(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7514321号
(P7514321)

(45)発行日　令和6年7月10日(2024.7.10)

(24)登録日　令和6年7月2日(2024.7.2)

(51)国際特許分類

		FI		
H01M	*50/446(2021.01)*	H01M	50/446	
H01M	*50/451(2021.01)*	H01M	50/451	
H01M	*50/434(2021.01)*	H01M	50/434	
H01M	*50/443(2021.01)*	H01M	50/443	M
H01M	*50/414(2021.01)*	H01M	50/414	

請求項の数　17　（全34頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-563084(P2022-563084)
(86)(22)出願日　令和3年8月12日(2021.8.12)
(65)公表番号　特表2023-539970(P2023-539970A)
(43)公表日　令和5年9月21日(2023.9.21)
(86)国際出願番号　PCT/CN2021/112255
(87)国際公開番号　WO2023/015521
(87)国際公開日　令和5年2月16日(2023.2.16)
審査請求日　令和4年10月17日(2022.10.17)

(73)特許権者　513196256
寧徳時代新能源科技股▲分▼有限公司
Ｃｏｎｔｅｍｐｏｒａｒｙ Ａｍｐｅｒｅｘ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｏ．，Ｌｉｍｉｔｅｄ
中国福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号
Ｎｏ．２，Ｘｉｎｇａｎｇ Ｒｏａｄ，Ｚｈａｎｇｗａｎ Ｔｏｗｎ，Ｊｉａｏｃｈｅｎｇ Ｄｉｓｔｒｉｃｔ，Ｎｉｎｇｄｅ Ｃｉｔｙ，Ｆｕｊｉａｎ Ｐｒｏｖｉｎｃｅ，Ｐ．Ｒ．Ｃｈｉｎａ ３５２１００

(74)代理人　240000327
弁護士　弁護士法人クレオ国際法律特許
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セパレータ、リチウムイオン電池、電池モジュール、電池パック及び電力消費装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ベースフィルム及び前記ベースフィルムの少なくとも１つの表面に位置する有機・無機ハイブリッド層を含み、前記有機・無機ハイブリッド層は、無機粒子及び有機結着体を含み、

前記無機粒子は、メジアン粒径がマイクロメートルオーダーの第１の無機粒子とメジアン粒径がナノメートルオーダーの第２の無機粒子とで構成され、前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１と前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２との比は、２≦Ｄ２／Ｄ１≦５５を満たし、且つ、前記第１の無機粒子又は前記第２の無機粒子は、（SiO_x）（H_2O）$_y$、（M^{c+}）$_b$（SiO_z）$^{a-}$から選択され、

ただし、０≦ｘ≦２、０≦ｙ≦２で且つｙが整数であり、ｚ＝３又は４であり、ａ＝２又は４であり、ｂ×ｃ＝ａであり、Ｍは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムのうちの１つ又は複数であってもよいことを特徴とするセパレータ。

【請求項２】

前記第１の無機粒子及び／又は前記第２の無機粒子の一部は、前記有機・無機ハイブリッド層の表面に突出していることを特徴とする請求項１に記載のセパレータ。

【請求項３】

前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１は１～５であり、前記第

２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２は１０～５５であることを特徴とする請求項１又は２に記載のセパレータ。
【請求項４】
前記有機結着体は、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むカルボン酸のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むスルホン酸のアルカリ金属塩のうちの１つ以上であり、更に選択的にカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡ－Ｎａ）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳ－Ｎａ）、アルギン酸ナトリウム（ＳＡ）のうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１～３の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項５】
前記無機粒子は、Ｓｉ、SiO_2、H_2SiO_3、H_4SiO_4、K_2SiO_3、K_4SiO_4及びNa_4SiO_4のうちの１つ又は複数であり、選択的に、前記第１の無機粒子は、選択的にＳｉ、SiO_2、H_2SiO_3、H_4SiO_4、K_2SiO_3、K_4SiO_4及びNa_4SiO_4のうちの１つ以上であり、前記第２の無機粒子は、選択的にSiO_2及び／又はK_2SiO_3であることを特徴とする請求項１～４の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項６】
前記有機・無機ハイブリッド層において、前記第１の無機粒子の質量ｍ１と前記第２の無機粒子の質量ｍ２とは、０．５≦ｍ１／ｍ２≦４を満たすことを特徴とする請求項１～５の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項７】
前記有機・無機ハイブリッド層において、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比Ａ１／Ａ２は、０．１～２５：１００であることを特徴とする請求項１～６の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項８】
前記有機・無機ハイブリッド層において、前記有機・無機ハイブリッド層の総質量に基づき、前記無機粒子の質量含有量は８０％～９９．９％であり、前記有機結着体の質量含有量は０．１％～２０％であることを特徴とする請求項１～７の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項９】
前記有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１は、前記セパレータの合計厚さｄの２０％～５０％を占め、セパレータの合計厚さｄは６～２５μｍであることを特徴とする請求項１～８の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項１０】
前記ベースフィルムの正面は、正面塗布領域及び正面空白領域を含み、前記正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比は１～３：１であり、
前記ベースフィルムの裏面は、裏面塗布領域及び裏面空白領域を含み、前記裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比は０．５～１：１であり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されていることを特徴とする請求項１～９の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項１１】
前記ベースフィルムの正裏面にそれぞれ前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されており、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量は、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上であり、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層は、正極に接触し、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層は、負極に接触することを特徴とする請求項１～１０の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項１２】
前記正面空白領域は、前記裏面塗布領域の正投影と重なり、前記裏面空白領域は、前記正面塗布領域の正投影と重なり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有

機・無機ハイブリッド層が塗布されていることを特徴とする請求項１０に記載のセパレータ。
【請求項１３】
前記セパレータの熱収縮率は、前記ベースフィルムの熱収縮率よりも７０％～７５％低いことを特徴とする請求項１～１２の何れか一項に記載のセパレータ。
【請求項１４】
請求項１～１３の何れか一項に記載のセパレータを含むことを特徴とするリチウムイオン電池。
【請求項１５】
請求項１４に記載のリチウムイオン電池を含むことを特徴とする電池モジュール。
【請求項１６】
請求項１４に記載のリチウムイオン電池又は請求項１５に記載の電池モジュールのうちの１つ以上を含むことを特徴とする電池パック。
【請求項１７】
請求項１４に記載のリチウムイオン電池、請求項１５に記載の電池モジュール又は請求項１６に記載の電池パックのうちの１つ以上を含む電力消費装置であって、前記リチウムイオン電池又は前記電池モジュール又は前記電池パックは、前記電力消費装置の電源又は前記電力消費装置のエネルギー貯蔵ユニットとして用いられることを特徴とする電力消費装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願は、リチウム電池の技術分野に関し、特にセパレータ及びそれを含むリチウムイオン電池、電池モジュール、電池パック並びに電力消費装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
消費者向け電子製品及び新エネルギー自動車の普及に伴い、リチウムイオン電池の航続能力及び使用寿命に対する消費者の要求が一層高くなってきた。現在のリチウムイオン電池について、製造コストが低いことを保証した前提で、貯蔵特性に優れ、良好な出力特性を兼ね備えるリチウムイオン電池の設計は、主な研究開発方向の１つとなっている。
【０００３】
リチウムイオン電池によく用いられる正極活物質において、マンガン酸リチウムは、その原料が豊富で、製造しやすく、価格が低く、安全性が高いため、広く適用されている。しかし、深い充放電過程において、マンガン酸リチウム材料で製造されたリチウムイオン電池の貯蔵特性及び電力特性は、今まで効果的に改善されていない。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、電池の貯蔵特性を効果的に改善すると共に良好な出力特性を兼ね備えることができるセパレータを提供し、且つそれを含むリチウムイオン電池、電池モジュール、電池パック及び電力消費装置を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
上記目的を達成するために、本願の第１の態様は、セパレータを提供し、前記セパレータは、ベースフィルム及び前記ベースフィルムの少なくとも１つの表面に位置する有機・無機ハイブリッド層を含み、前記有機・無機ハイブリッド層は、無機粒子及び有機結着体を含み、
前記無機粒子は、メジアン粒径がマイクロメートルオーダーの第１の無機粒子とメジアン粒径がナノメートルオーダーの第２の無機粒子とで構成され、前記第１の無機粒子のμ

ｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１と前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２との比は、２≦Ｄ２／Ｄ１≦５５を満たし、且つ、前記第１の無機粒子又は前記第２の無機粒子は、（ＳｉＯ$_{x}$）（Ｈ$_{2}$Ｏ）$_{y}$及び（Ｍ$^{c+}$）$_{b}$（ＳｉＯ$_{z}$）$^{a-}$から選択され、

ただし、０≦ｘ≦２、０≦ｙ≦２で且つｙが整数であり、ｚ＝３又は４であり、ａ＝２又は４であり、ｂ×ｃ＝ａであり、Ｍは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムのうちの１つ又は複数であってもよい。

【０００６】

任意の実施形態において、前記第１の無機粒子及び／又は前記第２の無機粒子の一部は、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層の表面に突出している。

【０００７】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１は１～５であり、前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２は１０～５５である。

【０００８】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記有機結着体の数平均分子量は、１００～５００万、例えば１００万～３６０万、１００万～２００万であり、常温における１％水溶液の粘度範囲は１０００～５０００ｍＰａ・ｓである。

【０００９】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記有機結着体は、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むカルボン酸のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むスルホン酸のアルカリ金属塩のうちの１つ以上であり、更に選択的にカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡ－Ｎａ）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳ－Ｎａ）、アルギン酸ナトリウム（ＳＡ）のうちの１つ以上である。

【００１０】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記無機粒子は、Ｓｉ、ＳｉＯ$_{2}$、Ｈ$_{2}$ＳｉＯ$_{3}$、Ｈ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$、Ｋ$_{2}$ＳｉＯ$_{3}$、Ｋ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$及びＮａ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$のうちの１つ又は複数であり、選択的に、前記第１の無機粒子は、選択的にＳｉ、ＳｉＯ$_{2}$、Ｈ$_{2}$ＳｉＯ$_{3}$、Ｈ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$、Ｋ$_{2}$ＳｉＯ$_{3}$、Ｋ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$及びＮａ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$のうちの１つ以上であり、前記第２の無機粒子は、選択的にＳｉＯ$_{2}$及び／又はＫ$_{2}$ＳｉＯ$_{3}$である。

【００１１】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記第１の無機粒子の質量ｍ１と前記第２の無機粒子の質量ｍ２とは、０．５≦ｍ１／ｍ２≦４を満たす。

【００１２】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比Ａ１／Ａ２は、０．１～２５：１００である。

【００１３】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層において、前記有機・無機ハイブリッド層の総質量に基づき、前記無機粒子の質量含有量は８０％～９９．９％であり、前記有機結着体の質量含有量は０．１％～２０％である。

【００１４】

任意の実施形態において、本願のセパレータの有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１は、前記セパレータの合計厚さｄの２０％～５０％を占め、セパレータの合計厚さｄは６～２５μｍである。

【００１５】

任意の実施形態において、本願のセパレータを構成するベースフィルムは、正面及び裏面を有し、正面は、正面塗布領域及び正面空白領域を含み、前記正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比は１～３：１であり、裏面は、裏面塗布領域及び裏面空白領域を含み、前記裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比は０．５～１：１であり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されている。

【００１６】

任意の実施形態において、前記ベースフィルムの正裏面にそれぞれ前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されており、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量は、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上であり、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層は、正極に接触し、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層は、負極に接触する。

