

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-114388
(P2019-114388A)

(43) 公開日 令和1年7月11日(2019.7.11)

(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 L	5HO21
	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 M	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2017-246124 (P2017-246124)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成29年12月22日 (2017.12.22)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	小村 慎吾 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 BB12 CC04 EE02 EE22 HH00

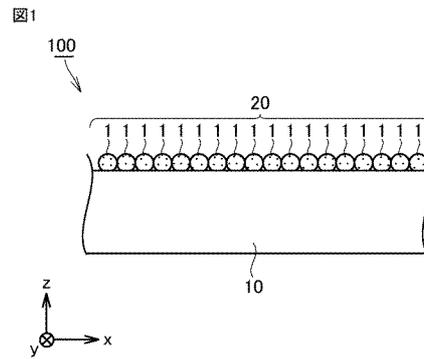
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】連続充放電時および過充電時の発熱を抑制し得るリチウムイオン二次電池用セパレータを提供すること。

【解決手段】リチウムイオン二次電池用セパレータは、多孔質フィルム10および粒子層20を少なくとも含む。多孔質フィルム10は5秒/100ml以上120秒/100ml以下の透気抵抗度を有する。粒子層20は多孔質フィルム10の表面の少なくとも一部に形成されている。粒子層20は多孔質である。粒子層20は複数個の複合粒子1からなる。複数個の複合粒子1の各々はポリフェニレンサルファイドおよび酸化チタン粒子を含む。多孔質フィルム10の表面のうち粒子層20が形成されている領域において、複数個の複合粒子1による被覆率が3%以上35%以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多孔質フィルムおよび粒子層を少なくとも含み、
前記多孔質フィルムは 5 秒 / 1 0 0 m l 以上 1 2 0 秒 / 1 0 0 m l 以下の透気抵抗度を有し、
前記粒子層は前記多孔質フィルムの表面の少なくとも一部に形成されており、
前記粒子層は多孔質であり、
前記粒子層は複数個の複合粒子からなり、
前記複数個の複合粒子の各々はポリフェニレンサルファイドおよび酸化チタン粒子を含み、
前記多孔質フィルムの前記表面のうち前記粒子層が形成されている領域において、前記複数個の複合粒子による被覆率が 3 % 以上 3 5 % 以下である、
リチウムイオン二次電池用セパレータ。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示はリチウムイオン二次電池用セパレータに関する。

【背景技術】**【0002】**

特開 2 0 1 6 - 2 0 1 3 2 7 号公報（特許文献 1）は、リチウムイオン二次電池用セパレータ（以下「セパレータ」と略記され得る）の表面を耐熱層で被覆することを開示している。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2 0 1 6 - 2 0 1 3 2 7 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

セパレータは多孔質フィルムである。セパレータは正極および負極の間に配置される。セパレータは電解液を透過させる。セパレータは正極および負極を電氣的に絶縁している。

30

【0005】

一般にセパレータはポリオレフィン材料（例えばポリエチレン等）により形成されている。ポリオレフィン材料は比較的低い融点を有する。そのため電池が発熱した際、セパレータが熱収縮することにより、正極および負極が接触する可能性がある。

【0006】

特許文献 1 ではセパレータの表面を耐熱層が被覆している。耐熱層は、耐熱性に優れる材料（例えば金属酸化物材料等）により形成されている。耐熱層がセパレータ（多孔質フィルム）の表面を被覆していることにより、電池が発熱した際、多孔質フィルムの熱収縮が抑制されることが期待される。

40

【0007】

しかし本開示の新知見によれば、耐熱層が多孔質フィルムの表面を被覆していることにより、連続充放電時および過充電時の発熱が大きくなる可能性もある。耐熱層が多孔質フィルムの細孔を塞ぐことにより、電気抵抗が増加し、ジュール熱が大きくなるためと考えられる。

