

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7674247号
(P7674247)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(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 G 11/52 (2013.01)	H 0 1 G 11/52
H 0 1 M 50/414 (2021.01)	H 0 1 M 50/414
H 0 1 M 50/417 (2021.01)	H 0 1 M 50/417
H 0 1 M 50/457 (2021.01)	H 0 1 M 50/457

請求項の数 21 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-539079(P2021-539079)	(73)特許権者	598064680 セルガード エルエルシー アメリカ合衆国 ノース カロライナ州 2 8 2 7 3 シャルロット サウス レイク ス ドライブ 1 3 8 0 0
(86)(22)出願日	令和2年1月3日(2020.1.3)	(74)代理人	100103850 弁理士 田中 秀 てつ
(65)公表番号	特表2022-516331(P2022-516331 A)	(74)代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一
(43)公表日	令和4年2月25日(2022.2.25)	(74)代理人	100115679 弁理士 山田 勇毅
(86)国際出願番号	PCT/US2020/012211	(74)代理人	100114177 弁理士 小林 龍
(87)国際公開番号	WO2020/142708	(74)代理人	100066980 弁理士 森 哲也
(87)国際公開日	令和2年7月9日(2020.7.9)		
審査請求日	令和4年12月20日(2022.12.20)		
(31)優先権主張番号	62/788,203		
(32)優先日	平成31年1月4日(2019.1.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム電池又はキャパシター用のポリイミド被覆セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用のポリイミド被覆セパレータであって、
ポリプロピレン及び/又はポリエチレンから形成される微細多孔性ポリマー層と、

前記微細多孔性ポリマー層の少なくとも1つの面上にポリイミドを含むポリイミドコーティング又は層と、

を備え、

前記ポリイミドコーティング又は層に含まれる前記ポリイミドは、水溶性ポリイミドであり、

前記水溶性ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、*t*-ブチル懸垂基を含有する芳香族ジアミン[4,4'-メチレンビス(2-*t*-ブチルアニリン)]と、から合成されている、ポリイミド被覆セパレータ。

【請求項2】

前記ポリイミドコーティング又は層は、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能(H T M I 機能)を加え、又は200より高温での電氣的短絡を防止する、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項3】

前記微細多孔性ポリマー層は、液体電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のセル又は電池のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように適合する、請求項1又は2に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記ポリイミドコーティング又は層は、多孔性、微細多孔性、メソ多孔性、マクロ多孔性及び/又はナノ多孔性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記ポリイミドコーティング又は層は、少なくともポリイミド及び可塑剤、細孔形成剤、及び/又は粒子の少なくとも一つからなるコーティング配合物から可塑剤、細孔形成剤、及び/又は粒子を除去することにより細孔化される、請求項 4 に記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記ポリイミドコーティング又は層は、少なくともポリイミド及び粒子からなるコーティング配合物から粒子を除去することにより細孔化される、請求項 5 に記載のセパレータ。

10

【請求項 7】

前記粒子は、シリカ、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、カオリン、硫酸バリウム、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 SiS_2 、 $SiPO_4$ 、塩、 $NaCl$ 、及び/又はその混合物又はそのブレンドからなる群から選択される、請求項 5 又は 6 に記載のセパレータ。

【請求項 8】

前記粒子は、1つ又は複数の溶媒により除去される、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 9】

前記 1つ又は複数の溶媒は、水、オイル、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、フレオン、 N,N -メチルピロリジノン(NMP)、 γ -ブチロラクトン、式 $R_1R_2N-SO_2-NR_3R_4$ のスルファミドであって、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、1~6個の炭素原子を有するアルキル及び/又は1~6個の炭素原子を有するオキシアルキルである、スルファミド、及び/又はそのブレンド又はその組み合わせである、請求項 8 に記載のセパレータ。

20

【請求項 10】

前記粒子は、溶媒溶解性粒子である、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 11】

前記ポリイミドコーティング又は層は、少なくともポリイミド及び可塑剤からなるコーティング配合物から可塑剤を除去することにより細孔化される、請求項 5 に記載のセパレータ。

30

【請求項 12】

前記ポリイミドコーティング又は層は、少なくともポリイミド及び細孔形成剤からなるコーティング配合物から細孔形成剤を除去することにより細孔化される、請求項 5 に記載のセパレータ。

【請求項 13】

前記ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、及び/又は充填剤を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 14】

前記粒子は、除去される前には前記ポリイミド及び粒子の混合物の 20 重量% ~ 80 重量% 含まれている、請求項 5 ~ 10 のいずれか一項に記載のセパレータ。

40

【請求項 15】

前記微細多孔性ポリマー層は、20 ~ 80% の範囲の多孔率を有し、 $0.02 \sim 1.0 \mu m$ の範囲の平均空隙サイズを有し、5 ~ 300 秒の範囲のガーレー(Gurley)数を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 16】

前記粒子は、 $0.001 \sim 10 \mu m$ の範囲の平均粒子径を有する、請求項 5、6 又は 7 に記載のセパレータ。

【請求項 17】

アノード、カソード、前記アノード及び前記カソードの間に配置された請求項 1 ~ 16

50

のいずれか一項に記載のセパレータと、

前記セパレータを介して前記アノード及び前記カソードとイオン伝達する電解質と、
を備える、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池。

【請求項 18】

リチウム金属、あるいはリチウム合金、あるいはリチウム金属及び/又はリチウム合金及び別の物質の混合物を含有するアノード、カソード、前記アノード及び前記カソードの間に配置された請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載のセパレータと、

前記セパレータを介して前記アノード及び前記カソードとイオン伝達する電解質と、
を備える、高エネルギー充電型リチウム電池。

【請求項 19】

前記ポリイミドコーティング又は層は、接着剤又は粘着性コーティングにより少なくとも部分的に覆われている、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 20】

前記ポリイミド被覆セパレータはさらに、接着剤又は粘着性コーティングを少なくともその 1 つの面に備える、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項 21】

前記ポリイミドコーティング、接着剤コーティング、及び/又は粘着性コーティングは、P V D F 又は P V D F 共重合体を含有する、請求項 19 又は 20 に記載のセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示又は発明は好ましくは、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池などのリチウム電池用のポリイミド被覆膜、セパレータ膜、又はセパレータ、及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルム of の少なくとも 1 つの面上に多孔性又は微細多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法及び/又は機械的安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能 (H T M I 機能) を加え、200 より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもののように構成されてもよい。微細多孔性ポリマーベース層は、少なくとも液体、ゲル、又はポリマー電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する (シャットダウン機能) ように構成されてもよい。ポリイミド被覆セパレータは例えば、高温時に複数の電極を離し、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能 (H T M I 機能) を加え、200 より高温での電氣的短絡を防止し、破壊強度を増加させ、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する (シャットダウン機能) ように構成されてもよい。リチウム二次電池の使用が好ましいが、本発明のポリイミド被覆膜を電池、セル、一次電池、キャパシター、燃料電池、織物、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置及び/又は同種のもの of の層又は構成要素として使用してもよい。

【0002】

少なくとも選択された実施形態、目的又は態様においては、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウムイオン電池、ポリマー電池、又は金属電池などのリチウム二次電池用のポリイミド被覆膜、セパレータ膜、又はセパレータ、及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルム of の少なくとも 1 つの面上に多孔性又は微細多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法及び/又は機械的安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能 (H T M I 機能) を加え、200 より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもの of のように適合してもよい。微細多孔性ポリマーベース層は、少なくとも液体、ゲル、又はポリマー電解質を保持

10

20

30

40

50

し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように適合してもよい。ポリイミド被覆セパレータは例えば、高温時に複数の電極を離し、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能(H T M I機能)を加え、200より高温での電氣的短絡を防止し、破壊強度を増加させ、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように適合してもよい。