【００１７】

任意の実施形態において、更に、前記正面空白領域は、前記裏面塗布領域の正投影と重なり、前記裏面空白領域は、前記正面塗布領域の正投影と重なり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されている。

【００１８】

任意の実施形態において、前記セパレータの熱収縮率は、前記ベースフィルムの熱収縮率よりも７０％～７５％低い。

【００１９】

本願の第２の態様は、本願の第１の態様のセパレータを含むリチウムイオン電池を提供する。

【００２０】

本願の第３の態様は、本願の第２の態様のリチウムイオン電池を含む電池モジュールを提供する。

【００２１】

本願の第４の態様は、本願の第２の態様のリチウムイオン電池又は本願の第３の態様の電池モジュールのうちの１つ以上を含む電池パックを提供する。

【００２２】

本願の第５の態様は、電力消費装置を提供し、前記電力消費装置は、本願の第２の態様のリチウムイオン電池、本願の第３の態様の電池モジュール又は本願の第４の態様の電池パックのうちの１つ以上を含み、前記リチウムイオン電池又は電池モジュール又は電池パックは、電力消費装置の電源又は電力消費装置のエネルギー貯蔵ユニットとして用いられる。

【発明の効果】

【００２３】

本願の電池モジュール、電池パック及び電力消費装置は、本願により提供されるリチウムイオン電池を含むため、少なくとも前記リチウムイオン電池と同じ利点を有する。

【００２４】

本願は、有機・無機ハイブリッド層を有するセパレータを開発し、第１の無機粒子と第２の無機粒子のメジアン粒径の適応的組み合わせ関係を総合的に調整し、マイクロメートルオーダーとナノメートルオーダーの粒子の合理的な組み合わせを制御することにより、電解液における遷移金属イオンの数を顕著に低下させると共に、良好なイオン透過率を兼ね備えることができるセパレータを開発し、リチウムイオン電池の貯蔵特性、出力特性を顕著に向上させる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】図１は、本願の一実施形態によるセパレータの構造概略図である。

【図２】図２は、本願の一実施形態によるセパレータの構造概略図である。

【図３】図３は、本願の一実施形態によるベースフィルムの正裏面塗布領域の概略図であ

る。
【図４】図４は、本願の一実施形態によるリチウムイオン電池の概略図である。
【図５】図５は、図４に示される本願の一実施形態によるリチウムイオン電池の分解図である。
【図６】図６は、本願の一実施形態による電池モジュールの概略図である。
【図７】図７は、本願の一実施形態による電池パックの概略図である。
【図８】図８は、図７に示される本願の一実施形態による電池パックの分解図である。
【図９】図９は、本願の一実施形態による電力消費装置の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
以下、図面の簡単な説明を適宜に参照しながら本願のセパレータ及びそれを含むリチウムイオン電池、電池モジュール、電池パック並びに電力消費装置の実施形態を具体的に開示するが、不必要な詳細説明を省略する場合がある。例えば、周知の事項に対する詳細な説明、実質的に同じ構造に対する重複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ことを回避し、当業者が容易に理解できるようにするためである。また、図面及び以下の説明は、当業者が本願を十分に理解するために提供され、特許請求の範囲に記載の主旨を限定することを意図しない。
【００２７】
本願に開示された「範囲」は、下限と上限の形態で限定され、所定の範囲は、１つの下限と１つの上限とを選択することで限定され、選択された下限と上限とによって所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、両端値を含んでもよく、又は両端値を含まなくてもよく、且つ任意に組み合わせることができ、即ち、任意の下限は、任意の上限と組み合わせて１つの範囲を形成することができる。例えば、所定のパラメータに対して６０～１２０及び８０～１１０の範囲が列挙された場合、６０～１１０及び８０～１２０の範囲も予想されると理解される。また、最小範囲の値として１及び２が列挙され、最大範囲の値として３、４、５が列挙された場合、１～３、１～４、１～５、２～３、２～４及び２～５の範囲は、全て予想可能である。本願において、別途説明されていない限り、数値範囲「ａ～ｂ」は、ａとｂとの間の任意の実数の組み合わせの省略表現を表し、ａ及びｂはいずれも実数である。例えば、数値範囲「０～５」は、本明細書に「０～５」の間の全ての実数が列挙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省略表現である。なお、あるパラメータが≧２の整数であると記述した場合、当該パラメータが例えば整数２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２などであることを開示したことに相当する。
【００２８】
本願で使用される「以上」、「以下」という用語は、その数値自体を含み、例えば「１つ以上」とは、１つ又は複数を指し、「Ａ及びＢのうちの１つ以上」とは、「Ａ」、「Ｂ」又は「Ａ及びＢ」を指す。
【００２９】
特に説明されていない限り、本願の全ての実施形態及び選択的な実施形態は、互いに組み合わせて新しい技術的解決手段を形成することができる。
【００３０】
特に説明されていない限り、本願の全ての技術的特徴及び選択的な技術的特徴は、互いに組み合わせて新しい技術的解決手段を形成することができる。
【００３１】
特に説明されていない限り、本願の全てのステップは、順に行われてもよく、ランダムに行われてもよく、好ましくは順に行われる。例えば、前記方法がステップ（ａ）及び（ｂ）を含むことは、前記方法が順に行われるステップ（ａ）及び（ｂ）を含んでもよく、順に行われるステップ（ｂ）及び（ａ）を含んでもよいことを意味する。例えば、前記方法がステップ（ｃ）を更に含んでもよいことに言及した場合、ステップ（ｃ）が任意の順序で前記方法に追加できることを意味し、例えば、前記方法は、ステップ（ａ）、（ｂ）

及び（ｃ）を含んでもよく、ステップ（ａ）、（ｃ）及び（ｂ）を含んでもよく、ステップ（ｃ）、（ａ）及び（ｂ）を含んでもよい。

【００３２】

特に説明されていない限り、本願で言及された「含む」及び「包含」は、オープンエンド形式を表し、クローズドエンド形式であってもよい。例えば、前記「含む」及び「包含」は、列挙されていない他の成分を更に含むか又は包含してもよく、列挙された成分のみを含むか又は包含してもよいことを表すことができる。

【００３３】

特に説明されていない限り、本願において、「又は」という用語は、包括的である。例えば、「Ａ又はＢ」という語句は、「Ａ、Ｂ、又はＡとＢの両者」を意味する。より具体的には、Ａが真（又は存在）でＢが偽（又は不存在）であるという条件、Ａが偽（又は存在しない）でＢが真（又は存在）であるという条件、又はＡ及びＢがいずれも真（又は存在）であるという条件のうちの何れか１つが、条件「Ａ又はＢ」を満たす。

【００３４】

リチウムイオン電池を長期にわたって製造する経験により、本願の発明者は、遷移金属を含むマンガン酸リチウム材料の場合、深い充放電過程において、その構造に格子歪みが発生しやすく、その構造を浸潤した電解液により腐食（特に電解液の分解により生成したフッ化水素酸による腐食）されやすいため、元の構造内のMn^{3+}及び／又はMn^{4+}をマンガン酸リチウム格子構造から溶出させ、電気化学的な酸化還元反応においてMn^{2+}に更に不均化し、これらの生成されたMn^{2+}が電位差によって負極表面に徐々に移動し、金属マンガンに更に還元されることを発見した。これらの生成された金属マンガンは、「触媒」に相当し、負極表面のＳＥＩ被膜（固体電解質界面被膜，Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）を触媒することができ、ＳＥＩ被膜における有機リチウム成分及び無機リチウム成分を速やかに分解させ、更にＳＥＩ被膜を失効させ、最終的に電池の電気特性を低下させる。

【００３５】

ＳＥＩ被膜が「触媒」によって分解した後、失われたＳＥＩ被膜が電池の充放電中に補充されるため、電解液及び電池内部の活性リチウムが絶えず消費され、新しいＳＥＩ被膜における有機リチウム／無機リチウム成分に変化し、これにより、実際に充放電に寄与する活性リチウムの含有量を低下させ、電池のサイクル特性及び貯蔵特性に不可逆的な影響をもたらす。次に、金属マンガンによるＳＥＩ被膜への触媒分解には一連の副生成物の生成が伴われ、これらの副生成物は、負極表面に堆積し、リチウムイオンが負極のチャネルを出入りすることを阻害し、更に電池のインピーダンスを増加させる。また、電解液における電解質の絶えない消費によっても、電解液の導電性を低下させ、正負極間におけるリチウムイオンの移動抵抗を増加させ、電池インピーダンスの悪化を加速する。

【００３６】

大量の実験及び研究により、発明者は、遷移金属マンガンによる電池への悪影響を低下させるために、第１に、マンガン酸リチウムからのMn^{2+}の負極表面への移動を物理的に遮断すること、第２に、マンガン酸リチウムからのMn^{2+}を化学的に除去し、負極への移動を更に減少するか又は無くすことに着手できることを発見した。以上の２つの方法又は２つの方法の相乗作用のいずれによっても、ＳＥＩ被膜を分解させる金属マンガンを顕著に減少することができる。従って、発明者は、２つの方法の相乗作用の観点から、セパレータの構造的特徴及び化学成分を総合的に変性することにより、上記２つの方法の相乗作用を十分に利用し、負極表面の遷移金属を顕著に減少できるセパレータを設計し、リチウムイオン電池のサイクル特性及び貯蔵特性を大幅に向上させる。

【００３７】

本願のセパレータは、良好な通気性を同時に兼ね備え、セパレータ内部でのリチウムイオンの自由輸送に影響を与えることがなく、セパレータ内部でのリチウムイオンの輸送速度を低下させることもないことを指摘しておく。

