

(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2020-87791
(P2020-87791A)

(43) 公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)

(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	P	5 E 0 7 8
HO 1 G 11/52 (2013.01)		HO 1 G	11/52		5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-222500 (P2018-222500)</p> <p>(22) 出願日 平成30年11月28日 (2018.11.28)</p>	<p>(71) 出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地</p> <p>(74) 代理人 100117606 弁理士 安部 誠</p> <p>(74) 代理人 100136423 弁理士 大井 道子</p> <p>(74) 代理人 100121186 弁理士 山根 広昭</p> <p>(72) 発明者 平野 優 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内</p> <p>(72) 発明者 水口 暁夫 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 二次電池のセパレータを製造する方法

(57) 【要約】

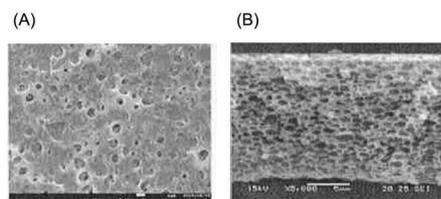
【課題】二次電池のセパレータを構成する、PVAを含む多孔質膜の細孔を微細化し、かつ、細孔径のばらつきを抑制し得る技術を提供する。

【解決手段】ここで開示される二次電池のセパレータを製造する方法は、以下の(i)、(ii)の工程を包含する製造方法である。

(i) ポリビニルアルコール水溶液と、有機溶媒と、シリコーン系分散剤とを混合したエマルション液を作製する工程；および

(ii) 上記作製されたエマルション液を上記二次電池の電極の表面に塗布し、乾燥させて、該電極の表面に多孔質膜からなるセパレータを形成する工程；を包含する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池のセパレータを製造する方法であって、以下の工程：

ポリビニルアルコール水溶液と、有機溶媒と、シリコーン系分散剤とを混合したエマルジョン液を作製する工程；および

前記作製されたエマルジョン液を前記二次電池の電極の表面に塗布し、乾燥させて、該電極の表面に多孔質膜からなるセパレータを形成する工程；

を包含する、セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、二次電池のセパレータに関する。また、本発明は、二次電池に備えられたセパレータの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

比較的高い出力と高い容量が実現できるリチウムイオン二次電池等の二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末等の電気製品等に搭載される電源として重要である。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）等の車両の駆動用高出力電源として好ましく、今後ますます需要が拡大することが予想される。

20

【0003】

この種の二次電池（以下、単に「電池」ともいう。）の一つの典型的な構成では、電極集電体の表面に電荷担体となり得る化学種を可逆的に吸蔵および放出し得る電極活物質層（具体的には、正極活物質層および負極活物質層）を備える正負の電極が、多孔質膜からなるセパレータを介在させつつ交互に積層されている。かかる正負極間に介在するセパレータは、正負極間の短絡を防止し、かつ、電解質を含浸して伝導パス（導電経路）として機能し得る。

【0004】

ところで、二次電池用セパレータの一形態として、該セパレータを構成する多孔質膜が、水溶性高分子化合物から成る多孔質体で構成されているものが挙げられる。

30

例えば、特許文献 1 には、主成分として水溶性高分子化合物であるポリビニルアルコール（PVA）を含む多孔質体の製造方法が開示されている。当該方法によれば、水および第 1 の溶媒（アセトン等）を含む PVA 溶液を冷却して得た PVA 析出物を、第 2 の溶媒（アセトン等）に浸して PVA 析出物中の水と第 1 の溶媒との混合溶媒を第 2 の溶媒に置換して PVA のエマルジョン液を調製し、高温下で乾燥させることで該エマルジョン液から第 2 の溶媒を気化させ、PVA を主成分とする多孔質体が作製される。これにより、従前は煩雑な操作と高コストを要していた上記多孔質体の製造が、比較的簡便、かつ、より低廉に実現できるようになった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 251057 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献 1 に開示される PVA を主成分とする多孔質体の製造方法の課題としては、該多孔質体の細孔径が大きく、さらに該細孔径にばらつきが生じ得ることが挙げられる。例えば、多孔質体を形成する過程において、エマルジョン粒子の表面張力が大きいと、エマルジョン粒子同士が強く引き付けられる。特にエマルジョン液の乾燥

