0003】

セパレータレスのリチウムイオン電池は、従来のセパレータに代えて、電極極片の表面に分離層を調製する方法を採用している。セパレータレスのリチウムイオン電池は、分離層を直接に電極極片の表面に集積するため、セパレータを単独で製造する必要がない。また、製造過程は、極片 - セパレータ - 極片の3つのアセンブリーから(集積)極片 - (集積)極片の2つのアセンブリーのラミネート/巻回体に変更するため、電池の生産プロセスを簡略化し、電池の調製難度を低下させる。そして、薄くされた分離層の厚さは、電池エネルギー密度を向上させる。また、セパレータレスの電池技術は、分離層の孔隙率を向上させて、保液能力を向上させ、反応動力学を加速させる等の多くの利点をさらに有するため、広く注目されている。

40

【0004】

50

従来のセパレータレスのリチウムイオン電池は一般的に不織布分離層を用いる。不織布分離層は、ナノ纖維又はマイクロ纖維の配向又はランダムな結合によって形成される。各纖維の間のランダムな重なりは、大量の孔が形成されて、イオンの輸送に用いられる。そして、纖維自体は、分離層の支持骨格として使用している。しかし、このような纖維層は、熱閉孔機能を備えず、熱暴走（例えば、電池の過充電、ホットボックス、振動、衝突、落下、内部短絡、外部短絡等）が発生した時に、それを溶融してリチウムイオン通路をシャットダウンする方式で電流を遮断することができないため、リチウムイオン電池の安全性に大きなリスクをもたらす。そして、不織布分離層の纖維層自体は、機械的強度が低いため、正極粒子や負極粒子の貫通を抵抗する時に、正極粒子や負極粒子に貫通されて、電気化学装置の内部短絡を引き起こす。また、不織布分離層は、纖維の孔径が大きく、且つ分布が不均一であるため、一部の「マクロ孔」の存在により、リチウムイオン電池が深刻な自己放電問題を有することを引き起こす。

【発明の概要】

【0005】

従来技術の欠点に基づいて、本発明の第1の態様は、まず、電極極片と電極極片の少なくとも一つの表面にある分離層とを含み、前記分離層がナノ纖維からなる多孔質基体と前記多孔質基体に分布されている重合体粒子とを含み、前記重合体粒子の溶融温度が70～150である電気化学装置を提供する。

【0006】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記分離層における前記重合体粒子の数は、 $1 \times 10^8 / m^2 \sim 1 \times 10^{18} / m^2$ である。

【0007】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記重合体粒子の平均粒子径が40nm～10μmである。

【0008】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記ナノ纖維の直径は、10nm～5μmであり、前記多孔質基体の孔径は40nm～10μmである。

【0009】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、重合体粒子の一部は、前記多孔質基体の表面から0.1nm～5μmの高さで突出し、前記重合体粒子の一部によって占められている前記多孔質基体の表面の表面積は、前記多孔質基体の合計表面積の0.1%～60%である。

【0010】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記重合体粒子の重合体は、ポリスチレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール及びポリアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。

【0011】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記ナノ纖維は、重合体を含み、前記重合体はポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(フッ化ビニリデン-c-o-クロロトリフルオロエチレン)及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、好ましくはポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。

【0012】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記分離層の断面空隙率

10

20

30

40

50

と前記分離層の表面開孔率との比 / は、95%以下である。

【0013】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記表面開孔率は、35%~90%である。

【0014】

本発明の第1の態様のいくつかの好ましい実施形態において、前記断面空隙率は、30%~85%である。

【0015】

本発明の第2の態様は、上記いずれかの技術案に記載の電気化学装置を含む電子装置を提供する。

10

【0016】

本発明に記載の電子装置は当分野で公知の電子装置、例えば、ノートパソコン、携帯電話、電動オートバイ、電気自動車、電動玩具等を含む。

【0017】

従来技術に比べて、本発明の分離層は、低融点の重合体粒子がナノ纖維からなる多孔質基体に分布されているため、分離層に低温熱閉孔機能を有させ、熱暴走が発生した時に、電流をシャットダウンして電気化学装置の安全性能を向上させることができる。また、本発明の分離層は、低融点の重合体粒子が纖維からなる多孔質基体の「マクロ孔」に充填されるため、純粋な耐熱紡糸分離層におけるマクロ孔を減少させて、電気化学装置の自己放電問題をさらに改善し、K値を低下させることができるとともに、分離層の機械的強度を向上させ、これによって、電気化学装置内部に発生する正極活物質粒子や負極活物質粒子が分離層を貫通するとの内部短絡問題を低減させ、電気化学装置のサイクル性能等の電気化学性能を改善することにも有利である。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

本発明の実施例及び従来技術の技術案をより明確に説明するために、以下では実施例及び従来技術において使用する必要がある図面を簡単に紹介し、明らかに、以下の図面はただ本発明の若干の実施例に過ぎず、当業者にとって、進歩的な労働を要しない前提において、これらの図面に基づいて他の図面を得ることができる。

30

【図1】図1は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。

【図4】図4は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。

【図5】図5は、本発明の一実施形態における分離層の構成の模式図である。

【図6】図6は、本発明の一実施形態における分離層の構成の模式図である。

【図7】図7は、本発明の分離層を調製する実施形態の模式図である。

【図8】図8は、本発明の分離層を調製する実施形態の模式図である。

【0019】

符号の説明

10 分離層

40

101 ナノ纖維からなる多孔質基体

102 重合体粒子

103 無機粒子

20 集電体

201 正極集電体

202 負極集電体

30 活物質層

301 正極活物質層

302 負極活物質層

40 導電層

50

401 正極導電層

402 負極導電層

50 紡糸装置

60 電着装置

70 電圧調整器

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の目的、技術案及び利点をよく明らかにするため、以下では、図面及び実施例を参照しながら、本発明をさらに詳しく説明する。明らかに、説明される実施例は本発明の一部の実施例に過ぎず、全部の実施例ではない。本発明における実施例に基づいて、当業者 10 が創造的な労働なしに得られる全ての他の実施例も、本発明の保護請求の範囲内にある。

【0021】

本発明に記載の電気化学装置は、特に制限されず、本発明を使用し得る任意の電気化学装置、例えば、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ等であってもよい。以下では、説明の便宜上、リチウムイオン電池を例として説明するが、これは、本発明の電気化学装置がリチウムイオン電池に限定されることを意味するものではない。

【0022】

本発明の一態様は、電気化学装置を提供し、当該電気化学装置は電極極片と電極極片の少なくとも一つの表面にある分離層とを含み、前記分離層はナノ纖維かなる多孔質基体と多孔質基体に分布されている重合体粒子とを含み、前記重合体粒子の溶融温度が 70 20 ~ 150 であり、好ましくは 80 ~ 140 であり、より好ましくは 90 ~ 130 であり、最も好ましくは 100 ~ 120 である。

【0023】

本発明のいくつかの実施形態において、前記多孔質基体は、ナノ纖維の配向又はランダムな結合によって形成される。各ナノ纖維の間のランダムな重なりは、大量の孔が形成されて、イオンの輸送に用いられる。そして、ナノ纖維自体は、分離層の支持骨格として使用している。前記重合体粒子は、多孔質基体に充填される。重合体粒子の溶融温度が低いため、電気化学装置に熱暴走、例えば、電池の過充電、ホットボックス、振動、衝突、落下、内部短絡、外部短絡等が発生した時に、電気化学装置の温度が上昇し、重合体粒子の融点に達した後、重合体粒子が溶融して分離層の孔隙を閉鎖し、リチウムイオンの伝導を減少又は遮断し、電気化学装置に充放電を減少又は停止させ、電気化学装置の安全性を大幅に向上させることができる。また、ナノ纖維からなる多孔質基体自体は高い溶融温度を有し、過充電 / ホットボックス等の熱乱用の場合、分離層は元の構造を保持して溶融収縮による破膜を引き起こさず、内部短絡現象の発生を回避する。また、重合体粒子が多孔質基体の孔隙に分布されているため、多孔質基体におけるマクロ孔が充填され、自己放電現象を効果的に減少させることができる。また、重合体粒子が多孔質基体に分布されているため、多孔質基体に耐貫通強度を向上させ、正極活物質粒子や負極活物質粒子が分離層を貫通して電気化学装置の短路を発生することを効果的に防止することができる。なお、ナノ纖維からなる多孔質基体と極片との間に比較的良好な接着力を有し、電気化学装置の落下過程において、分離層が電解液にスカーされて折り返すことを効果的に回避し、電気化学装置の安全性能を大幅に向上させることができる。 30 40

【0024】

前記分離層における重合体粒子の数は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されない。本発明のいくつかの実施形態において、前記分離層における重合体粒子の数は、 $1 \times 10^8 / m^2 \sim 1 \times 10^{18} / m^2$ であり、好ましくは $1 \times 10^9 / m^2 \sim 1 \times 10^{16} / m^2$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{10} / m^2 \sim 1 \times 10^{14} / m^2$ であり、最も好ましくは $1 \times 10^{11} / m^2 \sim 1 \times 10^{13} / m^2$ である。重合体粒子の数を前記範囲に限定することにより、電気化学装置に熱暴走が発生した時に、速やかに応答して、溶融から閉孔までの時間を短縮し、イオン通路を遮断し、電気化学装置の安全性能を向上させることができる。また、分離層の耐貫通能力をよりよく向上させ、正極活物質粒子や負極活物質粒子 50