【００３８】

（セパレータ）
図１を参照し、本願は、セパレータを提供し、前記セパレータは、ベースフィルム及び前記ベースフィルムの少なくとも１つの表面に位置する有機・無機ハイブリッド層を含み、前記有機・無機ハイブリッド層は、無機粒子及び有機結着体を含み、
前記無機粒子は、メジアン粒径がマイクロメートルオーダーの第１の無機粒子とメジアン粒径がナノメートルオーダーの第２の無機粒子とで構成され、前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１と前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２との比は、２≦Ｄ２／Ｄ１≦５５を満たし、且つ、前記第１の無機粒子又は前記第２の無機粒子は、（ＳｉＯ$_x$）（Ｈ$_2$Ｏ）$_y$、（Ｍ$^{c+}$）$_b$（ＳｉＯ$_z$）$^{a-}$から選択され、ただし、０≦ｘ≦２、０≦ｙ≦２で且つｙが整数であり、ｚ＝３又は４であり、ａ＝２又は４であり、ｂ×ｃ＝ａであり、Ｍは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムのうちの１つ又は複数であってもよい。
【００３９】
本願のセパレータにおける有機・無機ハイブリッドコーティングは、遷移金属イオンを物理的に遮断する役割を果たすため、遷移金属イオンの正極から負極への移動を遅延／阻害する作用をある程度有する。
【００４０】
本願に記載の有機・無機ハイブリッド層は、有機結着体と無機粒子とを混合してなる所定の厚さを有する構造であり、有機結着体は、粘性物質を有さない無機粒子をベースフィルムに強固に結着し、更に電池の貯蔵又はサイクル過程中に無機粒子が脱落することを防止することができる。
【００４１】
更に、本願の（ＳｉＯ$_x$）（Ｈ$_2$Ｏ）$_y$、（Ｍ$^{c+}$）$_b$（ＳｉＯｚ）$^{a-}$粒子は、それ自体がＳｉ－ＯＨ基を有するが、電池のサイクル過程中に生成されたフッ化水素酸により、電解液全体を酸性環境にし、（ＳｉＯ$_x$）（Ｈ$_2$Ｏ）$_y$、（Ｍ$^{c+}$）$_b$（ＳｉＯ$_z$）$^{a-}$粒子の表面にＳｉ－ＯＨ基を持たせる。これらの表面にＳｉ－ＯＨ基を有する無機粒子は、本願の有機結着体自体の幾つかの基と水素結合を形成することができ、本願の無機粒子と本願の有機結着体の結着をより強固にする。
【００４２】
大量の実験により検証されるように、特定のリチウムイオン電池の電解液の環境及び電池内部の電気化学反応で構成された複雑な環境で、本願の無機粒子（ＳｉＯ$_x$）（Ｈ$_2$Ｏ）$_y$、（Ｍ$^{c+}$）$_b$（ＳｉＯ$_z$）$^{a-}$に特殊な活性を付与することができるため、本願のセパレータは、正極と負極を隔離する基本的な機能を実現すると同時に、電解液中のフッ化水素酸を効果的に捕捉することもでき、フッ化水素酸の正極材料への腐食により遷移金属イオンが生成されることを減少又は回避し、更に電解液中の遷移金属イオンの数を低減し、遷移金属イオンの負極表面への移動数を顕著に低減し、リチウムイオン電池の貯蔵特性及びサイクル特性を大幅に向上させる。
【００４３】
本願において、前記無機粒子は、メジアン粒径がマイクロメートルオーダーの第１の無機粒子とメジアン粒径がナノメートルオーダーの第２の無機粒子とで構成される。本明細書において、「メジアン粒径」は、「メジアン粒径（Ｄ５０）」と同義で使用され、粒子の粒度分布の累積百分率が５０％に達する時に対応する粒径を指し、粒径がそれよりも大きい粒子が５０％を占め、それよりも小さい粒子も５０％を占めるという物理的意味を有し、中位粒径とも呼ばれる。「Ｄ１」及び「Ｄ２」は、それぞれ第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値及び第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値を表すために用いられ、メジアン粒径Ｄ５０と混同してはならないことを説明しておく。例えば、「メジアン粒径Ｄ１」とは、第１の無機粒子のメジアン粒径Ｄ５０のμｍを単位とする粒径数値を指し、粒子の粒度分布の累積百分率が５０％に達する時に対応する粒径がＤ１μｍであることを意味する。Ｄ５０は、一般的に粒子の平均粒度を表すために使用され、「マイクロメートルオーダー」とは、粒子のメジアン粒径が０ミリメートル超１ミリ

メートル未満の粒子サイズを指し、「ナノメートルオーダー」とは、粒子のメジアン粒径が０超１ミクロン未満の粒子サイズを指す。

【００４４】

本願において、有機・無機ハイブリッド層において、マイクロメートルオーダーの第１の無機粒子は、ナノメートルオーダーの第２の無機粒子と組み合わせられ、前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１と前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２との比が２≦Ｄ２／Ｄ１≦５５を満たす場合、異なるサイズの粒子の合理的な積み重ねによってフッ化水素酸を捕捉するための表面積を可能な限り大きくすることができる一方、有機・無機ハイブリッド層が適切な空孔構造を有するようにし、リチウムイオンの輸送を阻害することを回避し、最終的にリチウムイオン電池の貯蔵特性、出力特性を顕著に向上させることができる。具体的には表１を参照する。

【００４５】

Ｄ２／Ｄ１は、具体的な数値の比率のみを表し、単位を含まず、例えば、Ｄ２＝１０ｎｍ、Ｄ１＝１μｍの場合、Ｄ２／Ｄ１＝１０／１＝１０であることを説明しておく。

【００４６】

選択的に、前記Ｄ２／Ｄ１の値は、１０、２５、３３．３、５５であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。

【００４７】

本願は、有機・無機ハイブリッド層を有するセパレータを開発し、第１の無機粒子と第２の無機粒子のメジアン粒径の適応的組み合わせ関係を総合的に調整し、マイクロメートルオーダーとナノメートルオーダーの粒子の合理的な組み合わせを制御することにより、電解液における遷移金属イオンの数を顕著に低下させると共に、良好なイオン透過率を兼ね備えることができるセパレータを開発し、リチウムイオン電池の貯蔵特性、出力特性を顕著に向上させる。

【００４８】

幾つかの実施形態において、図２を参照し、前記第１の無機粒子及び／又は前記第２の無機粒子の一部は、前記有機・無機ハイブリッド層の表面に突出してもよい。ここの「一部」という表現は、単に説明を容易にし、前記有機・無機ハイブリッド層の表面に突出している第１の無機粒子及び／又は前記第２の無機粒子が存在することを説明するために用いられ、具体的な数を表すことを意図しないことを説明しておく。それにもかかわらず、前記有機・無機ハイブリッド層の表面に突出している前記第１の無機粒子及び／又は前記第２の無機粒子は、全ての無機粒子の総重量の２ｗｔ％～８５ｗｔ％、例えば５ｗｔ％、２０ｗｔ％、５０ｗｔ％又は８０ｗｔ％を占めてもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。

【００４９】

無機粒子が有機・無機ハイブリッド層の表面に突出していることにより、電解液と無機粒子との直接接触を実現し、セパレータにおける無機粒子が電解液中のフッ化水素酸をタイムリーで速やかに捕捉するようにし、電解液のマンガン酸リチウムへの腐食を低下させ、遷移金属の溶出を低下させ、電池の貯蔵特性及び出力特性を向上させることができる。

【００５０】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記第１の無機粒子のμｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ１は１～５であり、前記第２の無機粒子のｎｍを単位とするメジアン粒径数値Ｄ２は１０～５５である。

【００５１】

例えば、前記第１の無機粒子のメジアン粒径は、１μｍ、１．２μｍ、１．５μｍ、２μｍ、３μｍ、５μｍ又は６μｍであってもよく、前記第２の粒子のメジアン粒径は、１０ｎｍ、３０ｎｍ、５０ｎｍ、５５ｎｍ又は５００ｎｍであってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。

【００５２】

本願において、第１の無機粒子及び第２の無機粒子のメジアン粒径が適切な範囲内にあ

ることにより、有機・無機ハイブリッド層における第１の無機粒子と第２の無機粒子を組み合わせてなる無機粒子と電解液の接触面積を大きくし、無機粒子による電解液中のフッ化水素酸への捕捉効果をより好ましくすることができる。

【００５３】

本願の異なるメジアン粒径を有する無機粒子は、いずれも商業的に入手可能であるか、又は従来技術の既知の方法によって合成可能であることを説明しておく。本願の実施例に係る具体的な物質供給源の詳細について表Ａを参照する。

【００５４】

幾つかの実施形態において、選択的に、本願に記載のセパレータを製造するための有機結着体の平均分子量は、１００～５００万、例えば１００万～３６０万、１００万～２００万であり、常温における１％水溶液の粘度範囲は１０００～５０００ｍＰａ・ｓである。前記分子量は、当業者が一般的に使用する方法によって測定することができ、例えばＧＢ／Ｔ　２１８６４－２００８によって測定することができる。前記粘度は、当業者が一般的に使用する方法によって測定することができ、例えばＧＢ／Ｔ　１０２４７－２００８によって測定することができる。

【００５５】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機結着体は、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むカルボン酸のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むスルホン酸のアルカリ金属塩のうちの１つ以上であり、更に選択的にカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡ－Ｎａ）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳ－Ｎａ）、アルギン酸ナトリウム（ＳＡ）のうちの１つ以上である。

【００５６】

本願に記載の有機結着体の表面は、豊富なカルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を有し、マンガンイオンとキレート反応することができ、マンガンイオンを捕捉して固定する役割を果たし、マンガンイオンが負極に移動してＳＥＩ被膜の分解を触媒することを減少又は回避し、電池の貯蔵特性及び出力特性を更に向上させることを説明しておく。

【００５７】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記無機粒子は、Ｓｉ、SiO_2、H_2SiO_3、H_4SiO_4、K_2SiO_3、K_4SiO_4及びNa_4SiO_4のうちの１つ又は複数であり、選択的に、前記第１の無機粒子は、選択的にＳｉ、SiO_2、H_2SiO_3、H_4SiO_4、K_2SiO_3、K_4SiO_4及びNa_4SiO_4のうちの１つ以上であり、前記第２の無機粒子は、選択的にSiO_2及び／又はK_2SiO_3である。

【００５８】

本願において、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むカルボン酸のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシル基を含むスルホン酸のアルカリ金属塩と本願に記載のケイ質無機粒子との間にＳｉ－Ｏ－ＣＯ－Ｒの共有結合を形成することができ、有機・無機ハイブリッド層に多孔構造の有機・無機ハイブリッドネットワークを形成させ、有機結着体と無機粒子との間の結着をより強固にするだけでなく、多孔構造の有機・無機ハイブリッドネットワークの形成がリチウムイオンの自由移動にも寄与する。

【００５９】

本願のセパレータにおける無機粒子Ｓｉ、SiO_2、H_2SiO_3、H_4SiO_4、K_2SiO_3、K_4SiO_4又はNa_4SiO_4は、電解液におけるフッ化水素酸を効果的に捕捉し、正極材料における遷移金属の溶出を低下させることができるだけでなく、有機結着体と共有結合とを形成し、有機・無機ハイブリッドネットワークを生成し、更にリチウムイオンの輸送のためにチャネルを提供することができることを説明しておく。

【００６０】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機・無機ハイブリッド層において、前記第１の無機粒子の質量ｍ１と前記第２の無機粒子の質量ｍ２とは、０．５≦ｍ１／ｍ２≦４を満たす。

【００６１】
本願の有機・無機ハイブリッド層において、第１の無機粒子と第２の無機粒子との合理的な質量配合比は、有機・無機ハイブリッド層における、電解液中のフッ化水素酸を捕捉するための比表面積を大きくし、電解液中のフッ化水素酸に対する捕捉量を大きくすることに寄与する。具体的には表２を参照する。
【００６２】
選択的に、前記ｍ１／ｍ２は、０．５、０．６７、１．２、２．５、４．０であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの数値で構成された範囲内にある。
【００６３】
幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機・無機ハイブリッド層において、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比Ａ１／Ａ２は、０．１～２５：１００である。選択的に、前記Ａ１／Ａ２は、０．１、２．５、５．３、１１．９、２５であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。
【００６４】
幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機・無機ハイブリッド層において、前記有機・無機ハイブリッド層の総質量に基づき、前記無機粒子の質量含有量は８０％～９９．９％であり、前記有機結着体の質量含有量は０．１％～２０％である。
【００６５】
有機・無機ハイブリッド層において、有機結着体の含有量が０．１％未満である場合、有機・無機ハイブリッド層とベースフィルムの結着強度が低く、コーティングが脱落しやすく、結着効果が低く、また、有機結着体が無機粒子と化学結合を形成するためにも十分ではなく、無機粒子が脱落しやすく、電解液中のフッ化水素酸に対する捕捉率を低下させ、電池の貯蔵特性及びサイクル特性の向上に不利である。有機結着体の含有量が２０％よりも高い場合、コーティングスラリーの粘度が高すぎ、スラリーの流動性が低く、製造しにくく、且つ有機結着体が電池容量を提供せず、添加量が多すぎると、電池エネルギー密度を低下させることになる。従って、有機・無機ハイブリッド層において、有機成分及び無機成分の質量が適切な範囲にあることを保証することで、セパレータとコーティングとの結着強度を保証することができるだけでなく、無機粒子の脱落を防止することもでき、且つ、セパレータの靭性が合理的な範囲内にあり、電池のエネルギー密度も低下せず、電池の貯蔵特性及び出力特性が顕著に改善される。具体的には表３を参照する。
【００６６】
幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機結着体の質量Ａ１と前記第１の無機粒子の質量ｍ１との比Ａ１／ｍ１は、０．１２５～７５：１００であってもよい。
【００６７】
選択的に、前記Ａ１／ｍ１は、０．２５：１００、６．２３：１００、１３．２１：１００、２８．４１：１００又は６２．３１：１００であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。
【００６８】
幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機結着体の質量Ａ１と前記第２の無機粒子の質量ｍ２との比Ａ１／ｍ２は、０．１５～１２５：１００であってもよい。
【００６９】
選択的に、前記Ａ１／ｍ２は、０．１７：１００、４．１８：１００、８．８５：１００、１９：１００又は４１．７５：１００であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。
【００７０】
幾つかの実施形態において、選択的に、前記有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１は、前記セパレータの合計厚さｄの２０％～５０％を占め、セパレータの合計厚さｄは、６～２５μｍ、例えば１０μｍ、１１μｍ、１２μｍ、１３μｍ、１６μｍ、２０μｍ、２４μｍであり、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある

。本明細書に記載のセパレータの合計厚さｄは、有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１とベースフィルムの厚さとの和であることを説明しておく。ベースフィルムの正裏両面のいずれにも塗布する場合、ｄ１は、ベースフィルムの正裏両面にある有機・無機ハイブリッド層の厚さの和である。

【００７１】

選択的に、前記有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１は、前記セパレータの合計厚さｄの２０％、２７％、３６％、４２％、４６％を占め、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの値で構成された範囲内にある。

【００７２】

リチウムイオン電池のセパレータの厚さは、２５μｍ（ＵＳＡＢＣ，米国先進電池コンソーシアム，Ｕｎｉｔｅｄ　Ｓｔａｔｅｓ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｂａｔｔｅｒｙ　Ｃｏｎｓｏｒｔｉｕｍ，規定）よりも小さくする必要がある。セパレータのコーティングの厚さが２０％未満であり、同時にベースフィルム自体の厚さが薄く、例えば５μｍである場合、片面のコーティングの厚さは、０．５μｍよりも低く、商業上の加工難易度が高い。有機・無機ハイブリッド層の厚さが５０％よりも高い場合、通気度が使用要求を満たさず、イオン伝導率が低く、電池のレート特性が明らかに低下し、電池の貯蔵特性及び出力特性にも悪影響を与える。

【００７３】

セパレータの合計厚さに基づき、前記有機・無機ハイブリッド層の最も大きい厚さｄ１は、前記セパレータの合計厚さｄの２０％～５０％を占め、この場合、有機・無機ハイブリッド層の厚さとセパレータの厚さの相対的割合が合理的な範囲内にあるため、電解液中のフッ化水素酸に対する効果的な捕捉を保証することができるだけでなく、セパレータの通気度が合理的な範囲内にあることを保証することもでき、電池の貯蔵特性の向上に寄与する。具体的には表４を参照する。

【００７４】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量は、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上であり、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層は、正極に接触し、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層は、負極に接触する。本明細書において、ベースフィルムの正極へ向かう側を「ベースフィルムの正面」と称し、ベースフィルムの負極へ向かう側を「ベースフィルムの裏面」と称することを説明しておく。

【００７５】

正極シートに接触するセパレータ表面におけるコーティングは、正極活物質に直接接触するため、フッ化水素酸及び部分的に溶出した遷移金属イオンを優先して捕捉する。従って、実施可能な形態として、セパレータ表面のハイブリッド層における無機粒子の質量含有量は、裏面よりも大きくてもよく、また、両者とも、好ましくは９５％以上であり、この場合、フッ化水素酸をより多く、より速やかに捕捉することができる。

【００７６】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記ベースフィルムの正面は、正面塗布領域及び正面空白領域を含み、前記正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比は１～３：１であり、前記ベースフィルムの裏面は、裏面塗布領域及び裏面空白領域を含み、前記裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比は０．５～１：１であり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されている。

【００７７】

正極シートに接触するセパレータ表面におけるコーティングは、活物質に直接接触するため、フッ化水素酸及び溶出した遷移金属イオンを優先して捕捉する。従って、セパレータ表面のコーティングの面積は、裏面よりも大きく設計する必要があり、このようにすれば、より大きな捕捉量及びより速やかな捕捉を保証することができる。また、正裏面に間隔をあけて塗布することにより、コーティングによる通気度の悪化、イオン輸送に対する

阻害を減少することもできるため、正裏面の塗布重なり領域も大きすぎてはならない。正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比が１：１よりも低く、裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比が０．５：１よりも低い場合、コーティング塗布量が少なすぎることを表し、良好な捕捉作用を果たすことができない。正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比が３：１よりも大きく、裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比が１：１よりも大きい場合、塗布量が多すぎることを表し、通気度に大きな影響を与えることになる。正面塗布領域と前記正面空白領域との面積比が１～３：１であり、裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比が０．５～１：１である場合、フッ化水素酸の捕捉量及び通気度を両立させることができる。具体的には表５を参照する。

【００７８】

選択的に、前記ベースフィルムの正面は、正面塗布領域及び正面空白領域を含み、前記正面塗布領域と前記正面空白領域の面積比は、１：１、１．５：１、３：１であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの比で構成された範囲内にある。前記ベースフィルムの裏面は、裏面塗布領域及び裏面空白領域を含み、前記裏面塗布領域と前記裏面空白領域との面積比は、０．５：１、０．６７：１、１：１であってもよく、又は、その数値範囲は、上記した任意の２つの比で構成された範囲内にある。

【００７９】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記正面空白領域は、前記裏面塗布領域の正投影と重なり、前記裏面空白領域は、前記正面塗布領域の正投影と重なり、前記正面塗布領域及び前記裏面塗布領域の表面に前記有機・無機ハイブリッド層が塗布されている。具体的には図３を参照することができる。

【００８０】

上記した正面空白領域が裏面塗布領域の正投影と重なり、裏面空白領域が正面塗布領域の正投影と重なるという塗布方法は、製造コスト、セパレータの通気度、フッ化水素酸に対する効率的な捕捉といった利点を両立させることができる。

【００８１】

幾つかの実施形態において、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量は、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上であり、前記ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層は、正極に接触し、前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層は、負極に接触する。

【００８２】

正面の有機・無機ハイブリッド層がマンガン酸リチウムを含む正極膜層に直接接触するため、「正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量が前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上である」ことは、遷移金属イオンの含有量を減少するようにより効果的に改善し、且つセパレータ全体の通気度を同時に兼ね備えることができ、更に電池の貯蔵特性及び出力特性を同時に改善する。具体的には表６を参照する。

【００８３】

幾つかの実施形態において、選択的に、前記セパレータの熱収縮率は、前記ベースフィルムの熱収縮率よりも７０％～７５％低い。実験により、本願で変性されたセパレータの熱収縮率が顕著に改善されたことを検証した。例えば、変性されていない従来のポリプロピレン（ＰＰ）材料のセパレータが１００％であると仮定すれば、本願で変性されたセパレータの熱収縮率は、２０％～２５％だけである。本明細書に記載の熱収縮率は、当分野で一般的に使用される方法によって測定することができ、例えば、ＧＢ／Ｔ　１３５１９－２０１６によって測定することができる。

【００８４】

本願において、セパレータのベースフィルムの種類は特に限定されず、良好な化学的安定性及び機械的安定性を有する任意の周知の多孔質ベースフィルムを選択してもよい。

【００８５】

幾つかの実施形態において、ベースフィルムの材質は、ガラス繊維、不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリフッ化ビニリデンのうちの少なくとも１つから選択されてもよい。ベースフィルムは、単層フィルムであってもよく、多層複合フィルムであってもよく、特に限定されない。ベースフィルムが多層複合フィルムである場合、各層の材料は、同じであってもよく、又は異なってもよく、特に限定されない。本願の有機・無機ハイブリッド層は、単層ベースフィルム又は複合ベースフィルムの少なくとも１つの表面に位置する。

【００８６】

（正極シート）

正極シートは、正極集電体及び正極集電体の少なくとも１つの表面に設けられる正極膜層を含み、前記正極膜層は、正極活物質を含む。

【００８７】

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つの表面を有し、正極膜層は、正極集電体の対向する２つの表面のいずれか一方又は両方に設けられる。

【００８８】

幾つかの実施形態において、前記正極集電体としては、金属箔又は複合集電体を採用することができる。例えば、金属箔としては、アルミニウム箔を採用することができる。複合集電体は、高分子材料基層及び高分子材料基層の少なくとも１つの表面に形成される金属層を含むことができる。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、銀及び銀合金など）を高分子材料基材（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）などの基材）に形成することで形成することができる。

【００８９】

幾つかの実施形態において、正極活物質としては、電池に用いられる当分野で公知の正極活物質を採用することができる。例として、正極活物質は、オリビン型構造のリチウム含有リン酸塩、リチウム遷移金属酸化物及びその各々の変性化合物のうちの少なくとも１つを含んでもよい。しかし、本願は、これらの材料に限定されず、電池の正極活物質として使用できる他の従来の材料を使用してもよい。これらの正極活物質は、１つを単独で使用してもよく、２つ以上を組み合わせて使用してもよい。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$LiCoO_2$）、リチウムニッケル酸化物（例えば$LiNiO_2$）、リチウムマンガン酸化物（例えば$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$）、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$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（ＮＣＭ$_{333}$と略称されてもよい）、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（ＮＣＭ$_{523}$と略称されてもよい）、$LiNi_{0.5}Co_{0.25}Mn_{0.25}O_2$（ＮＣＭ$_{211}$と略称されてもよい）、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$（ＮＣＭ$_{622}$と略称されてもよい）、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（ＮＣＭ$_{811}$と略称されてもよい）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば$LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）及びその変性化合物などのうちの少なくとも１つを含むことができるが、これらに限定されない。オリビン型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$LiFePO_4$（ＬＦＰと略称されてもよい））、リン酸鉄リチウムと炭素の複合材料、リン酸マンガンリチウム（例えば$LiMnPO_4$）、リン酸マンガンリチウムと炭素の複合材料、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の複合材料のうちの少なくとも１つを含むことができるが、これらに限定されない。

【００９０】

幾つかの実施形態において、正極膜層は、選択的に結着剤を更に含む。例として、前記結着剤は、ポリビニリデンフロライド（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及びフッ素含有アクリレート樹脂のうちの少なくとも１つを含むことができる。

【００９１】

幾つかの実施形態において、正極膜層は、選択的に導電剤を更に含む。例として、前記導電剤は、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、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの１つ以上を含むことができる。

【００９２】

幾つかの実施形態において、以下の方法によって正極シートを製造することができる。上記した正極シートを製造するための成分、例えば正極活物質、導電剤、結着剤及び任意の他の成分を溶剤（例えば、Ｎ－メチルピロリドン）に分散させ、正極スラリーを形成する。正極スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレスなどの工程を経た後、正極シートを得ることができる。

【００９３】

（負極シート）

負極シートは、負極集電体及び負極集電体の少なくとも１つの表面に設けられる負極膜層を含み、前記負極膜層は、負極活物質を含む。

【００９４】

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つの表面を有し、負極膜層は、負極集電極の対向する２つの表面のうちのいずれか一方又は両方に設けられる。

