

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-503570

(P2016-503570A)

(43) 公表日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	M	4 G 0 7 3
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	2/16	L	5 H 0 2 1
CO 1 B	33/26	(2006.01)	HO 1 M	4/13		5 H 0 5 0
			CO 1 B	33/26		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-544601 (P2015-544601)	(71) 出願人	511104875
(86) (22) 出願日	平成25年11月29日 (2013.11.29)		サンーゴバン サントル ド レシエルシ
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月8日 (2015.7.8)		ュ エ デテュド ユーロペアン
(86) 国際出願番号	PCT/IB2013/060515		フランス国, 9 2 4 0 0 クーベヴォワ,
(87) 国際公開番号	W02014/083545		アヴェニュー ダルザス レ ミロワール
(87) 国際公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)		1 8
(31) 優先権主張番号	1261459	(74) 代理人	100085545
(32) 優先日	平成24年11月30日 (2012.11.30)		弁理士 松井 光夫
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100118599
			弁理士 村上 博司
		(72) 発明者	レヴィ, カロライン
			フランス国, 7 5 0 1 5 パリ, プラース
			デュ コマース 8 / 1 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカに基づく粉末の使用

(57) 【要約】

【課題】シリカを含みかつより長い寿命を有する分離要素を含むリチウムイオン電池を提供する

【解決手段】セラミック酸化物の質量に基づくパーセントとして、合計100%として、下記化学分析値： $\text{SiO}_2 > 85\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$ 、 $\text{ZrO}_2 < 10\%$ および他のセラミック酸化物<5%を有するセラミック酸化物粉末をリチウムイオン電池の分離要素の製造のために使用する方法において、該セラミック酸化物粉末が、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満かつ $5\text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積を有しかつ0.8超の球形度指数を有するところの方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック酸化物の質量に基づくパーセントとして、合計 100%として、下記化学分析値：

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

他のセラミック酸化物 $< 5\%$

を有するセラミック酸化物粉末をリチウムイオン電池の分離要素の製造のために使用する方法において、該セラミック酸化物粉末が、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満かつ $5\text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積を有しかつ 0.8 超の球形度指数を有するところの方法。

10

【請求項 2】

該比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該酸化物粉末が、100 で 4 時間の乾燥後に測定されるとき、3% 未満の水分量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

該水分量が 2% 未満である、請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 6】

該水分量が 1% 未満である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

該水分量が 0.1% 未満である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

該酸化物粉末が、

90% 超の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ の含量、および / または

87% 超の SiO_2 含量、および / または

0.2% 超かつ 8% 未満の Al_2O_3 含量、および / または

1% 超かつ 8% 未満の ZrO_2 含量、および / または

4% 未満の他のセラミック酸化物の含量

30

を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

該酸化物粉末が、

95% 超の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ の含量、および / または

89% 超の SiO_2 含量、および / または

2% 超かつ 6% 未満の Al_2O_3 含量、および / または

3% 超かつ 6% 未満の ZrO_2 含量、および / または

2% 未満の他のセラミック酸化物の含量

40

を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

【請求項 11】

該酸化物粉末のシリカの 10 質量% 未満が結晶性である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

該酸化物粉末が、下記：

$D_{99.5} < 10\text{ }\mu\text{m}$ 、および / または

$D_{90} < 8\text{ }\mu\text{m}$ 、および / または

$D_{50} < 2\text{ }\mu\text{m}$ 、および / または

50

$$(D_{90} - D_{10}) / D_{50} < 10$$

の粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

該酸化物粉末が、下記：

$$D_{99.5} < 5 \mu\text{m}、および/または$$

$$D_{90} < 2 \mu\text{m}、および/または$$

$$D_{50} < 0.5 \mu\text{m}、および/または$$

$$(D_{90} - D_{10}) / D_{50} < 5$$

の粒子サイズ分布を有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法を適用する製造法によって得られた分離要素を含むリチウムイオン電池。

【請求項 15】

該分離要素が、セパレータ、いくつかの膜の重ね合わせから成るセパレータの一部であるセパレータ膜、1 以上のセパレータコーティングで被覆されたセパレータ、および電極コーティングから選択される、請求項 14 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカに基づく粉末の新規な使用、すなわち、リチウムイオン電池の分離要素を製造するための使用に関する。本発明はまた、こうして得られた分離要素、およびそのような分離要素を組み入れたリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電池は、特に携帯用電子デバイス（電話、コンピュータ、スチルカメラおよびムービーカメラ）におけるエネルギー源として通常使用されるが、電気自動車においても使用される。電池の中で、特にリチウムイオン電池が挙げられ得る。