が分離層を貫通することを防止し、且つ多孔質基体におけるマクロ孔を効果的に減少させ、自己放電現象を減少させ、K値を低下させることができる。

【0025】

前記重合体粒子の粒子径は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されない。本発明のいくつかの実施形態において、前記重合体粒子の平均粒子径は、40 nm ~ 10 μm であり、好ましくは100 nm ~ 5 μm であり、より好ましくは200 nm ~ 2 μm であり、最も好ましくは500 nm ~ 1.5 μm である。前記重合体粒子の平均粒子径が前記範囲内であると、多孔質基体におけるマクロ孔をよりよく減少又は排除し、自己放電現象を減少させることができる。また、前記重合体粒子の平均粒子径が前記範囲内であると、電気化学装置に熱暴走が発生した場合に、分離層における孔隙を十分かつ速やかに閉鎖し、イオンの伝導経路を遮断して絶縁層を形成し、電池の発火や爆発を防止することができる。

10

【0026】

前記ナノ纖維又はマイクロ纖維の直径は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されない。本発明のいくつかの実施形態において、前記ナノ纖維の直径は、10 nm ~ 5 μm であり、好ましくは20 nm ~ 2 μm であり、より好ましくは50 nm ~ 1 μm であり、最も好ましくは80 nm ~ 400 nm である。前記ナノ纖維の直径が前記範囲内であると、分離層に適切な孔隙率を有させ、分離層の保液能力を向上させるとともに、多孔質基体が適切な強度を有することを確保し、多孔質基体に分布されている重合体粒子と相乗的に分離層の機械的強度を向上させ、正極活物質粒子や負極活物質粒子の貫通に対する分離層の抵抗能力を高めることができる。前記分離層において、前記多孔質基体の孔径は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されない。本発明のいくつかの好ましい実施形態において、前記多孔質基体の孔径は、40 nm ~ 10 μm であり、好ましくは80 nm ~ 5 μm であり、より好ましくは130 nm ~ 1 μm であり、最も好ましくは150 nm ~ 500 nm である。いかなる理論に限定されるものではなく、本発明者は、前記多孔質基体の孔径が前記範囲内であると、リチウムイオンの輸送を加速し、反応動力学を向上させるとともに、正極活物質粒子や負極活物質粒子が分離層を貫通する確率を効果的に低減させ、自己放電現象及び内部短絡のリスクを減少させることができると考える。また、電気化学装置の熱暴走の過程において、溶融した重合体粒子は、分離層の孔隙を迅速に埋め、分離層の閉孔を実現し、イオンの輸送を遮断し、電気化学装置の安全性能を向上させることができる。

20

【0027】

本発明の一つの好ましい実施形態においては、重合体粒子の一部は、前記多孔質基体の表面から0.1 nm ~ 5 μm の高さで突出し、好ましくは1 nm ~ 1 μm の高さで突出し、より好ましくは2 nm ~ 500 nm の高さで突出し、最も好ましくは5 nm ~ 100 nm の高さで突出する。いかなる理論に限定されるものではなく、本発明者は、前記重合体粒子が多孔質基体から一定の高さで突出することにより、正極活物質粒子や負極活物質粒子が多孔質基体自体に対する作用力を減少させることができ、正極粒子や負極粒子による分離層の貫通がさらに防止されると考える。前記重合体粒子の一部によって占められている前記多孔質基体の表面の表面積は、前記多孔質基体の合計表面積の0.1 % ~ 60 % であり、好ましくは0.5 % ~ 45 % であり、より好ましくは2 % ~ 30 % であり、最も好ましくは5 % ~ 15 % である。いかなる理論に限定されるものではなく、本発明者は、表面から突出した重合体粒子によって占められている前記多孔質基体の表面の表面積が前記範囲内であると、より高い強度及び正極活物質粒子や負極活物質粒子の貫通に対する抵抗能力を分離層に有させることができると考える。

30

【0028】

本発明において、前記「多孔質基体の表面」とは、前記分離層を前記活物質層に塗布した後、前記活物質層から離れた側の前記分離層の表面である。

【0029】

本発明に用いられる重合体粒子の重合体の種類は、融点が70 ~ 150 であれば特に制限されない。本発明のいくつかの実施形態において、前記重合体粒子は、ポリスチレン

40

50

(P S)、ポリエチレン(P E)、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン(P P)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(A B S)、ポリ乳酸(P L A)、ポリ塩化ビニル(P V C)、ポリビニルブチラール(P V B)及びポリアクリレート(P A)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。

【0030】

本発明に用いられる重合体粒子の形状は特に制限されず、球状、オリーブ状、細長状、扁平状、リング形状、ドーナツ状、棒状、中空状、らせん状、コアシェル状、ひょうたん状、円柱、円錐、直方体、立方体、角錐、角柱及びその他の任意の形状の少なくとも1種であってよい。

10

【0031】

本発明に用いられるナノ纖維は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されず、当業者に公知の任意の材料を使用することができる。本発明のいくつかの実施形態において、前記ナノ纖維は、重合体を含み、前記重合体は、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリイミド(P I)、ポリアミド(P A)、ポリアクリロニトリル(P A N)、ポリエチレングリコール(P E G)、ポリエチレンオキサイド(P E O)、ポリフェニレンエーテル(P P O)、ポリプロピレンカーボネート(P P C)、ポリメチルメタクリレート(P M M A)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)(P V D F - H F P)、ポリ(フッ化ビニリデン-c o -クロロトリフルオロエチレン)(P V D F - P C T F E)及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、好ましくはポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。好ましくは、本発明のいくつかの実施形態において、前記重合体の融点は170以上である。融点が170以上の重合体を含む前記ナノ纖維を使用することにより、熱暴走が発生した場合、重合体粒子は比較的低い温度、例えば、70~150で溶融し始め、分離層のイオンの輸送通路を閉鎖するが、ナノ纖維骨架はこの温度で溶融せず、分離層の元の構造を保持して溶融収縮せず、分離層の収縮や破裂による電池の内部短絡が発生しないことを確保し、電気化学装置の安全性を向上させる。

20

【0032】

前記ナノ纖維は、無機粒子をさらに含むことができ、前記無機粒子は、特に制限されず、当業者に公知のものを使用することができ、例えば、前記無機粒子は、H f O₂、S r T i O₃、S i O₂、A l₂O₃、M g O、C a O、N i O、B a O、Z n O、T i O₂、Z r O₂、S n O₂、C e O₂、ベーマイト、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウム等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことができる。前記無機粒子の大きさは特に制限されず、例えば10nm~10μmであってもよい。前記無機粒子の含有量は、特に制限されず、例えば、0.1%~80%であってもよい。無機粒子を添加することにより、分離層の機械的強度をさらに向上させ、電気化学装置の自己放電現象を減少させ、電気化学装置の安全性能を向上させることができる。

30

【0033】

本発明のいくつかの好ましい実施形態において、前記分離層の表面開孔率は、35%~90%であり、好ましくは45%~87%であり、より好ましくは60%~85%であり、最も好ましくは75%~82%である。前記分離層の断面空隙率は、30%~85%であり、好ましくは40%~80%であり、より好ましくは50%~75%であり、最も好ましくは55%~65%である。前記分離層の断面空隙率と前記分離層の表面開孔率との比/は、95%以下であり、好ましくは20%~90%であり、より好ましくは40%~85%であり、最も好ましくは65%~80%である。

40

【0034】

前記分離層の表面開孔率及び断面空隙率を前記範囲内に制御することにより、分離層に

50

高い保液能力を提供し、適切な強度を保持し、迅速な反応動力学を備えることができる。

【0035】

本発明による分離層の厚さは、特に制限されず、当業者が特定の状況に応じて選択することができ、好ましくは1 μm～20 μmであり、好ましくは2 μm～18 μmであり、より好ましくは5 μm～15 μmであり、最も好ましくは6 μm～12 μmである。前記分離層の厚さは、ナノ纖維からなる多孔質基体と重合体粒子とを含む一体化された分離層全体の厚さを指す。

【0036】

本発明の電気化学装置は、リチウムイオン電池であってもよい。本発明は、リチウムイオン電池の形式に対して、制限されず、任意の形式のリチウムイオン電池、例えば、ボタン状、円柱状、ソフトパック状リチウムイオン電池等のいかなる形式であってもよい。

10

【0037】

本発明のリチウムイオン電池は、正極極片、負極極片、電解液及び本発明の上記いずれか一項に記載の分離層を含む。

【0038】

本発明の一実施態様において、前記分離層は、正極極片の片面及び負極極片の片面に形成され、そして負極極片+分離層、正極極片+分離層のように積層され、リチウムイオン電池積層体を形成することができる。

【0039】

本発明の他の実施形態において、前記分離層は、正極極片の両面に形成され、そして、負極極片、分離層+正極極片+分離層のように積層されてリチウムイオン電池積層体を形成することができる。ここで、負極極片の表面には分離層がない。

20

【0040】

本発明の他の実施形態において、前記分離層は、負極極片の両面に形成され、そして、正極極片、分離層+負極極片+分離層のように積層されてリチウムイオン電池積層体を形成することができる。ここで、正極極片の表面には分離層がない。

【0041】

前記実施形態で形成された積層体は、さらに前記の順序で積層してもよいし、直接巻回して複数層のリチウムイオン電池積層体を形成してもよい。本発明は、積層方式に対して、制限されず、当業者が特定の状況に応じて選択することができる。