【0003】

高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用セパレータ及び高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池が本明細書中に開示される。少なくとも特定の実施形態、目的又は態様によれば、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用のポリイミド被覆セパレータ及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上に多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能(H T M I機能)を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもののように適合してもよい。微細多孔性ポリマー層は、少なくとも液体電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように適合してもよい。

10

【0004】

ポリイミドコーティング又は層のポリイミドは、ポリイミド、コポリイミド、可溶性ポリイミド、溶媒可溶性ポリイミド、水溶性ポリイミド、可溶性コポリイミド、溶媒可溶性コポリイミド、水溶性コポリイミド、及びその組み合わせ、その混合物又はそのブレンドであってもよい。

20

【背景技術】

【0005】

高エネルギー充電型リチウム電池は、エネルギー容量が少なくとも372ミリアンペア時/グラム(m A h / g)であるアノードを有してもよい。このようなアノードは例えば、リチウム金属、リチウム合金(例えばリチウムアルミニウム)、及びリチウム金属又はリチウム合金及び炭素、ニッケル及び銅などの材料の混合物を含んでもよい。

30

【0006】

高電圧充電型リチウム電池は、電圧が少なくとも4.5V、4.7V、又はそれ以上であってもよい。このような電池は、リチウムインターカレーション化合物又はリチウム挿入化合物を含むアノードを有してもよい。

【0007】

特定の高エネルギー及び高電圧二次又は充電型リチウムイオン電池の商業的成功は、困難なサイクル又は安全性の問題点又は問題により妨げられている。

【0008】

共通する解決策は、例えばその内容を参照により本明細書に完全に援用される米国特許第6432586号に記載されたセラミック被覆セパレータ(C C S)である。選択された電池又はセルにおける特定のC C Sの使用と関連する困難は、セラミック粒子がセル製造中に剥がれ落ちることであり、セラミックコーティングは研磨性があり、細長く切れにくく、機器やスリッターブレードを摩耗することができ、セラミックコーティングを用いると厚みが増し、コストがかさみ、複雑さが増す、及び同種のことが生じる。

40

【0009】

C C Sの代わりにゲル電解質又はポリマー電解質の使用を提案するものもある。これらのゲル電解質又はポリマー電解質では、十分な寸法安定性を有することができず(形状を維持できない)、良好なイオン伝導性を有することができない。液体電解質は、ゲル電解質又はポリマー電解質の10Xの伝導性を有することができる。

【0010】

50

ゲル電解質又はポリマー電解質ではまた、樹枝状結晶による短絡を防止することもできない。充放電サイクルを繰り返した後は、リチウム樹枝状結晶成長が生じることができ、樹枝状結晶成長は全てのリチウム電池の潜在的な問題であるが、高エネルギーアノード（例えば金属、金属合金、又は単一の炭素インターカレーションアノード）で使用すると問題の重大性が増す。リチウム樹枝状結晶が成長し、セパレータに侵入すると、電池の内部短絡が生じる（アノードとカソードの間の直接的な接触はいずれも「電氣的な短絡」と呼ばれ、樹枝状結晶により起こる接触は、電氣的な短絡のタイプである）。極めて小さい樹枝状結晶により生じる一部の短絡（すなわち、ソフトな短絡）は、電池のサイクル効率を低下させるだけである。ハードな短絡などの他の短絡は、リチウム電池の熱的暴走を生じさせることもでき、リチウム充電型電池にとって深刻な安全性の問題である。

10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

したがって、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用のセパレータを改善するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明又は開示の少なくとも選択された実施形態によれば、新規の又は改良された発明のセパレータは、上記必要性、問題点又は問題に取り組むことができ、及び/又は電池、セル、一次電池、二次電池、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池、キャパシター、燃料電池、織物、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置及び/又は同種のものの層又は構成要素としての使用のために適合するポリイミド被覆膜、セパレータ又はセパレータ膜を提供することができる。

20

【0013】

本開示又は発明は好ましくは、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池などのリチウム電池用のポリイミド被覆膜、セパレータ膜又はセパレータ及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上に多孔性又は微細多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法及び/又は機械的安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもののように適合してもよい。微細多孔性ポリマーベース層は、少なくとも液体、ゲル、又はポリマー電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。ポリイミド被覆セパレータは例えば、高温時に複数の電極を離し、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止し、破壊強度を増加させ、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。リチウム二次電池の使用が好ましいが、本発明のポリイミド被覆膜を電池、セル、一次電池、キャパシター、燃料電池、織物、衣服、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置及び/又は同種のものの層又は構成要素として使用してもよい。

30

40

【0014】

少なくとも選択された実施形態、目的又は態様においては、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウムイオン電池、ポリマー電池、又は金属電池などのリチウム二次電池用のポリイミド被覆膜、セパレータ膜、又はセパレータ、及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上に多孔性又は微細多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法及

50

びノ又は機械的安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及びノ又は同種のもののように構成されてもよい。微細多孔性ポリマーベース層は、少なくとも液体、ゲル、又はポリマー電解質を保持し、イオンを流し、及びノ又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。ポリイミド被覆セパレータは例えば、高温時に複数の電極を離し、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止し、破壊強度を増加させ、及びノ又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。

【0015】

ポリイミドコーティング又は層のポリイミドは、ポリイミド、コポリイミド、ポリイミド混合物又はブレンド、可溶性ポリイミド、溶媒可溶性ポリイミド、水溶性ポリイミド、可溶性コポリイミド、溶媒可溶性コポリイミド、水溶性コポリイミド、ポリアミド-イミド、及びその組み合わせ、その混合物又はそのブレンドであってもよい。

【0016】

高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用セパレータ及び高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池が本明細書中に開示される。少なくとも特定の形態、目的又は態様によれば、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用のポリイミド被覆セパレータ及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上に多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及びノ又は同種のもののように適合してもよい。微細多孔性ポリマー層は、少なくとも液体電解質を保持し、イオンを流し、及びノ又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。

【0017】

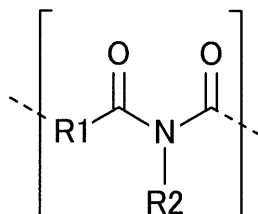
少なくとも特定の形態によれば、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用の新規な又は改良されたセパレータ及び対応する電池に関する。本発明のセパレータには、少なくとも1つのポリイミド層、処理、材料、成膜、又はコーティング及び少なくとも1つの微細多孔性ポリマーベース層が含まれる。ポリイミド被覆セパレータは、少なくとも樹枝状結晶成長を阻止し、電氣的短絡を防止するよう適合する。ポリマーベース層は、少なくとも熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止するよう適合する。

【0018】

ポリイミドの一般化学式：

【0019】

【化1】



【0020】

ポリイミド（PIと略されるときもある）とは、イミドモノマーからなるポリマーであ

10

20

30

40

50

る。ポリイミドは、耐熱性が高い。典型的なポリイミドは、Kapton（登録商標）であり、これはピロメリト酸二無水物と4,4'-オキシジアニリンを縮合することにより製造される。

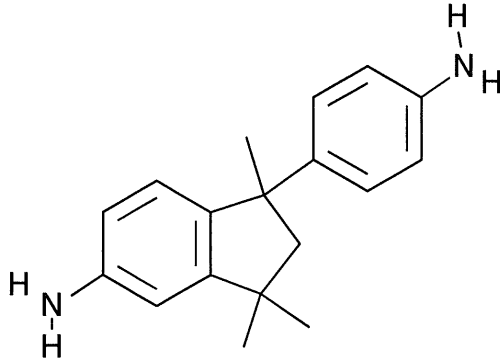
【0021】

ポリイミドの2D構造：

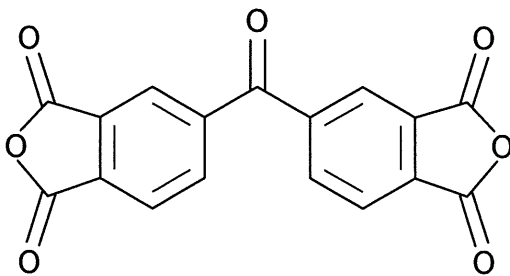
この化合物の二次元表示

【0022】

【化2】



10



20

30

【0023】

ポリアミド-イミドは、並外れた機械的、熱的及び耐薬品特性を有する熱硬化性か熱可塑性のいずれかの非晶質ポリマーである。ポリアミド-イミドは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中でイソシアネート及びTMA（トリメリット酸無水物）から調製される。ポリアミド-イミドの有名な卸売業者は、Solvay Specialty Polymersであり、商標Torlon（登録商標）が使用されている。