【0003】

これらの電池は一般に、電解質、陽極および陰極からなり、上記 2 の電極は、短絡を回避するために、物理的に互いに分離されている。陽極と陰極を分離するためのバリヤは、1 以上の分離要素、慣用的には、任意的にセパレータコーティングで被覆されたセパレータ、または 1 または両方の電極に施与された電極コーティング、を用いて製造される。

【0004】

米国特許出願公開第 2012/015232 号明細書、同第 2007/117025 号明細書および同第 2012/094184 号明細書は、分離バリヤの例を記載している。

【0005】

分離バリヤは、高いイオン透過性、良好な機械的強度および、電池に使用される物質、特に電解質、に関する高い安定性を有しなければならない。

【0006】

一般に、セパレータは、ポリマーの 1 以上の層から成り、その総厚は典型的に数ミクロン ~ 数十ミクロンである。セパレータ層の 1 以上はまた、米国特許第 6,627,346 号明細書に記載されているように、無機物質、例えばアルミナまたはシリカ、の粒子を含み得る。これらの無機粒子は、特に、例えばいくつかのセルで構成されたまたは高いエネルギー密度を必要とする大容量の電池において、特に、高い温度（特に電池の暴走の場合）または衝撃の条件下でセパレータの機械的強度を改善するために、セパレータの表面でのコーティングとして、または 1 以上のセパレータ層を形成するポリマーにおけるフィラーの形態で添加される。

【0007】

しかし、セパレータがシリカを含む場合には、電解質による腐食に対するその耐性が低下

10

20

30

40

50

され得、それは、リチウムイオン電池の寿命を制限する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/015232号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2007/117025号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2012/094184号明細書

【特許文献4】米国特許第6,627,346号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

従って、シリカを含みかつより長い寿命を有する分離要素を含むリチウムイオン電池のための要求がある。

【0010】

本発明の1の目的は、少なくとも部分的にこの要求を満たすことである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、この目的は、リチウムイオン電池の分離要素の製造のために、セラミック酸化物の質量に基づくパーセントとして、合計100%として、下記化学分析値：

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

他のセラミック酸化物 < 5%

を有するセラミック酸化物粉末を使用することによって達成される。

20

【0012】

この方法は、上記酸化物粉末が、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満かつ $5\text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積（好ましくはBET法によって測定される）を有することにおいて注目すべきである。

【発明の効果】

【0013】

本明細書の残りにおいてより詳細に分かるように、本発明者らは、そのような酸化物粉末が、電解質による腐食に対する耐性を改善することを見出した。さらに、そのような酸化物粉末が、出発原料における酸化物の分散性および分離要素、特にセパレータの形状性（shapeability）を改善することに気付いた。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明に従う電池の一部の横断面を表す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

好ましくは、酸化物粉末がまた、下記の任意の特徴の1、好ましくはいくつかを有する。

酸化物粉末が好ましくは、3%未満、2%未満、好ましくは1.5%未満、好ましくは1%未満、好ましくは0.8%未満、好ましくは0.5%未満、好ましくは0.4%未満、さらには0.3%未満、さらには0.1%未満の、100で4時間の乾燥後に測定された水分量を有し、有利には、腐食耐性がそれによってさらに改善される、

40

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、90%超、好ましくは93%超、好ましくは95%超、好ましくは97%超、さらには98%超の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、87%超、好ましくは88%超、さらには89%超、および/または99.8%未満、さらには99%未満、さらには98%未満、さらには95%未満の SiO_2 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、0.05%超、さらには0.

50

2 % 超、さらには 0 . 5 % 超、さらには 1 % 超、さらには 2 % 超、さらには 3 % 超、および / または 8 % 未満、好ましくは 6 % 未満、さらには 5 % 未満の Al_2O_3 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、0 . 0 5 % 超、さらには 0 . 5 % 超、さらには 1 % 超、さらには 2 % 超、さらには 3 % 超、さらには 4 % 超、および / または 8 % 未満、好ましくは 6 % 未満の ZrO_2 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、4 % 未満、好ましくは 3 % 未満、好ましくは 2 % 未満、好ましくは 1 % 未満、さらには 0 . 5 % 未満、さらには 0 . 1 % 未満の「他のセラミック酸化物」の含量を有する、