30

【0042】

図1は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。ここで、電極極片の片面には、分離層が設けられている。分離層10は、集電体20の片面に設けられた電極活物質層30の表面を被覆している。

【0043】

図2は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。ここで、分離層10は正極活物質層301と負極活物質層302との間に位置し、正極活物質層301は正極集電体201の片面に位置し、負極活物質層302は負極集電体202の片面に位置している。

【0044】

図3は、本発明の一実施形態による電極アセンブリー的構成の模式図である。ここで、電極アセンブリーはさらに導電層40を含み、導電層は電極活物質層30と集電体20との間に位置し、分離層10は電極活物質層30の表面を被覆している。

40

【0045】

図4は、本発明の一実施形態による電極アセンブリーの構成の模式図である。ここで、電極アセンブリーはさらに正極導電層401及び負極導電層402を含み、ここで、正極導電層401は正極集電体201と正極活物質層301との間に位置し、負極導電層402は負極集電体202と負極活物質層302との間に位置している。

【0046】

図5は、本発明の一実施形態による分離層の構成の模式図である。ここで、重合体粒子

50

102はナノ纖維からなる多孔質基体101の中に位置している。

【0047】

図6は、本発明の一実施形態による分離層の構成の模式図である。ここで、重合体粒子102、無機粒子103がナノ纖維からなる多孔質基体101の中に位置している。

【0048】

本発明の実施形態において、正極極片は、本発明の目的を達成できるものであれば特に制限されない。例えば、前記正極極片は、通常、正極集電体及び正極活物質を含む。ここで、前記正極集電体は、特に制限されず、当分野で公知の任意の正極集電体、例えば、アルミ箔、アルミ合金箔または複合集電体などであってもよい。前記正極活物質は、特に制限されず、先行技術での任意の正極活物質であってもよい。前記活物質は、N C M 8 1 1、N C M 6 2 2、N C M 5 2 3、N C M 1 1 1、N C A、リン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄マンガンリチウム及びチタン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。

10

【0049】

前記正極極片は、任意に、正極集電体と正極活物質との間に位置する導電層をさらに含む。前記導電層の組成は、特に制限されず、当分野でよく使用される導電層でもよい。例えば、前記導電層は、導電剤及び接着剤を含む。

【0050】

本発明の実施形態において、負極極片は、本発明の目的を達成できるものであれば特に制限されない。例えば、前記負極極片は通常、負極集電体及び負極活物質を含む。ここで、前記負極集電体は、特に制限されず、当分野で公知の任意の負極集電体、例えば、銅箔、銅合金箔又は複合集電体等を用いてもよい。前記負極活物質は、特に制限されず、当分野で公知の任意の負極活物質を用いることができる。前記負極活物質は、例えば、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、ケイ素、ケイ素炭化物及びケイ素酸化物等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

20

【0051】

前記負極極片は、任意に、負極集電体と負極活物質との間に位置する導電層をさらに含む。前記導電層の組成は、特に制限されず、当分野でよく使用される導電層でもよい。例えば、前記導電層は、導電剤及び接着剤を含む。

前記導電剤は、特に制限されず、本発明の目的を達成できる限り、当分野で公知の任意の導電剤を使用することができる。導電剤は、例えば、導電性カーボンブラック(Super P)、カーボンナノチューブ(CNTs)、カーボンファイバー及びグラフェン等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。導電剤は、例えば、導電性カーボンブラック(Super P)を用いることができる。前記接着剤は、特に制限されず、本発明の目的を達成できる限り当分野で公知の任意の接着剤を使用することができる。接着剤は、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。接着剤は、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)を用いることができる。

30

【0052】

リチウムイオン電池における電解液は、特に制限されず、当分野で公知の任意の電解液を使用することができる。前記電解液は、ゲル状、固体状及び液状のいずれ状態であってもよい。例えば、前記液状電解液は、リチウム塩及び非水溶媒を含む。

40

【0053】

前記リチウム塩は、特に制限されず、本発明の目的を達成できる限り当分野で公知の任意のリチウム塩を使用することができる。リチウム塩は、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、及びLiPO₂F₂等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。リチウム塩は、例えば、LiPF₆を用いることができる。

50

【0054】

前記非水溶媒は、本発明の目的を達成できる限り特に制限されない。非水溶媒は、例えば、カーボネート化合物、カルボン酸エステル化合物、エーテル化合物、ニトリル化合物及びその他の有機溶媒等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

【0055】

カーボネート化合物は、例えば、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)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロエチレンカーボネート、1,1,2,2-テトラフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、1-フルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロ-2-メチルエチレンカーボネート及びトリフルオロメチルエチレンカーボネート等からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

10

【0056】

本発明は、前記電気化学装置の調製方法に対して、特に制限されず、当分野で公知の調製方法を用いることができる。例えば、正極極片又は負極極片の片面又は両面にナノ纖維及び重合体粒子を堆積させ、ナノ纖維からなる多孔質基体及び多孔質基体に充填された重合体粒子を形成する。

20

【0057】

あるいは、正極極片又は負極極片の片面又は両面にナノ纖維、重合体粒子及び無機粒子を堆積させ、ナノ纖維からなる多孔質基体、並びに多孔質基体に充填された重合体粒子及び無機粒子を形成する。

【0058】

ナノ纖維、重合体粒子及び/又は無機粒子を堆積させる方法は、特に制限されず、当分野で公知の方法を用いることができる。例えば、前記多孔質基体は、エレクトロスピニング法、エアスピニング法、遠心紡糸法、エレクトロプロローイング法、メルトプロローイング法、フラッシュ蒸発法又は塗布法によって調製される。前記重合体粒子及び/又は無機粒子は、電着法、印刷法、塗布法、スピントコート法又は浸漬法によって調製される。ナノ纖維、重合体粒子及び/又は無機粒子を堆積させる順序は、ナノ纖維からなる多孔質基体及び前記多孔質基体に分布されている重合体粒子及び/又は無機粒子を含む本発明の分離層を形成することができる限り、特に制限されない。例えば、前記ナノ纖維、並びに重合体粒子及び/又は無機粒子は、同時にまたは交互に堆積させることができる。

30

【0059】

図7は、本発明のエレクトロスピニングプロセスの模式図である。エレクトロスピニング装置50は、ナノ纖維を電極表面に堆積させて分離層10を形成する。

40

【0060】

図8は、本発明の分離層を調製する実施形態の模式図であり、ここで、エレクトロスピニング装置50及び電着装置60はそれぞれナノ纖維及び重合体粒子を電極表面に堆積させ、エレクトロスピニング装置50及び電着装置60はいずれも電圧調整器70に接続される。

【0061】

前記多孔質基体は特に制限されず、本発明の目的を達成できる限り、当分野で公知の任意の紡糸装置を用いて実施することができる。前記エレクトロスピニング法は当分野で公知の任意のエレクトロスピニング装置を用いることができ、例えば、エレクトロスピニング装置は永康楽業製のE liteシリーズ等であってもよい。前記エアスピニング法は、当分野で公知の任意のエアスピニング装置を使用することができ、例えば、エアスピニン

50

グ装置は南京アジマス新材料製のエアジェット紡糸機等であってもよい。前記遠心紡糸法は当分野で公知の任意の遠心紡糸装置を使用することができ、例えば遠心紡糸装置は四川理研科学技術製の遠心紡糸机等であってもよい。前記電着法は、特に制限されず、本発明の目的を達成できる限り、当分野で公知の任意の装置を用いて実施することができる。前記エレクトロスプレー法は、当分野で公知の任意のエレクトロスプレー装置を用いることができ、例えば、フランスのサマー製のエレクトロスプレー装置を使用することができる。

【0062】

本発明は、本発明に記載の電気化学装置を含む電子装置をさらに提供する。

【0063】

本発明に記載の電子装置は当分野の一般的な電子装置、例えば、ノートパソコン、携帯電話、電動オートバイ、電気自動車、電動玩具等を指す。

10

【0064】

本発明に用いられる用語は、一般的に当業者が通常使用する用語であり、通常使用する用語と一致しない場合、本発明における用語が優先する。

【0065】

具体的に、本発明において、以下の用語は以下の意味を有する。

【0066】

断面空隙率：分離層の表面に垂直な任意の断面における空隙の面積が断面合計面積に占める百分率。

【0067】

表面開孔率：分離層の表面にある開放孔隙の表面積が分離層の表面の合計表面積に占める百分率。

20

【0068】

重合体粒子の数：分離層の単位面積当たりの重合体粒子の合計数。

【0069】

重合体粒子の平均粒子径：重合体粒子の平均粒子径はD50で示され、ここで、Dは重合体粒子の直径を表し、D50は体積分布を基準とし、重合体粒子の累積粒度分布百分率が50%に達する時の粒径であり、その物理的意味は粒径がそれより小さい粒子が50%を占め、それより大きい粒子も50%を占めることである。

【0070】

30

測定方法：

分離層の閉孔温度の測定方法

片面で活物質を含む正極集電体+分離層+片面で活物質を含む負極集電体のサンプルに電解液で濡れた。ここで、前記活物質が分離層に隣接していた。マルチパス温度測定計の接点を分離層に配置していた。前記組み合わせを測定治具板に置き、10MPaの圧力を印加し、且つ交流インピーダンス測定器に接続した後、それを50のオーブンに置き、且つ2/minで昇温し、抵抗が1000に達した温度を分離層の閉孔温度として記録した。