【００９５】

幾つかの実施形態において、前記負極集電体としては、金属箔又は複合集電体を採用することができる。例えば、金属箔としては、銅箔を採用することができる。複合集電体は、高分子材料基層及び高分子材料基層の少なくとも１つの表面に形成される金属層を含むことができる。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、銀及び銀合金など）を高分子材料基材（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）などの基材）に形成することで形成することができる。

【００９６】

幾つかの実施形態において、負極活物質としては、電池に用いられる当分野で公知の負極活物質を採用することができる。例として、負極活物質は、人造黒鉛、天然黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、シリコンベース材、スズベース材及びチタン酸リチウムなどのうちの少なくとも１つを含むことができる。前記シリコンベース材は、シリコン単体、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及びシリコン合金のうちの１つ以上から選択されてもよい。前記スズベース材は、スズ単体、酸化スズ化合物及びスズ合金のうちの１つ以上から選択されてもよいが、本願は、これらの材料に限定されず、電池の負極活物質として使用できる他の従来の材料を使用してもよい。これらの負極活物質は、１つを単独で使用してもよく、２つ以上を組み合わせて使用してもよい。

【００９７】

幾つかの実施形態において、負極膜層は、選択的に結着剤を更に含む。前記結着剤は、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（ＰＡＡＳ）、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）及びカルボキシメチルキトサン（ＣＭＣＳ）のうちの少なくとも１つから選択されてもよい。

【００９８】

幾つかの実施形態において、負極膜層は、選択的に導電剤を更に含む。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、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの１つ以上

から選択されてもよい。

【００９９】

幾つかの実施形態において、負極膜層は、選択的に例えば増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ））などの他の助剤を更に含む。

【０１００】

幾つかの実施形態において、以下の方法によって負極シートを製造することができる。上記した負極シートを製造するための成分、例えば負極活物質、導電剤、結着剤及び任意の他の成分を溶剤（例えば、脱イオン水）に分散させ、負極スラリーを形成する。負極スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレスなどの工程を経た後、負極シートを得ることができる。

【０１０１】

（電解液）

電解液は、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。前記電解液は、電解質塩及び溶剤を含む。

【０１０２】

幾つかの実施形態において、電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、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ラトボレート、リチウムビスオキサラトボレート、リチウムジフルオロジオキサラトホスフェート及びリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェートのうちの１つ以上から選択されてもよい。

【０１０３】

幾つかの実施形態において、溶剤は、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、ジプロピルカーボネート、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、ギ酸メチル、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、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、１，４－ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン及びジエチルスルホンのうちの１つ以上から選択されてもよい。

【０１０４】

幾つかの実施形態において、前記電解液は、選択的に添加剤を更に含む。例えば、添加剤は、負極成膜用添加剤、正極成膜用添加剤を含んでもよく、電池の幾つかの性能を改善できる添加剤、例えば、電池の過充電性能を改善できる添加剤、電解液によるガス発生を改善できる添加剤、ＳＥＩ被膜の安定性を向上させる添加剤、電池の高温性能又は低温性能を改善できる添加剤などを含んでもよい。

【０１０５】

（リチウムイオン電池）

本願は、本願の第１の態様に記載のセパレータを含むリチウムイオン電池を更に提供する。上記正極シート、セパレータ、負極シートは、電極組立体に巻き取られる。

【０１０６】

幾つかの実施形態において、リチウムイオン電池は、外装体を含んでもよい。当該外装体は、上記電極組立体及び電解質を封入するために使用することができる。

【０１０７】

幾つかの実施形態において、リチウムイオン電池の外装体は、例えば硬質プラスチックケース、アルミニウム製ケース、鋼製ケースなどの硬質ケースであってもよい。リチウムイオン電池の外装体は、例えば袋式ソフトパックなどのソフトパックであってもよい。ソフトパックの材質は、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及びポリブチレンサクシネートなどが挙げられる。

【０１０８】

本願において、リチウムイオン電池の形状は、特に限定されず、円柱形、方形又は他の任意の形状であってもよい。例えば、図４は、一例としての方形構造を有するリチウムイオン電池５である。

【０１０９】

幾つかの実施形態において、図５を参照し、外装体は、ケース５１及び蓋板５３を含むことができる。ケース５１は、底板及び底板に接続される側板を含むことができ、底板と側板は収容室を形成するように囲まれている。ケース５１は、収容室に連通する開口を有し、蓋板５３は、前記収容室を密閉するように、前記開口を覆うことができる。正極シート、負極シート及びセパレータは、巻き取りプロセス又は積層プロセスによって電極組立体５２を形成することができる。電極組立体５２は、前記収容室に封入される。電解液は、電極組立体５２に浸潤する。リチウムイオン電池５に含まれる電極組立体５２の数は、１つ又は複数であってもよく、当業者は、具体的な実際の要求に応じて選択することができる。

【０１１０】

幾つかの実施形態において、リチウムイオン電池は、電池モジュールに組み立てることができ、電池モジュールに含まれるリチウムイオン電池の数は、１つ又は複数であってもよく、具体的な数は、電池モジュールの適用及び容量に応じて当業者によって選択することができる。

【０１１１】

図６は、一例としての電池モジュール４である。図６を参照し、電池モジュール４において、複数のリチウムイオン電池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置されてよい。当然のことながら、他の任意の形態で配列されてもよい。更に、締結部材によって当該複数のリチウムイオン電池５を固定してもよい。

【０１１２】

選択的に、電池モジュール４は、収容空間を有するハウジングを更に含んでもよく、複数のリチウムイオン電池５は、当該収容空間に収容される。

【０１１３】

幾つかの実施形態において、上記電池モジュールは、更に電池パックに組み立てることができ、電池パックに含まれる電池モジュールの数は、１つ又は複数であってもよく、具体的な数は、電池パックの適用及び容量に応じて当業者によって選択することができる。

【０１１４】

図７及び図８は、一例としての電池パック１である。図７及び図８を参照し、電池パック１には、電池ボックス及び電池ボックスに設けられる複数の電池モジュール４を含むことができる。電池ボックスは、上部ボックス２及び下部ボックス３を含み、上部ボックス２は、下部ボックス３を覆い、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ことができる。複数の電池モジュール４は、任意の方法に応じて電池ボックスに配列することができる。

【０１１５】

また、本願は、本願により提供されるリチウムイオン電池、電池モジュール、又は電池パックのうちの少なくとも１つを含む電力消費装置を更に提供する。前記リチウムイオン電池、電池モジュール、又は電池パックは、前記電力消費装置の電源として使用されてもよく、前記電力消費装置のエネルギー貯蔵ユニットとして使用されてもよい。前記装置は、移動機器（例えば、携帯電話、ノートブックコンピュータなど）、電動車両（例えば、二次電池式電気自動車、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、電動ゴルフカート、電動トラックなど）、電気車、船舶及び衛星、エネルギー貯蔵システムなどを含むことができるが、これらに限定されない。

【０１１６】

前記電力消費装置として、その使用上の需要に応じてリチウムイオン電池、電池モジュール又は電池パックを選択することができる。

【０１１７】

図９は、一例としての電力消費装置である。当該電力消費装置は、二次電池式電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車などである。当該電力消費装置のリチウムイオン電池に対する高出力及び高エネルギー密度の要求を満たすために、電池パック又は電池モジュールを採用することができる。

【０１１８】

別の一例としての装置は、携帯電話、タブレットコンピュータ、ノートブックコンピュータなどであってもよい。当該装置は、通常、薄型化が求められ、リチウムイオン電池を電源として採用することができる。

【０１１９】

（実施例）

以下、本願の実施例を説明する。以下に説明される実施例は、例示的なものであり、単に本願を解釈するためのものであり、本願を制限するものとして理解してはいけない。実施例に具体的な技術又は条件が明記されていない場合、当分野の文献に記載の技術又は条件に応じて、又は製品仕様書に応じて行われる。使用される試薬又は機器についてメーカーが明記されていない場合、いずれも当分野でよく使用される商業的に入手可能な従来の製品である。特に断りがない限り、本願の実施例における各成分の含有量は、いずれも結晶水を含まない質量に基づくものである。

【０１２０】

以下に用語を説明する。「実施例１－１のセパレータ」とは、実施例１－１のリチウムイオン電池の製造中に使用されるセパレータを指し、「実施例１－１の正極シート」とは、実施例１－１のリチウムイオン電池の製造中に使用される正極シートを指し、「実施例１－１の負極シート」とは、実施例１－１のリチウムイオン電池の製造中に使用される負極シートを指し、「実施例１－１の電解液」とは、実施例１－１のリチウムイオン電池の製造中に使用される電解液を指し、「実施例１－１のリチウムイオン電池」とは、実施例１－１の正極、セパレータ、負極、電解液で製造されたリチウムイオン電池を指す。

【０１２１】

本願の実施例に係る原料供給源は、以下の通りである。

【表Ａ．１】

表A. 1：

第１の無機粒子	実施例に係る粒径／μｍ	直接購入ルート（ＣＡＳ番号，ロット番号，メジアン粒径）	遊星ボールミルによる処理	直接使用
SiO_2	6	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８１７５６０，１０μｍ	√	
	5	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８１７５５８，５μｍ	－－	√
	3	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｍ８１４１５７，３μｍ	√	－－
	１、１．２、１．５	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｍ８１４１５７，３μｍ		√
Ｓｉ	1	ａｌａｄｄｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：７４４０－２１－３，Ｓ１０８９８１，４０～２００メッシュ	√	－－
K_2SiO_3	6	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：１３１２－７６－１，Ｐ８５０１６０，３０～４０μｍ	√	－－
	5			
	3			
	2			
	１．５			
	１．２			
	1			
H_2SiO_3	1	購入元：Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：１３４３－９８－２，Ｓ１０５６１６	－－	√
Si_3N_4	1	ａｌａｄｄｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：１２０３３－８９－５，Ｓ１０６１３７，１μｍ	－－	√
ＳｉＣ	1	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：４０９－２１－２，Ｓ８８８６０９，１μｍ	－－	√

（ここで、√は、適用を示し、－－は、不適用を示し、以下は同じである）

【表Ａ．２】

表A. 2:

第２の無機粒子	実施例に係る粒径／ｎｍ	直接購入ルート（ＣＡＳ号，ロット番号，メジアン粒径）	遊星ボールミルによる処理	直接使用
K_2SiO_3	５０	桐郷恒立化工有限公司，５０ｎｍ	－－	√
Ｓｉ	３０	寧波金雷ナノ材料科技有限公司，ＣＡＳ：７４４０－２１－３，ＪＬＳｉ－ＮＣ３０，３０ｎｍ	－－	√
SiO_2	１０	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８１７５７６，１０ｎｍ	－－	√
	３０	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８１７５７５，３０ｎｍ		
	５５	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８１７５６７，５５ｎｍ		
	５００	Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト，ＣＡＳ：６０６７６－８６－０，Ｓ８２３２４１，５００ｎｍ		

【０１２２】

他の原料：

ＣＭＣ－Ｎａ（ＣＡＳ：９００４－３２－４，Ｃ８０４６２２，Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト）

ＰＡＡ－Ｎａ（ＣＡＳ：９００３－０４－０７，Ｓ８１８３９９，Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト）

ＳＡ（ＣＡＳ：９００５－３８－３，Ｓ９０２５０６，Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト）

ＰＳＳ－Ｎａ（ＣＡＳ：２５７０４－１８－１，Ｐ８７４９６５，Ｍａｃｋｌｉｎ試薬ウェブサイト）

ＰＰベースフィルム（寧徳卓高新材料科技有限公司，厚さが７μｍ）

ＰＥベースフィルム（寧徳卓高新材料科技有限公司，厚さがそれぞれ５μｍ、７μｍ、８μｍ、１０μｍであり、具体的にどの厚さの仕様を使用するかは、実施例の文字説明を詳しく参照する）

