

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7704885号
(P7704885)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	50/449(2021.01)	H 0 1 M	50/449
H 0 1 M	50/414(2021.01)	H 0 1 M	50/414
H 0 1 M	50/489(2021.01)	H 0 1 M	50/489
H 0 1 M	50/42 (2021.01)	H 0 1 M	50/42
H 0 1 M	50/426(2021.01)	H 0 1 M	50/426
請求項の数 17 (全25頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-558637(P2023-558637)	(73)特許権者	513054978
(86)(22)出願日	令和3年3月31日(2021.3.31)		寧徳新能源科技有限公司
(65)公表番号	特表2024-510512(P2024-510512 A)		Ningde Amperex Technology Limited
(43)公表日	令和6年3月7日(2024.3.7)		中国福建省寧徳市蕉城区▲チャン▼湾鎮
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/084661		新港路1号
(87)国際公開番号	WO2022/205163		No.1 Xingang Road,
(87)国際公開日	令和4年10月6日(2022.10.6)		Zhangwan Town, Jiaocheng District, Ningde City, Fujian Province, 352100, People's Republic of China
審査請求日	令和5年9月22日(2023.9.22)	(74)代理人	110003339
			弁理士法人南青山国際特許事務所
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セパレータならびに該セパレータを含む電気化学装置および電子装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セパレータであって、
基材および前記基材の少なくとも一方の表面に設けられた第1の塗布層を含み、
前記第1の塗布層は第1の重合体を含み、前記第1の塗布層の総質量に基づき、前記第1の重合体の質量分率 $\times$ は60%～90%であり、前記第1の重合体の軟化点は90～150である、セパレータであって、
前記第1の塗布層は、補助バインダーをさらに含み、前記第1の塗布層の総質量に基づき、前記補助バインダーの質量分率は10%～40%であり、
前記第1の重合体は二次粒子であり、前記二次粒子の粒子径 D_v50 は10 μ m～30 μ mである、セパレータ。

【請求項2】

前記第1の塗布層の厚さは3 μ m～40 μ mである、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項3】

前記第1の塗布層の表面における任意の250 μ m $\times$ 200 μ mの領域内に、前記第1の重合体の粒子の最大長さが10 μ m～30 μ mである粒子の数は10個～30個である、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項4】

前記セパレータのイオンインピーダンス Z は0.5 Ω ～1.2 Ω である、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記第 1 の重合体の質量分率 x と、前記セパレータのイオンインピーダンス Z とは、 $Z = x \cdot b$ を満し、 b は第 1 イオンインピーダンス係数を表し、且つ $1 \leq b \leq 1.2$ を満たす、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記第 1 の塗布層と正極片との間の結着力 F は、 $3 \text{ N/m} \sim 35 \text{ N/m}$ である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 7】

前記第 1 の重合体の質量分率 x と、前記第 1 の塗布層と正極片との間の結着力 F とは、 $F = x \cdot a$ を満し、 a は結着力係数を表し、且つ $5.0 \leq a \leq 30$ を満たす、請求項 1 に記載のセパレータ。

10

【請求項 8】

前記補助バインダーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリロニトリルおよびブタジエンの、単独重合体及び共重合体のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 9】

前記第 1 の重合体に用いられる単量体は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、エチレン、プロピレン、クロロエチレン、クロロプロペン、アクリル酸、アクリレート、スチレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のセパレータ。

20

【請求項 10】

前記基材の一方の表面に第 1 の塗布層が設けられ、前記基材の他方の表面に第 2 の塗布層が設けられ、前記第 2 の塗布層の厚さは $0.2 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 11】

前記第 2 の塗布層は第 2 の重合体を含み、前記第 2 の塗布層の総質量に基づき、前記第 2 の重合体の質量分率は $78\% \sim 87.5\%$ である、請求項 10 に記載のセパレータ。

【請求項 12】

前記第 2 の塗布層は第 2 の重合体を含み、

30

前記第 2 の重合体はコアシェル構造を有する高分子重合体またはコアシェル構造を有しない高分子重合体を含み、

前記コアシェル構造を有する高分子重合体のコアに用いられる単量体は、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記コアシェル構造を有する高分子重合体のシェルに用いられる単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのうちの少なくとも 1 つを含み、

40

前記コアシェル構造を有しない高分子重合体に用いられる単量体は、アクリル酸、アクリレート、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、クロロスチレン、フルオロスチレンおよびプロピレンのうちの少なくとも 1 つから選択される、請求項 10 に記載のセパレータ。

【請求項 13】

前記第 1 の塗布層と前記基材との間および / または前記第 2 の塗布層と前記基材との間に無機塗布層がさらに設けられ、前記無機塗布層の厚さは $0.5 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ である、請求項 10 に記載のセパレータ。

【請求項 14】

50

前記無機塗布層は無機粒子を含み、前記無機粒子はベーマイト、水酸化マグネシウム、アルミナ、二酸化チタン、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、二酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウムおよび窒化ケイ素のうちの少なくとも１つを含み、前記無機粒子の D_{v50} は $0.1\mu m \sim 3\mu m$ である、請求項 1.3 に記載のセパレータ。

【請求項 15】

前記無機粒子はベーマイトであり、前記ベーマイトの D_{v50} は $0.1\mu m \sim 3\mu m$ であり、アスペクト比は $1 \sim 3$ である、請求項 1.4 に記載のセパレータ。

【請求項 16】

電気化学装置であって、正極片と、負極片と、セパレータと、電解液とを含み、前記セパレータは正極片と負極片との間に位置し、前記セパレータは請求項 1 ～ 1.5 のいずれか一項に記載のセパレータである、電気化学装置。

10

【請求項 17】

請求項 1.6 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、具体的にはセパレータならびに該セパレータを含む電気化学装置および電子装置に関する。

【背景技術】

20

【0002】

リチウムイオン電池は比エネルギーが大きく、動作電圧が高く、自己放電率が低く、体積が小さく、重量が軽い等の特徴があり、電気エネルギー貯蔵、携帯型電子装置、および電気自動車等の分野に広く適用されている。

【0003】

消費端末等の分野においてリチウムイオン電池の応用が急速に発展することに伴い、リチウムイオン電池の充放電サイクル特性に対する要求が高くなっている。特に、低温条件下では、リチウムイオン電池の実際の充放電特性は設計値よりもはるかに小さく、リチウムイオン電池のさらなる応用が制限される。

【発明の概要】

30

【0004】

本発明は、リチウムイオン電池の動力学的特性、特に低温条件下でのサイクル特性を改善するために、セパレータならびに該セパレータを含む電気化学装置および電子装置を提供することを目的とする。具体的な技術案は以下のとおりである。

【0005】

なお、本発明の内容では、リチウムイオン電池を電気化学装置の例として本発明を説明するが、本発明の電気化学装置はリチウムイオン電池に限らない。

【0006】

本発明の第 1 の態様は、基材および基材の少なくとも一方の表面に設置された第 1 の塗布層を含むセパレータを提供し、ここで、第 1 の塗布層は第 1 の重合体を含み、第 1 の塗布層の総質量に基づき、第 1 の重合体の質量分率 x は $60\% \sim 90\%$ であり、第 1 の重合体の軟化点は $90 \sim 150$ である。

40

【0007】

本発明の第 1 の塗布層は、基材の少なくとも一方の表面に設けられ、例えば、第 1 の塗布層は、基材の一方の表面に設けられてもよく、または第 1 の塗布層は、基材の両面に設けられてもよい。本発明の正極は、具体的には、正極片を指してもよく、負極は、具体的には、負極片を指してもよい。

【0008】

本発明では、第 1 の塗布層の総質量に基づき、第 1 の重合体の質量分率 x は $60\% \sim 90\%$ であり、好ましくは $70\% \sim 85\%$ であり、第 1 の重合体の軟化点は $90 \sim 150$