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ の合計が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、「他のセラミック酸化物」の 8 0 % 超、さらには 9 0 % 超を占める、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、0 . 5 % 未満、好ましくは 0 . 3 % 未満、好ましくは 0 . 2 % 未満、さらには 0 . 1 % 未満の Fe_2O_3 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、0 . 5 % 未満、好ましくは 0 . 3 % 未満、好ましくは 0 . 2 % 未満、さらには 0 . 1 % 未満の P_2O_5 含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づくパーセントとして、0 . 1 % 未満、さらには 0 . 0 5 % 未満、さらには 0 . 0 1 % 未満、さらには 0 . 0 0 1 % 未満の金属鉄の含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づく質量パーセントとして、0 . 5 % 未満、好ましくは 0 . 1 % 未満、さらには 0 . 0 5 % 未満の遊離炭素の含量を有する、

酸化物粉末が、酸化物の質量に基づく質量パーセントとして、0 . 5 % 未満、好ましくは 0 . 1 % 未満、さらには 0 . 0 5 % 未満、さらには 0 . 0 1 % 未満の炭化ケイ素の含量を有し、酸化物粉末が、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する、

酸化物粉末が、0 . 8 超、好ましくは 0 . 8 5 超、さらには 0 . 9 超の球形度指数 (s p h e r i c i t y i n d e x) を有し、有利には、それによって上記粉末の使用が改善される、

酸化物粉末のシリカの質量による 1 0 % 未満、好ましくは 5 % 未満、好ましくは 1 % 未満が結晶性であり、残りがアモルファス相であり、1 実施態様では、上記酸化物粉末のシリカが実質的に全て、アモルファス形態である、

酸化物粉末の相対密度が、絶対密度の 9 8 % 超であり、さらには絶対密度の 9 9 % 超、さらには 9 9 . 5 % 超である、

酸化物粉末が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の $D_{99.5}$ パーセンタイルを有する、

酸化物粉末が、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の D_{90} パーセンタイルを有する、

酸化物粉末が、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、および好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 超の D_{50} パーセンタイルを有する、

酸化物粉末が、1 0 未満、さらには 5 未満の $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ 比を有する、

酸化物粉末が、 $0.2\text{ g}/\text{cm}^2$ 超および / または $1\text{ g}/\text{cm}^2$ 未満のアンタップ (u n t a p p e d) 密度を有する、

1 実施態様では、例えば酸化物粉末を疎水性にするために、またはポリマーにおけるその分散を改善するために、例えばシランまたはシロキサンまたはヘキサメチルジシラザンに基づくグラフト化を使用して、酸化物粉末の表面が官能化されている。

【0016】

分離要素は、特に、後述するように、本発明に従うデバイスのセパレータおよび / またはセパレータ膜および / またはセパレータコーティングおよび / または電極コーティングであり得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明はまた、セパレータ、いくつかの膜の重ね合わせから成るセパレータの一部であるセパレータ膜、1以上のセパレータコーティングで被覆されたセパレータ、電極コーティングで被覆された陽極および電極コーティングで被覆された陰極から選択されるデバイスに関する。ここで、

セパレータ（被覆されたまたはされていない）またはセパレータ膜、および／またはセパレータコーティング、および／または電極コーティング

（一般的に「分離要素」）が、500で2時間の焼成後に、セラミック酸化物の質量に基づくパーセントとして、合計100%として、下記化学分析値：

10

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

他のセラミック酸化物 < 5%

を有し、それがこれらの酸化物の粒子を含むこと、およびこれらのセラミック酸化物の粒子の比表面積が $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満かつ $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超であることに注目すべきである。

【 0 0 1 8 】

そのような分離要素は、「本発明に従う」分離要素として記載される。

【 0 0 1 9 】

本発明はまた、陽極および陰極（全体として「電極」）、ならびに陽極と陰極との間に位置する分離バリアを含むリチウムイオン電池に関する。上記分離バリアは、任意的にいくつかの分離膜を含むセパレータを含み、任意的に1以上のコーティングが、上記セパレータおよび／または陽極および／または陰極に、陽極と陰極を分離するように施与され、上記セパレータ、上記セパレータ膜および上記セパレータコーティングおよび／または電極コーティングによって形成される群から選択される少なくとも1の分離要素が、本発明に従う分離要素である。

20

【 0 0 2 0 】

本発明はまた、陽極、陰極および、陽極と陰極との間の分離バリアを含むリチウムイオン電池を製造する方法に関する。上記分離バリアは、セパレータ、任意的に上記セパレータに施与された任意的に1以上のセパレータコーティング、および任意的に陽極と陰極を分離するように陽極および／または陰極に施与された1以上のコーティングを含み、上記セパレータ、上記セパレータの膜、および上記セパレータコーティングおよび／または電極コーティングによって形成される群から選択される少なくとも1の分離要素が本発明に従う。