【0024】

ポリアミド-イミドは、強度の高さ、溶融加工性、熱容量の並外れた高さ、及び広範な耐薬品性などの、ポリアミドとポリイミドの両者の特性の組み合わせを見せる。

40

【0025】

ガラス転移温度（ T_g ）が高い可溶性ポリイミドを例えば、4種類の市販の芳香族二無水物（すなわちBPDA、OPDA、6FDA及びBPADA）及びt-ブチル基を含有する硬い芳香族ジアミン（3,3'-ジ-t-ブチルベンジジン）から調製することができる。

【0026】

可溶性ポリイミドの例としては、Ciba-Geigyから市販のMATRIMID XU5218、General Electricから市販のULTEM 1000P、又はImitec, Inc. (Schenectady, N.Y)から入手可能なLaRC-CP1, LaRC-CP2、及びLaRC-Siが挙げられる。

50

【0027】

Matrimid (登録商標) 5218 は、可溶性熱可塑性ポリイミドである。製造時に完全にイミド化されており、高温で処理する必要がない。Matrimid 5218 は、種々の一般的な溶媒に溶解できる。これらの溶媒を蒸発させると強く、耐久性があり、丈夫なコーティングが残る。

【0028】

Nexolve CP1 フッ素化ポリイミドは、広い温度範囲にわたり、多くの厳しい環境においてすぐれた物理的及び電気的特性を提供することができる。このフッ素化ポリイミドは、MIBK, DMF, THF 及び他の物を含む各種用途で使用するための多くの溶媒に容易に溶解することができる。

10

【0029】

構造が硬く Tg が高いポリイミド 1-BPDA についてもやはり、60 で NMP, DMAc 及び m-クレゾールに溶解できる。このポリイミド溶液の濃度を 2 倍に希釈したら、室温で DMAc 及び m-クレゾールにも溶解できる。

【0030】

特定の可溶性ポリイミドは、有機溶媒に溶解できてもよく、有機溶媒にはポリイミドの前駆体も溶解できる。したがって、可溶性ポリイミドは 1 段階方法で調製することができる。

【0031】

PI 骨格に側鎖を導入した選択された可溶性ポリイミドは、溶解性を改善するための有益な手法となつてよく、なぜなら側鎖があると芳香環の共平面性を効果的に防止し、主鎖の充填効率が低減するからである。

20

【0032】

選択された可溶性が高いポリイミドを、各種芳香族テトラカルボン酸二無水物及び t-ブチル懸垂基を含有する芳香族ジアミン [4, 4'-メチレンビス(2-t-ブチルアニリン)] から合成することができる。このようなポリイミドは、室温でクロロホルム、テトラヒドロフラン及びジオキサンなどの一般的な溶媒に対してすぐれた溶解性を呈してもよい。

【0033】

ポリ脂環式構造を有する特定の可溶性ポリイミドを、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸 2 無水物 (TCA-AH) を芳香族ジアミンと反応させることにより調製することができる (2 段階重合系)。

30

【0034】

1 つ又は複数の好ましい可能性のある工程によれば、1 つ又は複数の強溶媒、酸、又は同種のものを使用して不溶性ポリイミドを可溶性ポリイミドに変換する。可溶性ポリイミドを次いで、溶媒及び粒子と混合してコーティングスラリーを形成し、このスラリーをベースフィルムにコーティングし、乾燥させ、粒子をその後乾燥させたコーティングから除去して好ましい多孔性ポリイミドで被覆したベースフィルム又はセパレータを形成する。

【0035】

1 つ又は複数の好ましい可能性のある工程によれば、1 つ又は複数の強溶媒、酸、又は同種のものを使用して不溶性ポリイミドを可溶性ポリイミドに変換する。可溶性ポリイミドを次いで、溶媒及び粒子と混合してコーティングスラリーを形成し、このスラリーをベースフィルムにコーティングし、乾燥させるが、ポリイミドで被覆したベースフィルム又はセパレータを形成するには粒子を乾燥させたコーティングから除去しても除去しなくてもよい。例えば、粒子を電解質に溶解してもよく、電解質に吸収させても吸着させてもよく、電解質で濡らしてもよく、及び/又は同種のものでよい。

40

【0036】

高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用セパレータ及び高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池が本明細書中に開示される。少なくとも特定の実施形態、目的又は態様によれば、本開示又は発明は、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池用ポリイミ

50

ド被覆セパレータ及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルム of の少なくとも1つの面上に多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能（HTMI機能）を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもののように適合してもよい。微細多孔性ポリマー層は、少なくとも液体電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する（シャットダウン機能）ように適合してもよい。

【0037】

ポリイミドコーティング又は層のポリイミドは、ポリイミド、コポリイミド、可溶性ポリイミド、溶媒可溶性ポリイミド、水溶性ポリイミド、可溶性コポリイミド、溶媒可溶性コポリイミド、水溶性コポリイミド、及びその組み合わせ、その混合物又はそのブレンドであってもよい。

本発明を例示する目的で、図面において、本発明の好適な態様が示される。しかしながら、本発明は、示されている明確な構造および明確な装置に限定されるものでないことは理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、多孔性基板1の1つの面10上にポリイミドコーティング20を有する基板1を有する例示的な本発明のセパレータ100の断面図である。

【図2】図2は、多孔性基板1の一方の面10上に第1のポリイミドコーティング20aを有し、多孔性基板1の他方の面11上に第2のポリイミドコーティング20bを有する基板1を有する別の例示的な本発明のセパレータ101の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

典型的なリチウム電池（又はセル）は、リチウム金属又は合金アノード、カソード、アノード及びカソードの間に配置されたセパレータを備え、これらの全ては円筒形セル又は「ジェリーロール」セル、又は角柱セル又は積層セルの缶又はパウチ内部にパッケージされる。本発明は、特定の電池又はセル構成に限定するものではなく、またボタンセル、ポリマーセル、及び同種のものに適するものでもよい。さらに、電解質は液体（有機あるいは無機）又はゲル（又はポリマー）であってもよい。本発明は便宜上、液体有機電解質を持つ円筒形セルについて記述されているが、それに限定されずに、他のセルタイプ（例えば、エネルギー貯蔵システム、キャパシター、複合セルおよびキャパシター）および構成において使用することもできる。

【0040】

好ましい可能性のあるアノードは、好ましくは372mAh/g以上、好ましくは700mAh/g以上、もっとも好ましくは1000mAh/g以上の、高エネルギー又は高電圧性能又は容量を有するべきである。好ましいアノードは、リチウム金属箔又はリチウム合金箔（例えばリチウムアルミニウム合金）、又はリチウム金属及び/又はリチウム合金と炭素（例えばコークス、グラファイト）、ニッケル、銅などの材料の混合物から構成されてよい。アノードは、リチウムを含有するインターカレーション化合物又はリチウムを含有する挿入化合物を含んでもよい。

【0041】

カソードは、アノードと適合性のある、いかなるカソードでもよく、インターカレーション化合物、挿入化合物又は電気化学活性ポリマーを含んでもよい。好適なインターカレーション材料は、例えば、 MoS_2 、 FeS_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、および CuCl_2 を含む。好適なカソードポリマーは、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン及びポリチオペン（polythiopen）を含む。