【0008】

本開示の目的は、連続充放電時および過充電時の発熱を抑制し得るリチウムイオン二次電池用セパレータを提供することである。

【0009】

50

以下本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により、特許請求の範囲が限定されるべきではない。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本開示のリチウムイオン二次電池用セパレータは、多孔質フィルムおよび粒子層を少なくとも含む。多孔質フィルムは5秒/100ml以上120秒/100ml以下の透気抵抗度を有する。粒子層は多孔質フィルムの表面の少なくとも一部に形成されている。粒子層は多孔質である。粒子層は複数個の複合粒子からなる。複数個の複合粒子の各々はポリフェニレンサルファイドおよび酸化チタン粒子を含む。多孔質フィルムの表面のうち粒子層が形成されている領域において、複数個の複合粒子による被覆率が3%以上35%以下である。

10

【0011】

本開示のセパレータでは耐熱層が粒子層である。粒子層は複数個の複合粒子からなる。複合粒子はポリフェニレンサルファイド(PPS)および酸化チタン粒子を含む。PPSのみでは粒子層の形成は困難であると考えられる。酸化チタン粒子がコアとなることにより、PPSを含む複合粒子の形成が可能になると考えられる。粒子層の採用により、被覆率を低く抑えることができると考えられる。複合粒子同士の間には大きな隙間が形成されやすいためと考えられる。

【0012】

本開示のセパレータにおいて、複数個の複合粒子による被覆率は35%以下である。これにより多孔質フィルムの表面において細孔の開口部が適度に残存すると考えられる。その結果、連続充放電時および過充電時のジュール熱が小さくなることが期待される。

20

【0013】

PPSおよび酸化チタン粒子は高い熱伝導率を有する。複数個の複合粒子による被覆率が3%以上であることにより、複数個の複合粒子が接続しやすくなると考えられる。複数個の複合粒子が接続することにより、多孔質フィルムの表面に放熱経路が形成されると考えられる。連続充放電時および過充電時に、放熱経路を通じて熱が逃がされることにより、発熱が抑制されることが期待される。

【0014】

さらにPPSは電解液に膨潤し得る。酸化チタン粒子は電解液に対する濡れ性が良好である。そのため粒子層の形成に伴う電気抵抗の増加が抑制され、ジュール熱が小さくなることが期待される。

30

【0015】

以上の作用の相乗により、本開示のセパレータを含むリチウムイオン二次電池では、連続充放電時および過充電時の発熱が抑制されることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は本実施形態のリチウムイオン二次電池用セパレータの構成の一例を示す断面概念図である。

40

【図2】図2は被覆率の測定方法を説明するための平面概念図である。

【図3】図3は連続充放電時および過充電時の電池温度と被覆率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下本開示の実施形態(以下「本実施形態」と記される)が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0018】

<リチウムイオン二次電池用セパレータ>

図1は本実施形態のリチウムイオン二次電池用セパレータの構成の一例を示す断面概念

50

図である。セパレータ 100 は、多孔質フィルム 10 および粒子層 20 を少なくとも含む。

【0019】

《多孔質フィルム》

多孔質フィルム 10 は例えば $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。多孔質フィルム 10 は例えば $9\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。多孔質フィルム 10 は例えばポリオレフィン材料により形成されていてもよい。多孔質フィルム 10 は例えばポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) 等により形成されていてもよい。

【0020】

多孔質フィルム 10 は例えば単層構造を有してもよい。多孔質フィルム 10 は例えば PE 製の多孔質フィルムのみにより形成されていてもよい。多孔質フィルム 10 は多層構造を有してもよい。多孔質フィルム 10 は、例えば PP 製の多孔質フィルム、PE 製の多孔質フィルムおよび PP 製の多孔質フィルムがこの順序で積層されることにより形成されていてもよい。