50

であり、好ましくは135 ~ 150 である。いかなる理論にも限定されないが、第1の重合体の含有量が高すぎる場合（例えば90%より高い）、第1の塗布層における補助バインダーの相対含有量が減少し、第1の塗布層の凝集力が低く、セパレータの第1の塗布層と正極との間の結着力は第1の塗布層の凝集力の低下に伴って低下する。第1の重合体の含有量が低すぎる場合（例えば60%より低い）、第1の重合体による隙間が減少し、電解液の第1の塗布層の界面間の輸送に影響を与え、リチウムイオン電池のサイクル特性に影響を与える。第1の重合体の軟化点が高すぎる場合（例えば150 より高い）、第1の重合体は加熱時に軟化しにくく、形成された結着面積が小さく、第1の塗布層と電極片との間の結着力に影響を与える。第1の重合体の軟化点が低すぎる場合（例えば90 より低い）、第1の重合体が軟化して第1の塗布層またはセパレータの孔隙を塞ぎやすく、リチウムイオン電池の動力学的特性に影響を与える。「軟化点」という用語は、物質が軟化する温度を意味する。本発明は第1の塗布層における第1の重合体の含有量および軟化点を同時に上記範囲内に制御することにより、界面結着性能に優れ、重合体粒子間の隙間が適切な第1の塗布層を得ることができ、セパレータの結着性能および電解液濡れ特性を効果的に向上させ、リチウムイオン電池の動力学的特性、例えば低温サイクル特性を向上させることができる。

10

【0009】

本発明の一つの実施形態において、第1の重合体に用いられる単量体は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、エチレン、プロピレン、クロロエチレン、クロロプロペン、アクリル酸、アクリレート、スチレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルのうちの少なくとも1つを含む。

20

【0010】

本発明の一つの実施形態において、第1の塗布層の厚さは3 μm ~ 40 μm である。いかなる理論にも限定されないが、第1の塗布層の厚さが高すぎる場合（例えば40 μm より高い）、イオン輸送距離が長くなり、リチウムイオン電池の動力学的特性を悪化させ、同時に電池のエネルギー密度の向上に不利である。第1の塗布層の厚さが低すぎる場合（例えば3 μm より低い）、塗布層間での電解液の濡れに影響を及ぼし、リチウムイオン電池の動力学的特性の向上に不利である。本発明の第1の塗布層の厚さを前記範囲に制御することによって、リチウムイオン電池の動力学的特性及び電池のエネルギー密度をさらに向上させることができる。

30

【0011】

本発明の一つの実施形態において、第1の塗布層の表面における任意の250 μm $\times$ 200 μm の領域内に、第1の重合体の粒子の最大長さが10 μm ~ 30 μm である粒子の数は10個 ~ 30個である。

【0012】

本発明のセパレータはSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて500倍の拡大倍率で観察し、第1の塗布層の表面における任意の250 μm $\times$ 200 μm の領域内に、第1の重合体の粒子の最大長さが10 μm ~ 30 μm である粒子の数は10個 ~ 30個である。いかなる理論にも限定されないが、一方では、第1の重合体粒子の最大長を10 μm ~ 30 μm に制御することによって、粒子の粒子径が小さすぎることによる凝集を回避することができ、それによって、第1の重合体粒子の分散性を改善することができ、また、粒子の粒子径が大きすぎることによる塗布層が厚くなり、リチウムイオン電池のエネルギー密度に影響を与えることを回避することができる。しかし最大長が10 μm ~ 30 μm である粒子の数が多すぎる場合（例えば30個より多い）、第1の重合体の相対含有量が高く、補助バインダーの含有量が低く、第1の塗布層の凝集力が低く、大粒子状の第1の重合体は第1の塗布層の凝集力が低いための結着性能が発現できず、第1の塗布層と正極との間の結着力の低下を引き起こす。第1の重合体の粒子の最大長さが10 μm ~ 30 μm である粒子の数を上記範囲内に制御することにより、第1の重合体粒子は第1の塗布層にドット状の離散分布を示すことができ、電解質輸送に通路を提供し、リチウムイオン電池の性能、特に低温特性をさらに改善する。

40

50

【0013】

本発明の一つの実施形態において、セパレータのイオンインピーダンス Z は $0.5\Omega \sim 1.2\Omega$ である。いかなる理論にも限定されないが、セパレータのイオンインピーダンスが低すぎる場合（例えば 0.5Ω より低い）、リチウムイオン電池の K 値が大きすぎ、自己放電が発生しやすいおそれがある。セパレータのイオンインピーダンスが高すぎる場合（例えば 1.2Ω より高い）、セパレータのイオン輸送能力に影響を与え、リチウムイオン電池の動力学的特性を悪化させる。本発明のセパレータのイオンインピーダンスを上記範囲内に制御することにより、セパレータのイオン輸送能力を向上させることができ、同時にリチウムイオン電池の動力学的特性を向上させ、リチウムイオン電池の自己放電現象を低減させる。「 K 値」という用語は、単位時間当たりの電池の電圧降下を指す。

10

【0014】

本発明の一つの実施形態において、第1の重合体の質量分率 x とセパレータのイオンインピーダンス Z とは $Z = x \cdot b$ を満たす。ここで、 b は第1イオンインピーダンス係数を表し、且つ $1 \leq b \leq 1.2$ を満たす。第1の塗布層における第1の重合体の含有量とセパレータのイオンインピーダンスとが上述の関係を満たす場合、セパレータのイオン輸送能力をさらに向上させ、リチウムイオン電池の動力学的特性を向上させ、リチウムイオン電池の自己放電現象を低減することができる。

【0015】

本発明の一つの実施形態において、第1の塗布層と正極片との間の結着力 F は $3\text{ N/m} \sim 35\text{ N/m}$ であり、好ましくは $15\text{ N/m} \sim 30\text{ N/m}$ である。いかなる理論にも限定されないが、第1の塗布層と正極片との間の結着力が低すぎる場合（例えば 3 N/m より低い）、界面間の結着強度およびリチウムイオン電池の構造安定性に影響を及ぼし、リチウムイオン電池が充放電サイクル後に膨張しやすくなる。第1の塗布層と正極片との間の結着力が高すぎる場合（例えば 35 N/m より高い）、より多くのバインダーを使用する必要があり、リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上に不利である。本発明の第1の塗布層と正極片との間の結着力を前記範囲に制御することによって、リチウムイオン電池の構造安定性およびエネルギー密度をさらに向上させることができる。

20

【0016】

本発明の一つの実施形態において、第1の重合体の質量分率 x と、第1の塗布層と正極片との間の結着力 F とは、 $F = x \cdot a$ を満たす。ここで、 a は結着力係数を表し、且つ $5 \leq a \leq 30$ を満たす。第1の塗布層における第1の重合体の含有量 x と、第1の塗布層と正極片との間の結着力 F とが上記関係式を満たす場合、結着性能に優れた第1の塗布層を得ることができ、それによりセパレータの界面結着性能をさらに向上させる。

30

【0017】

本発明の一つの実施形態において、第1の塗布層は、補助バインダーをさらに含み、第1の塗布層の総質量に基づき、補助バインダーの質量分率は $10\% \sim 40\%$ である。いかなる理論にも限定されないが、第1の塗布層における補助バインダーの含有量が高すぎる場合（例えば 40% より高い）、第1の重合体の含有量が低下し、粒子状の第1の重合体による隙間が減少し、第1の塗布層の界面での電解液の輸送に影響を与え、同時に第1の塗布層と電極片との間の結着力に影響を与える。第1の塗布層における補助バインダーの含有量が低すぎる場合（例えば 10% より低い）、第1の塗布層の凝集力が低く、第1の重合体の結着性能は第1の塗布層の凝集力の低下に伴って低下する。本発明の補助バインダーの含有量を前記範囲に制御することによって、第1の塗布層と電極片との間の結着力をより向上させることができる。