10

20

30

40

50

【0042】

この電解質は、液体又はゲル（又はポリマー）であってよい。典型的には、この電解質は主として塩と媒体からなる（例えば、液体電解質においては、媒体は溶剤と呼ばれ、ゲル電解質においては、媒体はポリマーマトリックスであってよい）。この塩はリチウム塩であってよい。このリチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 LiBF_6 、および LiClO_4 、BETTE電解質（3M Corp. (Minneapolis MN) から市販されている）およびこれらの組み合わせを含んでもよい。溶剤は、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、EC/PC、2-MeTHF（2-メチルテトラヒドロフラン）/EC/PC、EC/DMC（ジメチルカーボネート）、EC/DME（ジメチルエタン）、EC/DEC（ジエチルカーボネート）、EC/EMC（エチルメチルカーボネート）、EC/EMC/DMC/DEC、EC/EMC/DMC/DEC/PE、PC/DME、及びDME/PCを含んでもよい。電解質ポリマーマトリックスは、例えば、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）、PVDF:THF（PVDF:テトラヒドロフラン）、PVDF:CTFE（PVDF:クロロトリフルオロエチレン）、PVDF-HFP、PAN（ポリアクリロニトリル）、及びPEO（ポリエチレンオキサイド）を含んでもよい。

10

【0043】

図1及び図2を参照すると、例示的なセパレータには、少なくとも1つの微細多孔性ポリマー層、ベースフィルム、又は膜の少なくとも1つの面上に少なくとも1つのポリイミドコーティング又は層を含む。電池においては、このポリイミドコーティング又は層は、セルが電流を所望する量で発生するように、アノードとカソードとの間のイオン流を与えるのに十分にイオン伝導性でなければならない。このコーティング及びベースフィルムは相互によく接着すべきである。このコーティング及びベースフィルム層は、ラミネーション、共押し出し、成膜又はコーティング法により形成してもよい。このポリイミドコーティングは、コーティング又は分離した層であってよく、いずれも $0.001\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ 以下の範囲の厚さを有する。微細多孔性ポリマー層は好ましくは、 $5\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\mu\text{m}$ から $12\mu\text{m}$ 以上の範囲の厚さを有する分離した膜である。セパレーター全体の厚さは、 $5\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $6\mu\text{m}$ から $25\mu\text{m}$ の範囲である。

20

【0044】

このポリイミドコーティングは、多孔性、微細多孔性、又は非多孔性であってもよい（好ましくは多孔性であるが、非多孔性コーティング層を電解質で濡らす又は電解質に浸すと、コーティング層を構成する材料に依存して、イオン伝導性となることができることを理解すべきである）。

30

【0045】

微細多孔性ポリマーベースフィルムは、任意の市販のセパレータ微細多孔性膜（例えば単層又は多層）、例えばCelgard, LLC (Charlotte North Carolina) により製造されているCelgard（登録商標）乾式工程製品、Asahi Kasei Corporation (Tokyo Japan) により製造されているHipore（登録商標）湿式工程製品であってもよい。ベースフィルムは、20～80%の範囲、好ましくは30～60%の範囲の多孔率を有し、 $0.02\sim 2\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲の平均空孔サイズを有し、5～150秒、好ましくは15～60秒の範囲のガーレー（Gurley）数を有してもよい。（ガーレー数とは、31cm（12.2インチ）水柱において、 10cm^3 の空気が 6.4cm^2 （1平方インチ）の膜を通るのに要する時間を言う）、そして好ましくはポリオレフィン系である。好ましいポリオレフィン系は、ポリエチレン及び/又はポリプロピレンを含む。ポリプロピレンが最も好ましくてよい（高温ポリマー、耐酸化性）。

40

【0046】

前出のセパレーターは、主として高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池での使用に設計されているが、樹枝状結晶成長が問題である他の電池系で使用されてもよい。

50

PE / PE , PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP , PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PE / PE / PE / PP / PP / PP / PP , PP / PP / PP / PP / PP / PE / PE / PE / PE , PP / PP / PP / PP / PP / PE / PE / PE / PE / PE , PE / PE / PE / PE / PE / PP / PP / PP / PP / PP , PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE , PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP / PE / PP , PE / PP / PP / PP / PP / PP / PP / PP / PP / PE , PP / PE / PE / PE / PE / PE / PE / PE / PP , PP / PP / PE / PE / PP / PP / PE / PE / PP / PP , PE / PE / PP / PP / PP / PP / PP / PP / PP / PE / PE , PP / PP / PP / PE / PE / PP / PP / PP / PP / PP / PE / PE , PP / PP / PP / PE / PE / PP / PP / PP / PP / PP / PE / PE、又はPE / PE / PE / PP / PP / PE / PE / PP / PPである、非限定的な構成を有することができる。本明細書中の参照の目的で、PEとは、PEを含む多層基板内の単層を意味する。同様に、PPとは、PPを含む多層基板内の単層を意味する。したがって、PP / PEという指定があれば、ポリプロピレン (PP) 層及びポリエチレン (PE) 層を有する二層基板を表す。

【0052】

基板中の個々の層は、複数の副層を有してもよく、これを共押し出し又は個々の副層を結合させて多層基板の個々の層を形成することにより形成することができる。構造PP / PE / PPを有する多層基板を使用すると、各個別のPP又はPE層は、2つ又はそれ以上の共押し出しされた副層を含むことができる。例えば、各個別のPP又はPE層が3つの副層を含むとき、各個別のPP層をPP = (PP1, PP2, PP3)と表すことができ、各個別のPE層をPE = (PE1, PE2, PE3)と表すことができる。したがって、構造PP / PE / PPを(PP1, PP2, PP3) / (PE1, PE2, PE3) / (PP1, PP2, PP3)と表すことができる。副層PP1、PP2、及びPP3の各々の組成物は同一であってもよく、又は各副層は、他のポリプロピレン副層のうち1つ又は両方と異なるポリプロピレン組成物を有してもよい。同様に、副層PE1、PE2、及びPE3の各々の組成物は同一であってもよく、又は各副層は、他のポリエチレン副層のうち1つ又は両方と異なるポリエチレン組成物を有してもよい。この法則は、おおよそ上述した例示的な三層基板である層を有する他の多層基板にも適用される。

【0053】

いくつかの実施形態においては、本明細書中に記載された基板は、全体の厚さが1 μmから60 μm、1 μmから55 μm、1 μmから50 μm、1 μmから45 μm、1 μmから40 μm、1 μmから35 μm、1 μmから30 μm、1 μmから25 μm、1 μmから20 μm、1 μmから15 μm、1 μmから10 μm、5 μmから50 μm、5 μmから40 μm、5 μmから30 μm、5 μmから25 μm、5 μmから20 μm、5 μmから10 μm、10 μmから40 μm、10 μmから35 μm、10 μmから30 μm、又は10 μmから20 μmである。

【0054】

いくつかの実施形態においては、二層基板、三層基板、又は多層基板中の各層の厚さは、他の層の厚さと等しくてよく、又は他の層の厚さより薄くても厚くてもよい。例えば、基板が構造PP / PE / PP (ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン) 又はPE / PP / PE (ポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン) を含む三層基板であるとき、このポリプロピレン層の厚さはポリエチレン層の厚さと等しくてよく、ポリエチレン層の厚さより薄くてもよく、又はポリエチレン層の厚さより厚くてもよい。

【0055】

いくつかの実施形態においては、本明細書中に記載された基板は、三層が積層されたPP / PE / PP (ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン) 又はPE / PP / PE (ポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン) 基板であってもよい。いくつかの例においては、基板のこれらの層の構造比には、45 / 10 / 45% , 40 / 20 / 40% , 39 / 22 / 39% , 38 / 24 / 38% , 37 / 26 / 37% , 36 / 28 / 36%