【０１２３】

（実施例１－３）

（セパレータの製造）

第１の無機粒子K_2SiO_3（K_2SiO_3に基づき、２０ｇ）（Ｄ１が１μｍ）、第２の無機粒子SiO_2（SiO_2に基づき、３０ｇ）（Ｄ２が１０ｎｍ）を質量比２：３で

均一に混合し、１２５ｇの脱イオン水を上記混合物に加え、２ｈ撹拌して均一なスラリー１を得る。有機結着体：無機粒子＝５：９５（即ちＡ１／Ａ２＝５．３：１００）の質量比で適量の有機結着体ＰＡＡ－Ｎａを秤量し、５２４．７ｇの水を加え、２ｈ撹拌して有機結着体溶液２を得る。均一なスラリー１と有機結着体溶液２とを混合スラリーに混合し、上記混合スラリーを厚さが７μｍのＰＰベースフィルムの正裏両面に塗布し（全体塗布）、ベースフィルムの正面の塗布厚さが２μｍであり、ベースフィルムの裏面の塗布厚さが２μｍであり、乾燥後に実施例１－３のセパレータを得る。

【０１２４】

（正極シートの製造）

正極活物質としての$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、粘着剤としてのポリビニリデンフロライド、導電剤としてのアセチレンブラックを質量比４．８：３．２：１：１で混合し、適量の溶剤ＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）を加え、スラリーの固体含有量を５０～８０ｗｔ％にする。真空ミキサーによって正極スラリーを得る。正極スラリーを正極集電体のアルミニウム箔に均一に塗布する。アルミニウム箔を室温で風乾させた後に１２０℃のオーブンに移して１ｈ乾燥してから、冷間プレス、分断を経て正極シートを得る。

【０１２５】

（負極シートの製造）

人造黒鉛、導電剤としてのカーボンブラック、粘着剤としてのＣＭＣ－Ｎａを質量比８：１：１で混合し、適量の脱イオン水を加え、スラリーの固体含有量を４０～６０ｗｔ％にする。真空ミキサーによって負極スラリーを得る。負極スラリーを負極集電体の銅箔に均一に塗布する。銅箔を室温で風乾させた後に１２０℃のオーブンに移して１ｈ乾燥してから、冷間プレス、分断を経て負極シートを得る。

【０１２６】

（電解液の製造）

１：１の体積比で適量のＥＣ（エチレンカーボネート）、ＤＭＣ（ジエチルカーボネート）溶液を均一に撹拌した後に混合溶液を得る。前記混合溶液に適量の$LiPF_6$を加え、完全に溶解するまで撹拌し、$LiPF_6$の濃度が１ｍｏｌ／Ｌの溶液に配合して、電解液とする。

【０１２７】

（リチウムイオン電池の製造）

正極シート、セパレータ、負極シートを充填位置に置き、セパレータが正極シートと負極シートの間に位置して絶縁作用を果たすことを確保するように、投入位置を調整し、巻き取ってベアセルを得る。ベアセルをケースに入れ、電解液を注入し、真空封入、静置、化学形成、整形などの工程を経て、リチウムイオン電池を得る。

【０１２８】

（実施例１－１、１－２、１－４～１－１３、比較例Ｃ１～Ｃ４）

有機結着体をそれぞれＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＳＳ－Ｎａ、ＳＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｎａとし、第１の無機粒子をそれぞれメジアン粒径が５μｍのK_2SiO_3、２μｍのK_2SiO_3、１．２μｍのK_2SiO_3、１．５μｍのK_2SiO_3、１μｍのK_2SiO_3、１μｍのH_2SiO_3、１μｍのＳｉ、１μｍのSiO_2、１μｍのSiO_2、１μｍのSiO_2、３μｍのSiO_2、５μｍのSiO_2、１μｍのSi_3N_4、１μｍのＳｉＣ、３μｍのK_2SiO_3、６μｍのK_2SiO_3とし、第２の無機粒子をそれぞれメジアン粒径が１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、３０ｎｍのSiO_2、５５ｎｍのSiO_2、５５ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、３０ｎｍのＳｉ、５０ｎｍのK_2SiO_3、１０ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2、５００ｎｍのSiO_2、１０ｎｍのSiO_2とする以外に、他の製造プロセスは、実施例１－３と同じである。

【０１２９】
（実施例２－１～２－７）
有機結着体をＳＡとし、ｍ１／ｍ２をそれぞれ０．４、０．５、０．６７、１．２、２．５、４．０、５とし、セパレータのベースフィルムをＰＥ材料とする以外に、他の製造プロセスは、実施例１－３と同じである。
【０１３０】
（実施例３－１～３－７）
有機・無機ハイブリッド層において、有機結着体の質量Ａ１をそれぞれ０．９３ｍｇ、２ｍｇ、４６ｍｇ、１００．７ｍｇ、２５２ｍｇ、４４８ｍｇ、５９４ｍｇとし、無機粒子の質量Ａ２をそれぞれ１．５５ｇ、２．０ｇ、１．８４ｇ、１．９０ｇ、２．１２ｇ、１．７９ｇ、１．９７ｇとし、有機結着体をＰＳＳ－Ｎａとする以外に、他の製造プロセスは、実施例１－３と同じである。
【０１３１】
（実施例４－１～４－７）
有機結着体をＣＭＣ－Ｎａとし、有機・無機ハイブリッド層の厚さｄ１をそれぞれ２μｍ、２μｍ、３μｍ、４μｍ、５μｍ、６μｍ、６μｍとし、ベースフィルムの厚さをそれぞれ１０μｍ、８μｍ、８μｍ、７μｍ、７μｍ、７μｍ、５μｍとし、セパレータのベースフィルムをＰＥ材料とする以外に、他の製造プロセスは、実施例１－３と同じである。
【０１３２】
（実施例５－３）
セパレータの製造は、以下に記載の方法によって行われる。
【０１３３】
第１の無機粒子K_2SiO_3（K_2SiO_3に基づき、２０ｇ）（Ｄ１が１μｍ）、第２の無機粒子K_2SiO_3（K_2SiO_3に基づき、３０ｇ）（Ｄ２が１０ｎｍ）を質量比２：３で均一に混合し、１２５ｇの脱イオン水を上記混合物に加え、２ｈ撹拌して均一なスラリー１を得る。有機結着体の質量Ａ１（ｍｇ）と無機粒子の質量Ａ２（ｇ）との比Ａ１／Ａ２＝５．３％で適量の有機結着体ＣＭＣ－Ｎａを２．６５ｇ秤量し、５２４．７ｇの水を加え、２ｈ撹拌して有機結着体溶液２を得る。均一なスラリー１と有機結着体溶液２とを混合スラリーに混合する。
【０１３４】
厚さが７μｍのＰＥ材質のベースフィルムの正裏両面を塗布領域と空白領域とに区画し、正面塗布領域と正面空白領域との面積比を１．５：１にし、裏面塗布領域と裏面空白領域との面積比を０．６７：１にし、上記混合スラリーを正裏面の塗布領域に均一に塗布し、正裏両面の塗布領域の塗布厚さがそれぞれ３μｍであり、乾燥後に実施例５－３のセパレータを得る。
【０１３５】
正極シートの製造、負極シートの製造、電解液の製造、リチウムイオン電池の製造プロセスは、実施例１－１と同じである。
【０１３６】
（実施例５－１～５－２、５－４～５－５）
ベースフィルムの正面塗布領域と正面空白領域との面積比をそれぞれ０．８５：１、１：１、３：１、３．５：１とし、ベースフィルムの裏面塗布領域と裏面空白領域との面積比をそれぞれ０．４８：１、０．５：１、１：１、１．５：１とする以外に、他の製造プロセスは、実施例５－３と同じである。
【０１３７】
（実施例６－１～６－４）
ベースフィルムの正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量をそれぞれ９５％、９５％、９８％、９５％とし、ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量をそれぞれ８０％、９５％、９５％、９３％とす

る以外に、他の製造プロセスは、実施例５－３と同じである。
【０１３８】
（セパレータ関連パラメータ試験）
１、有機・無機ハイブリッド層とベースフィルムの間の剥離力（即ち、表３に記載の結着力）試験
実施例及び比較例のセパレータを長さ１００ｍｍ、幅１０ｍｍの試験試料にそれぞれ裁断する。幅２５ｍｍのステンレス鋼板に両面テープ（幅１１ｍｍ）を貼り付け、試験試料をステンレス鋼板上の両面テープに貼り付け、２０００ｇの押圧ローラを利用してその表面に３回往復して圧延する（３００ｍｍ／ｍｉｎ）。試験試料を１８０度折り曲げ、手動で試験試料の有機・無機ハイブリッド層をベースフィルムから２５ｍｍ引き剥がし、当該試験試料を試験機（例えばＩＮＳＴＲＯＮ　３３６）に固定し、剥離面を試験機の力線と一致するように保持し、試験機により３０ｍｍ／ｍｉｎで連続的に剥離し、得られた剥離力曲線の穏やかな部分の平均値を剥離力Ｆ０とし、下記式によって試験試料における有機・無機ハイブリッド層と集電体の間の結着力Ｆを算出する。Ｆ＝Ｆ０／試験試料の幅（Ｆの計量単位：Ｎ／ｍ）。
【０１３９】
２、セパレータの通気度試験
Ｇｕｒｌｅｙ法によってセパレータの通気度を測定し、試験機器は、米国Ｇｕｒｌｅｙ４１１０通気度計である。セパレータを平に展開し、平坦で油汚れのない位置を空気圧縮筒の排気口に置き、締め付けて固定し、セパレータがワークステーションに固定された後、円筒の自重によって筒内の空気を圧縮する。空気が試料を通過するにつれ、円筒が平穏に落下する。１００ＣＣの空気が６．４５ｃｍ^{2}の試料を通過するために必要な時間を測定して、通気度とする。
【０１４０】
３、メジアン粒径の測定
清潔なビーカーに適量の被検試料を加え、界面活性剤を滴下した後に分散剤を添加し、１２０Ｗ／５ｍｉｎで超音波処理して試料が分散剤に完全に分散することを確保する。試験機器は、米国マルバーン２０００である。試料を試料注入塔に投入した後に溶液と共に試験光路システムに循環し、粒子をレーザビームによって照射し、散乱光を受けてそのエネルギー分布を測定することで粒子の粒度分布特徴（遮光度：８～１２％）を得ることができる。試験データに基づいて粒径質量分布図及び粒径数分布図をプロットする。当該分布図から分かるように、直径があるＤ値よりも大きい粒子が総質量の５０％を占め、また直径がこのＤ値よりも小さい粒子が総質量の５０％を占める場合、このＤ値が粒子のメジアン粒径である。
【０１４１】
４、ベースフィルム及びコーティングの厚さ試験方法
ベースフィルムを平に展開し、水平面に置き、半分にＮ回折った後にマイクロメーター（例えば、Ｍｉｔｕｔｏｙｏデジタルマイクロメーター）を利用して複数回測定し、合計厚さをＤａとすれば、単層ベースフィルムの厚さｄ＝Ｄａ／２Ｎである。コーティングの厚さの測定方法は同様であり、計算式はｄ１＝（Ｄｂ－Ｄａ）／２Ｎであり、Ｄｂは、コーティング付きセパレータの合計厚さである。
【０１４２】
（電池関連パラメータ試験）
１、６０℃で１００日間貯蔵した後の電池内部の電解液中のＭｎ$^{2+}$濃度
負極に堆積するＭｎ$^{2+}$濃度を基準とする。電池を解体した後に負極シートを取り出し、ＤＭＣ溶液で半時間浸漬した後に表面に残留した電解液を洗い落とし、その後、シートを風乾させる。適量のシートを秤量した後に王水で分解し、濾過した後に溶液を得る。その後、Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　７０００試験機によって溶液中のＭｎ$^{2+}$濃度を測定する。例えば、本願の実施例のＭｎ$^{2+}$濃度は、０．５ｇの負極シートを５０ｍｌの王水で分解し、濾過した後に測定された濃度であり、前記王水は、質量分率３６％の濃塩酸と