40

【0018】

補助バインダーは、本発明の要件を満たすことができるものであれば特に制限されず、例えば、補助バインダーはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリロニトリルおよびブタジエンの、単独重合体及び共重合体のうちの少なくとも1つを含む。本発明の一つの実施形態において、基材の一方の表面

50

は第 1 の塗布層を含み、基材の他方の表面は第 2 の塗布層を含む。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 2 の塗布層の厚さは $0.2 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ である。第 2 の塗布層の厚さは低すぎても高すぎてもならず、第 2 の塗布層の厚さが低すぎる場合（例えば $0.2 \mu\text{m}$ より低い）、界面間の結着力が不足し、塗布層の結着性能が低下する。第 2 の塗布層の厚さが高すぎる場合（例えば $4 \mu\text{m}$ より高い）、セパレータにおけるリチウムイオンの輸送距離が長くなり、リチウムイオン電池のレート特性に影響を与える。

【 0 0 2 0 】

本発明の一つの実施形態において、第 2 の塗布層は、第 2 の重合体を含み、第 2 の重合体はコアシェル構造を有する高分子重合体またはコアシェル構造を有しない高分子重合体を含み、第 2 の塗布層の総質量に基づき、第 2 の重合体の質量分率は $78\% \sim 87.5\%$ である。第 2 の重合体の含有量を前記範囲に制御することによって、優れた界面結着性能を有する第 2 の塗布層を得ることができ、これによって、リチウムイオン電池全体の動力学的特性、例えば低温サイクル特性を向上させることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明はコアシェル構造を有する高分子重合体およびコアシェル構造を有しない高分子重合体に対して特に制限がなく、例えば、コアシェル構造を有する高分子重合体のコアの主成分は重合体であってもよく、該重合体は一種の重合性単量体を重合してなる単独重合体であってもよく、二種以上の重合性単量体を重合してなる共重合体であってもよい。具体的には、コアシェル構造を有する高分子重合体のコアに用いられる単量体は、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸のうちの少なくとも一種を含む。コアシェル構造を有する高分子重合体のシェルは一種の重合性単量体の単独重合体であってもよく、または二種以上の重合性単量体の共重合体であってもよく、前記重合性単量体はアクリレート、芳香族モノビニル化合物、およびシアン化ビニル化合物を含んでもよい。具体的には、コアシェル構造を有する高分子重合体のシェルに用いられる単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのうちの少なくとも 1 つを含む。

【 0 0 2 2 】

コアシェル構造を有しない高分子重合体に用いられる単量体は、アクリル酸、アクリレート、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、クロロスチレン、フルオロスチレンおよびプロピレンのうちの少なくとも 1 つを含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の一つの実施形態において、第 2 の塗布層は、増粘剤、補助バインダーおよび湿潤剤をさらに含んでもよい。増粘剤の役割は、スラリー安定性を増加させ、スラリーの沈降を防止することである。増粘剤は、本発明の目的を達成できるものであれば特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウムであってもよい。補助バインダーは補助結着の作用を果たし、第 2 の塗布層の結着性能をさらに向上させる。本発明は、補助バインダーに対して特に制限がなく、本発明の目的を達成できればよく、例えば、補助バインダーはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリロニトリルおよびブタジエンの、単独重合体および共重合体のうちの少なくとも 1 つを含んでもよい。湿潤剤の役割は、スラリーの表面エネルギーを低下させ、塗布の脱漏を防止することであり、湿潤剤は、本発明の目的を達成できるものであれば特に限定されないが、例えば、湿潤剤はジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド、オキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体およびスルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩のうちの少なくとも 1 つを含んでもよい。

【0024】

本発明の一つの実施形態において、第2の塗布層の総質量に基づき、第2の重合体の質量分率は78%～87.5%であり、補助バインダーの質量分率は5%～10%であり、増粘剤の質量分率は0.5%～2%であり、湿潤剤の質量分率は7%～10%であり、優れた結着性能を有する第2の塗布層を得ることができる。

【0025】

本発明の一つの実施形態において、第1の塗布層と前記基材との間および/または前記第2の塗布層と前記基材との間に無機塗布層がさらに設けられ、無機塗布層の厚さは0.5 μ m～6 μ mである。

【0026】

例示的に、第1の塗布層と前記基材との間に無機塗布層が設けられ、あるいは、第2の塗布層と前記基材との間に無機塗布層が設けられ、あるいは、第1の塗布層と前記基材との間および第2の塗布層と前記基材との間に無機塗布層が設けられ、上記設置方法はいずれもセパレータの強度をさらに向上させることができる。

【0027】

いかなる理論にも限定されないが、無機塗布層の厚さが低すぎる場合（例えば0.5 μ mより低い）、セパレータの強度が低下し、リチウムイオン電池のサイクル特性の向上に不利である。無機塗布層の厚が高すぎる場合（例えば6 μ mより高い）、セパレータ全体が厚くなり、リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上に不利である。無機塗布層の厚さを前記範囲に制御することによって、リチウムイオン電池のサイクル特性およびエネルギー密度をいずれも向上させることができる。

【0028】

本発明の一つの実施形態において、無機塗布層は無機粒子を含み、無機粒子のD_{v50}は0.1 μ m～3 μ mである。無機粒子の粒径は低すぎても高すぎてもならず、無機粒子の粒径が大きすぎる（例えば3 μ mより大きい）場合、無機塗布層の薄い塗布設計を実現しにくく、リチウムイオン電池のエネルギー密度に影響を与える。無機粒子の粒径が小さすぎる（例えば0.1 μ mより小さい）場合、無機粒子の堆積細孔が小さくなり、イオン輸送に影響を与え、これによりリチウムイオン電池の動力学的特性に影響を与える。

【0029】

無機粒子は、本発明の目的を達成できるものであれば特に限定されないが、無機粒子はベーマイト、水酸化マグネシウム、アルミナ、二酸化チタン、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、二酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウムおよび窒化ケイ素のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

【0030】

本発明の一つの実施形態において、無機粒子はベーマイトであってもよく、前記ベーマイトのD_{v50}は0.1 μ m～3 μ mであり、アスペクト比は1～3である。ベーマイトの粒子径を前記範囲に制御することによって、無機塗布層の強度をより向上させることができ、これによりセパレータの性能を向上させることができる。

【0031】

本発明では、セパレータの第1の塗布層を有する面を正極片に接触させ、セパレータの第2の塗布層を有する面を負極片に接触させることができ、セパレータと正極片および負極片との間に良好な結着効果が得られ、且つセパレータと正極片との間により良好な電解液の濡れ特性が得られ、それによってリチウムイオン電池の低温特性および急速充電サイクル特性が改善される。本発明のセパレータは、リチウムイオン透過性および電子遮断性を有する。

【0032】

本発明の一つの実施形態において、第1の重合体は二次粒子であり、二次粒子の平均粒子径D₅₀は10 μ m～30 μ mである。二次粒子は、第1の重合体の一次粒子が凝集して形成されてもよく、例えば、PVDfの一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、その結果、二次粒子の内部は、より多くの空隙を有し、電解液は、これらの空隙により

10

20

30

40

50

容易に浸透し、これによりセパレータの電解液の濡れ特性を改善するのに有利である。

【0033】

本発明の第1の重合体の調製方法は特に制限されず、当業者に知られている調製方法を使用することができ、例えば、以下の調製方法によって製造することができる。

【0034】

反応釜を真空にし、酸素ガスを窒素ガスに置換した後、攪拌機付きの反応釜内に脱イオン水、フッ化ビニリデン(VDF)、乳化剤であるパーフルオロアルキルカルボン酸塩、連鎖移動剤であるイソプロパノールを反応釜の圧力が3.5MPa程度になるまで加える。その後、50～70℃まで昇温し、攪拌機の回転速度は70r/min～100r/minであり、重合反応を開始し、同時にフッ化ビニリデン単量体を絶えずに補充して反応釜の圧力を3.5MPaに維持し、反応器中のエマルジョンの固形分含有量が25%～30%に達するまで反応を停止し、未反応の単量体を回収し、重合体エマルジョンを放出し、遠心分離、洗浄、乾燥を経た後、第1の重合体粒子を得る。