10

20

30

40

50

, 35 / 30 / 35 % , 34 . 5 / 31 / 34 . 5 % , 34 / 32 / 34 % , 33 . 5 / 33 / 33 . 5 % , 33 / 34 / 33 % , 32 . 5 / 35 / 32 . 5 % , 32 / 36 / 32 % , 31 . 5 / 37 / 31 . 5 % , 31 / 38 / 31 % , 30 . 5 / 39 / 30 . 5 % , 30 / 40 / 30 % , 29 . 5 / 41 / 29 . 5 % , 29 / 42 / 29 % , 28 . 5 / 43 / 28 . 5 % , 28 / 44 / 28 % , 27 . 5 / 45 / 27 . 5 %、又は27 / 46 / 27 %が含まれてもよい。

【0056】

本明細書中に記載された基板はさらに、本開示の目的と矛盾しない充填剤、エラストマー、湿潤剤、滑剤、難燃剤、核形成剤、酸化防止剤、着色剤、及び/又は他の追加成分を含むことができる。例えば、基板は、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、珪藻土、タルク、カオリン、合成シリカ、雲母、クレー、窒化ホウ素、二酸化ケイ素、二酸化チタン、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び同種のもの、又はこれらの組み合わせなどの、充填剤を含むことができる。エラストマーとしては、エチレン-プロピレン(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエン(EPDM)、スチレン-ブタジエン(SBR)、スチレンイソプレン(SIR)、エチリデンノルボルネン(ENB)、エポキシ及びポリウレタン又はこれらの組み合わせを挙げることができる。湿潤剤としては、エトキシ化アルコール、第一級ポリマー性カルボン酸、グリコール(ポリプロピレングリコール及びポリエチレングリコールなど)、官能化ポリオレフィン、及び同種のを挙げることができる。

【0057】

滑剤としては、シリコーン、フルオロポリマー、オレアミド、ステアラミド、エルカミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、又は他の金属ステアリン酸塩を挙げることができる。難燃剤としては、臭素化難燃剤、リン酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、アルミナ三水和物、及びリン酸エステルを挙げることができる。核形成剤としては、米国特許第6,602,593号に開示されている、ポリプロピレン用の核形成剤などの、本開示の目的と矛盾しないいかなる核形成剤を挙げてもよい。

【0058】

本明細書中の実施形態のうちいくつかに記載された基板を、いくつかの例において、乾式延伸工程によって作製することができる。基板は、複数の細孔が延びる、薄く、柔軟な、ポリマー膜、フィルム、シート、箔、又は基板であると理解されるべきである。いくつかの場合においては、多孔性基板を、乾式延伸工程(CELGARD(登録商標)乾式延伸工程としても知られる)によって作製し、これは、細孔形成が非多孔性、半結晶性、押出ポリマー前駆体を縦方向(MD)、横方向(TD)、又はMDとTDの両方に延伸することにより生じることを指す。例えば、Kesting, Robert E., Synthetic Polymeric Membranes, A Structural Perspective, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, N.Y., (1985), pages 290-297を参照し、その内容を参照により本明細書に援用される。このような乾式延伸工程は、湿式工程及び粒子延伸工程と異なる。相転換工程、抽出工程、又はTIPS工程としても知られる、湿式工程においては概して、ポリマー原料を加工油(時として可塑剤とも呼ばれる)と混合し、この混合物を押し出し、加工油を除去するときに細孔が形成される。これらの湿式工程基板では油の除去前後に延伸することができるが、細孔形成機構の原理は、加工油を使用することである。例えば、Kesting, Ibid. pages 237-286を参照し、その内容を参照により本明細書に援用される。粒子延伸工程では、シリカ又は炭酸カルシウムなどの粒子を、細孔形成剤として使用する。ポリマー原料を粒子と混合し、この混合物を押し出し、粒子を除去するときに細孔が形成される。これらの粒子を充填した基板では、粒子の除去前後に延伸することができるが、細孔形成機構の原理は、粒子を使用することである。本明細書中に記載された多孔性基板は、いくつかの例においては好ましくはCelgard, LLC(Charlotte, N.C.)から入手できる全てのCelgard(登録商標)ポリオレフィン多孔性セパレータ基板であってよい。

【 0 0 5 9 】

多孔性基板は、マクロ多孔性基板、メソ多孔性基板、微細多孔性基板、又はナノ多孔性基板であってよい。基板の多孔率は、本開示の目標と矛盾しないいかなる多孔率であってよい。例えば、容認できる電池セパレータを形成することができるいかなる多孔率も容認できる。いくつかの実施形態においては、多孔性基板の多孔率は、20～90%、20～80%、40～80%、20～70%、40～70%、40～60%、20%より大きい、30%より大きい、又は40%より大きい。多孔率は、ASTMD-2873を用いて測定され、基板の縦方向(MD)及び横方向(TD)に測定した、多孔性基板のある面積中の細孔などの中空空間の割合として定義される。いくつかの実施形態においては、細孔はスリット状、真球度が0.25～8.0の円形、楕円形、台形、又は卵形である。

10

【 0 0 6 0 】

基板は、電池セパレータとしての使用に許容できるガーレーなどの、本開示の目的と矛盾しないいかなるガーレーを有することができる。ガーレーは、日本産業規格(JISガーレー)であり、OHKEN通気度テスターなどの、通気度テスターを用いて測定することができる。JISガーレーは、12.4cm(4.9インチ)水柱の一定圧力で、100cm³の空気が6.4cm²(1平方インチ)の基板を通るのに要する時間(秒)として定義される。いくつかの実施形態においては、本明細書中に記載された多孔性フィルム又は基板は、JISガーレー(秒/100cc)100以上、150以上、160以上、170以上、180以上、190以上、200以上、210以上、220以上、230以上、240以上、250以上、260以上、270以上、280以上、290以上、300以上、310以上、320以上、330以上、340以上、350以上、100～800、200～700、200～600、200～500、200～400、200～300、又は300～600である。

20

【 0 0 6 1 】

基板は、被覆されていない状態で、破壊強度200gf以上、210gf以上、220gf以上、230gf以上、240gf以上、250gf以上、260gf以上、270gf以上、280gf以上、290gf以上、300gf以上、310gf以上、320gf以上、330gf以上、340gf以上、350gf以上、又は400gf以上までの高さを有することができる。

【 0 0 6 2 】

いくつかの実施形態においては、本明細書中に記載された基板は、多孔性基板の少なくとも1つの層中に1つ又は複数の添加剤を含むことができる。いくつかの実施形態においては、多孔性基板の少なくとも1つの層には、2種類、3種類、4種類、5種類又はそれ以上などの、1種類より多い添加剤が含まれる。添加剤は、多孔性基板の最外層の一方又は両方、1つ又は複数の内側層、内側層の全て、又は内側層の全てと最外層の両方に存在してもよい。いくつかの実施形態においては、添加剤は、1つ又は複数の最外層及び1つ又は複数の最内層に存在してもよい。このような実施形態においては、時間が経過するにつれ添加剤が最外層から放出されることもあり、内側層の添加剤を最外層に移動させることにより最外層の添加剤供給量を補充することができる。いくつかの実施形態においては、基板の各層は、基板の隣接層とは異なる添加剤又は添加剤の組み合わせを含んでもよい。

30

40

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、官能化ポリマーを含む。当業者の一人により理解されるように、官能化ポリマーは、ポリマー骨格から生じる官能基を有するポリマーである。いくつかの実施形態においては、官能化ポリマーは、無水マレイン酸官能化ポリマーである。いくつかの実施形態においては、無水マレイン酸修飾ポリマーは、無水マレイン酸ホモポリマーポリプロピレン、共重合体ポリプロピレン、高密度ポリプロピレン、低密度ポリプロピレン、超高密度ポリプロピレン、超低密度ポリプロピレン、ホモポリマーポリエチレン、共重合体ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンである。