50

過程で高温下に置いた場合には、上記エマルション粒子同士が合一してしまい、作製された多孔質体の細孔が粗大化し、細孔径にばらつきが生じるおそれがある。当該多孔質体によって形成される多孔質膜からなるセパレータを使用した場合、かかる多孔質体に生じる細孔の粗大化や細孔径のばらつきは、電池内部における電極の短絡要因、および伝導経路に不均一さが生じ、該不均一さに起因する電池抵抗の上昇の要因にもなり得るため、好ましくない。

【0007】

そこで、本発明は、上述した水溶性高分子化合物からなる二次電池用セパレータの製造に関する課題を解決するべく創出されたものであり、PVAを含む多孔質膜の細孔を微細化し、かつ、細孔径のばらつきの発生を抑制し得る二次電池のセパレータを製造する方法の提供を目的とする。また、当該製造方法によって製造されたセパレータを備えた二次電池の提供を他の目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を実現するべく、ここで開示される二次電池のセパレータを製造する方法は、以下の(i)、(ii)の工程を包含する製造方法である。

(i) ポリビニルアルコール(PVA)水溶液と、有機溶媒と、シリコン系分散剤とを混合したエマルション液を作製する工程；および

(ii) 上記作製されたエマルション液を上記二次電池を構成する電極の表面に塗布し、乾燥させて、該電極の表面に多孔質膜からなるセパレータを形成する工程；

20

【0009】

かかる製造方法によると、PVA水溶液と、有機溶媒と、シリコン系分散剤とを混合してエマルション液を調製することで、エマルション粒子の表面張力を低下させることができる。そして、特に乾燥過程における該エマルション粒子の合一を防ぐことができる。これにより、当該エマルション液から作製された多孔質体(多孔質膜)の細孔の粗大化を抑制することができる。また、細孔径のばらつき発生を低減し得る。このため、かかる方法により製造したセパレータを備えた二次電池において、電池内部の短絡、および伝導経路における不均一さの発生を妨げ、該不均一さに起因する電池抵抗の上昇を抑制し得る。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】一実施形態に係る二次電池のセパレータの製造方法を示すフロー図である。

【図2】一実施例において作製されたセパレータ層の顕微鏡観察画像である。(A)に該セパレータの表面、(B)に該セパレータの断面における顕微鏡観察画像を示す。

【図3】比較例1において作製されたセパレータ層の顕微鏡観察画像である。(A)に該セパレータの表面、(B)に該セパレータの断面における顕微鏡観察画像を示す。

【図4】比較例2において作製されたセパレータ層の顕微鏡観察画像である。(A)に該セパレータの表面、(B)に該セパレータの断面における顕微鏡観察画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を適宜参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な蓄電デバイス一般をいい、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する用語である。また、「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電が行われる二次電池をいう。

40

【0012】

50

ここで開示される二次電池のセパレータの製造方法は、図1に示すように、エマルジョン液の作製工程(S10)、セパレータの形成工程(S20)を包含する。以下、各工程について説明する。

【0013】

まず、エマルジョンの作製工程(S10)について説明する。かかる工程には、PVA水溶液と、有機溶媒と、シリコン系分散剤とを混合して上記エマルジョン液を得る工程が含まれる。具体的には、PVAおよび水から、PVA水溶液を得る。次に、該PVA水溶液に有機溶媒を加えて混合する。なお、PVA水溶液およびPVA水溶液と有機溶媒の混合液の調製方法としては、従来公知の方法を特に制限なく採用することができる。例えば、スターラー/スターラーバーを用いた攪拌方法が挙げられる。この時、50~100に加熱しながら攪拌を行うことが好ましい。

10

そして、上記混合液にシリコン系分散剤を添加し、ホモジナイズし、エマルジョン液を調製する。なお、シリコン系分散剤は、PVA水溶液を調製する過程で添加してもよく、または、有機溶媒と混合する前のPVA水溶液に添加してもよい。