10

【0021】

多孔質フィルム 10 は $5\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ 以上 $120\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ 以下の透気抵抗度を有する。「透気抵抗度」は「JIS P 8117：紙及び板紙、透気度及び透気抵抗度試験方法（中間領域）、ガーレー法」に準拠した方法により測定される。透気抵抗度が $5\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ 未満であると、例えば自己放電が起こりやすくなる可能性がある。透気抵抗度が $120\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ を超えると、連続充放電時および過充電時の発熱が大きくなる可能性がある。

20

【0022】

《粒子層》

粒子層 20 は多孔質フィルム 10 の表面の少なくとも一部に形成されている。粒子層 20 は、多孔質フィルム 10 の片面（片方の主面）に形成されていてもよい。粒子層 20 は、多孔質フィルム 10 の両面（両方の主面）に形成されていてもよい。粒子層 20 は例えば $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。

【0023】

粒子層 20 は複数個の複合粒子 1 からなる。複数個の複合粒子 1 の各々は PPS および酸化チタン粒子を含む。複数個の複合粒子 1 の各々は、実質的に PPS および酸化チタン粒子のみから形成されていてもよい。複数個の複合粒子 1 は例えば射出成形法、スプレー法、スプレードライ法等により形成され得る。

30

【0024】

複数個の複合粒子 1 は、例えば $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下の $D50$ を有してもよい。「 $D50$ 」はレーザ回折散乱法によって得られる体積基準の粒子径分布において微粒側からの積算粒子体積が全粒子体積の 50% になる粒子径を示す。複数個の複合粒子 1 は、例えば $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $3.8\ \mu\text{m}$ 以下の $D50$ を有してもよい。該範囲において連続充放電時および過充電時の発熱が小さくなることが期待される。

【0025】

なお複数個の複合粒子 1 は、連続充放電時および過充電時の発熱が抑制され得る限り、例えば PPS 以外の高分子材料および酸化チタン粒子以外の無機化合物粒子等をさらに含んでもよい。

40

【0026】

PPS は $15\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度の熱伝導率を有し得る。酸化チタン粒子は $9\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度の熱伝導率を有し得る。粒子層 20 はその構成成分の熱伝導率が高いため、放熱経路として機能することが期待される。さらに PPS は電解液に膨潤し得る。酸化チタン粒子は電解液に対する濡れ性が良好である。そのため粒子層 20 の形成に伴う電気抵抗の増加が抑制され、ジュール熱が小さくなることが期待される。

【0027】

粒子層 20 において PPS および酸化チタン粒子の質量比は、例えば「PPS：酸化チ

50

タン粒子 = 40 : 60 ~ 95 : 5」であってもよい。PPSおよび酸化チタン粒子の質量比は、例えば「PPS : 酸化チタン粒子 = 70 : 30 ~ 95 : 5」であってもよい。該範囲において連続充放電時および過充電時の発熱が小さくなることが期待される。酸化チタン粒子は例えば0.05 μm以上0.2 μm以下のD50を有してもよい。

【0028】

《被覆率》

本実施形態では、多孔質フィルム10の表面のうち粒子層20が形成されている領域において、複数個の複合粒子1による被覆率が3%以上35%以下である。被覆率が35%以下であることにより、多孔質フィルム10の表面において細孔の開口部が適度に残存すると考えられる。細孔の開口部が適度に残存することにより、連続充放電時および過充電時のジュール熱が小さくなると考えられる。被覆率が3%以上であることにより、複数個の複合粒子1が接続しやすくなると考えられる。複数個の複合粒子1が接続することにより、多孔質フィルム10の表面に放熱経路が形成されると考えられる。連続充放電時および過充電時に、放熱経路を通じて熱が逃がされることにより、発熱が抑制されることが期待される。

10

【0029】

被覆率は30%以下であってもよい。被覆率は23%以下であってもよい。被覆率は15%以下であってもよい。被覆率は8%以下であってもよい。これらの範囲において連続充放電時および過充電時の発熱が小さくなることが期待される。