【 0 0 6 4 】

50

いくつかの実施形態においては、添加剤はイオノマーを含む。イオノマーは、当業者の一人により理解されるように、イオン含有基及び非イオン性繰り返し基の両方を含有する共重合体である。イオン含有繰り返し基は時として、イオノマーの25%未満、20%未満、又は15%未満を成してもよい。いくつかの実施形態においては、イオノマーは、Li系、Na系、又はZn系イオノマーであってもよい。

【0065】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、セルロースナノファイバーを含む。

【0066】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、粒子径分布が狭い無機粒子を含む。例えば、分布D10とD90との違いは、100nm未満、90nm未満、80nm未満、70nm未満、60nm未満、50nm未満、40nm未満、30nm未満、20nm未満、又は10nm未満である。いくつかの実施形態においては、無機粒子は、SiO₂、TiO₂、又はこれらの組み合わせの少なくとも1つから選択される。

10

【0067】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、潤滑剤を含む。本明細書中に記載された潤滑剤又は滑剤は、本開示の目的と矛盾しないいかなる潤滑剤であってよい。当業者の一人により理解されるように、潤滑剤とは、以下の、ポリマー：ポリマー、ポリマー：金属、ポリマー：有機材料、及びポリマー：無機材料を含む、各種異なる表面間の摩擦力を低減する働きをする化合物である。本明細書中に記載された潤滑剤又は滑剤の特定の実施例では、シロキサン及びポリシロキサンを含む、シロキシ官能基を含有する化合物、及び金属ステアリン酸塩を含む脂肪酸塩である。

20

【0068】

本明細書中に記載された滑剤としては、2個以上、3個以上、4個以上、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上、又は10個以上のシロキシ基を含有する化合物を使用してもよい。シロキサンは、当業者により理解されるように、交互のケイ素原子(Si)及び酸素原子(O)骨格を含む分子の種類であり、各ケイ素原子は、結合水素(H)又は-CH₃あるいはC₂H₅などの、飽和又は不飽和有機基を有してもよい。ポリシロキサンは、重合したシロキサンであり、通常分子量が高い。本明細書中に記載されるいくつかの実施形態においては、ポリシロキサンは、超高分子量ポリシロキサンなどのように、分子量が高くてもよい。いくつかの実施形態においては、高分子量又は超高分子量ポリシロキサンは、500,000~1,000,000に及ぶ重量平均分子量を有してもよい。

30

【0069】

本明細書中に記載される脂肪酸塩は、本開示の目的と矛盾しないいかなる脂肪酸塩であってよい。いくつかの例においては、脂肪酸塩は、滑剤として働くいかなる脂肪酸塩であってよい。この脂肪酸塩の脂肪酸は、炭素原子数が12~22の脂肪酸であってもよい。例えば、金属脂肪酸は、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、パルミトオレイン酸、ペヘン酸、エルカ酸、及びアラキン酸から成る群から選択されてもよい。金属は、本開示の目的と矛盾しないいかなる金属であってよい。いくつかの例においては、金属は、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr及びRaなどの、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。いくつかの実施形態においては、金属は、Li、Be、Na、Mg、K又はCaである。

40

【0070】

脂肪酸塩は、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸リチウム、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸リチウム、ステアリン酸カリウム、又はオレイン酸カリウムであってもよい。

【0071】

本明細書中に記載される脂肪酸塩を含む滑剤は、200以上、210以上、220以上、230以上、又は240以上の融点を有してもよい。ステアリン酸リチウム

50

(融点 220)又はステアリン酸ナトリウム(融点 245 ~ 255)などの脂肪酸塩は、このような融点を有する。

【0072】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、1つ又は複数の核形成剤を含むことができる。当業者の一人により理解されるように、核形成剤は、いくつかの実施形態において、半結晶性ポリマーを含む、ポリマー結晶化の増大又は増強を補助する、材料、無機物である。

【0073】

いくつかの場合においては、添加剤は、キャビテーション促進剤を含んでもよい。キャビテーション促進剤は、当業者により理解されるように、ポリマー中の気泡又は中空空間を形成する、形成を補助する、形成を増加させる、又は形成を強化させる材料である。

【0074】

添加剤は、いくつかの例においては、本明細書中に詳述されるフルオロポリマーなどの、フルオロポリマーを含んでもよい。

【0075】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、架橋剤を含んでもよい。

【0076】

本明細書中に記載される添加剤はいくつかの実施形態において、X線検出可能材料を含んでもよい。X線検出可能材料は、本開示の目的と矛盾しないいかなるX線検出可能材料であってよく、例えば米国特許第7,662,510号に開示されるものなどであり、その全体を参照により本明細書に援用される。X線検出可能材料又は成分の好適な量はやはり、7,662,510号特許に開示されているが、いくつかの実施形態においては、使用することができる多孔性フィルム又は基板の全重量に基づいて、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、又は1重量%以下である。ある実施形態においては、この添加剤は、硫酸バリウムである。

【0077】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、ハロゲン化リチウムを含んでもよい。このハロゲン化リチウムは、塩化リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、又はヨウ化リチウムであってもよい。このハロゲン化リチウムは、ヨウ化リチウムであってもよく、このものはイオン伝導性かつ電気絶縁性である。いくつかの例においては、イオン伝導性かつ電気絶縁性である材料を、電池セパレータの一部として使用することができる。

【0078】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、ポリマー加工剤を含んでもよい。当業者により理解されるように、ポリマー加工剤又は添加剤は、ポリマー性化合物の加工効率及び品質を向上させるために添加される。いくつかの実施形態においては、ポリマー加工剤は、酸化防止剤、安定剤、滑剤、加工助剤、核形成剤、着色剤、帯電防止剤、可塑剤、又は充填剤であってもよい。

【0079】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、高温メルトインデックス(HTMI)ポリマーを含んでもよい。HTMIポリマーは、本開示の目的と矛盾しないいかなるHTMIポリマーであってもよい。いくつかの例においては、HTMIポリマーは、PMP、PMA、PET、PVDF、アラミド、シンジオタクチックポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つであってもよい。

【0080】

添加剤は任意に、電解質を含んでもよい。本明細書中に記載される電解質は、本開示の目的と矛盾しないいかなる電解質であってもよい。電解質は、電池性能を向上させるために電池製造業者、特にリチウム電池製造業者によって典型的に添加されるいかなる添加剤であってもよい。電解質はまた、ポリマー性多孔性基板用に使用されるポリマーと混和性がある、又はコーティングスラリーと相溶性があるなど、混合できるはずである。添加剤

10

20

30

40

50

の混和性を、添加剤をコーティングする又は部分的にコーティングすることにより補助又は改善することもできる。例えば、例示的な電解質は、A Review of Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries, J. of Power Sources, vol. 162, issue 2, 2006 pp. 1379 - 1394に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用される。いくつかの実施形態においては、電解質は、固体電解質界面 (solid electrolyte interphase) (SEI) 改良剤、カソード保護剤、難燃添加剤、LiPF₆塩安定剤、過充電保護剤、アルミニウム腐食防止剤、リチウム沈着剤あるいは改良剤、又は溶媒和増強剤、アルミニウム腐食防止剤、湿潤剤、及び増粘剤から成る群から選択される少なくとも1つである。いくつかの実施形態においては、電解質は、湿潤剤及び増粘剤であってもよいなどのように、1つを超える特性を有してもよい。