【0071】

分離層の破膜温度の測定方法

40

片面で活物質を含む正極集電体+分離層+片面で活物質を含む負極集電体のサンプルを測定治具板に置き、マルチパス温度測定計の接点を分離層に配置し、続いて10MPaの圧力を印加し、電気伝導率測定計に接続した後、それを50のオーブンに置き、且つ2/minで昇温し、電気伝導率が現れた時の温度は分離層の破膜温度であった。

【0072】

1C-1.5U（ここでUはカットオフ電圧である）1h過充電（Overcharge）性能の測定方法

リチウムイオン電池を3.0Vまで放電し、次に1Cで1.5Uまで定電流充電し、次に定電圧で1h充電し、発火せず爆発しないものを合格とし、passと記した。

【0073】

50

150、1h ホットボックス (Hot box) 性能の測定方法

満充電したリチウムイオン電池をオープンに入れ、オープンを 5 ± 2 / min の昇温速度で 150 まで昇温させ、且つ 1 h 保持した後に停止し、発火せず爆発しないものを合格とし、pass と記した。

【0074】

分離層の孔隙率 の測定方法

分離層の孔隙率 は、測定された分離層の重量 M 分離層及び体積 V 分離層、多孔質基体及び重合体粒子がそれぞれ分離層重量に占める質量分率 w 多孔質基体及び w 重合体粒子、並びにそれらの密度 多孔質基体及び 重合体粒子により換算して得られた。 $= (V \text{ 分離層} - V \text{ 多孔質基体} - V \text{ 重合体粒子}) / V \text{ 分離層} * 100\%$ 、ここで、 $V \text{ 多孔質基体} = M \text{ 分離層} * w \text{ 多孔質基体} / \text{ 多孔質基体}$ 、 $V \text{ 重合体粒子} = M \text{ 分離層} * w \text{ 重合体粒子} / \text{ 重合体粒子}$ 。

【0075】

断面空隙率 の測定方法

調製された分離層の断面を一定数の格子基準物が配置された走査電子顕微鏡下で観察し、単位面積を選択し、そのうち空隙に被覆した格子をカウントし、空隙に被覆した格子の面積と選択された面積との比は分離層の断面空隙率 1 であった。この方法で繰り返し、分離層の異なる断面の異なる位置の単位面積を選択して断面空隙率の測定を行い、断面空隙率をそれぞれ $2, 3, 4 \dots n$ として得た。従って、分離層の断面空隙率 は、 $1, 2, 3, 4 \dots n$ の平均値であり、 $(\%) = n / (1 + 2 + 3 + 4 + \dots + n)$ であった。

【0076】

表面開孔率 の測定方法

測定された分離層を一定数の格子基準物が配置された走査電子顕微鏡下で観察し、単位面積を選択、そのうち孔隙に被覆した格子をカウントし、孔隙に被覆した格子の面積と選択された面積との比は分離層の表面開孔率 1 であった。この方法で繰り返し、分離層の表面の異なる位置の単位面積を選択して表面開孔率の測定を行い、表面開孔率をそれぞれ $2, 3, 4 \dots n$ として得た。従って、分離層の表面開孔率 は、 $1, 2, 3, 4 \dots n$ の平均値であり、 $(\%) = n / (1 + 2 + 3 + 4 + \dots + n)$ であった。

【0077】

リチウムイオン電池の自己放電速率 K 値の測定方法

リチウムイオン電池を 0.5 C で 3.0 V まで放電し、5 分間静置した。次に、リチウムイオン電池を 0.5 C で 3.85 V まで定電流充電し、そして 3.85 V で電流が 0.05 C になるまで定電圧充電し、 25 ± 3 の環境で 2 日間静置し、そのときの電圧を OCV 1 として測定し記録した。そして、リチウムイオン電池を室温で 2 日間静置し、そのときの電圧を OCV 2 として測定し記録した。K 値は式： $K (\text{mV/h}) = (OCV_2 - OCV_1) / 48 \text{ h} * 1000$ によって得られた。

【0078】

50 サイクル充放電後の放電容量 / 初回放電容量 の測定方法

リチウムイオン電池を 0.5 C で 4.4 V まで定電流充電し、次に 4.4 V で電流が 0.05 C になるまで定電圧充電し、 25 ± 3 の環境で 10 分間静置し、次に 0.5 C で 3.0 V まで定電流放電し、初回放電容量を Q_{1D} として記録し、このように 50 サイクルを繰り返し、この時の放電容量を Q_{50D} として記録し、50 サイクル充放電後の放電容量 / 初回放電容量の容量維持率は $(\%) = Q_{50D} / Q_{1D} * 100\%$ であった。

【0079】

実施例

調製例 1：負極極片の調製

負極活物質である黒鉛 (Graphite) と導電性カーボンブラック (Super P) とスチレンブタジエンゴム (SBR) とを重量比 96 : 1.5 : 2.5 で混合し、溶媒として脱イオン水 (H_2O) を添加し、固形成分含有量が 0.7 であるスラリーに調製

10

20

30

40

50

し、均一に搅拌した。スラリーを負極集電体としての厚さ 8 μm の銅箔の片面に均一に塗工し、110 の条件で乾燥して、片面に負極活物質が塗布されたコーティング層の厚さが 130 μm である負極極片を得た。当該負極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、両面に負極活物質が塗布された負極極片を得た。そして、極片を 41 mm \times 61 mm のサイズに裁断して、後続のステップで使用するまで取っておいた。

【0080】

調製例 2：正極極片の調製

正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂) と導電性カーボンブラック (Super P) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを重量比 97.5 : 1.0 : 1.5 で混合し、溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) を添加し、固形成分含有量が 0.75 であるスラリーに調製し、均一に搅拌した。スラリーを正極集電体としての厚さ 10 μm のアルミ箔の片面に均一に塗工し、90 の条件で乾燥して、コーティング層の厚さが 110 μm である正極極片を得た。正極集電体であるアルミ箔の他方の面に前記ステップを繰り返し、両面塗布済みの正極極片を得た。塗布完了後、極片を 38 mm \times 58 mm のサイズに裁断して、後続のステップで使用するまで取っておいた。

【0081】

調製例 3：電解液的調製

乾燥したアルゴンガス雰囲気で、まず、有機溶媒であるエチレンカーボネート (EC) 、エチルメチルカーボネート (EMC) 及びジエチルカーボネート (DEC) を質量比 EC : EMC : DEC = 30 : 50 : 20 で混合し、そして、有機溶媒にリチウム塩であるヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を溶解させ、均一まで混合し、リチウム塩の濃度が 1.15 M の電解液を得た。

以下、実施例を例示して、本発明のナノ纖維からなる多孔質基体 + 重合体粒子の一体化された分離層の調製を説明する。これらの実施例は、正極極片を例として説明する。これらの実施例において、正極極片の両面に一体化された分離層を堆積する。負極極片の両面に前記一体化された分離層は堆積されてもよく、正極極片の片面及び負極極片の片面に一層の一体化された分離層はそれぞれ堆積れてもよいことを理解すべきである。これらの実施形態は、同様に本発明の目的を達成することができる。当業者は、これらの実施形態が同様に本発明の保護範囲内にあることを理解すべきである。

【0082】

実施例 1

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) をジメチルホルムアミド (DMF) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に搅拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (PE) 粒子を N-メチルピロリドン (NMP) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に搅拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、PVDF 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (PE) 粒子をスプレー塗布して、纖維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 10 μm の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で纖維からなる多孔質基体に分布した。ここで、纖維の平均直径は 100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径は 500 nm であり、多孔質基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 2.5 であり、即ち、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は 200 nm であり、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 95 : 5 であり、分離層の孔隙率は 75 % であった。分離層の断面空隙率が 53 % であり、表面開孔率が 88 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / が 60 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して DMF 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

10

20

30

40

50

【0083】

実施例2

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比を80:20とし、且つ分離層の断面空隙率を56%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を70%とした以外、実施例1と同様にした。

【0084】

実施例3

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比を65:35とし、且つ分離層の断面空隙率を60%、表面開孔率を75%、断面空隙率/表面開孔率の比/を80%とした以外、実施例1と同様にした。

10

【0085】

実施例4

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比を35:65とし、且つ分離層の断面空隙率を50%、表面開孔率を65%、断面空隙率/表面開孔率の比/を77%とした以外、実施例1と同様にした。

【0086】

実施例5

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比を5:95とし、且つ分離層の断面空隙率を35%、表面開孔率を40%、断面空隙率/表面開孔率の比/を88%とした以外、実施例1と同様にした。

20

【0087】

実施例6

纖維からなる多孔質基体材料をPIとした以外、実施例3と同様にした。

【0088】

実施例7

纖維からなる多孔質基体材料をPANとした以外、実施例3と同様にした。

【0089】

実施例8

重合体粒子材料をABSとした以外、実施例3と同様にした。

【0090】

30

実施例9

重合体粒子材料をPVBとした以外、実施例3と同様にした。

【0091】

実施例10

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径と重合体粒子の平均粒子径との比が1:1となるように、重合体粒子の平均粒子径を200nmとし、分離層の断面空隙率を55%、表面開孔率を70%、断面空隙率/表面開孔率の比/を78%とした以外、実施例3と同様にした。