30

【 0 0 2 1 】

定義

表現「粒子のサイズ」は、レーザー粒子サイズ分析機を用いて行われる粒子サイズ分布解析によって慣用的に与えられる粒子のサイズを意味すると理解される。ここで使用されるレーザー粒子サイズ分析機はH O R I B A社からのP a r t i c a L A - 9 5 0である。

40

【 0 0 2 2 】

10 (D_{10})、50 (D_{50})、90 (D_{90}) および 99.5 ($D_{99.5}$) パーセントイルまたは「センチタイル」は、粉末の粒子のサイズの累積粒子サイズ分布曲線上の、それぞれ質量による10%、50%、90%および99.5%に対応する粒子のサイズであり、粒子のサイズは、増加する順に分類される。例えば、粉末の粒子の10質量%は D_{10} 未満のサイズを有し、粒子の90質量%は D_{10} 超のサイズを有する。パーセントイルは、レーザー粒子サイズ分析機を使用して得られる粒子サイズ分布により決定される。

【 0 0 2 3 】

表現「粉末の粒子の最大サイズ」は、当該粉末の99.5 ($D_{99.5}$) パーセントイル

50

を示す。

【0024】

粒子の粉末の球形度指数は、当該粉末の粒子の平均球形度指数（相加平均）であり、粒子の球形度指数は、その最も小さい直径と最も大きい直径との比に等しい。公知の測定法が予想され得、特にレーザー粒子サイズ分析または粉末の写真画像の観察である。

【0025】

酸化物粉末の「アンタップ密度」は、粉末をタップすることなく既定の体積をこの粉末で満たし、注入された質量を上記体積で割ることにより決定される。

【0026】

特に断らない限り、平均は相加平均である。

10

【0027】

特に断らない限り、分離要素の組成に関するパーセントは全て、500 で2時間焼成して有機成分を除去した後の、セラミック酸化物に基づく質量パーセントである。

【0028】

本発明の他の目的、局面、特性および利点はまた、以下の説明および実施例を考慮し、また添付の図面を見ると、分かるであろう。図1は、電極間に分離バリア（この特定の場合には、セパレータの形態）を備えた本発明に従う電池の一部の横断面を表す。

【0029】

図1は、分離バリア4、陽極6、陽極での集電器12、陰極8および陰極での集電器10から成る電池2の一部を表わす。陽極6、陰極8および分離バリア4は、電解質に浸漬されており、集電器10および12は電解質と接触している。陽極6および陰極8は、電極を構成する。

20

【0030】

陽極物質として使用される物質は好ましくは、グラファイト、チタネート、好ましくはチタン酸リチウム、または Si 、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）から選択されるケイ素に基づく化合物から選択され、上記ケイ素に基づく化合物は任意的に、炭素に基づく化合物、例えばグラファイトと混合されることが可能である。

【0031】

陰極物質として使用される物質は恐らく、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiNiO_2$ から選択され、これらの物質は任意的に、 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ または $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ におけるように、1以上のドーパントを含むことが可能である。

30

【0032】

電解質は好ましくは、カーボネート、エステルおよび/またはエーテルに基づく有機溶媒を含む溶液であり、上記溶媒は好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートから選択され、上記溶媒中に、好ましくは $LiFP_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiBOB$ およびそれらの混合物から選択される化合物が溶解されている。

【0033】

分離バリア4は、セパレータおよび任意的に、

40

セパレータの一方または両方の大きい面にわたって延びる、好ましくはそれ（それら）を完全に覆うセパレータコーティング、および/または

一方または両方の電極にわたって延びる、好ましくはそれ（それら）を完全に覆う電極コーティング

から成る。

【0034】

本発明によれば、少なくとも1の分離要素、すなわちセパレータ（またはセパレータ膜）、セパレータコーティングおよび電極コーティングから選択される要素、好ましくは分離バリアを構成する全ての分離要素が、焼成後に、セラミック酸化物の質量に基づいて合計

50

100%として、下記：

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

他のセラミック酸化物 < 5% ,

の組成を有し、これらの酸化物の粒子の比表面積が $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満かつ $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超である。