10

【0035】

本発明は、開始剤を特に制限せず、単量体の重合を開始できればよく、例えば、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイドであってもよい。本発明は単量体、脱イオン水、開始剤、連鎖移動剤の添加量を特に制限せず、添加された単量体の重合反応が発生することを確保できればよく、例えば、脱イオン水は単量体の質量の5倍～10倍であり、開始剤は単量体の質量の0.05%～0.5%を占め、乳化剤は単量体の質量の0.1%～1%を占め、連鎖移動剤は単量体の質量の3%～7%を占める。

20

【0036】

本発明の正極片は特に制限されなく、本発明の目的が実現できればよい。例えば、正極片は通常、正極集電体と正極活物質層とを含む。ここで、正極集電体は、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔または複合集電体等であってもよい。正極活物質層は、正極活物質および導電剤を含み、正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(811、622、523、111)、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リチウムリッチマンガン系材料、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸マンガン鉄リチウム及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。導電剤は、導電性カーボンブラック(Super P)、カーボンナノチューブ(CNTs)、カーボンナノファイバー、フレークグラファイト、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、カーボンドットおよびグラフェン等のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

30

【0037】

本発明の負極片は特に制限されなく、本発明の目的が実現できればよい。例えば、負極片は通常、負極集電体と負極活物質層とを含む。ここで、負極集電体は、銅箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔および複合集電体等であってもよい。負極活物質層は、負極活物質を含み、負極活物質は人造黒鉛、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、ソフトカーボン、ハードカーボン、シリコン、シリコンカーボン、およびチタン酸リチウム等のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

【0038】

本発明の基材は、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、ポリイミドおよびアラミドのうちの少なくとも1つを含むが、これらに限定されない。例を挙げると、ポリエチレンは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンおよび超高分子量ポリエチレンから選択される少なくとも1つの成分を含む。特に、ポリエチレンおよびポリプロピレンは、短絡防止効果に優れ、そしてシャットダウン効果により、リチウムイオン電池の安定性を改善することができる。

40

【0039】

本発明のリチウムイオン電池は、さらに電解質を含み、電解質は、ゲル電解質、固体電解質及び電解液のうちの1種以上であってもよく、電解液はリチウム塩及び非水溶媒を含む。本発明のいくつかの実施形態において、リチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、L

50

LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 及びリチウムジフルオロボレートからなる群から選ばれる 1 種以上のものである。例を挙げると、高いイオン導電率を与え、かつサイクル特性を改善することができるため、リチウム塩としては LiPF_6 が用いられる。非水溶媒は、炭酸エステル、カルボン酸エステル化合物、エーテル化合物、他の有機溶媒又はそれらの組み合わせであってもよい。上記の炭酸エステル化合物は、鎖状炭酸エステル化合物、環状炭酸エステル化合物、フルオロ炭酸エステル化合物又はそれらの組み合わせであってもよい。

【0040】

上記の鎖状炭酸エステル化合物の実例は、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジブピルカーボネート (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) 及びそれらの組み合わせである。環状炭酸エステル化合物の実例は、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) 及びそれらの組み合わせである。フルオロ炭酸エステル化合物の実例は、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、トリフルオロメチルエチレンカーボネート及びそれらの組み合わせである。上記のカルボン酸エステル化合物の実例は、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n* - プロピル、酢酸 *tert* - ブチル、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、 γ - ブチロラクトン、デカラクトン、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン及びそれらの組み合わせである。上記のエーテル化合物の実例は、ジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン及びそれらの組み合わせである。上記の他の有機溶媒の実例は、ジメチルスルホキシド、1, 2 - ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、*N* - メチル - 2 - ピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル、リン酸エステルおよびそれらの組み合わせである。

【0041】

本発明の第 2 の態様は、正極片と、負極片と、セパレータと、電解液とを含む電気化学装置を提供し、ここで、前記セパレータは正極片と負極片との間に位置し、前記セパレータは上記の実施形態のいずれか 1 つに記載のセパレータである。本発明の第 3 の態様は、本発明の実施形態に記載の電気化学装置を含み、良好な低温サイクル特性を有する電子装置を提供する。

【0042】

本発明の電子装置は特に限定されなく、先行技術に使用されている既知の任意の電子装置であってもよい。いくつかの実施例において、電子装置は、ノートコンピューター、ペン入力型コンピューター、モバイルコンピューター、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯型ファクシミリ、携帯型コピー機、携帯型プリンター、ステレオヘッドセット、ビデオレコーダー、液晶テレビ、ポータブルクリーナー、携帯型 CD プレーヤー、ミニディスク、トランシーバー、電子ノートブック、電卓、メモリーカード、ポータブルテーブルコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、オートバイ、アシスト自転車、自転車、照明器具、おもちゃ、ゲーム機、時計、電動工具、閃光灯、カメラ、大型家庭用蓄電池、及びリチウムイオンコンデンサーなどを含むが、これらに限定されていない。

【0043】

電気化学装置の調製過程は当業者に周知されたものであり、本発明に特に限定されない。例えば、リチウムイオン電池は、正極と負極とを、セパレータに介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折る等してケースに入れ、ケースに電解液を注入して封口することで製造されることができる。そのうち、用いられたセパレータは、本発明に提供される前記セパレータである。また、必要に応じて、リチウムイオン電池の内部の圧力上昇、過充放電を防止するために、過電流防止素子、リード板等をケースに設けてもよい。

【0044】

本発明では、「Dv50」という用語は粒子の累積分布が50%である粒子径を示し、即ちこの粒子径より小さい粒子の体積含有量は全粒子の50%を占める。

【0045】

本発明はセパレータおよび該セパレータを含む電気化学装置並びに電子装置を提供し、ここで、セパレータは基材および基材の少なくとも一方の表面上に設置された第1の塗布層を含み、第1の塗布層は第1の重合体を含み、本発明は第1の重合体の第1の塗布層における含有量および軟化点を同時に前記範囲に制御することによって、界面結着性能に優れ、重合体粒子間の隙間が適切な第1の塗布層を得ることができ、セパレータの結着性能および電解液の濡れ特性を効果的に向上させ、リチウムイオン電池の動力学的特性、例えば低温サイクル特性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

本発明の技術案及び先行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先行技術に用いられる図面を簡単に説明する。下記の図面は本発明のいくつかの実施例に過ぎないことは自明である。

【0047】

【図1】図1は本発明の第一の実施形態におけるセパレータの構成を示す模式図である。

【図2】図2は本発明の第二の実施形態におけるセパレータの構成を示す模式図である。

【図3】図3は本発明の第三の実施形態におけるセパレータの構成を示す模式図である。

【図4】図4は本発明の第四の実施形態におけるセパレータの構成を示す模式図である。

【図5】図5は本発明の第五の実施形態におけるセパレータの構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

本発明の目的、技術案、及び利点をよく明確にするために、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、説明された実施例は本発明の一部の実施例のみであり、全部の実施例ではない。本発明の実施例に基づいて、当業者が得られた他のすべての技術案は、本発明の保護範囲にある。