ここで「シリコン系分散剤」とは、分散剤として機能するためのポリマー(高分子化合物)がシロキサン結合(Si-O-Si結合)による骨格を有することで規定される分散剤である。例えば、ポリエーテル変性シリコンからなる分散剤は、ここでいうシリコン系分散剤に包含される一典型例である。

【0014】

上記PVA水溶液について、PVAと水との混合比は、PVA:水=1:5程度に設定することが好ましい。即ち、PVA水溶液の質量を100質量%とした場合に、PVAは15~25質量%(あるいは、18~22質量%)であり得る。

20

上記有機溶媒としては、該有機溶媒に対するPVAの溶解度が、水に対する溶解度よりも低い有機溶媒を使用できる。例えば、プロピレンカーボネート(PC)を好ましく採用し得る。また、PVA水溶液と有機溶媒との混合比は、PVA水溶液:有機溶媒=12:5程度に設定することが好ましい。

【0015】

上記シリコン系分散剤としては、効率よくエマルジョン粒子の表面張力を低下させる観点から、ポリエーテル変性シロキサンの使用が特に好ましい。例えば、BYK(登録商標)-345, 346, 347, 348, 349(いずれもビックケミー(BYK-Chemie)社製)等を採用することができる。

30

シリコン系分散剤の添加量としては、上記エマルジョン液を100質量%とした場合に、0.1質量%~10質量%(好ましくは0.3質量%~5質量%、さらに好ましくは0.5質量%~2質量%)程度が好ましい。

【0016】

次に、セパレータの形成工程(S20)について説明する。かかる工程には、上記エマルジョン液の作製工程(S10)により作製したエマルジョン液を、二次電池を構成する電極の表面に塗布し、乾燥させて、該電極の表面に多孔質膜からなるセパレータを形成する工程が含まれる。具体的には、上記エマルジョン液をアプリケーション等、従来公知の方法を用いて上記電極の表面、即ち、活物質層等の上に塗布する。そして、上記塗布したエマルジョン液を高温(40~100)で乾燥させることで、多孔質膜が形成される。該多孔質膜の細孔径は、例えば、1 μ m以下であり、多孔度は50%~70%(より好ましくは、55%~65%)になり得る。多孔質膜の多孔度は、質量W(g)と見かけの体積V(cm^3)と、真密度(g/cm^3)とから、以下の式(1)により求めることができる。上記「見かけの体積V」は、平面視での面積(cm^2)と厚み(cm)の積によって算出することができる。また、上記「真密度」は、一般的な定容積膨張法(気体置換型ピクノメータ法)等の密度測定装置によって測定することができる。

40

$$\text{式(1)}: [1 - (W / V)] \times 100$$

【0017】

上述する製造方法によって、二次電池の電極上に多孔質膜からなるセパレータが形成され

50

る。

ここに開示される二次電池のセパレータの製造方法によると、シリコーン系分散剤を使用することでエマルション粒子の表面張力を低下させることができる。そのため、エマルション液を電極の表面に塗布して乾燥させる過程においても、エマルション粒子が合一化することを防ぐことができる。これにより、当該エマルション液から作製された多孔質体の細孔の粗大化を抑制することができる。また、細孔径のばらつき発生を低減し得る。このため、かかる方法により製造したセパレータを備えた二次電池において、電池内部の短絡、および伝導経路における不均一さの発生を妨げ、該不均一さに起因する電池抵抗の上昇を抑制し得る。

【0018】

以下、ここで開示される二次電池のセパレータの製造方法に関する試験例を説明するが、本発明をかかると具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0019】

<実施例>

- エマルション液の作製 -

まず、PVAのエマルション液を調製するため、PVAと、水と、PCと、シリコーン系分散剤としてポリエーテル変性シロキサン（BYK（登録商標）348；ビッケミー社）とを用意した。次に、水を85に加熱した状態で、PVA：水（質量%）=1：5となるようにPVAを加えてスターラーを用いて混合した。ここに、PVA水溶液：PC（質量%）=12：5となるようにPCを加えた混合液をさらに攪拌した。該混合液を室温下静置し、自然冷却させた。ここで、該混合液に、これを100質量%として、1質量%のポリエーテル変性シロキサンを添加した。そして、該混合液を、ホモジナイザー（プライミクス社）を用いて2,000rpmで10分間ホモジナイズすることにより、実施例に係るPVAのエマルション液を得た。