【0035】

これらの酸化物の粒子の比表面積は、The Journal of the American Chemical Society 60 (1938), 309~316 頁に記載された BET (Brunauer Emmet Teller) 法にしたがって、原料として使用された粉末の比表面積を測定することにより容易に評価され得る。実際、分離要素を製造するための公知の方法は、酸化物粒子が上記要素を形成するために集められるとき、酸化物粒子の形状を実質的に変えない。

10

【0036】

本発明にしたがって使用される粉末の化学分析値に従う化学分析値および $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満かつ $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超の比表面積を有する、販売されている粉末の大部分は、100 で4時間乾燥した後に3%未満の水分量を有する。さらに、当業者は、この水分量を特に3%未満の値に低下させるやり方を知っている。 $400 \sim 500$ の温度での空気中での熱処理(この温度で2時間超の保持時間を伴う)は、酸化物粉末の水分量を低下させることを可能にする手段の一つである。別の手段は、酸化物粉末を 10^{-1} Pa 未満の圧力で、 $110 \sim 300$ の温度で、典型的に5時間に等しい時間、減圧熱処理に付すことから成る。

20

【0037】

水分量は、実施例に記載されたように測定され得る。

【0038】

分離要素の開放空隙率(open porosity)は、特に分離要素がセパレータの場合には、好ましくは、上記分離要素の体積の20%超、好ましくは30%超、好ましくは40%超、好ましくは50%超、および90%未満、好ましくは80%未満、好ましくは70%未満である。

30

【0039】

一般に、本発明に従う分離要素は特に、

A) 出発原料が、上記で定義された酸化物粉末をそれに添加することによって調製される、

B) 上記出発原料が、上記分離要素を形成するように成形される
に従う方法に従って製造され得る。

【0040】

出発原料は好ましくは、出発原料に基づく質量%として、0.1%超、好ましくは1%超、好ましくは5%超、好ましくは10%超、好ましくは20%超、さらには40%超、および90%未満、さらには80%未満、さらには70%未満の上記酸化物粉末を含む。

40

【0041】

酸化物粉末は、出発原料への導入に好都合であるために、例えば顆粒の形態に凝集され得る。

【0042】

出発原料、特にセパレータおよび/またはセパレータ膜の製造に入る出発原料は、好ましくはポリマーを含む。ポリマーは好ましくは、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、セルロースおよびそれらの混合物によって形成される群から選択され、好ましくはポリエチレンテレフタレート、フルオロポリマーおよびポリオレフィンおよびそれらの混合物によって形成される群から選択され、好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン(またはPTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、

50

ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオキシプロピレンおよびそれらの混合物によって形成される群から選択される。

【0043】

セパレータは、従来公知の方法、例えば米国特許第6,627,346号明細書または特開2000-208123号公報に記載された方法に従って製造され得る。

【0044】

特に、セパレータは、下記工程

a) ポリマー、任意的に多孔性を生じるための添加剤、例えばオイル、および酸化物粉末を混合することにより懸濁物を調製すること、

b) 膜を形成するように、上記ポリマーの融点より高い、一般的に上記温度より20~60 高い温度で、上記懸濁物を押出すこと、

c) 好ましくは、押出された膜を、上記ポリマーの結晶性および配向を高めるように熱処理すること、

d) 上記押出された膜に多孔性をつくること、および任意的に熱処理すること、

e) 任意的に、得られた上記多孔性膜を乾燥すること

を含む方法を使用して製造され得る。

【0045】

工程c)では、熱処理温度が、使用されたポリマーの性質に依存する。例えば、ポリプロピレン膜の場合には、110~160 の温度で3秒~200秒の時間適用される熱処理が非常に適する。

【0046】

工程d)では、多孔性が、例えば、添加剤の抽出または除去から結果し得る。他の方法、例えば膜延伸法も行われ得る。

【0047】

セパレータは、こうして製造された幾つかの重ねられた多孔性膜から成り得る。これらの膜は、独立して製造され得、そして熱プレスされ得る。膜の数は典型的に、1~5であり得る。例えば、3の重ねられた膜を含み得る。