【0092】

40

実施例11

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径と重合体粒子の平均粒子径との比が1:5となるように、重合体粒子の平均粒子径を1000nmとし、分離層の断面空隙率を60%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を75%とした以外、実施例3と同様にした。

【0093】

実施例12

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径と重合体粒子の平均粒子径との比が1:15となるように、重合体粒子の平均粒子径を3000nmとし、分離層の断面空隙率を65%、表面開孔率を85%、断面空隙率/表面開孔率の比/を75%とした以外、実施例3と同様にした。

50

【0094】

実施例13

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径を40nm、纖維の直径を10nm、重合体粒子の平均粒子径を10000nmとし、且つ分離層の断面空隙率を60%、表面開孔率を75%、断面空隙率/表面開孔率の比/を80%とした以外、実施例3と同様にした。

【0095】

実施例14

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径を1000nm、纖維の直径を40nm、重合体粒子の平均粒子径を5000nmとし、且つ分離層の断面空隙率を65%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を81%とした以外、実施例3と同様にした。

10

【0096】

実施例15

表1に示すように、纖維からなる多孔質基体の孔径を40nm、纖維の直径を20nm、重合体粒子の平均粒子径を40nmとし、且つ分離層の断面空隙率を50%、表面開孔率を70%、断面空隙率/表面開孔率の比/を71%とした以外、実施例3と同様にした。

【0097】

実施例16

表1に示すように、分離層の厚さを5μmとし、且つ分離層の断面空隙率を65%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を81%とした以外、実施例11と同様にした。

20

【0098】

実施例17

表1に示すように、分離層の孔隙率を30%とし、且つ分離層の断面空隙率を25%、表面開孔率を35%、断面空隙率/表面開孔率の比/を71%とした以外、実施例11と同様にした。

【0099】

実施例18

表1に示すように、分離層の孔隙率を30%とし、且つ分離層の断面空隙率を80%、表面開孔率を85%、断面空隙率/表面開孔率の比/を94%とした以外、実施例11と同様にした。

30

【0100】

実施例19

低融点の重合体粒子材料を融点70のEVAに変更し、且つ分離層の断面空隙率を65%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を81%とした以外、実施例11と同様にした。

【0101】

実施例20

低融点の重合体粒子材料を融点150のPPに変更し、且つ分離層の断面空隙率を65%、表面開孔率を80%、断面空隙率/表面開孔率の比/を81%とした以外、実施例11と同様にした。

40

【0102】

実施例21

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をジメチルホルムアミド(DMF)/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が25%である溶液Aを得た。低融点のポリエチレン(PE)粒子をN-メチルピロリドン(NMP)/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が40%である懸濁液Bを得た。

50

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、正極極片の同一表面に低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー塗布して、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ $10 \mu\text{m}$ の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、 100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 10000 nm であり、繊維からなる多孔質基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は $1 : 50$ であり、即ち、繊維からなる多孔質基体の平均孔径は 200 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は $95 : 5$ であり、分離層の孔隙率は 90% であった。多孔質基体の単位面積当たりの前記重合体粒子の数は $1 \times 10^8 / \text{m}^2$ であった。分離層の断面空隙率 ϕ が 75% であり、表面開孔率 α が 90% であり、断面空隙率 ϕ / 表面開孔率 α の比 ϕ/α が 83% であった。そして、当該正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 0 3 】

実施例 2 2

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25% である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40% である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー塗布して、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ $20 \mu\text{m}$ の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、 10 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 40 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は $1 : 1$ であり、即ち、繊維からなる多孔質基体の平均孔径は 40 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は $5 : 95$ であり、分離層の孔隙率は 30% であった。多孔質基体の単位面積当たりの前記重合体粒子の数は $4 \times 10^{17} / \text{m}^2$ であった。また、分離層の断面空隙率 ϕ は 25% であり、表面開孔率 α は 45% であり、断面空隙率 ϕ / 表面開孔率 α の比 ϕ/α は 56% であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 0 4 】

実施例 2 3

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25% である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40% である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー塗布して、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ $1 \mu\text{m}$ の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、 100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 1000 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は $1 : 10$ であり、即ち、繊維からなる多孔質基体の平均孔径は 100 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は $9 : 91$ であり、分離層の孔隙率は 9% であった。多孔質基体の単位面積当たりの前記重合体粒子の数は $1 \times 10^8 / \text{m}^2$ であった。また、分離層の断面空隙率 ϕ は 25% であり、表面開孔率 α は 45% であり、断面空隙率 ϕ / 表面開孔率 α の比 ϕ/α は 56% であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

10

20

30

40

50

P E) 粒子の平均粒子径が 1 0 0 0 n m であり、纖維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 5 であり、即ち、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は 2 0 0 n m であり、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 9 5 : 5 であり、分離層の孔隙率は 9 0 % であった。多孔質基体の単位面積当たりの重合体粒子の重量は 0 . 0 0 4 g / m² であった。また、分離層の断面空隙率 は 7 0 % であり、表面開孔率 は 8 5 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / は 8 2 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 4 0 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 0 5 】

実施例 2 4

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 2 5 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 4 0 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、 P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、纖維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 2 0 μ m の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で纖維からなる多孔質基体に分布した。ここで、纖維の平均直径は、 1 0 n m であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 4 0 n m であり、纖維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 1 であり、即ち、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は 4 0 n m であり、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 5 : 9 5 であり、分離層の孔隙率は 3 0 % であった。多孔質基体の単位面積当たりの重合体粒子の重量は 2 0 g / m² であった。分離層の断面空隙率 が 2 5 % であり、表面開孔率 が 4 5 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / が 5 6 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に、 4 0 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 0 6 】

実施例 2 5

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 2 5 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 4 0 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、 P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、纖維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 2 0 μ m の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で纖維からなる多孔質基体に分布した。ここで、纖維の平均直径は、 1 0 0 n m であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 1 0 0 0 0 n m であり、纖維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 1 であり、即ち、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は 1 0 0 0 0 n m であり、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 6 5 : 3 5 であり、分離層の孔隙率は 7 5 % であった。また、分離層の断面空隙率 は 6 0 % であり、表面開孔率 は 8 0 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / は 7 5 % であった。ここで、纖維からなる多孔質基体の表面から突出した重合体粒子の高さは 5 0 0 0 n m であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰

10

20

30

40

50

り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【0107】

実施例 2 6

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、 P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、纖維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 20 μm の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で纖維からなる多孔質基体に分布した。ここで、纖維の平均直径は、 1000 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 10000 nm であり、纖維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 5 であり、即ち、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は 2000 nm であり、纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 5 : 95 であり、分離層の孔隙率は 30 % であった。分離層の断面空隙率が 25 % であり、表面開孔率が 35 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / が 71 % であった。

ここで、重合体粒子によって占められている分離層の表面の表面積は 60 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【0108】

実施例 2 7

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、 P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、纖維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 10 μm の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で纖維からなる多孔質基体に分布した。ここで、纖維の平均直径は、 100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 1000 nm であり、纖維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 5 であり、即ち、多孔質基体の平均孔径は 200 nm であった。纖維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 65 : 35 であり、分離層の孔隙率は 50 % であり、分離層の断面空隙率は 45 % であり、表面開孔率は 60 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / は 75 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して、 D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【0109】

実施例 2 8

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) /

10

20

30

40

50

) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 20 μ m の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 10000 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 2.5 であり、即ち、多孔質基体の平均孔径は 4000 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 95 : 5 であった。分離層の孔隙率は 90 % であった。分離層の断面空隙率は 85 % であり、表面開孔率は 90 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / は 94 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 1 0 】

実施例 2 9

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子をスプレー コートして、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 10 μ m の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径が 10000 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (P E) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 2.5 であり、即ち、多孔質基体の平均孔径は 4000 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料と重合体粒子との含有量の比は 65 : 35 であり、分離層の孔隙率は 75 % であった。ここで、分離層の断面空隙率が 40 % であり、表面開孔率が 80 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / が 50 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して D M F 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【 0 1 1 1 】

実施例 3 0

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) をジメチルホルムアミド (D M F) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (P E) 粒子を N - メチルピロリドン (N M P) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。無機粒子であるアルミナ (A l₂O₃) とポリフッ化ビニリデン (P V D F) とを重量比 90 : 10 で混合し、溶媒として N - メチルピロリドン (N M P) を添加し、固形成分含有量が 40 % であるスラリー C に調製した。

調製例 2 で得られた正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、P V D F 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B 及びスラリー C を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (P E) 粒子及び無機粒子であるアルミナ (A l₂O₃) をスプレー コートして、P V D F

10

20

30

40

50

繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体 + 無機粒子の厚さ 10 μm の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子及び無機粒子は繊維からなる多孔質基体の孔隙に嵌め込まれた。ここで、繊維の平均直径は、100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径が 1000 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 5 であり、即ち、多孔質基体の平均孔径は 200 nm であり、選択された無機セラミックス (Al₂O₃) 粒子の平均粒子径が 400 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料と重合体粒子と無機粒子との重量比は 60 : 30 : 10 であり、分離層の孔隙率は 70 % であった。分離層の断面空隙率が 55 % であり、表面開孔率が 70 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / が 79 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して DMF 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【0112】

実施例 3 1

正極極片の調製

導電性カーボンブラック (Super P) とステレンブタジエンゴム (SBR) とを重量比 97 : 3 で混合し、溶媒として脱イオン水 (H₂O) を添加し、固形成分含有量が 0.85 であるスラリーに調製し、均一に搅拌した。スラリーを正極集電体であるアルミ箔に均一に塗工し、110 の条件下で乾燥して正極アンダーコーティング層を得た。