20

【0030】

図2は被覆率の測定方法を説明するための平面概念図である。被覆率は次のようにして測定される。走査型電子顕微鏡(SEM)により、多孔質フィルム10の表面の法線方向(図1および2のz軸方向)から、粒子層20が観察される。200 μm × 300 μmの矩形領域のSEM画像が取得される。SEM画像が2値化される。粒子層20は多孔質であるため、2値化によりSEM画像が粒子層20(複数個の複合粒子1による被覆部)と、孔2(非被覆部)とに分けられる。複数個の複合粒子1の合計面積が測定される。該合計面積が矩形領域(200 μm × 300 μm)の面積で除されることにより、被覆率が算出される。被覆率は少なくとも3個の矩形領域(200 μm × 300 μm)で測定される。少なくとも3個の算術平均が採用される。

30

【0031】

《リチウムイオン二次電池の用途》

本実施形態のセパレータ100は、例えばハイレート充放電が求められる車載用の高容量電池に好適であると考えられる。該高容量電池は充放電時の発熱が大きい傾向があるためである。ただし本実施形態のセパレータ100は車載用の高容量電池向けに限定されるべきではない。本実施形態のセパレータ100はあらゆる用途のリチウムイオン二次電池に適用可能であると考えられる。

【実施例】

【0032】

以下本開示の実施例が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

40

【0033】

<リチウムイオン二次電池用セパレータの製造>

《実施例1》

以下の材料が準備された。

多孔質フィルム10 : ポリオレフィン多孔質膜(厚さ = 15 μm)

PPS

酸化チタン粒子(D50 = 0.1 μm)

【0034】

PPSの溶解液が調製された。PPSの溶解液および酸化チタン粒子(粉体)が混合された。これにより原料液が調製された。PPSおよび酸化チタン粒子の質量比は「PPS

50

：酸化チタン粒子 = 70 : 30」である。

【0035】

スプレードライヤ（大川原化工機社製）が準備された。スプレードライヤに原料液が投入された。原料液の投入速度は0.1リットル/分である。スプレードライヤにおいてディスペンサの回転数は5000rpmである。これによりスプレードライヤにおいて複合粒子1が生成された。複合粒子1は0.2μmのD50を有する。複合粒子1のD50は、例えば原料液の投入速度およびディスペンサの回転数等により調整可能であると考えられる。

【0036】

スプレードライヤの散布口の下を多孔質フィルム10が搬送されることにより、複合粒子1が多孔質フィルム10の表面に散布された。多孔質フィルム10の搬送速度は0.1m/秒である。多孔質フィルム10が80℃に加熱されることにより、複合粒子1が多孔質フィルム10の表面に熱溶着した。これにより粒子層20が形成された。以上よりセパレータ100が製造された。

10

【0037】

前述の方法により被覆率が測定された。実施例1の被覆率は3%である。被覆率は例えば多孔質フィルムの搬送速度等により調整可能であると考えられる。

【0038】

《比較例1》

複数個の複合粒子1が0.1μmのD50を有するように各種条件が検討された。しかし複数個の複合粒子1の調製は困難であった。

20

【0039】

《実施例2～6》

スプレードライヤにおいて原料液の投入速度およびディスペンサの回転数が変更されることにより、複数個の複合粒子1が下記表1のD50を有するようにそれぞれ調製された。これを除いては実施例1と同様にセパレータ100がそれぞれ製造された。

【0040】

《実施例7～11、比較例2および3》

多孔質フィルム10の搬送速度が変更されることにより、下記表1の被覆率を有するセパレータ100がそれぞれ製造された。

30

【0041】

《実施例12～13、比較例4》

下記表1に示されるように、PPSおよび酸化チタン粒子の質量比が変更されることを除いては、実施例1と同様にセパレータ100がそれぞれ製造された。

【0042】

《比較例5》

下記表1に示されるように、多孔質フィルムの表面に、PVdFおよび酸化チタン粒子からなる層が形成されることを除いては、実施例1と同様にセパレータ100が製造された。