【0048】

好ましくは、セパレータが、本発明に従うセパレータ膜を含む。上記セパレータ膜は実質的に、上記セパレータの中央で、特に上記セパレータの中心面に沿って伸びる。

【0049】

セパレータは好ましくは、5μm超かつ100μm未満、さらには50μm未満、さらには30μm未満、さらには20μm未満の厚さを有する。

【0050】

1の好ましい実施態様では、シリカが、セパレータの容積(volume)において実質的に均一に分布されている。

【0051】

セパレータコーティングは、従来公知の方法に従って製造され、そしてセパレータに施与され得る。

【0052】

特に、セパレータコーティングは、下記工程：

i. 上記酸化物粉末、溶媒およびバインダーを含むスリップを調製すること、

ii. 上記スリップをセパレータの表面に、当業者に公知の方法、例えばスクリーンブリンティング、ドクターブレード法、テープキャストイングまたはスリップキャストイングに従って沈着させること、ここで沈着厚さは一般に1~560μm、好ましくは2~10μmである、

iii. 乾燥すること

を含む方法を使用して製造され得る。

【0053】

工程i.において、使用されるバインダーは特に、樹脂、エスエル、例えばポリエチルア

10

20

30

40

50

クリレートエステル、ポリビニルアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはフルオロポリマー、例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）であり得る。

【0054】

溶媒は、例えば水、N - メチル - 2 - ピロリドン（またはNMP）、アセトン、キシレンまたはクロロホルムであり得る。

【0055】

スリップはまた、使用される沈着プロセスの関数として、粘度を調整することを可能にする剤を含み得る。1実施態様では、スリップがそのような剤を含まない。

【0056】

セパレータコーティングは好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 超、さらには $3\mu\text{m}$ 以上、さらには $5\mu\text{m}$ 以上、および $15\mu\text{m}$ 未満、さらには $10\mu\text{m}$ 未満、さらには $8\mu\text{m}$ 未満の厚さを有する。

10

【0057】

1実施態様では、セパレータ、好ましくは本発明に従うセパレータが、本発明に従う第一および第二のセパレータコーティングによってそれぞれ被覆された第一および第二の大きい面を含む。

【0058】

セパレータコーティングの製造のために上述したのと同じ方法が、電極コーティングを製造し、そして一方または両方の電極をそれでコーティングするために使用され得る。

【0059】

電極コーティングは、 $1\mu\text{m}$ 超、さらには $3\mu\text{m}$ 超、さらには $5\mu\text{m}$ 超、および好ましく $15\mu\text{m}$ 未満、さらには $10\mu\text{m}$ 未満、さらには $8\mu\text{m}$ 未満の厚さを有する。

20

【0060】

本発明によれば、非常に優先的にシリカ粒子から成る酸化物粉末が $40\text{m}^2/\text{g}$ 未満かつ $5\text{m}^2/\text{g}$ 超の比表面積を有する。

【0061】

そのような粉末は例えば、Saint - Gobain社によってNS - 950およびNS - 980の名称で販売されている。他のシリカ粉末、例えばケイ素工業から結果するシリカ粉末が適し得る。

【実施例】

30

【0062】

下記実施例は、例示の目的のために与えられ、本発明を制限しない。

【0063】

化学分析は、1000で4時間焼成された粉末に関して行われた。0.5%超の含量を有する構成成分に関しては蛍光x線によって、0.5%未満の量で存在する構成成分の含量はICP - AES（誘導結合プラズマ発光分光法）によって決定された。

【0064】

粉末の粒子のサイズおよびパーセントイル10、50、90および99.5の測定はHORIBA社からのPartica LA - 950レーザー粒子サイズ分析機を使用して行われた。

40

【0065】

粉末の比表面積は、The Journal of the American Chemical Society 60 (1938), 309 ~ 316 頁に記載されたBET (Brunauer Emmet Teller) 法によって計算された。

【0066】

粉末の水分量は、下記方法によって決定された。すなわち、質量 m_1 のサンプルが秤量され、皿に入れてオープン中に4時間置かれる。4時間後、皿がオープンから取り出され、そして皿に含まれる粉末の温度が低下するようにデシケータ（例えばシリカゲルを含む）に置かれる。オープンから取り出された後遅くとも30分で、乾燥後のサンプルの質量 m_2 が決定される。その後、粉末の水分量が、 $100 \times (m_1 - m_2) / m_1$ として計算

50

される。

【0067】

腐食耐性が、下記方法によって測定された。試験されるべき粉末が、110 で2日間、オープン中であらかじめ乾燥される。次いで、3gの粉末がテフロン（登録商標）容器に導入される。

【0068】

アルゴン下でのグローブボックス中で、粉末を腐食するために使用されるであろう電解質が、下記方法で調製される。すなわち、

25gのヘキサフルオロリン酸リチウム LiFP_6 （「>99.99%電池グレード」、Sigma-Aldrich社によって販売された）（ LiFP_6 はリチウムイオン電池において通常使用される電解質である）、