正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂) と導電性カーボンブラック (Super P) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを重量比 97.5 : 1.0 : 1.5 で混合し、溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) を添加し、固形成分含有量が 0.75 であるスラリーに調製し、均一に搅拌した。スラリーをアンダーコーティング層が塗工された正極集電体であるアルミ箔に均一に塗工し、90 の条件下で乾燥して、正極極片を得た。塗布完了後、極片を 38 mm × 58 mm のサイズに裁断して、後続のステップで使用するまで取っておいた。

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) をジメチルホルムアミド (DMF) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に搅拌し、質量分率が 25 % である溶液 A を得た。低融点のポリエチレン (PE) 粒子を N-メチルピロリドン (NMP) / アセトン (7 : 3) 溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に搅拌し、質量分率が 40 % である懸濁液 B を得た。

本実施例で調製された正極極片の片面に、溶液 A を原料として利用し、エレクトロスピニング法により、PVDF 繊維からなる多孔質基体を調製し、紡糸と同時に、懸濁液 B を原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン (PE) 粒子をスプレー-コートして、繊維からなる多孔質基体 + 低融点の重合体の厚さ 10 μm の一体化された分離層を形成し、低融点の重合体粒子が充填方式で繊維からなる多孔質基体に分布した。ここで、繊維の平均直径は、100 nm であった。選択された低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径が 1000 nm であり、繊維基体の平均孔径と低融点のポリエチレン (PE) 粒子の平均粒子径との比は 1 : 5 であり、即ち、多孔質基体の平均孔径は 200 nm であり、繊維からなる多孔質基体材料の含有量と重合体粒子の含有量との比は 65 : 35 であり、分離層の断面空隙率は 65 % であり、表面開孔率は 80 % であり、断面空隙率 / 表面開孔率の比 / は 81 % であった。そして、正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、次に 40 の条件下で真空乾燥して DMF 等の分散剤及び溶媒を除去し、両面に分離層が塗布された正極極片を得た。

【0113】

リチウムイオン電池の調製

図 2 に示すように、前記調製例 1 で調製された負極極片と、各実施例で調製された分離層付き正極極片とを対向させて重ね合わせた。テープでラミネート構造全体の 4 つの角を固定した後、アルミプラスチックフィルムに入れ、トップサイドシールを経て、調製例 3 で得られた電解液を注入した後、封止してリチウムイオンラミネート電池を得た。

10

20

30

40

50

各実施例のデータ及び測定結果を表1、表2及び表3に示す。

【0114】

比較例1

厚さ15μmのポリエチレン(PE)をセパレータとして選択し、それを前記調製例1と2で調製された負極極片と正極極片との間に配置した。負極極片と正極極片とセパレータとを対向させて重ね合わせた。テープでラミネート構造全体の4つの角を固定した後、アルミプラスチックフィルムに入れ、トップサイドシールを経て、調製例3で得られた電解液を注入し、封止した後、リチウムイオンラミネート電池を得た。

【0115】

比較例2

PVDFをジメチルホルムアミドDMF/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が25%である溶液Aを得た。調製例2で調製された正極極片の片面に、溶液Aを原料として利用し、エレクトロスピニング法により、一層の厚さ10μmのPVDF不織布纖維層を調製し、纖維層の直径は100nmであり、平均孔径は200nmであり、孔隙率は75%であった。そして、当該正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返し、90°の条件下で高分子コーティング層の分散剤を乾燥させ、両面にPVDF不織布纖維層付き正極極片を得た。

図2に示すように、当該正極極片と調製例1で調製した負極極片とを対向させて重ね合わせた。テープでラミネート構造全体の4つの角を固定した後、アルミプラスチックフィルムに入れ、トップサイドシールを経て、調製例3で得られた電解液を注入し、封止した後、リチウムイオンラミネート電池を得た。

10

【0116】

比較例3

セパレータとして、厚さ15μmのポリエチレン(PE)を選択した。低融点のポリエチレン(PE)粒子をN-メチルピロリドンNMP/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が40%である懸濁液Bを得た。エレクトロスプレー法により、ポリエチレン製のセパレータの表面に厚さ5μmの低融点のポリエチレン(PE)粒子コーティング層を調製し、ここで、粒子の平均粒子径は500nmであった。分離層の厚さ合計は20μmであり、分離層全体の孔隙率は30%であった。

20

前記調製された低融点の重合体粒子コーティング層を含む一体化された分離層を、前記調製例1と2で調製された負極極片と正極極片との間に配置した。負極極片と正極極片と分離層とを対向させて重ね合わせた。テープでラミネート構造全体の4つの角を固定した後、アルミプラスチックフィルムに入れ、トップサイドシールを経て、調製例3で得られた電解液を注入し、封止した後、リチウムイオンラミネート電池を得た。

30

【0117】

比較例4

PVDFをジメチルホルムアミドDMF/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が25%である溶液Aを得た。同時に、低融点のポリエチレン(PE)粒子をN-メチルピロリドンNMP/アセトン(7:3)溶媒に分散し、スラリーの粘度が安定するまで均一に攪拌し、質量分率が40%である懸濁液Bを得た。

40

調製例2で調製された正極極片の片面に、溶液Aを原料として利用し、エレクトロスピニング法により、一層の厚さ10μmのPVDF不織布纖維層を調製し、纖維の平均直径は100nmであり、纖維からなる多孔質基体の平均孔径は200nmであった。紡糸した後、懸濁液Bを原料として利用し、エレクトロスプレー法により、低融点のポリエチレン(PE)粒子を纖維からなる多孔質基体の表面に調製し、選択された低融点のポリエチレン(PE)粒子の平均粒子径は500nmであり、纖維からなる多孔質基体の平均孔径と低融点のポリエチレン(PE)粒子の平均粒子径との比は1:2.5であり、分離層全体の孔隙率は75%であった。そして、当該正極極片の他方の面に前記ステップを繰り返

50

し、40の条件下で真空乾燥して、DMF等の分散剤を除去し、両面に分離層付き正極極片を得た。

図2に示すように、当該正極極片と調製例1で調製された負極極片とを対向させて重ね合わせた。テープでラミネート構造全体の4つの角を固定した後、アルミプラスチックフィルムに入れ、トップサイドシールを経て、調製例3で得られた電解液を注入し、封止した後、リチウムイオンラミネート電池を得た。

比較例1～4のデータ及び測定結果を表1、表2及び表3に示す。

【0118】

【表1-1】

	繊維多孔質基体の含有量(質量%)	無機重合体粒子の含有量(質量%)	繊維多孔質基体の含有量(質量%)	無機重合体粒子材料	低融点重合体粒子の含有量(質量%)	繊維多孔質基体の平均孔径と低融点重合体粒子の平均孔径との比	繊維の平均直径(nm)	純維多孔質基体の平均孔径(nm)	無機重合体粒子材料の平均粒径(nm)	低融点重合体粒子の平均粒径(nm)	分離層の厚さ(μm)	分離層の孔隙率%	低融点重合体粒子の融点(℃)
比較例1	-	-	PE	-	-	-	-	-	-	-	15	30	-
比較例2	100	-	PVDF	-	-	-	100	200	-	-	10	75	-
比較例3	-	100	PE	PVDF	-	-	-	-	500	-	20	30	110
比較例4	-	100	PE	PVDF	-	1: 2.5	100	200	500	-	15	75	110
実施例1	95	5	PE	PVDF	PE	1: 2.5	100	200	500	-	10	75	110
実施例2	80	20	PE	PVDF	PE	1: 2.5	100	200	500	-	10	75	110
実施例3	65	35	PE	PVDF	PE	1: 2.5	100	200	500	-	10	75	110
実施例4	35	65	PE	PVDF	PE	1: 2.5	100	200	500	-	10	75	110
実施例5	5	95	PE	PVDF	PE	1: 2.5	100	200	500	-	10	75	110

【表 1 - 2】

実施例	繊維多孔質基体の含有量(質量%)	無機重合体粒子の含有量(質量%)	繊維多孔質基体の平均孔径と低融点重合体粒子の平均粒子径との比	無機重合体粒子材料	低融点重合体粒子材料	繊維多孔質基体の平均孔径と低融点重合体粒子の平均粒子径との比	繊維の平均直径(nm)	繊維多孔質基体の平均孔径(nm)	無機重合体粒子の平均粒子径(nm)	低融点重合体粒子の平均粒子径(nm)	分離層の厚さ(μm)	分離層の孔隙率%	低融点重合体粒子の融点(℃)
実施例6	65	35	-	PI	PE	-	1: 2.5	100	200	500	-	10	75
実施例7	65	35	-	PAN	PE	-	1: 2.5	100	200	500	-	10	75
実施例8	65	35	-	PVDF	ABS	-	1: 2.5	100	200	500	-	10	75
実施例9	65	35	-	PVDF	PVB	-	1: 2.5	100	200	500	-	10	75
実施例10	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 1	100	200	200	-	10	75
実施例11	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	10	75
実施例12	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 15	100	200	3000	-	10	75
実施例13	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 250	10	40	10000	-	10	75
実施例14	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	400	1000	5000	-	10	75
実施例15	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 1	20	40	40	-	10	75
実施例16	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	5	75
実施例17	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	10	30
実施例18	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	10	90