10

【0081】

例示的なSEI改良剤としては、VEC (炭酸ビニルエチレン)、VC (炭酸ビニレン)、 FEC (炭酸フルオロエチレン)、LiBOB (リチウムビス(オキサレート)ボラート)がある。例示的なカソード保護剤としては、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N-ジエチルアミノトリメチルシラン、LiBOBがある。例示的な難燃添加剤としては、TTFP (トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)リン酸塩)、フッ素化炭酸プロピレン、MFE (methyl nonafluorobutyl ether)がある。例示的なLiPF₆塩安定剤としては、LiF, TTFP (トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)亜リン酸塩)、1-メチル-2-ピロリジノン、フッ素化カルバミン酸塩、ヘキサメチルホスホラミドがある。例示的な過充電保護剤としては、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル2, 2-ジフェニルプロパン、炭酸フェニルt-ブチルがある。例示的なリチウム沈着改良剤としては、AlI₃、SnI₂、塩化セチルトリメチルアンモニウム、ペルフルオロポリエーテル、アルキル長鎖を有する塩化テトラアルキルアンモニウムがある。例示的なイオン溶媒和増強剤としては、12-クラウン-4、TPFPB (トリス(ペンタフルオロフェニル))がある。例示的なAl腐食防止剤としては、LiBOB, LiODFBなどのホウ酸塩がある。例示的な湿潤剤及び粘度希釈剤としては、シクロヘキサン及びP₂O₅がある。

20

【0082】

いくつかの実施形態においては、電解質添加剤は、空气中で安定であるか、酸化に対して抵抗性がある。本明細書中に開示された電解質添加剤を含有する電池セパレータは、例えば1週間から11か月間などの、数週間から数か月の寿命を有してもよい。

30

【0083】

いくつかの実施形態においては、添加剤は、エネルギー散逸の非混和性の添加剤を含んでもよい。非混和性とは、添加剤が、添加剤を含有する多孔性フィルム又は基板の層を形成するのに使用されるポリマーと混和できないことを意味する。

【0084】

本明細書中に記載される基板は、基板を多孔性にするためにMD延伸又はTD延伸してもよい。いくつかの例においては、この基板を、MD延伸済基板に続けてTD延伸を実行することにより、又はTD延伸済基板に続けてMD延伸を実行することにより、作製する。連続的なMD-TD延伸に加えて(緩和の有無にかかわらず)、この基板は同時に、2軸MD-TD延伸(緩和の有無にかかわらず)を受けてもよい。さらに、同時又は連続MD-TD延伸済多孔性基板には、基板の厚さを低減し、粗さを低減し、多孔率の割合を低減し、TD引張強度を増加させ、均一性を増加させ、及び/又はTD splittingを低減するために、続いて延伸、reaxing、ヒートセット、又はカレンダー工程を行うことができる。

40

【0085】

いくつかの実施形態においては、基板は、0.01nm~1µm、0.01µm~1µm、0.02µm~1µm、0.03µm~1µm、0.04µm~1µm、0.05µm~1µm、0.06µm~1µm、0.07µm~1µm、0.08µm~1µm、0

50

. 0 9 μ m ~ 1 μ m、 0 . 1 μ m ~ 1 μ m、 0 . 2 μ m ~ 1 μ m、 0 . 3 μ m ~ 1 μ m、
 0 . 4 μ m ~ 1 μ m、 0 . 5 μ m ~ 1 μ m、 0 . 6 μ m ~ 1 μ m、 0 . 7 μ m ~ 1 μ m、
 0 . 8 μ m ~ 1 μ m、 0 . 9 μ m ~ 1 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 9 μ m、 0 . 0 1 μ m ~
 0 . 8 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 7 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 6 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 .
 5 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 4 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 3 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 .
 2 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 1 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 9 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 .
 0 8 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 7 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 6 μ m、 0 . 0 1 μ m ~
 0 . 0 5 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 4 μ m、 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 3 μ m、 1 μ m、 0 .
 9 μ m、 0 . 8 μ m、 0 . 7 μ m、 0 . 6 μ m、 0 . 5 μ m、 0 . 4 μ m、 0 . 3 μ m
 、 0 . 2 μ m、 0 . 1 μ m、 0 . 0 9 μ m、 0 . 0 8 μ m、 0 . 0 7 μ m、 0 . 0 6 μ m
 、 0 . 0 5 μ m、 0 . 0 4 μ m、 0 . 0 3 μ m、 0 . 0 2 μ m、 又は 0 . 0 1 μ m の平均
 空孔サイズを有する細孔を含有してもよい。

10

【 0 0 8 6 】

実施形態においては、多孔性基板を、例えば多層多孔性基板などのこのような延伸済基板の厚さを制御された方法で低減し、及び/又は例えば多層多孔性基板などのこのような延伸済基板の、破壊強度、縦方向及び/又は横方向の引張強度、均一性、湿潤性、被覆性、走行性、圧縮、スプリングバック、屈曲度、浸透性、厚さ、ピン除去力、機械的強度、表面粗さ、hot tip hole propagation及び/又はこれらの組み合わせなどを制御された方法で、などの例えば多層多孔性基板などのこのような延伸済基板の、強度、特性及び/又は性能を制御された方法で改良し、及び/又は特有の構造、細孔構造、材料、基板、ベース基板、及び/又はセパレータを製造するために、縦方向延伸に続けて横方向延伸（縦方向緩和の有無にかかわらず）及びその後のカレンダー工程などの延伸工程及びその後のカレンダー工程を含む例示的な工程を使用して製造してもよい。

20

【 0 0 8 7 】

いくつかの例においては、多層基板のTD引張強度をさらに、TD延伸工程後にカレンダーステップを加えることにより改良することができる。カレンダー工程には典型的には、多孔性基板の厚さを低減することができる熱及び圧力が必要とされる。カレンダー工程ステップを行うと、TD延伸によるMD及びTD引張強度の低下を回復することができる。さらに、カレンダー工程によりMD及びTD引張強度において増加が観測されるので、MD及びTD引張強度比がよりバランスのとれたものとなり、多層基板の機械的性能全体に有益となる。

30

【 0 0 8 8 】

カレンダー工程では、感熱性材料を選択的に圧縮するよう、均一な又は不均一なカレンダー条件（滑面ロール、粗面ロール、パターン化ロール、微細パターンロール、ナノパターンロール、速度変化、温度変化、圧力変化、湿度変化、二重ロールステップ多重ロールステップ、又はこれらの組み合わせの使用などにより）を提供するよう、改良された、望ましい又は特有の構造、特性及び/又は性能を作製するよう、生じる構造、特性及び/又は性能を製造又は制御するよう、及び/又は同種のもののように、均一な又は不均一な熱及び/又は速度を使用することができる。実施形態においては、カレンダー圧力が5 ~ 200 psiで、カレンダー温度50 ~ 70、及びライン速度40 ~ 80 ft / 分を使用することができる。いくつかの例においては、圧力が高いと薄いセパレータを与えることができ、圧力が低いと厚いセパレータを与えることができる。

40

【 0 0 8 9 】

いくつかの実施形態においては、本明細書中に記載される多孔性基板又は膜は、多孔性基板の第1の面、第2の面、又は第1の面と第2の面の両方に位置するコーティングを備えてよい。図1及び図2に示すように。いくつかの実施形態においては、コーティングは、第1の層及び第2の層を備えてもよい。いくつかの例においては、コーティングの第1の層を、基板の第1の面に、基板の第2の面に、又は基板の第1の面と第2の面の両方に位置してもよい。第1の層を基板の第1の及び/又は第2の面に位置するとき、コーティングの第2の層をコーティングの第1の層の1つ又は両方上に位置してもよい。

50

【0090】

いくつかの実施形態においては、コーティングの第2の層を基板の第1の面に、基板の第2の面に、又は基板の第1の面と第2の面の両方に位置してもよい。第2の層を基板の第1の及び/又は第2の面に位置するとき、コーティングの第1の層をコーティングの第2の層の1つ又は両方上に位置してもよい。

【0091】

さらなる実施形態においては、コーティングの第1の層を基板の第1の面又は第2の面の一方に位置してもよく、コーティングの第2の層を基板の第1の面又は第2の面の他方に位置してもよい。この実施形態においては、第1及び第2の面がコーティング層の反対側の配置をとるように、基板の面の一方の第1の層を任意に、第2の層で覆ってもよく、基板の面の他方の第2の層を任意に、第1の層で覆ってもよい。