質量分率６８％の濃硝酸とを体積比が３：１の割合で混合したものである。
【０１４３】
２、１０００サイクル後の放電直流内部抵抗（ＤＣＲ，Ｄｉｒｅｃｔｉｖｅ Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）試験
２５℃で、実施例及び比較例に対応する電池を０．５Ｃで４．２５Ｖまで定電流充電し、更に４．２５Ｖで電流が０．０５Ｃになるまで定電圧充電し、１０ｍｉｎ放置した後、更に０．５Ｃで２．８Ｖまで定電流放電し、この時の放電容量を初期容量C_0と記し、その後１０００サイクル繰り返す。上記電池を更に０．５Ｃで４．２５Ｖまで定電流充電し、更に４．２５Ｖで電流が０．０５Ｃになるまで定電圧充電し、１０ｍｉｎ放置した後、０．５Ｃで３０ｓ定電流放電し、この時のＤＣＲを測定する。
【０１４４】
３、６０℃での貯蔵特性試験
２５℃で、実施例及び比較例に対応する電池を０．５Ｃで４．２５Ｖまで定電流充電し、更に４．２５Ｖで電流が０．０５Ｃになるまで定電圧充電し、５ｍｉｎ放置した後、更に０．５Ｃで２．８Ｖまで定電流放電し、この時の放電容量を初期容量C_0と記す。
【０１４５】
上記電池を更に０．５Ｃで４．２５Ｖまで定電流充電し、更に４．２５Ｖで電流が０．０５Ｃになるまで定電圧充電し、その後、当該電池を６０℃のサーモスタットに入れ、１００日間貯蔵した後に取り出す。取り出された電池を２５℃の大気環境に置き、リチウムイオン電池の温度が２５℃まで完全に降温した後、リチウムイオン電池を０．５Ｃで２．８Ｖまで定電流放電し、更に０．５Ｃで４．２５Ｖまで定電流充電し、最後に、リチウムイオン電池を０．５Ｖで２．８Ｖまで定電流放電し、この時の放電容量をＣ１とし、１００日間貯蔵した後の電池の高温可逆容量維持率は、$M=C_1/C_0\times100\%$である。
【０１４６】

【表１】

表１　セパレータ及び電池の関連性能パラメータ

番号	ベースフィルム	有機・無機ハイブリッド層						性能		
		有機結着体	無機粒子					６０℃で１００日間貯蔵した後のMn^{2+}濃度／ｐｐｍ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／%	２５℃で１０００サイクル繰り返した後のＤＣＲ／（Ω）
			第１の無機粒子	Ｄ１／μｍ	第２の無機粒子	Ｄ２／ｎｍ	Ｄ２／Ｄ１			
１－１	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	5	SiO_2	１０	2	２３０	８８%	４．８７
１－２	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	2	SiO_2	１０	5	１２６	９１%	３．８３
１－３	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	1	SiO_2	１０	１０	８５	９２%	３．２２
１－４	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	１．２	SiO_2	３０	２５	１１０	９０%	３．４５
１－５	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	１．５	SiO_2	５５	３６．７	１４０	８９%	４．０８
１－６	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	1	SiO_2	５５	５５	２００	８８%	４．２
１－７	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	H_2SiO_3	1	SiO_2	１０	１０	９０	９１．７%	３．３１
１－８	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	Ｓｉ	1	SiO_2	１０	１０	８６	９１．８%	３．２４
１－９	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	SiO_2	1	SiO_2	１０	１０	８４	９２．１%	３．１９
１－１０	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	SiO_2	1	SiO_2	１０	１０	８６	９１．７%	３．２９
１－１１	ＰＰ	ＳＡ－Ｎａ	SiO_2	1	SiO_2	１０	１０	８８	９１．８%	３．３４
１－１２	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	SiO_2	3	Ｓｉ	３０	１０	８７	９１．９%	３．２８
１－１３	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	SiO_2	5	K_2SiO_3	５０	１０	８５	９２．１%	３．２０
Ｃ１	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	Si_3N_4	1	SiO_2	１０	１０	６６０	７５%	５．６８
Ｃ２	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	ＳｉＣ	1	SiO_2	１０	１０	７４０	７２%	５．３１
Ｃ３	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	3	SiO_2	５００	６６．７	３００	８６%	６．２５
Ｃ４	ＰＰ	ＰＡＡ－Ｎａ	K_2SiO_3	6	SiO_2	１０	１．６７	３６０	８７%	５．０２
注記	無機粒子の質量は、有機・無機ハイブリッド層の総質量の９５%を占め、第１の無機粒子は、無機粒子の総質量の４０%を占め、正裏面のいずれにも塗布し、且つ表面全体に有機・無機ハイブリッドを塗布する									

【０１４７】

表１から分かるように、実施例１－１～１－１３のリチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度は、比較例Ｃ１～Ｃ４よりも顕著に低く、リチウムイオン電池の貯蔵特性及び出力特性も比較例Ｃ１～Ｃ４よりも優れている。

【０１４８】

実施例１－３と実施例１－７～１－９を比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が固定値である場合、異なる種類の第１の無機粒子を使用する時、リチウムイオン電池は、いずれも良好な貯蔵特性及び出力特性を有し、且つ差異が明らかではない。

【０１４９】

実施例１－３と実施例１－９を比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が固定値である場合、第１の無機粒子及び第２の無機粒子の種類が同じであるか否かによって、リチウムイオン電池の貯蔵特性及び出力特性に顕著な影響を与えることはない。

【０１５０】

実施例１－３と実施例１－１０～１－１１を比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が固定値である場合、有機結着体の種類によって、リチウムイオン電池の貯蔵特性及び出力特性に顕著な影響を与えることはない。

【０１５１】

実施例１－１～１－６と比較例Ｃ３～Ｃ４を総合的に比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が２未満又は５５超である場合、リチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度は、顕著に向上し、リチウムイオン電池の貯蔵特性及び出力特性は、いずれも明らかに低下する。

【０１５２】

【表２】

表２　セパレータ及び電池の関連性能パラメータテーブル

番号	ベースフィルム	有機・無機ハイブリッド層							性能		
		有機結着体	無機粒子						６０℃で１００日間貯蔵した後のMn^{2+}濃度／ｐｐｍ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／%	２５℃で１０００サイクル繰り返した後のＤＣＲ／（Ω）
			第１の無機粒子	第２の無機粒子	Ｄ２／Ｄ１	ｍ１／ｇ	ｍ２／ｇ	ｍ１／ｍ２			
２－１	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１	２．５	０．４	９７	８９．６%	４．３１
２－２	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．５	３	０．５	８８	８９．９%	３．５６
２－３	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１	１．５	０．６７	８０	９３．１%	３．３５
２－４	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．２	１	１．２	９１	９２．３%	３．５８
２－５	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．２５	０．５	２．５	１０４	９１．７%	３．９４
２－６	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１	０．２５	４．０	１１３	９０．５%	４．２９
２－７	ＰＥ	ＳＡ	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１	０．２	５	１２１	８８．３%	４．５７
注記	正裏面のいずれにも塗布し、且つ表面全体に有機・無機ハイブリッドを塗布し、Ｄ２＝１０で、Ｄ１＝１である										

【０１５３】

表２によれば、実施例２－１～２－７を総合的に比較することで分かるように、Ｄ２／

Ｄ１が同じである前提で、ｍ１／ｍ２が０．５～４．０の範囲にある場合、リチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度が低く、貯蔵特性及び出力特性がより優れている。

【０１５４】

【表３】

表３　セパレータ及び電池の関連性能パラメータテーブル

番号	ベースフィルム	有機・無機ハイブリッド層							性能			
		有機結着体		無機粒子								
		種類	Ａ１／ｍｇ	第１の無機粒子	第２の無機粒子	Ｄ２／Ｄ１	Ａ２／ｇ	Ａ１／Ａ２（％）	結着力Ｎ／ｍ	６０℃で１００日間貯蔵した後のMn^{2+}濃度／ｐｐｍ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／％	２５℃で１０００サイクル繰り返した後のＤＣＲ／（Ω）
３－１	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	０．９３	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．５５	０．０６	５．３	２４８	８５．２％	６．８４
３－２	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	２	K_2SiO_3	SiO_2	１０	２．０	０．１	６．２	１８３	８６．４％	５．７７
３－３	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	４６	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．８４	２．５	７．８	１２４	８７．７％	４．３６
３－４	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	１００．７	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．９０	５．３	９．３	８３	９２．８％	３．２５
３－５	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	２５２	K_2SiO_3	SiO_2	１０	２．１２	１１．４	１１．４	１０６	８９．９％	３．９４
３－６	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	４４８	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．７９	２５	１３．５	１３４	８８．４％	３．５５
３－７	ＰＰ	ＰＳＳ－Ｎａ	５９４	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１．９７	３０．１	１４．３	１８９	８７．４％	４．１２
注記	第１の無機粒子と第２の無機粒子の質量比がｍ１／ｍ２＝０．６７であり、正裏面のいずれにも塗布し、且つ表面全体に有機・無機ハイブリッドを塗布し、Ｄ２＝１０で、Ｄ１＝１である											

【０１５５】

表３によれば、実施例３－１～３－７を総合的に比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が実質的に一致する前提で、Ａ１／Ａ２が０．１～２５の範囲にある場合、リチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度が低く、貯蔵特性及び出力特性がより優れ、実施例３－１と比べ、結着力も大きい。

【０１５６】

【表４】

表４　セパレータ及び電池の関連性能パラメータテーブル

番号	ベースフィルム		有機・無機ハイブリッド層							６０℃で１００日間貯蔵した後のMn^{2+}濃度／ｐｐｍ	通気度／ｓ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／％
			有機結着体		無機粒子			セパレータの合計厚さ				
		種類	ベースフィルムの厚さ／μｍ	両面コーティングの厚さｄ１／μｍ	第１の無機粒子	第２の無機粒子	Ｄ２／Ｄ１	ｄ／μｍ	ｄ１／ｄ			
４－１	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	１０	２	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１２	１７％	２４８	２２４	８６．３％
４－２	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	８	２	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１０	２０％	２３４	１９２	８７．２％
４－３	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	８	３	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１１	２７％	１５８	２４７	８８．９％
４－４	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	７	４	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１１	３６％	８５	２６２	９２．８％
４－５	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	７	５	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１２	４２％	８０	２８３	９０．４％
４－６	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	７	６	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１３	４６％	７５	３５７	８７．６％
４－７	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	５	６	K_2SiO_3	SiO_2	１０	１１	５５％	７９	３３６	８８．３％
注記	第１の無機粒子と第２の無機粒子の質量比はｍ１／ｍ２＝０．６７であり、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比はＡ１／Ａ２＝５．３：１００であり、正裏面のいずれにも塗布し、且つ表面全体に有機・無機ハイブリッドを塗布し、ｄ１は、ベースフィルムの上下両層のハイブリッド層の厚さの和であり、Ｄ２＝１０で、Ｄ１＝１である											