【0049】

図1に示すように、本発明のセパレータは、基材1と、基材1の一方の表面に設置された第1の塗布層2とを含む。

【0050】

図2に示すように、本発明のセパレータは、基材1と、基材1の二つの表面にそれぞれ設置された第1の塗布層2および第2の塗布層3とを含む。

【0051】

本発明の一つの実施形態において、図3に示すように、第1の塗布層2と基材1との間に無機塗布層4が設置されている。

【0052】

本発明の一つの実施形態において、図4に示すように、基材1と第2の塗布層3との間に無機塗布層4が設置されている。

【0053】

本発明の一つの実施形態において、図5に示すように、基材1と第1の塗布層2との間に無機塗布層4が設置されており、基材1と第2の塗布層3との間にも無機塗布層4が設置されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

実施例

以下では、実施例及び比較例を挙げて、本発明の実施形態をより詳しく説明する。各種の試験及び評価は下記の通りに行われる。なお、別に断らない限り、「部」、「%」は質量基準である。

【 0 0 5 5 】

測定方法及び装置：

セパレータの第1の塗布層と正極片との結着力の測定：

中国国家標準 GB / T 2790 - 1995 を用い、即ち、180°剥離測定標準を用いてセパレータの第1の塗布層と正極片との間の結着力を測定し、第1の塗布層が設置されたセパレータおよび正極片を54.2 mm × 72.5 mmのサンプルに切断し、セパレータの第1の塗布層を有する面を正極片と複合させ、ホットプレス機を用いてホットプレスし、ホットプレス条件は、温度が85℃であり、圧力が1 Mpaであり、ホットプレス時間が85 s（秒）であり、複合したサンプルを15 mm × 54.2 mmのストリップに切断し、180°剥離測定標準に従ってセパレータの第1の塗布層と正極片との間の結着力を測定した。

10

【 0 0 5 6 】

セパレータにおける第1の塗布層の厚さの測定：

1) 基材の厚さの測定：常温環境下で、基材を取り、TD方向に沿って50 mm幅のストリップに切断し、並行試験のために3つのサンプルを用意し、精度0.0001 mmの測長機（Mitutoyo Litematic VL-50B、測定ヘッドの直径が5 mmであり、測定の圧力が0.01 Nである）を使用してTD方向の中央位置に沿って10個のデータ点を均一に測定し、3つの並行サンプルを測定した後、30個の測定データの平均値d1を基材の厚さとした。

20

【 0 0 5 7 】

2) 塗布膜の総厚さの測定：第1の塗布層を上記基材に塗布し、80℃で乾燥させ、第1の塗布層が塗布されたセパレータを得た。基材の厚さの測定方法に従って測定し、測定する時、塗布層がない面を下に向けた。セパレータの総厚さd2を得た。

【 0 0 5 8 】

3) 第1の塗布層の厚さの計算： $d = d2 - d1$ 。

30

【 0 0 5 9 】

リチウムイオン電池の低温特性の測定：

1)：25℃の環境において、フォーメーション後のリチウムイオン電池に対して初回の充電及び放電を行った：0.1 Cの充電電流で上限電圧が4.45 Vになるまで定電流及び定電圧充電を行い、満充電されたリチウムイオン電池を5分間静置した。

【 0 0 6 0 】

2)：0.2 Cのレートで3 Vまで放電し、初回サイクルの放電容量を記録し、さらに5分間静置した。

【 0 0 6 1 】

3)：1.5 Cの充電倍率でまず4.45 Vまで定電流充電し、そして0.02 Cまで定電圧充電し、次に5分間静置した。

40

【 0 0 6 2 】

4)：炉温を{25, 10, 0, -10, -20, 45, 60}℃に調節し、さらに5分間静置し、次に0.2 Cのレートで3 Vまで放電し、さらに5分間静置した。

【 0 0 6 3 】

5)：炉温を25℃に調節し、リチウムイオン電池を60分間静置した。

【 0 0 6 4 】

6)：上記ステップ4)～ステップ5)を繰り返し、ステップ4)における温度条件に従い各温度条件を順に測定した後、各温度条件におけるリチウムイオン電池の最終放電容量を順に記録し、次に-20℃条件で記録されたリチウムイオン電池の最終放電容量を選

50

択し、以下の式によりリチウムイオン電池の - 20 条件での低温容量維持率を計算した。

【0065】

低温容量維持率 = (- 20 条件下でのリチウムイオン電池の最終放電容量 / 25 条件下でのリチウムイオン電池の初回サイクルの放電容量) × 100 %。

【0066】

第1の重合体の軟化点の測定：

汎用型示差走査熱量計 (DSC) 法を用い、それぞれ 5 mg の各実施例および比較例で調製された第1の重合体サンプルを取り、5 / min の昇温速度で 150 まで昇温し、DSC 曲線を収集し、得られた DSC 曲線から第1の重合体の軟化点、即ち軟化温度を決定した。

10

【0067】

第1の塗布層の表面における 250 μm × 200 μm の面積内の第1の重合体の粒子の数の測定：

第1の塗布層が塗布されたセパレータを 10 mm × 10 mm のサンプルに切断した後、サンプルを SEM 下に置いて 500 倍の拡大倍率で観察し、且つ視野から任意の 250 μm × 200 μm の領域を5つの選択し、選択された領域における第1の重合体の粒子の最大長さが 10 μm ~ 30 μm である粒子の数を記録し、次に平均値を取り、即ち第1の塗布層の単位面積における第1の重合体の粒子の最大長さが 10 μm ~ 30 μm である粒子の数であった。

【0068】

20

セパレータのイオンインピーダンスの測定：

1、対称電池の調製：

セパレータおよび電極片を1つの対称電池に複合させた：対称電池におけるセパレータの層数を段階的に重ねて設計し、層数はそれぞれ 2、4、6、8、10、12 層のセパレータであり、対称型電池の2つの電極片はいずれも充放電サイクルを経ていない負極片 (すなわち新しい負極) であった。

【0069】

2、セパレータサンプルのイオンインピーダンスの測定：

まず、化学ワークステーション (EIS) を用いて上記異なる層数のセパレータ設計を有する対称電池のセパレータのインピーダンス値を測定し、次に、測定された異なる層数のセパレータ設計を有する対称電池のイオンインピーダンス値に対して勾配データ値のフィッティングを行い、そしてフィッティング結果に基づいて単層セパレータのイオンインピーダンスを計算し、単位は Ω であった。

30

【0070】

1、5 C 放電レート特性の測定：

25 で、フォーメーション後のリチウムイオン電池を 0.2 C のレートで 4.45 V まで定電流充電し、さらに電流が 0.05 C 以下になるまで定電圧充電し、その後 30 分間静置し、さらに 0.2 C のレートで 3.0 V まで定電流放電し、測定してリチウムイオン電池の 0.2 C レート放電容量を得た。

【0071】

40

25 で、リチウムイオン電池を 0.2 C のレートで 4.45 V まで定電流充電し、さらに電流が 0.05 C 以下になるまで定電圧充電し、その後 30 分間静置し、さらに 1.5 C のレートで 3.0 V まで定電流放電し、測定してリチウムイオン電池の 1.5 C レート放電容量を得た。

【0072】

リチウムイオン二次電池の 1.5 C レート放電容量維持率 (%) = 1.5 C レート放電容量 / 0.2 C レート放電容量 × 100 %。

【0073】

実施例 1

< 1 - 1 . 第1の重合体粒子の調製 >

50

反応釜を真空にし、酸素ガスを窒素ガスに置換した後、攪拌機付きの反応釜内に脱イオン水、フッ化ビニリデン（VDF）、開始剤であるジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、乳化剤であるパーフルオロアルキルカルボン酸塩、連鎖移動剤であるイソプロパノールを反応釜の圧力が3.5 MPaになるまで加え、脱イオン水はフッ化ビニリデン単量体の質量の7倍であり、開始剤はフッ化ビニリデン単量体の質量の0.2%を占め、乳化剤はフッ化ビニリデン単量体の質量の0.5%を占め、連鎖移動剤はフッ化ビニリデン単量体の質量の5%を占めた。その後、60℃まで昇温し、攪拌器の回転速度は80 r/minであり、重合反応を開始し、同時にフッ化ビニリデンモノマーを絶えずに補充して反応釜の圧力を3.5 MPaに維持し、反応器中のエマルジョンの固形分含有量が25%に達するまで反応を停止し、未反応の単量体を回収し、重合体エマルジョンを放出し、遠心分離、洗浄、乾燥を経た後、第1の重合体粒子を得た。該第1の重合体粒子の軟化点は120℃であり、Dv50は20 μmであった。