109gのエチレンカーボネート、および

88.2gのジメチルカーボネート

が、300mlに等しい容量を有するアルミニウムフラスコに導入される。この混合物が12時間攪拌される。

【0069】

なおもグローブボックス中で、15gの上記混合物が、試験されるべき粉末を含むテフロン（登録商標）容器に導入される。テフロン（登録商標）容器が密封され、そして、電池の極限条件を刺激するために、75 で14日間オープンに置かれる。

【0070】

この14日間の終わりに、サンプルが回収され、そして液相が、単にデカントすることにより固相から分離される。次いで、液相が0.45 μm フィルター上で濾過されて、微粉末を電解質から除去する。

【0071】

次に、このろ液の2mlが回収され、これが、ICPアッセイのために、50mlのバイアルに2mlの塩酸（30質量%溶液）とともに入れられる。電解質も、測定ブランクとして供するために、ICP測定に付される。

【0072】

ICPの校正範囲は、0~200ppmで行われる。試験された粉末の各々に関して元素Siがアッセイされる。電解質に存在するケイ素の量が少ないほど、試験された粉末の上記電解質に対する耐性が高い。

【0073】

球形度指数が、走査電子顕微鏡を使用して得られた粉末の画像から決定された。少なくとも500の粒子の球形度指数が決定され、次いで、粉末の球形度指数を決定するために、それらの相加平均が計算された。

【0074】

下記粉末が試験された。

比較実施例1の粉末は、従来のセパレータにおいて使用されている粉末である。それは、Aerosil 200粉末（Degussa社製）である。

比較実施例2の粉末は、従来のセパレータにおいて使用されている粉末である。それは、Cabosil CT-1111G粉末（Cabot社製）である。

実施例3の粉末は、本発明に従う分離要素で使用されることが意図され、NS-950粉末（Saint-Gobain社によって販売）である。

実施例4の粉末は、本発明に従う分離要素において使用されることが意図され、NS-980粉末（Saint-Gobain社によって販売）である。

【0075】

下記表1は、試験された粉末の特性をまとめたものである。

【0076】

10

20

30

40

実施例	比表面積 (m^2/g)	化学分析値 (%)							水分量 (%)	球形度 指数
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	ZrO_2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	その他		
1	200	< 0.05	-	-	> 99.8	-	> 99.8	< 0.15	3.4	0.98
2	225	< 0.05	< 0.05	-	> 99.8	-	> 99.8	< 0.2	3.8	0.98
3	10	3.63	0.17	0.17	89.4	5.07	98.1	1.56	0.6	0.98
4	10	1.07	0.13	0.08	90.3	6.30	97.67	2.12	0.6	0.98

表 1

10

【 0 0 7 7 】

電解質による腐食に対する耐性の試験後の電解質中の測定されたケイ素元素の量を下記表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例	腐食試験後の電解質中の測定されたケイ素の量 (%)
1	5.2
2	3.9
3	0.07
4	0.2

20

表 2

【 0 0 7 9 】

表 2 における結果が示すように、本発明に従う分離要素において使用される実施例 3 および 4 のシリカ粉末は、驚くべきことに、従来の分離要素において使用される実施例 1 および 2 のシリカ粉末よりもはるかに高い、 LiFP_6 電解質における腐食に対する耐性を有する。実施例 3 に従うシリカ粉末は、それらの全ての中で好ましい粉末である。

30

【 0 0 8 0 】

今明らかなように、本発明はこのように、リチウムイオン電池の分離要素の、電解質による腐食に対する耐性を改善する手段を提供し、それは、電池の経時的安定性および性能を改善することを可能にする。

【 0 0 8 1 】

使用された本発明に従う酸化物粉末はまた、従来のシリカ粉末（フュームドシリカ、沈降シリカ）と比較して、より低い再水和性（ rehydratability ）を有する。すなわち、このより低い再水和性は、電池における電解質の分解、フッ化水素酸の形成および気体の発生を制限し、したがって、電池の寿命を延ばすことに寄与する。

40

【 0 0 8 2 】

再水和性は、100 で 4 時間乾燥された酸化物粉末と、35 および 80 % 湿度で空气中で 96 時間処理した後の同じ酸化物粉末との間の水分量の違いと逆である。

【 0 0 8 3 】

実施例の粉末の再水和性を下記表 3 に示す。

【 0 0 8 4 】

実施例	再水和性 (%)
1	6.2
2	3.9
3	0.5
4	0.5

表 3

【 0 0 8 5 】

10

さらに、使用された本発明に従う酸化物粉末は、従来のシリカ粉末（フュームドシリカ、沈降シリカ）よりも高い流動性を有する。このより高い流動性は、取り扱い性および分散性を改善し、それによって、これらの粉末の加工性を改善する。