【０１５７】

表４によれば、実施例４－１～４－７を総合的に比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が実質的に一致する前提で、ｄ１／ｄの増加につれて、リチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度が低下するが、それに対応して通気度が増加し、リチウムイオン電池の貯蔵特性から見れば、ｄ１／ｄの値が２０％～５０％の範囲にある場合、リチウムイオン電池の貯蔵特性が最も優れている。

【０１５８】

【表５】

表５　セパレータ及び電池の関連性能パラメータテーブル

番号	ベースフィルム	セパレータ					性能			
		有機・無機ハイブリッド層			ベースフィルムの正面	ベースフィルムの裏面				
		有機結着体	第１の／第２の無機粒子	Ｄ２／Ｄ１	正面塗布領域と正面空白領域の面積比	裏面塗布領域と裏面空白領域の面積比	６０℃で１００日間貯蔵した後のＭｎ^{2}+濃度／ｐｐｍ	通気度／ｓ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／%	２５℃で１０００サイクル繰り返した後のＤＣＲ／（Ω）
５－１	PE	CMC－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	０．８５：１	０．４８：１	１２１	２０１	８８．４%	２．７１
５－２	PE	CMC－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	１：１	０．５：１	１０８	２１１	９０．２%	２．８５
５－３	PE	CMC－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	１．５：１	０．６７：１	９０	２２６	９２．６%	３．０３
５－４	PE	CMC－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	３：１	１：１	８０	２８０	９０．４%	３．１４
５－５	PE	CMC－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	３．５：１	１．５：１	７６	３５０	８７．３%	３．２６
注記	第１の無機粒子と第２の無機粒子の質量比はｍ１／ｍ２＝０．６７であり、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比はＡ１／Ａ２＝５．３：１００であり、ベースフィルムの厚さは７μｍであり、Ｄ２＝１０で、Ｄ１＝１である									

【０１５９】

表５によれば、実施例５－１～５－５を総合的に比較することで分かるように、Ｄ２／Ｄ１が実質的に一致する前提で、正面塗布領域と正面空白領域の面積比、裏面塗布領域と裏面空白領域の面積比の増加につれて、リチウムイオン電池の負極に堆積したマンガンイオンの濃度が低下するが、それに対応して通気度が低くなる。リチウムイオン電池の貯蔵特性から見れば、正面塗布領域と正面空白領域の面積比が１：１～３：１であり、裏面塗布領域と裏面空白領域の面積比が０．５：１～１：１の範囲である場合、リチウムイオン電池の貯蔵特性が最も優れ、出力特性も好ましい範囲にある。

【０１６０】

【表６】

表６　セパレータ及び電池の関連性能パラメータテーブル

番号	ベースフィルム	セパレータ					性能			
		有機・無機ハイブリッド層			ベースフィルムの正面	ベースフィルムの裏面	６０℃で１００日間貯蔵した後のMn^{2+}濃度／ｐｐｍ	通気度／ｓ	６０℃で１００日間貯蔵した後の容量維持率／％	２５℃で１０００サイクル繰り返した後のＤＣＲ／（Ω）
		有機結着体	第１の／第２の無機粒子	Ｄ２／Ｄ１	有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量／％	有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量／％				
６－１	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	９５％	８０％	１１４	２０３	９１．６％	２．６８
６－２	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	９５％	９５％	９８	２１７	９２．４％	２．９４
６－３	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	９８％	９５％	８６	２２８	９２．８％	３．１２
６－４	ＰＥ	ＣＭＣ－Ｎａ	K_2SiO_3	１０	９５％	９３％	１０２	２２１	９２．０％	２．８７
注記	第１の無機粒子と第２の無機粒子の質量比はｍ１／ｍ２＝０．６７であり、前記有機結着体の質量Ａ１と前記無機粒子の質量Ａ２との比はＡ１／Ａ２＝５．３：１００であり、ベースフィルムの厚さは７μｍであり、Ｄ２＝１０で、Ｄ１＝１である									

【０１６１】

表６によれば、実施例６－１～６－４を総合的に比較し、「正面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量が前記ベースフィルムの裏面の有機・無機ハイブリッド層における無機粒子の質量含有量以上である」ことは、遷移金属イオン量を減少するようにより効果的に改善し、セパレータの良い通気度を同時に兼ね備えることができ、リチウムイオン電池は、良好な貯蔵特性及び出力特性を兼ね備える。

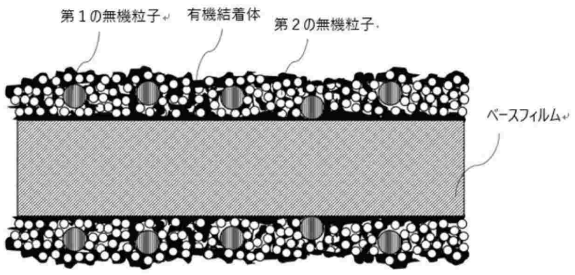
【符号の説明】

【０１６２】

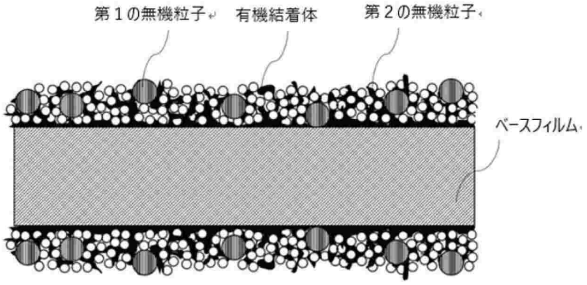
１　電池パック
２　上部ボックス
３　下部ボックス
４　電池モジュール
５　二次電池
５１　ケース
５２　電極組立体
５３　トップカバー組立体

【図面】

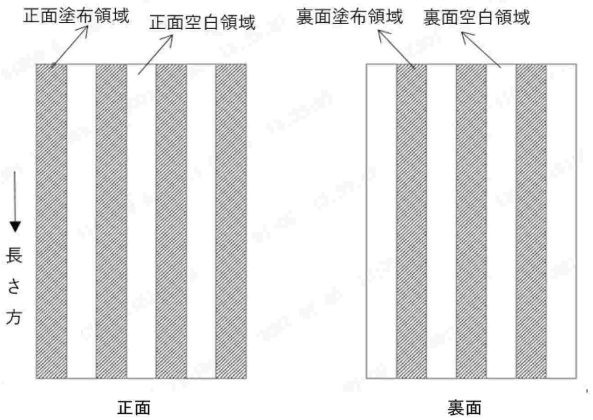
【図１】


第１の無機粒子
有機結着体
第２の無機粒子
ベースフィルム

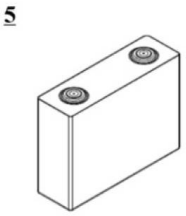
【図２】


第１の無機粒子
有機結着体
第２の無機粒子
ベースフィルム

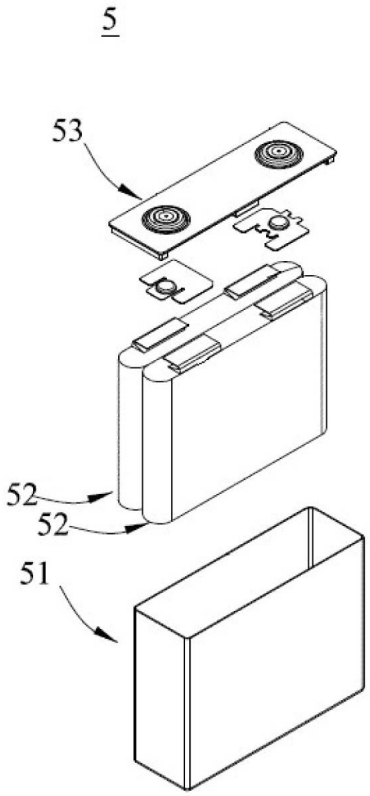
【図３】


正面塗布領域
正面空白領域
裏面塗布領域
裏面空白領域
長さ方
正面
裏面

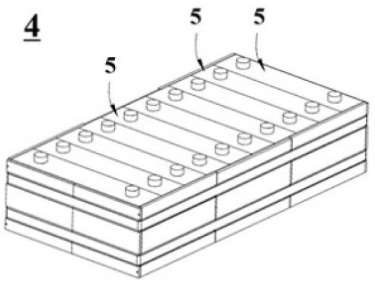
【図４】


5

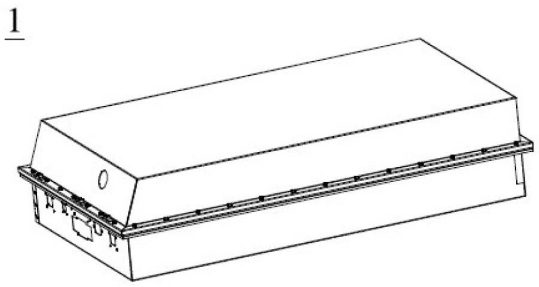
【図５】



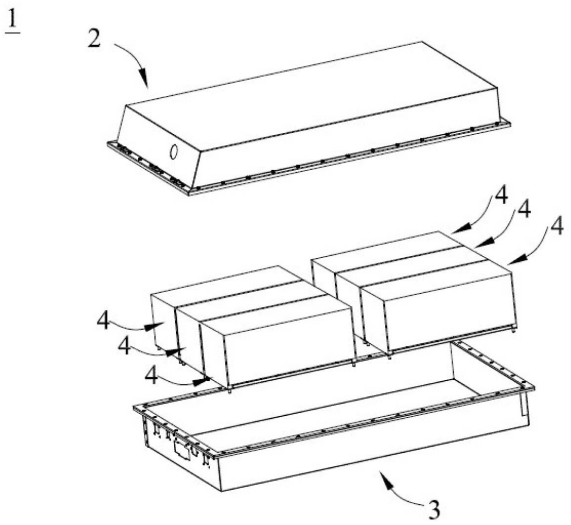
【図６】



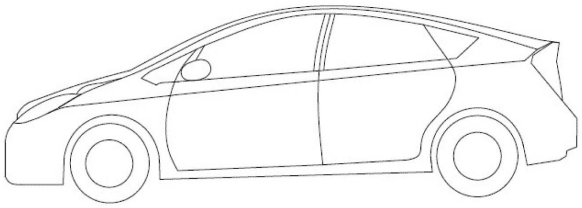
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ

Ｈ０１Ｍ　50/42　(2021.01)	Ｈ０１Ｍ　50/42
Ｈ０１Ｍ　50/489(2021.01)	Ｈ０１Ｍ　50/489

事務所

(72)発明者　謝庭禎

中華人民共和国　３５２１００　福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号

(72)発明者　欧陽少聰

中華人民共和国　３５２１００　福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号

(72)発明者　付成華

中華人民共和国　３５２１００　福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号

(72)発明者　王博

中華人民共和国　３５２１００　福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号

(72)発明者　叶永煌

中華人民共和国　３５２１００　福建省寧徳市蕉城区▲ヂャン▼湾鎮新港路２号

審査官　山下 裕久

(56)参考文献　国際公開第２０１３／１０８５１１（WO，Ａ１）

特開２０１３－１３７９８４（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－０７６２８９（ＪＰ，Ａ）

韓国公開特許第１０－２０２０－００７８０１１（ＫＲ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ　５０／４０－４９７