10

【0074】

< 1 - 2 . 正極片の調製 >

正極活物質であるコバルト酸リチウム、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を質量比94 : 3 : 3で混合した後、溶媒としてN - メチルピロリドン（NMP）を加え、固形分含有量が75%のスラリーに調製して均一に攪拌した。スラリーを厚さ12 μmであるアルミニウム箔の一方の表面に均一に塗布し、90℃の条件下で乾燥し、冷間圧延して正極活物質層の厚さが100 μmである正極片が得られた。そして当該正極片の他方の表面に以上のステップを繰り返し、両面に正極活物質層が塗布された正極片が得られた。正極片を74 mm × 867 mmのサイズに切り出し、タブを溶接して、次に備えた。

20

【0075】

< 1 - 3 . 負極片の調製 >

負極活物質である人造黒鉛、アセチレンブラック、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースナトリウムを質量比96 : 1 : 1.5 : 1.5で混合した後、溶媒として脱イオン水を加え、固形分含有量が70%のスラリーに調製して均一に攪拌した。スラリーを厚さ8 μmである銅箔の一方の表面に均一に塗布し、110℃の条件下で乾燥し、冷間圧延して、負極活物質層の厚さが150 μmである片面に負極活物質層が塗布された負極片が得られた。そして当該負極片の他方の表面に以上の塗布ステップを繰り返し、両面に負極活物質層が塗布された負極片が得られた。負極片を74 mm × 867 mmのサイズに切り出し、タブを溶接して、次に備えた。

30

【0076】

< 1 - 4 . セパレータの調製 >

調製された第1の重合体粒子と補助バインダーであるアクリロニトリルを質量比90 : 10で攪拌器に加え、均一に攪拌混合し、次に脱イオン水を加えて攪拌し、スラリー粘度を100 mPa・sに、固形分を12%に調整し、スラリーAを得た。スラリーAを厚さが5 μmであるPE基材の一方の面に均一に塗布し、厚さが20 μmである第1の塗布層を得て、オーブンで乾燥を完了し、セパレータを得た。

【0077】

得られたセパレータをSEMにより500倍の拡大倍率で観察したところ、第1の塗布層の表面における任意の250 μm × 200 μmの領域内（単位面積内）において、第1の重合体の粒子の最大長さが10 μm ~ 30 μmである粒子の数は30個であった。

40

【0078】

< 1 - 5 . 電解液の調製 >

含水量が10 ppm未満の環境下で、非水有機溶媒であるエチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、プロピオン酸プロピル（PP）、ビニレンカーボネート（VC）を質量比20 : 30 : 20 : 28 : 2で混合した後、非水有機溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させ、均一に混合し、電解液が得られた。ここで、LiPF₆と非水有機溶媒との質量比は8

50

： 9 2 であった。

【 0 0 7 9 】

＜ 1 - 6 . リチウムイオン電池の調製 ＞

上記調製された正極片、セパレータ、負極片を順に積層し、セパレータの第 1 の塗布層を有する面を正極片に接触させ、巻回し、電極アセンブリが得られた。電極アセンブリをアルミプラスチックフィルム外装袋に置き、8 0 で水分を除去し、調製された電解液を注ぎ、真空パッケージ、静置、フォーメーション、整形等の工程を経てリチウムイオン電池を得た。

【 0 0 8 0 】

実施例 2

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 8 5 : 1 5 (即ち第 1 の重合体の含有率が 8 5 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 1 】

実施例 3

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 8 0 : 2 0 (即ち第 1 の重合体の含有率が 8 0 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 2 】

実施例 4

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 7 5 : 2 5 (即ち第 1 の重合体の含有率が 7 5 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 3 】

実施例 5

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 7 0 : 3 0 (即ち第 1 の重合体の含有率が 7 0 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 4 】

実施例 6

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 6 5 : 3 5 (即ち第 1 の重合体の含有率が 6 5 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 5 】

実施例 7

＜セパレータの調製＞において、第 1 の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を 6 0 : 4 0 (即ち第 1 の重合体の含有率が 6 0 % である) とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 8 6 】

実施例 8

＜第 1 の重合体粒子の調製＞において、第 1 の重合体の軟化点を 9 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 8 7 】

実施例 9

＜第 1 の重合体粒子の調製＞において、第 1 の重合体の軟化点を 1 0 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 0

＜第 1 の重合体粒子の調製＞において、第 1 の重合体の軟化点を 1 1 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

実施例 1 1

< 第 1 の重合体粒子の調製 > において、第 1 の重合体の軟化点を 1 3 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 2

< 第 1 の重合体粒子の調製 > において、第 1 の重合体の軟化点を 1 4 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 3

< 第 1 の重合体粒子の調製 > において、第 1 の重合体の軟化点を 1 5 0 に調整したこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 4

実施例 4 において、第 1 の塗布層のポリフッ化ビニリデン粒子を、質量分率基準で 7 5 % のフッ化ビニリデンおよび 2 5 % のヘキサフルオロプロピレンで形成された共重合体に変更した以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 3 】

実施例 1 5

実施例 4 において、第 1 の塗布層のポリフッ化ビニリデン粒子を、質量分率基準で 6 0 % スチレン、2 5 % ブタジエン、1 5 % アクリル酸で形成された共重合体に変更した以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 4 】

実施例 1 6

実施例 4 において、第 1 の塗布層のポリフッ化ビニリデン粒子を質量分率基準で 7 0 % スチレン、3 0 % アクリレートで形成された共重合体に変更した以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 7

実施例 4 において、第 1 の塗布層のポリフッ化ビニリデン粒子を、質量分率基準で 3 0 % アクリル酸、3 5 % アクリロニトリル、3 5 % スチレンで形成された共重合体に変更した以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 6 】

実施例 1 8

< セパレータの調製 > において、第 1 の塗布層の厚さが 3 μm である以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 7 】

実施例 1 9

< セパレータの調製 > において、第 1 の塗布層の厚さが 5 μm である以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 8 】

実施例 2 0

< セパレータの調製 > において、第 1 の塗布層の厚さが 8 μm である以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 1

< セパレータの調製 > において、第 1 の塗布層の厚さが 5 0 μm である以外は、実施例 4 と同様に行った。

【 0 1 0 0 】

実施例 2 2

10

20

30

40

50

<セパレータの調製>において、第1の塗布層の厚さが10 μm である以外は、実施例4と同様に行った。

【0101】

実施例23

<セパレータの調製>において、第1の塗布層の厚さが40 μm である以外は、実施例4と同様に行った。

【0102】

実施例24

<セパレータの調製>において、第2の塗布層を追加し、<リチウムイオン電池の調製>が実施例4と異なる以外は、実施例4と同様に行った。

10

【0103】

<第2の塗布層の調製>

コアシェル構造を有しない重合体バインダー（質量分率基準で80%のスチレン、10%のイソブチルアクリレートおよび10%のアクリロニトリルを重合してなる共重合体であり、 $Dv50$ は0.3 μm である）、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム、湿潤剤であるジメチルシロキサンを85:14:1の質量比で攪拌器に加えて均一に攪拌混合し、そして脱イオン水を加えて攪拌し、スラリーの粘度を40 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整し、固形分が5%であり、スラリーBを得た。上記スラリーBをPE基材の他方の面に均一に塗布し、厚さ2 μm で第2の塗布層を得て、オーブンで乾燥した。