【0043】

《比較例6》

多孔質フィルム10の表面に粒子層20が形成されず、多孔質フィルム10がそのままセパレータ100として準備された。

40

【0044】

<評価>

《粒子層の分析》

1. 飛行時間型二次イオン質量分析

日立ハイテクノロジーズ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)により、各実施例において粒子層20の質量スペクトルが取得された。各実施例の質量スペクトルでは、m/z 140にピークが検出された。すなわち各実施例の粒子層20

50

は、TOF-SIMSによる質量スペクトルにおいて m/z 140にピークを有する。 m/z 140のピークは分子イオン($C_6H_4S_2^+$)に由来すると考えられる。分子イオン($C_6H_4S_2^+$)はPPSに由来すると考えられる。

【0045】

2. フーリエ変換赤外分光分析

島津製作所社製のフーリエ変換赤外分光光度計(F T - I R)により、各実施例において粒子層20の赤外吸収スペクトルが取得された。各実施例の赤外吸収スペクトルでは、 $700 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$ 近傍にピークが検出された。すなわち各実施例の粒子層20は、F T - I Rによる赤外吸収スペクトルにおいて $700 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$ 近傍にピークを有する。 $700 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは TiO_2 に由来すると考えられる。

10

【0046】

《リチウムイオン二次電池の製造》

1. 正極の準備

以下の材料が準備された。

正極活物質：ニッケルコバルトアルミン酸リチウム($D50 = 6 \sim 9.4 \mu\text{m}$ 程度)

導電材：アセチレンブラック(A B)

バインダ：ポリフッ化ビニリデン(P V d F)

溶媒：N - メチル - 2 - ピロリドン(N M P)

集電体：アルミニウム箔(厚さ = $15 \mu\text{m}$)

【0047】

正極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、ペーストが調製された。固形分の混合比は「正極活物質：導電材：バインダ = 92 : 5 : 2 (質量比)」である。ペーストの固形分比率は65質量%である。ペーストが集電体の表面に塗布され、乾燥されることにより、正極合材層が形成された。正極合材層の目付(乾燥後)は $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。正極合材層が圧縮されることにより正極が製造された。正極合材層の狙い密度(圧縮後)は $3.5 \pm 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。

20

【0048】

2. 負極の準備

以下の材料が準備された。

負極活物質：天然黒鉛($D50 = 14.6 \mu\text{m}$)

導電材：A B

バインダ：カルボキシメチルセルロース(C M C)

溶媒：水

集電体：銅箔(厚さ = $12 \mu\text{m}$)

30

【0049】

負極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、ペーストが調製された。固形分の混合比は「負極活物質：導電材：バインダ = 95 : 3 : 2 (質量比)」である。ペーストの固形分比率は60質量%である。ペーストが集電体の表面に塗布され、乾燥されることにより、負極合材層が形成された。負極合材層の面積あたりの容量は、正極合材層の面積あたりの容量の1.3倍である。負極合材層が圧縮されることにより負極が製造された。負極合材層の狙い密度(圧縮後)は $2.1 \pm 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。

40

【0050】

3. 組み立て

セパレータ100を正極および負極の間に挟みつつ、正極および負極が交互に積層されることにより、電極群が形成された。各セパレータ100は、その粒子層20が正極と対向するように配置された。電極群は正極および負極の対を10対含む。電極群がアルミラミネートフィルム製のパウチに収納された。パウチに電解液が注入された。パウチが密閉された。以上よりラミネート型リチウムイオン二次電池が製造された。

【0051】

《連続充放電時の電池温度の測定》

50

10%～90%のSOC (state of charge) 範囲において、5Cの電流レートにより充放電が30回連続して繰り返された。「C」は電流レートの大きさを表す。1Cの電流レートでは電池の定格容量が1時間で放電される。充放電中、電池温度（電池表面の温度）が測定された。結果は下記表1に示される。