10

【0092】

さらになお、他の実施形態においては、第1の層は、基板の第1及び第2の面の両方に位置してもよく、基板の2つの第1の層の一方のみがコーティングの第2の層をさらに覆う。他の例において同様に、第2の層は、基板の第1及び第2の面の両方に位置してもよく、基板の2つの第2の層の一方のみがコーティングの第1の層をさらに覆う。

【0093】

第1の層及び第2の層は各々、本開示の目的と矛盾しない全ての厚さを有してもよい。いくつかの場合においては、第1の層は、10 nm ~ 20 μm、500 nm ~ 15 μm、500 nm ~ 10 μm、500 nm ~ 5 μm、又は500 nm ~ 1 μmの厚さを有する。第2の層は、500 nm ~ 20 μm、500 nm ~ 15 μm、500 nm ~ 10 μm、500 nm ~ 5 μm、又は500 nm ~ 1 μmの厚さを有する。第1の層及び第2の層の厚さは同一でも異なってもよい。

20

【0094】

別の態様においては、上述した被覆セパレータの調製方法は、層、第1の層及び/又は第2の層を含む多孔性基板の第1の面、反対側に面する第2の面、又は第1の面及び第2の面の両方をコーティングすることを含む。

【0095】

1つ又は複数の好ましい可能性のある工程によれば、1つ又は複数の強溶媒、酸、又は同種のものを使用して不溶性ポリイミドを可溶性ポリイミドに変換する。可溶性ポリイミドを次いで、溶媒及び粒子と混合してコーティングスラリーを形成し、このスラリーをベースフィルムにコーティングし、乾燥させ、粒子をその後乾燥させたコーティングから除去して好ましい多孔性ポリイミドで被覆したベースフィルム又はセパレータを形成する。

30

【0096】

1つ又は複数の好ましい可能性のある工程によれば、1つ又は複数の強溶媒、酸、又は同種のものを使用して不溶性ポリイミドを可溶性ポリイミドに変換する。可溶性ポリイミドを次いで、溶媒及び粒子（又は他の細孔形成剤）と混合してコーティングスラリーを形成し、このスラリーをベースフィルムにコーティングし、乾燥させ、粒子（又は他の細孔形成剤）をその後乾燥させたコーティングから任意に除去して好ましい多孔性ポリイミドで被覆したベースフィルム又はセパレータを形成する。

40

【0097】

少なくとも1つの実施形態によれば、コーティング（又はコーティングスラリー）及びベースフィルム又はセパレータを、共押し出ししてもよい。

【0098】

少なくとも1つの実施形態によれば、コーティング又は層を蒸着、PVD、CVD、又はレーザスパッタリングなどによりベースフィルム又はセパレータに沈着又は沈殿させることができる。

【0099】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池、電池、セル、一次電池、二次電池、キャパシター、燃料電池、織物、衣

50

服、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置、及び/又は同種のもの用に構成されたポリイミド及び/又はポリアミド-イミド被覆膜であって、

微細多孔性ベース層、膜又はフィルム及び

微細多孔性ベース層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上にポリイミド及び/又はポリアミド-イミドコーティング又は層、好ましくはポリマー層、より好ましくはポリオレフィン系層、及びもっとも好ましくは乾式延伸工程ポリオレフィン系層、を備える、ポリイミド及び/又はポリアミド-イミド被覆膜。

【0100】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、ポリイミド及び/又はポリアミド-イミド被覆膜であって、

微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルム及び

微細多孔性ポリマー層の少なくとも1つの面上にポリイミド及び/又はポリアミド-イミドコーティング又は層を備える、ポリイミド及び/又はポリアミド-イミド被覆膜。

【0101】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、上記のポリイミド及び/又はポリアミド-イミド被覆層、膜又はフィルムを備える又は含む、電池、セル、一次電池、キャパシター、燃料電池、織物、衣服、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置及び/又は同種のもの層又は構成要素。

【0102】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、ポリイミドコーティング又は層は、接着剤又は粘着性コーティングなどの別のコーティング又は層により少なくとも部分的に覆われている。

【0103】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、セパレータはさらに、接着剤又は粘着性コーティングなどの別のコーティング又は層を少なくともその1つの面に備える。

【0104】

1つ又は複数の好ましい可能性のある実施形態によれば、ポリイミドコーティング及び/又は接着剤又は粘着性コーティングは、P V D F 又は P V D F 共重合体を含有する又は含む。

【0105】

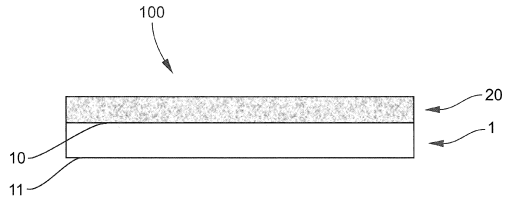
本開示又は発明は好ましくは、高エネルギー又は高電圧充電型リチウム電池などのリチウム電池用のポリイミド被覆膜、セパレータ膜、又はセパレータ、及び対応する電池に関する。セパレータは好ましくは、微細多孔性ポリマー層、膜又はフィルムの少なくとも1つの面上に多孔性又は微細多孔性ポリイミドコーティング又は層を含む。ポリイミドコーティング又は層は、他のポリマー、添加剤、充填剤、又は同種のものを含んでもよい。ポリイミドコーティングは例えば、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法及び/又は機械的安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能(H T M I 機能)を加え、200より高温での電氣的短絡を防止する、及び/又は同種のもののように構成されてもよい。微細多孔性ポリマーベース層は、少なくとも液体、ゲル、又はポリマー電解質を保持し、イオンを流し、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように構成されてもよい。ポリイミド被覆セパレータは例えば、高温時に複数の電極を離し、耐酸化性を提供し、樹枝状結晶成長を阻止し、寸法安定性を加え、収縮量を減少させ、高温性能(H T M I 機能)を加え、200より高温での電氣的短絡を防止し、破壊強度を増加させ、及び/又は熱的暴走時のアノードとカソードの間のイオン流を阻止する(シャットダウン機能)ように構成されてもよい。リチウム二次電池の使用が好ましいが、本発明のポリイミド被覆膜を電池、セル、一次電池、キャパシター、燃料電池、織物、衣服、フィルター、及び/又は複合物、及び/又は他の用途、装置及び/又は同種のもの層又は構成要素として使用してもよい。

【0106】

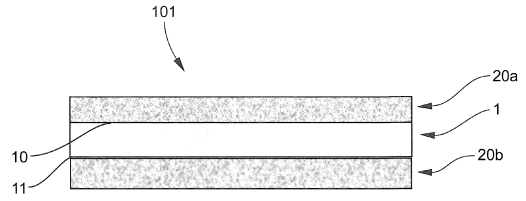
本発明を、その精神又はその本質的な属性からはずれることなく他の特定の形で実施してもよく、従って、本発明の範囲を示すものとしては、添付のクレーム、図又は明細書を参照すべきである。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 チャン, チェンミン
アメリカ合衆国, 29732 サウス カロライナ, ロック ヒル, ワイリー コーブ レーン 110
- (72)発明者 アダムス, チャンチン ワン
アメリカ合衆国 29708 サウス カロライナ, フォート ミル, キルパトリック レーン 1057
- 審査官 富士 美香
- (56)参考文献 国際公開第2016/181926(WO, A1)
国際公開第2013/084368(WO, A1)
特開2014-240189(JP, A)
特開2017-127992(JP, A)
特開2009-070609(JP, A)
国際公開第2011/161837(WO, A1)
中国特許出願公開第108292725(CN, A)
特開2018-163872(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01M | 50/449 |
| H01M | 50/417 |
| H01M | 50/457 |
| H01G | 11/52 |
| H01M | 50/414 |