【0104】

20

<リチウムイオン電池の調製>

上記調製された正極片、セパレータ、負極片を次に積層し、セパレータの第1の塗布層を有する面を正極片に接触させ、セパレータの第2の塗布層を有する面を負極片に接触させ、巻回し、電極アセンブリが得られた。電極アセンブリをアルミプラスチックフィルム外装袋に置き、80 で水分を除去し、調製された電解液を注ぎ、真空パッケージ、静置、フォーメーション、整形等の工程を経てリチウムイオン電池を得た。

【0105】

実施例25

<セパレータの調製>において、第2の塗布層の厚さを0.2 μm とした以外は、実施例24と同様に行った。

30

【0106】

実施例26

<セパレータの調製>において、第2の塗布層の厚さを4 μm とした以外は、実施例24と同様に行った。

【0107】

実施例27

<セパレータの調製>において、図3に示すように、第1の塗布層と基材との間に無機塗布層を設ける以外は、実施例24と同様に行った。無機塗布層の厚さは3 μm であり、無機塗布層における無機粒子はペーマイトであり、 $Dv50$ は0.75 μm であり、アスペクト比は1であった。

40

【0108】

実施例28

<セパレータの調製>において、無機塗布層の厚さを0.5 μm とし、ペーマイトの $Dv50$ を0.85 μm とした以外は、実施例27と同様に行った。

【0109】

実施例29

<セパレータの調製>において、無機塗布層の厚さを6 μm とし、 $Dv50$ を0.99 μm とした以外は、実施例27と同様に行った。

【0110】

実施例30

50

<セパレータの調製>において、図4に示すように、第2の塗布層と基材との間に無機塗布層を設け、無機塗布層における無機粒子として、 $Dv50$ が $0.99\mu m$ であるアルミナを用いた以外は、実施例24と同様に行った。無機塗布層の厚さは $3\mu m$ であった。

【0111】

実施例31

<セパレータの調製>において、図5に示すように、第1の塗布層と基材との間、および第2の塗布層と基材との間の両方に無機塗布層を設け、無機塗布層における無機粒子として $Dv50$ が $0.99\mu m$ であるアルミナを用いた以外は、実施例24と同様に行った。無機塗布層の単層の厚は $2\mu m$ であった。

【0112】

実施例32

<第1の重合体粒子の調製>において、得られた第1の重合体の一次粒子を凝集させて二次粒子を形成したこと以外は、実施例4と同様に行った。

【0113】

<二次粒子の調製>

第1の重合体の一次粒子を脱イオン水に分散させ、MSK-SFM-10真空攪拌機を使用し、公転回転速度が $40rpm$ であり、自転回転速度が $1500rpm$ である条件下で120分間攪拌し、固形分が10%である一次粒子スラリーを得た。

【0114】

一次粒子スラリーを噴霧乾燥造粒機の遠心回転盤のノズルに移し、遠心回転速度は $2000rpm$ であり、微小な霧滴を形成した。噴霧乾燥造粒機の入口温度は $110^\circ C$ であり、出口温度は $100^\circ C$ であり、冷却して粉末を収集し、PVDFの二次粒子を得た。

【0115】

比較例1

<セパレータの調製>において、第1の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を95:5(即ち第1の重合体の含有率が95%である)とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0116】

比較例2

<セパレータの調製>において、第1の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を55:45(即ち第1の重合体の含有率が55%である)とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0117】

比較例3

<第1の重合体粒子の調製>において、第1の重合体の軟化点を $165^\circ C$ に調整したこと以外は、実施例1と同様に行った。

【0118】

比較例4

<第1の重合体粒子の調製>において、第1の重合体の軟化点を $70^\circ C$ に調整したこと以外は、実施例1と同様に行った。

【0119】

比較例5

<第1の重合体粒子の調製>において、第1の重合体粒子と補助バインダーとの質量比を55:45(即ち、第1の重合体の含有率が55%である)とし、第1の重合体の軟化点を $70^\circ C$ とした以外は、実施例27と同様に行った。

【0120】

各実施例および比較例の調製パラメーター及び測定結果は表1～表5に示された。

【0121】

10

20

30

40

50

表 1

番号	第 1 の重合体の成分	第 1 の重合体の含有量 (%)	第 1 の重合体の軟化点 (°C)	セパレータのイオンインピーダンス (Ω)	正極片との間の結着力F (N)	低温容量維持率 (−20℃, %)	放電レート (25℃, 1.5℃, %)
実施例 1	ポリフッ化ビニリデン	90	120	0.68	3.0	92.2	90.5
実施例 2	ポリフッ化ビニリデン	85	120	0.70	8.4	91.1	88.9
実施例 3	ポリフッ化ビニリデン	80	120	0.72	13.2	90.4	87.2
実施例 4	ポリフッ化ビニリデン	75	120	0.74	19.5	89.5	88.1
実施例 5	ポリフッ化ビニリデン	70	120	0.76	24.7	88.1	86.5
実施例 6	ポリフッ化ビニリデン	65	120	0.78	29.1	87.0	85.4
実施例 7	ポリフッ化ビニリデン	60	120	0.80	35.0	86.0	84.3
実施例 8	ポリアクリレート	75	90	0.81	30.1	81.3	80.8
実施例 9	ポリアクリレート	75	100	0.78	25.1	89.1	87.8
実施例 10	ポリアクリレート	75	110	0.75	20.1	89.4	86.8
実施例 11	ポリアクリレート	75	130	0.72	15.1	90.6	88.7
実施例 12	ポリアクリレート	75	140	0.69	10.1	90.0	88.9
実施例 13	ポリアクリレート	75	150	0.66	5.1	90.8	88.7
実施例 14	75% VDF、25%ヘキサフルオロプロピレンで形成された共重合体	75	115	0.75	19.6	89.2	87.7

【表 2】

実施例 1 5	6 0 %スチレン、2 5 %ブ タジエン、1 5 %アクリル 酸で形成された共重合体	75	130	0.77	18.7	88.1	88.5
実施例 1 6	7 0 %スチレン、3 0 %ア クリレートで形成された 共重合体	75	140	0.75	19.1	88.5	86.8
実施例 1 7	3 0 %アクリル酸、3 5 % アクリロニトリル、3 5 % スチレンで形成された 共重合体	75	100	0.74	18.4	89.0	88.4
比較例 1	ポリフッ化ビニリデン	95	120	0.66	2.0	70.2	68.8
比較例 2	ポリフッ化ビニリデン	55	120	0.90	40.0	74.1	72.2
比較例 3	ポリフッ化ビニリデン	90	165	0.65	1.0	72.1	70.2
比較例 4	ポリフッ化ビニリデン	90	70	0.72	10.0	50.9	47.2

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

表 2

番号	補助パインダーの含有量 (%)	第 1 の塗布層の厚さ (μm)	単位面積当たりの第 1 の重合体の粒子の数 (個)	第 2 の塗布層の厚さ (μm)	無機粒子成分及び Dv50 (μm)	無機塗布層の厚さ (μm)	セパレーターのイオンインピーダンス (Ω)	正極片との間の結着力 F (N)	低温容量維持率 (−20℃, %)	放電レート (25℃, 1.5℃, %)
実施例 1	10	20	30	-	-	-	0.68	3.0	92.2	90.5
実施例 2	15	20	26	-	-	-	0.70	8.4	91.1	88.9
実施例 3	20	20	22	-	-	-	0.72	13.2	90.4	87.2