【表1-3】

実施例	繊維多孔質基体の含有量(質量%)	無機重合体粒子の含有量(質量%)	繊維多孔質基体材料	無機重合体粒子材料	低融点重合体粒子の含有量(質量%)	繊維多孔質基体の平均孔径と低融点重合体粒子の平均粒子径との比	繊維多孔質基体の平均直孔径(nm)	繊維多孔質基体の平均直孔径(nm)	無機重合体粒子材料の平均粒子径(nm)	無機重合体粒子材料の平均粒子径(nm)	分離層の孔隙率%	分離層の厚さ(μm)	低融点重合体粒子の融点(℃)	
実施例19	65	35	-	PVDF	EVA	-	1: 5	100	200	1000	-	10	75	70
実施例20	65	35	-	PVDF	PP	-	1: 5	100	200	1000	-	10	75	150
実施例21	95	5	-	PVDF	PE	-	1: 50	100	200	10000	-	10	90	116
実施例22	5	95	-	PVDF	PE	-	1: 1	10	40	40	-	20	30	110
実施例23	95	5	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	1	90	110
実施例24	5	95	-	PVDF	PE	-	1: 1	10	40	40	-	20	30	115
実施例25	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 1	100	10000	10000	-	20	75	110
実施例26	5	95	-	PVDF	PE	-	1: 5	1000	2000	10000	-	20	30	110
実施例27	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	10	50	110
実施例28	95	5	-	PVDF	PE	-	1: 2.5	100	4000	10000	-	20	90	110
実施例29	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 2.5	100	400	1000	-	10	75	110
実施例30	60	30	10	PVDF	PE	Al_2O_3	1: 5	100	200	1000	400	10	70	110
実施例31	65	35	-	PVDF	PE	-	1: 5	100	200	1000	-	10	75	110

【0119】

【表2-1】

表2-1

	分離層の単位面積当たりの重合体粒子の数 (/m ²)	分離層の単位面積当たりの重合体粒子の重量 (g/m ²)	多孔質基体の表面部分から突出した重合体粒子の高さ (nm)	重合体粒子で占められている分離層表面の表面積(%)	分離層表面の開孔率 α (%)	分離層の断面空隙率 β (%)	分離層の断面空隙率と表面開孔率との比 β / α (%)
比較例1	-	-	-	-	45	25	55
比較例2	-	-	-	-	90	55	61
比較例3	2.1*10 ¹⁴	12.9	10000	65	35	28	80
比較例4	5.7*10 ¹³	3.5	5000	65	35	40	114
実施例1	1.9*10 ¹²	0.1	20	2	88	53	60
実施例2	7.6*10 ¹²	0.5	20	10	80	56	70
実施例3	1.3*10 ¹³	0.8	20	15	75	60	80
実施例4	2.5*10 ¹³	1.5	20	30	65	50	77
実施例5	3.6*10 ¹³	2.2	300	55	40	35	88
実施例6	1.3*10 ¹³	0.8	20	15	75	60	80
実施例7	1.3*10 ¹³	0.8	20	15	75	60	80
実施例8	1.3*10 ¹³	0.9	20	15	75	60	80
実施例9	1.3*10 ¹³	0.9	20	15	75	60	80
実施例10	2.1*10 ¹⁴	0.8	50	20	70	55	78
実施例11	1.7*10 ¹²	0.8	10	10	80	60	75
実施例12	6.2*10 ¹⁰	0.8	3	5	85	65	76
実施例13	1.7*10 ⁹	0.8	0.1	1	75	60	80
実施例14	1.3*10 ¹⁰	0.8	50	10	80	65	81
実施例15	2.6*10 ¹⁶	0.8	20	20	70	50	71
実施例16	8.4*10 ¹¹	0.4	10	10	80	65	81
実施例17	4.7*10 ¹²	2.3	10	10	35	25	71

10

20

30

40

50

【表2-2】

表2-2

	分離層の単位面積当たりの重合体粒子の数 (/m ²)	分離層の単位面積当たりの重合体粒子の重量 (g/ m ²)	多孔質基体の表面部分から突出した重合体粒子の高さ (nm)	重合体粒子で占められている分離層表面の表面積 (%)	分離層表面の開孔率 α (%)	分離層の断面空隙率 β (%)	分離層の断面空隙率と表面開孔率との比 β / α (%)
実施例18	6.7×10^{11}	0.3	10	10	85	80	94
実施例19	1.7×10^{12}	0.8	10	10	80	65	81
実施例20	1.7×10^{12}	0.8	10	10	80	65	81
実施例21	1×10^8	0.05	1	0.1	90	75	83
実施例22	4×10^{17}	12.2	30	50	45	25	56
実施例23	1×10^{10}	0.004	10	5	85	70	82
実施例24	4×10^{17}	20	30	50	45	25	56
実施例25	3×10^9	1.6	5000	10	80	60	75
実施例26	3×10^{10}	12.2	100	60	35	25	71
実施例27	3×10^{12}	1.6	10	10	60	45	75
実施例28	2×10^8	0.09	200	1	90	85	94
実施例29	2×10^{12}	0.8	40	10	80	40	50
実施例30	1.7×10^{12}	0.82	10	10	70	55	79
実施例31	1.7×10^{12}	0.8	10	10	80	65	81

10

20

30

【0120】

40

50

【表3-1】

表3-1

	リチウムイオン電池の自己放電速率 (mV/h)	分離層の閉孔温度 (°C)	分離層の破膜温度 (°C)	分離層の閉孔温度と破膜温度との差 (°C)	1C-1.5U定電圧充電での過充電性能の通過率	150°C 1h Hotboxの通過率	50サイクル充放電後の放電容量/初回放電容量 (%)
比較例1	0.034	130	147	17	0/15pass	0/15pass	92.3%
比較例2	0.059	-	178	-	2/15pass	6/15pass	95.5%
比較例3	0.032	112	147	35	15/15pass	0/15pass	95.6%
比較例4	0.035	118	178	60	11/15 pass	8/15 pass	95.8%
実施例1	0.044	-	177	-	3/15 pass	7/15 pass	95.6%
実施例2	0.028	122	176	54	8/15 pass	9/15 pass	95.8%
実施例3	0.022	112	175	63	15/15 pass	10/15 pass	96.3%
実施例4	0.024	121	168	47	9/15 pass	6/15pass	96.1%
実施例5	0.027	126	152	26	4/15pass	3/15 pass	95.9%
実施例6	0.023	112	302	190	15/15 pass	11/15 pass	96.0%
実施例7	0.022	112	317	205	15/15 pass	11/15 pass	96.2%
実施例8	0.023	125	175	50	5/15 pass	10/15 pass	96.1%
実施例9	0.025	127	175	48	3/15 pass	9/15 pass	95.7%
実施例10	0.032	122	175	53	8/15pass	10/15 pass	95.8%
実施例11	0.019	111	175	64	15/15pass	11/15 pass	96.5%
実施例12	0.038	116	167	51	12/15pass	6/15 pass	95.3%
実施例13	0.051	121	156	35	9/15pass	3/15 pass	95.0%

10

20

30

40

50

【表3-2】

表3-2

	リチウムイオン電池の自己放電速率 (mV/h)	分離層の閉孔温度 (°C)	分離層の破膜温度 (°C)	分離層の閉孔温度と破膜温度との差 (°C)	1C-1.5U定電圧充電での過充電性能の通過率	150°C 1h Hotboxの通過率	50サイクル充放電後の放電容量/初回放電容量 (%)
実施例14	0.037	125	160	35	5/15 pass	4/15 pass	94.6%
実施例15	0.024	114	168	54	13/15 pass	6/15 pass	95.8%
実施例16	0.033	116	164	48	12/15 pass	5/15 pass	96.8%
実施例17	0.034	113	175	62	14/15 pass	9/15 pass	94.9%
実施例18	0.036	122	165	43	8/15 pass	6/15 pass	96.6%
実施例19	0.022	78	175	97	15/15 pass	9/15 pass	95.7%
実施例20	0.022	155	175	20	2/15 pass	10/15 pass	96.1%
実施例21	0.048	-	166	-	3/15 pass	6/15 pass	95.4%
実施例22	0.029	123	158	35	7/15 pass	3/15 pass	94.7%
実施例23	0.062	-	134	-	2/15 pass	1/15 pass	94.3%
実施例24	0.031	123	153	30	7/15 pass	2/15 pass	94.8%
実施例25	0.045	126	135	9	4/15 pass	2/15 pass	94.5%
実施例26	0.027	125	134	9	5/15 pass	3/15 pass	94.6%
実施例27	0.028	118	175	57	11/15 pass	5/15 pass	95.9%
実施例28	0.066	-	154	-	2/15 pass	3/15 pass	94.2%
実施例29	0.035	121	175	54	9/15 pass	4/15 pass	96.3%
実施例30	0.017	111	178	67	15/15 pass	12/15 pass	96.5%
実施例31	0.019	111	175	64	15/15 pass	11/15 pass	96.8%

【0121】

表1、2及び3から分かるように、通常のセパレータに比べて、低融点の重合体粒子がナノ纖維からなる多孔質基体に充填された一体化された分離層は、分離層の厚さを薄くしてエネルギー密度を向上させ、分離層の孔隙率を向上させて保液能力を向上させ、反応動力学を加速して電気性能を向上させ、分離層と極片との間の接着力を向上させてリチウムイオン電池の耐落下等の機械乱用性能を改善し、分離層の閉孔温度を低下させ、そして分離層の高温環境での耐熱収縮性能を向上させてリチウムイオン電池の安全安定性を向上させることができる。