【0052】

《過充電時の電池温度の測定》

4Cの電流レートにより、電池が連続的に充電された。充電時の電圧プロファイルから100%を超えるSOC範囲において電解液の酸化分解が顕著であると考えられるSOCが特定された。該SOCでの電池温度が測定された。結果は下記表1に示される。

【0053】

【表1】

表1 実施例および比較例一覧

	電池用セパレータ			評価	
	粒子層			連続 充放電	過充電
	複合粒子			電池 温度	電池 温度
	質量比	D50	被覆率		
	PPS:TiO ₂	μm	%	°C	°C
比較例1	70:30	0.1	—	—	—
比較例2	70:30	0.2	2	32.7	59.7
実施例1	70:30	0.2	3	28	53.2
実施例2	70:30	0.3	3	28	53.2
実施例3	70:30	0.6	3	28.2	53.4
実施例4	70:30	1.5	3	28.5	53.1
実施例5	70:30	3.8	3	29.4	53.3
実施例6	70:30	6.0	3	30.3	53.5
実施例7	70:30	0.2	8	28.1	53.8
実施例8	70:30	0.2	15	28.2	54.3
実施例9	70:30	0.2	23	28.8	54.5
実施例10	70:30	0.2	30	28.8	54.7
実施例11	70:30	0.2	35	29.5	54.9
比較例3	70:30	0.2	37	31.6	58.6
比較例4	100:0	—	35	30	53
実施例12	95:5	0.2	3	28	53.8
実施例13	50:50	0.2	3	28.1	54.1
実施例14	40:60	0.2	3	29	54.7
比較例5	80:20 (PVdF:TiO ₂)	—	3	30.9	59.5
比較例6	—	—	0	34.3	60

【0054】

< 結果 >

1. 被覆率の影響

図3は連続充放電時および過充電時の電池温度と被覆率との関係を示すグラフである。被覆率が3%以上35%以下である範囲において、連続充電時および過充電時の電池温度が低い傾向が認められる。即ち発熱が抑制されていると考えられる。被覆率が35%以下であることにより、多孔質フィルム10の表面において細孔の開口部が適度に残存し、ジュール熱が小さくなっていると考えられる。被覆率が3%以上であることにより、多孔質フィルム10の表面に放熱経路が形成され、発熱が抑制されていると考えられる。

【0055】

2. D50の影響

D50の増大により発熱が大きくなる傾向が認められる。

【0056】

3. 組成の影響

PPSのみでは粒子の形成が困難であると考えられる(比較例4)。粒子形成のコアとして酸化チタン粒子が必要であると考えられる。

【0057】

比較例5は発熱が大きい。PVdFの熱伝導率が低いため、放熱効率が低いと考えられる。

【0058】

比較例6は発熱が大きい。多孔質フィルムの表面に粒子層20が形成されていないためと考えられる。

【0059】

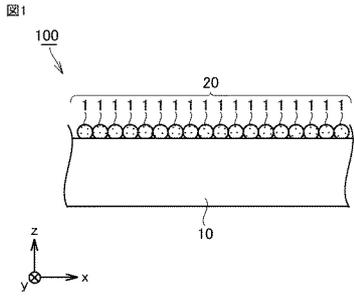
今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲の記載によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【符号の説明】

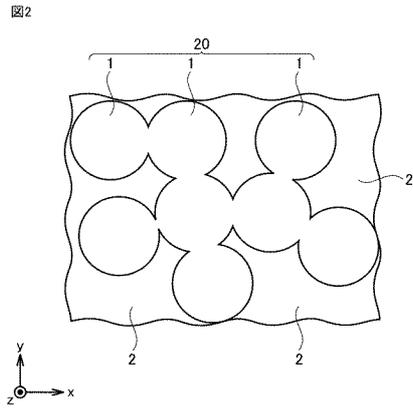
【0060】

1 複合粒子、2 孔(非被覆部)、10 多孔質フィルム、20 粒子層、100 セパレータ。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