【表 4】

実施例 4	25	20	20	-	-	-	-	0.74	19.5	89.5	88.1
実施例 5	30	20	18	-	-	-	-	0.76	24.7	88.1	86.5
実施例 6	35	20	15	-	-	-	-	0.78	29.1	87.0	85.4
実施例 7	40	20	11	-	-	-	-	0.80	35.0	86.0	84.3
実施例 8	25	20	20	-	-	-	-	0.81	30.1	80.3	79.8
実施例 9	25	20	20	-	-	-	-	0.78	25.1	89.1	87.8
実施例 1 0	25	20	20	-	-	-	-	0.75	20.1	89.4	86.8
実施例 1 1	25	20	20	-	-	-	-	0.72	15.1	90.6	88.7
実施例 1 2	25	20	20	-	-	-	-	0.69	10.1	90.0	88.9
実施例 1 3	25	20	20	-	-	-	-	0.66	5.1	90.8	88.7
実施例 1 4	25	20	20	-	-	-	-	0.75	19.6	89.2	87.7
実施例 1 5	25	20	19	-	-	-	-	0.77	18.7	88.1	88.5
実施例 1 6	25	20	21	-	-	-	-	0.75	19.1	88.5	86.8
実施例 1 7	25	20	22	-	-	-	-	0.74	18.4	89.0	88.4
実施例 1 8	25	3	20	-	-	-	-	0.48	20.2	91.1	90.7
実施例 1 9	25	5	20	-	-	-	-	0.50	19.8	90.7	89.1
実施例 2 0	25	8	20	-	-	-	-	0.51	19.6	88.5	87.2
実施例 2 1	25	50	20	-	-	-	-	1.4	3.0	76.0	75.1
実施例 2 2	25	10	20	-	-	-	-	0.53	19.5	88.2	86.7

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

実施例 2 3	25	40	20	-	-	-	1.0	12.6	87.5	85.3
実施例 2 4	25	20	20	2	-	-	0.86	19.5	85.2	83.3
実施例 2 5	25	20	20	0.2	-	-	0.76	19.5	88.1	85.5
実施例 2 6	25	20	20	4	-	-	0.96	19.5	80.2	78.8
実施例 2 7	25	20	20	2	ペーマイト、 0.75		0.95	19.5	80.0	78.8
実施例 2 8	25	20	20	2	ペーマイト、 0.85		0.90	19.5	84.0	80.6
実施例 2 9	25	20	20	2	ペーマイト、 0.99		1.0	19.5	81.1	82.7
実施例 3 0	25	20	20	2	アルミナ、 0.99		0.95	19.5	80.3	81.7
実施例 3 1	25	20	20	2	アルミナ、 0.99		0.95	19.5	80.2	80.2
実施例 3 2	25	20	20	-	-		0.72	19.5	89.4	88.1
比較例 5	45	20	20	2	ペーマイト、 0.75		0.92	9.5	63.5	62.6

表 2 中、「-」は含有していないことを示す。

【0 1 2 6】

実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 2 から分かるように、第 1 の塗布層における第 1 の重合体の含有量が増加するにつれて、SEM 下でのセパレータの表面の単位面積当たりの第 1 の重合体の粒子の数が増加し、セパレータの第 1 の塗布層と正極片との間の結着力 F が徐々に減少する。しかし、第 1 の重合体の含有量が高すぎる場合（例えば比較例 1）、第 1 の塗布層と正極との間の結着力に影響を与える。第 1 の重合体の含有量が低すぎる場合（例えば比較例 2）、リチウムイオン電池の低温容量維持率に影響を与える。実施例 4、8 ～ 13 および比較例 3 ～ 4 から分かるように、第 1 の重合体の軟化点の増加に伴い、第 1 の塗布層と正極片との結着力 F は低下する傾向を呈し、リチウムイオン電池の低温容量維

持率は全体的に上昇傾向を呈する。しかし、第１の重合体の軟化点が高すぎる場合（例えば比較例３）、第１の塗布層と電極片との間の結着力に影響を与え、第１の重合体の軟化点が低すぎる場合（例えば比較例４）、リチウムイオン電池の低温容量維持率に影響を与える。以上から分かるように、第１の重合体の含有量および軟化点を同時に本発明の範囲内に制御することにより、界面間の結着性能、低温サイクル特性、レート特性等の総合性能が優れたリチウムイオン電池を得ることができる。

【０１２７】

実施例２７および比較例５から分かるように、第１の重合体の含有量および軟化点を同時に本発明の範囲内に制御することによって、第１の塗布層の界面結着性能およびリチウムイオン電池の低温サイクル特性を向上させることができる。

10

【０１２８】

第１の重合体の成分も一般的に第１の塗布層の性能に影響を及ぼし、実施例１～１７から分かるように、本発明の第１の重合体成分を含む第１の塗布層は、リチウムイオン電池に優れた低温サイクル特性およびレート特性を与えることができる。

【０１２９】

実施例４、１８～２３から分かるように、第１の塗布層の厚さが増加するにつれて、第１の塗布層と正極片との間の結着力 F が増加し、リチウムイオン電池の低温容量維持率は全体的に上昇する傾向を示す。実施例４、１８～２０、２２～２３および実施例２１から分かるように、第１の塗布層の厚さを本発明の範囲内に制御することによって、リチウムイオン電池のイオン輸送能力、界面間の結着性能、低温サイクル特性およびレート特性をさらに改善することができる。

20

【０１３０】

第２の塗布層の厚さ、無機塗布層の厚さ、無機粒子の成分および粒子径、ならびに第２の塗布層、無機塗布層のセパレータにおける設置方式も一般的にセパレータの性能に影響を与え、これによりリチウムイオン電池の動力的特性に影響を与える。実施例２４～３１から分かるように、第２の塗布層の厚さ、無機塗布層の厚さを本発明の範囲内にすれば、低温サイクル特性に優れたリチウムイオン電池を得ることができる。

【０１３１】

実施例４および実施例３２から分かるように、第１の重合体二次粒子を含むセパレータは、より低いイオンインピーダンスを有し、これは、二次粒子がより多くの空隙を有し、電解液がこれらの空隙により容易に浸透し、本発明のセパレータの電解液の濡れ特性を改善するためと考えられる。

30

【０１３２】

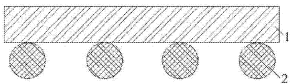
上記は本発明の好ましい実施例にすぎず、本発明を限定するためのものではなく、本発明の主旨と原則の範囲内で行われた変更、同等の代替、改善等は、いずれも、本発明の保護の範囲に含まれる。

40

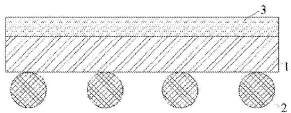
50

【図面】

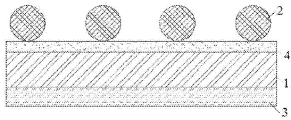
【図 1】



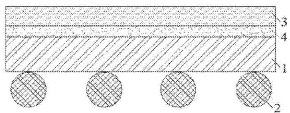
【図 2】



【図 3】

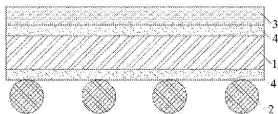


【図 4】



10

【図 5】



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 50/417(2021.01)	H 0 1 M	50/417	
H 0 1 M 50/451(2021.01)	H 0 1 M	50/451	
H 0 1 M 50/434(2021.01)	H 0 1 M	50/434	
H 0 1 M 50/443(2021.01)	H 0 1 M	50/443	M
H 0 1 M 50/497(2021.01)	H 0 1 M	50/443	B
H 0 1 M 50/457(2021.01)	H 0 1 M	50/443	E
	H 0 1 M	50/497	
	H 0 1 M	50/457	

(72)発明者 熊長川
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 樊曉賀
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 魏増斌
中国福建省寧徳市蕉城区▲チャン▼湾鎮新港路1号

審査官 佐宗 千春

(56)参考文献 特開2009-114434(JP,A)
中国特許出願公開第105304850(CN,A)
国際公開第2015/156412(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 50/40-50/497