【0122】

耐熱紡糸分離層に比べて、本発明の分離層は、低融点の重合体粒子がナノ纖維からなる多孔質基体に分布しているため、本発明の分離層に低温熱閉孔機能を有させ、熱暴走が発

10

20

30

40

50

生した場合、電流を遮断してリチウムイオン電池の安全性能を向上させることができる。また、本発明の分離層は、低融点の重合体粒子が纖維からなる多孔質基体の「マクロ孔」に充填されるため、純粹な耐熱紡糸分離層におけるマクロ孔を減少させて、リチウムイオン電池の自己放電問題をさらに改善し、K値を低下させることができるとともに、分離層の機械的強度を向上させ、これによって、リチウムイオン電池内部に発生する正極活物質粒子や負極活物質粒子が分離層を貫通するとの内部短絡問題を低減させ、リチウムイオン電池のサイクル性能の改善にも有利である。

【0123】

通常のセパレータ + 低融点の重合体粒子製の分離層のような二層構造に比べて、一体化構造設計により、分離層の厚さを半減させて、リチウムイオン電池の体積エネルギー密度を大幅に向上させる。同時に、纖維からなる多孔質基体は、融点が高く、高温安定性に優れるため、分離層が高温で収縮ひいては破裂するリスクを低減させて、リチウムイオン電池に優れた安全性能を有させることができる。また、一体化された分離層は、より高い孔隙率を有するため、イオンの輸送を加速し、反応動力学を向上させ、リチウムイオン電池の電気性能を改善する。

10

【0124】

耐熱紡糸層 + 低融点の重合体粒子のような二層構造に比べて、一体化構造設計は、分離層の厚さを効果的に低減させるため、リチウムイオン電池により高い体積エネルギー密度を有させることができる。同時に、低融点の重合体を纖維からなる多孔質基体に充填するため、熱暴走が発生した時、溶融閉孔の応答速度がより速いである。また、低融点の重合体は纖維からなる多孔質基体における「マクロ孔」を充填するため、孔径分布が最適化され、リチウムイオン電池の自己放電問題が改善し、K値が低下するとともに、纖維からなる多孔質基体の機械的強度を向上させ、正極粒子や負極粒子の貫通に対する分離層の抵抗能力を高める。

20

【0125】

以上は、本発明の好適な実施例に過ぎず、本発明保護範囲を制限するものではない。本発明の主旨と原則の範囲内で行われる変更、等同置換、改良などは、本発明の保護の範囲に含まれるものとする。

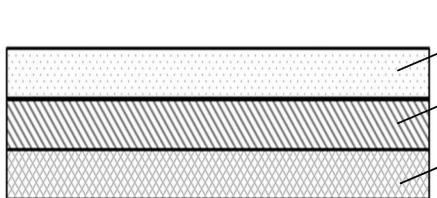
30

40

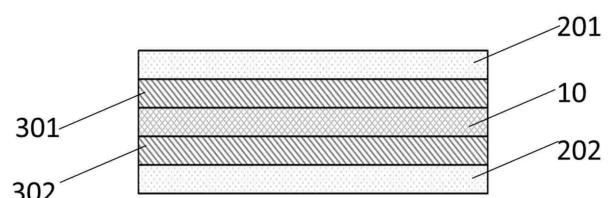
50

【図面】

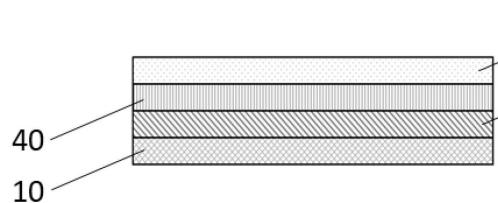
【図 1】



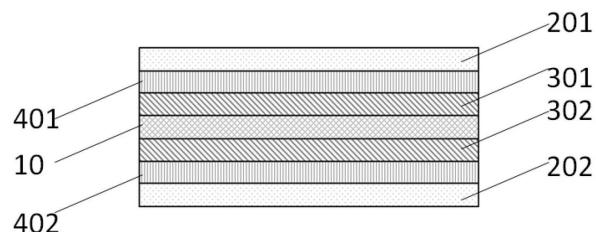
【図 2】



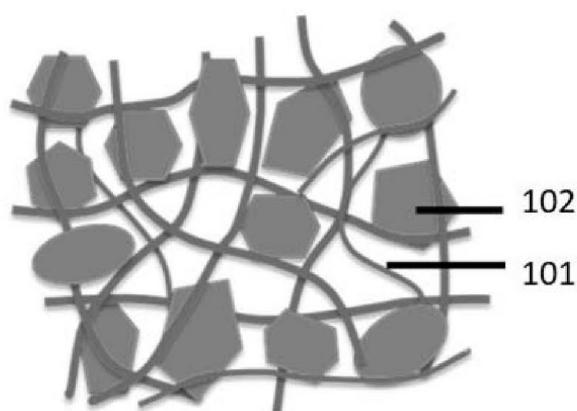
【図 3】



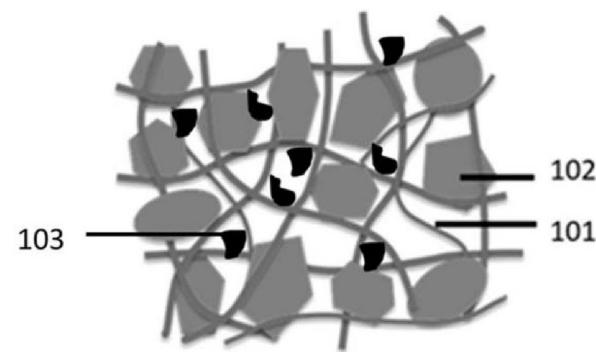
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

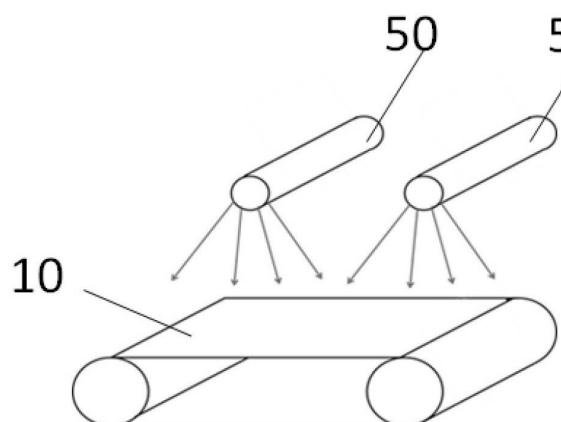
20

30

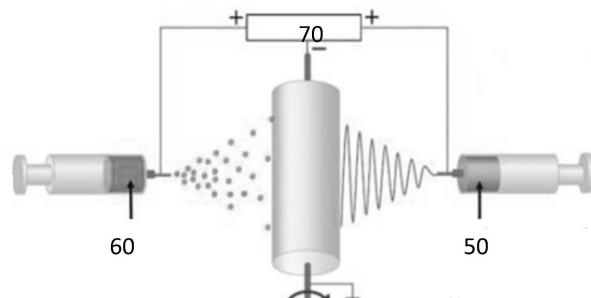
40

50

【図7】



【図8】



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 01M 50/414 (2021.01)	H 01M 50/414
H 01M 50/417 (2021.01)	H 01M 50/417
H 01M 50/42 (2021.01)	H 01M 50/42
H 01M 50/423 (2021.01)	H 01M 50/423
H 01M 50/426 (2021.01)	H 01M 50/426
H 01M 50/434 (2021.01)	H 01M 50/434
H 01M 50/44 (2021.01)	H 01M 50/44
H 01M 50/443 (2021.01)	H 01M 50/443
H 01M 50/46 (2021.01)	H 01M 50/443
H 01M 50/489 (2021.01)	H 01M 50/443
H 01M 50/491 (2021.01)	H 01M 50/46 H 01M 50/489 H 01M 50/491

弁理士 鹿山 昌代

(72)発明者 張 楠

中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号

(72)発明者 王 斌

中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号

(72)発明者 張 益博

中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号

(72)発明者 郭 志豪

中国香港新界沙田科学園科技大道西8号尚湖楼510室

(72)発明者 李 偉聰

中国香港新界沙田科学園科技大道西8号尚湖楼510室

(72)発明者 劉 晨敏

中国香港新界沙田科学園科技大道西8号尚湖楼515室

審査官 森 透

(56)参考文献	特表2013-539186 (JP, A) 特開2015-041601 (JP, A) 特表2014-505339 (JP, A) 特開2011-181195 (JP, A) 特開2008-004438 (JP, A) 特開2013-004336 (JP, A) 韓国公開特許第10-2014-0070199 (KR, A) 特表2010-500717 (JP, A) 特開2020-004684 (JP, A) 特表2019-526900 (JP, A) 特開2018-032484 (JP, A) 中国特許出願公開第104766938 (CN, A)
----------	--

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 1 3
H 01M 4 / 0 2
H 01M 4 / 0 4
H 01M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7
H 01M 5 0 / 5 8 6
H 01M 5 0 / 5 9 1
H 01G 1 1 / 5 2
H 01G 1 1 / 2 6
H 01G 1 1 / 4 6