【 0 0 8 6 】

最後に、驚いたことに、0.8より高い球形度指数を有する本発明に従う粉末の使用は、有利なことに、セパレータのポリマーにおける上記粉末の粒子のより均一な分散を結果する。

【 0 0 8 7 】

もちろん、本発明は、例示および非制限的实施例として与えられた、記載された実施態様に限定されない。

20

【 符号の説明 】

【 0 0 8 8 】

- 2 電池
- 4 分離バリア
- 6 陽極
- 8 陰極
- 10 集電器
- 12 集電器

【 図 1 】

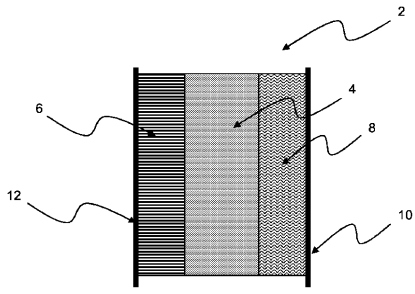


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2013/060515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/16 ADD. H01M10/0525 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/015232 A1 (TESHIMA YUKAKO [JP] ET AL) 19 January 2012 (2012-01-19) the whole document -----	1-15
X	US 2007/117025 A1 (IKUTA SHIGEO [JP] ET AL) 24 May 2007 (2007-05-24) the whole document -----	1-15
X	US 2012/094184 A1 (ABE HIROSHI [JP] ET AL) 19 April 2012 (2012-04-19) the whole document -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 March 2014		Date of mailing of the international search report 11/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Koessler, Jean-Luc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2013/060515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012015232 A1	19-01-2012	CN 102130315 A JP 2011165660 A KR 20110083515 A US 2012015232 A1	20-07-2011 25-08-2011 20-07-2011 19-01-2012
US 2007117025 A1	24-05-2007	CN 1806351 A EP 1657767 A1 JP 4781263 B2 KR 20060030897 A US 2006105245 A1 US 2007117025 A1 WO 2005124899 A1	19-07-2006 17-05-2006 28-09-2011 11-04-2006 18-05-2006 24-05-2007 29-12-2005
US 2012094184 A1	19-04-2012	CN 102460773 A KR 20120023078 A US 2012094184 A1 WO 2010143677 A1	16-05-2012 12-03-2012 19-04-2012 16-12-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2013/060515

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M2/16 ADD. H01M10/0525		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/015232 A1 (TESHIMA YUKAKO [JP] ET AL) 19 janvier 2012 (2012-01-19) le document en entier -----	1-15
X	US 2007/117025 A1 (IKUTA SHIGEO [JP] ET AL) 24 mai 2007 (2007-05-24) le document en entier -----	1-15
X	US 2012/094184 A1 (ABE HIROSHI [JP] ET AL) 19 avril 2012 (2012-04-19) le document en entier -----	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 mars 2014		11/03/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Koessler, Jean-Luc

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2013/060515

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012015232	A1	19-01-2012	CN	102130315 A	20-07-2011
			JP	2011165660 A	25-08-2011
			KR	20110083515 A	20-07-2011
			US	2012015232 A1	19-01-2012

US 2007117025	A1	24-05-2007	CN	1806351 A	19-07-2006
			EP	1657767 A1	17-05-2006
			JP	4781263 B2	28-09-2011
			KR	20060030897 A	11-04-2006
			US	2006105245 A1	18-05-2006
			US	2007117025 A1	24-05-2007
			WO	2005124899 A1	29-12-2005

US 2012094184	A1	19-04-2012	CN	102460773 A	16-05-2012
			KR	20120023078 A	12-03-2012
			US	2012094184 A1	19-04-2012
			WO	2010143677 A1	16-12-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ナハ, ナビル

フランス国, 7 7 7 0 0 セリ, インパッセ デュ クロ デュ ヴィラージュ 4

(72)発明者 ブッサン - ルー, イヴ

フランス国, モンファヴェ 8 4 1 4 0, シュマン ド ラ ヴェルディエール 1 3 5 0

Fターム(参考) 4G073 BA21 BA36 BA57 BD23 CE01 GA11 GA12 GA19 UB60

5H021 AA06 CC03 CC04 EE22 HH01 HH03 HH04

5H050 AA18 BA17 CA02 CA07 CA15 CA17 CB01 CB03 DA19 FA17

FA18