【0020】

- セパレータの形成 -

得られたエマルション液を電極上に市販のアプリケーション（設定膜厚：3mil）で塗工し、60で乾燥させることで、電極の表面に多孔質膜（即ち、セパレータ）を形成した。このように形成した多孔質膜の表面および断面を走査電子顕微鏡にて観察した。その顕微鏡観察画像をそれぞれ図2（A）、（B）に示す。

【0021】

<比較例1>

エマルション液の作製において、シリコーン系分散剤の代わりに非シリコーン系分散剤であるポリアルコキシレートを使用したこと以外は実施例と同様の材料および工程により、比較例1の多孔質膜（セパレータ）を作成し、その表面および断面を走査電子顕微鏡にて観察した。その顕微鏡観察画像をそれぞれ図3（A）、（B）に示す。

【0022】

<比較例2>

エマルション液の作製において、分散剤を添加しなかったこと以外は実施例と同様の材料および工程により、比較例2の多孔質膜（セパレータ）を作成し、その表面および断面を走査電子顕微鏡にて観察した。その顕微鏡観察画像をそれぞれ図4（A）、（B）に示す。

【0023】

図2に示すように、シリコーン系分散剤を使用した実施例では、走査電子顕微鏡観察に基づく多孔質膜の細孔径が1μm以下であり、かつ、均一であった。また、該多孔質膜の多孔度は63%であった。該多孔度は、上述の式（1）により算出した。しかしながら、非シリコーン系分散剤を使用した比較例1（図3参照）および分散剤を使用しなかった比較例2（図4参照）においては、細孔径にばらつきがあり、細孔径が1μmを超える細孔も多く観察された。

以上の結果から、ここに開示される二次電池のセパレータの製造方法は、PVAを主成

10

20

30

40

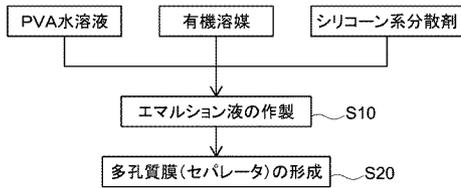
50

分とする多孔質膜の細孔を微細化し、かつ、細孔径のばらつきの発生を抑制することができる。

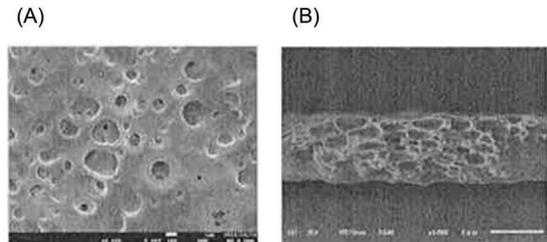
【 0 0 2 4 】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。なお、ここに開示される二次電池のセパレータ製造方法によって作製されたセパレータは、適用される二次電池を制限しない。当該二次電池は、リチウムイオン二次電池であってもよく、ナトリウムイオン二次電池、あるいは他の二次電池であってもよい。

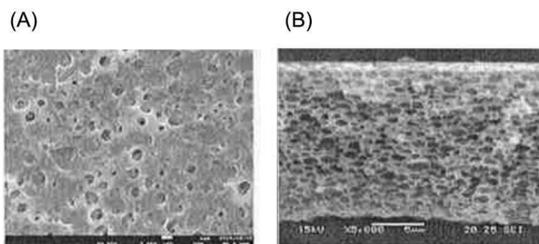
【 図 1 】



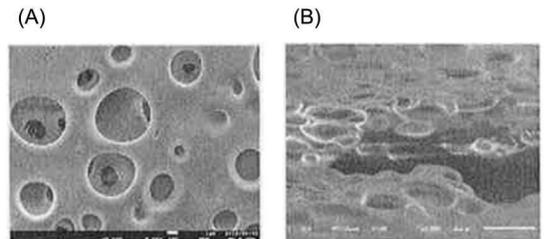
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E078 AA14 AB01 BB30 CA11 CA12
5H021 BB12 BB13 EE05 EE34