

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5914478号
(P5914478)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl.

HO1M 2/16 (2006.01)

F 1

HO1M 2/16
HO1M 2/16P
L

請求項の数 19 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-523215 (P2013-523215)
(86) (22) 出願日	平成23年7月29日 (2011.7.29)
(65) 公表番号	特表2013-535792 (P2013-535792A)
(43) 公表日	平成25年9月12日 (2013.9.12)
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/045811
(87) 國際公開番号	W02012/018675
(87) 國際公開日	平成24年2月9日 (2012.2.9)
審査請求日	平成25年3月29日 (2013.3.29)
(31) 優先権主張番号	61/369, 959
(32) 優先日	平成22年8月2日 (2010.8.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/369, 907
(32) 優先日	平成22年8月2日 (2010.8.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(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 28273シャルロット サウス レイク ス ドライブ 13800
(74) 代理人	100066980 弁理士 森 哲也
(74) 代理人	100109380 弁理士 小西 恵
(74) 代理人	100103850 弁理士 田中 秀▲てつ▼
(74) 代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータおよび製造方法および使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極および陰極との接触を防止するに必要な高レベルの寸法または構造的完全性を有し、電池が高温度に少なくとも短時間維持されるときに、前記陽極と陰極の間の接触を防止する、高融点微多孔質電池セパレータであって、

微多孔質膜、および

ポリイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリケトンおよびこれらの組合せからなる群から選択されるガラス転移温度が160℃を超える高ガラス転移温度(T_g)ポリマーから構成される、前記微多孔質膜の少なくとも1つ上の被覆膜を含む高融点微多孔質電池セパレータ。

10

【請求項 2】

前記高ガラス転移温度(T_g)ポリマーは165℃を超えるガラス転移温度(T_g)を有する請求項1に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 3】

前記高ガラス転移温度(T_g)ポリマーは180℃を超えるガラス転移温度(T_g)を有する請求項1に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 4】

前記高ガラス転移温度(T_g)ポリマーは少なくとも250℃のガラス転移温度(T_g)を有する請求項1に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 5】

20

前記高ガラス転移温度 (T_g) ポリマーは少なくとも 1 つの適度に揮発性の溶媒に可溶性である請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 6】

前記高ガラス転移温度 (T_g) ポリマーは、さらに、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、ポリスルフォン、芳香族ポリエステルおよびこれらの組合せからなる群から選択される第 2 のポリマーを含む請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 7】

前記高ガラス転移温度 (T_g) ポリマーはポリベンゾイミダゾール (PBI) である請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 8】

前記被覆膜はさらにヒュームドアルミナを含む請求項 7 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

10

【請求項 9】

前記被覆膜は、PBI、アルミナ粒子およびジメチルアセトアミド (DMAC) の被覆溶液またはスラリーとして塗布される請求項 7 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 10】

前記微多孔質膜は熱可塑性ポリマーであり、前記熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテンおよびこれらの組合せからなる群から選択されるポリオレフィンである請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 11】

前記微多孔質膜は、ポリオレフィン膜、ポリプロピレン膜、ポリエチレン膜および 3 層セパレータの少なくとも 1 つである請求項 10 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

20

【請求項 12】

前記微多孔質膜は单層膜、2 層膜、3 層膜または多層膜である請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 13】

前記電池セパレータは、160 を超える高融点を有する請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 14】

前記電池セパレータは、250 を超える高融点を有する請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

30

【請求項 15】

前記被覆膜は、前記微多孔質膜の少なくとも片側に積層された複数の高ガラス転移温度 (T_g) 電界紡糸ポリマーナノ纖維である請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の高融点微多孔質電池セパレータの少なくとも一つを含むリチウム - イオン再充電可能電池。

【請求項 17】

前記高融点微多孔質電池セパレータは 130 でシャットダウンし、160 で前記アノードおよびカソード電極を物理的に隔離する請求項 16 に記載のリチウム - イオン再充電可能電池。

40

【請求項 18】

陽極および陰極との接触を防止するに必要な高レベルの寸法または構造的完全性を有し、電池が高温度に少なくとも一定の時間維持されるときに、前記陽極と陰極の間の接触を防止する、高融点微多孔質電池セパレータであって、

微多孔質膜、および

前記微多孔質膜上の複数のガラス転移温度が 160 を超える高ガラス転移温度 (T_g) ポリマーナノ纖維から構成される、前記微多孔質膜の少なくとも片面上の被覆膜を含む高融点微多孔質電池セパレータ。

50

【請求項 19】

前記複数の高ガラス転移温度 (T_g) ポリマーナノ纖維は、前記微多孔質膜の少なくとも片側に積層された電界紡糸ポリマーナノ纖維である請求項 18 に記載の高融点微多孔質電池セパレータ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質構造電池セパレータ、高溶融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、シャットダウン電池セパレータ、電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含む再充電可能電池、電池などに関するものである。 10

【0002】

少なくとも選択された実施例は、高溶融点被覆微多孔質リチウム イオン再充電可能な電池セパレータ、高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電界紡糸電池、電界紡糸セパレータ膜など、そのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、電界紡糸セパレータ膜などの製造および／または使用、および／またはそのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、セパレータ膜などを含むリチウムイオン再充電可能電池などに関するものである。 20

【背景技術】**【0003】**

リチウム イオン電池の製造業者は、特定の極端な状況下で高温時においてシャットダウンするリチウム イオン再充電可能電池を製造するように努めている。ノースカロライナ州シャーロットのセルガード L L C により製造販売されている電池セパレータが周知であるにもかかわらず、少なくとも特定の極端な条件で改良された新規な電池セパレータ、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質電池セパレータ、高溶融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含むリチウムイオン再充電可能電池、電池などに関するものである。 30

【0004】

また、少なくとも特定の高温の用途のための改良された新規な電池セパレータ、高溶融点被覆微多孔質リチウム イオン再充電可能な電池セパレータ、高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電界紡糸電池セパレータ、電界紡糸セパレータ膜など、そのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、電界紡糸セパレータ膜などの製造および／または使用、および／またはそのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、セパレータ膜などを含むリチウムイオン再充電可能電池などの必要性がある。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、少なくとも特定の極端な条件で改良された新規な電池セパレータ、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質電池セパレータ、高溶融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含むリチウムイオン再充電可能電池、電池などを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の少なくとも1つの実施態様は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽 50

極および陰極との接触を防止する、少なくとも特定の高温の用途のための改良された新規な電池セパレータ、高温、高溶融点微多孔質電池セパレータ、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、電池セパレータ、膜、フィルム、複合材料など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などを含むリチウムイオン電池、リチウムイオン再充電可能電池、他の電池など（電池、セル、パック、アキュムレータ、キャパシタなどを含む）の必要性に向かっている。このようなリチウムイオン電池、または他の電池、セル、パックまたはその類似品は、いかなる形状も、サイズおよび／または、大規模な電気自動車（EV）のような、円筒状、平坦な、箱型、および／またはその類似のようなる円筒状、平坦な、矩形の、大規模ないかなる形、寸法および／構成であってもよい。

【0007】

本発明の少なくとも1つの選択された実施態様は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、膜、フィルム、複合材料などに向けられており、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などを含むリチウムイオン再充電可能電池に向けられている。

【0008】

少なくとも1つの実施態様は、少なくともある高温度の用途での改良された新規な電池セパレータ、高溶融点被覆微多孔質リチウムイオン再充電可能な電池セパレータ、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電界紡糸電池セパレータ、電界紡糸セパレータ膜など、そのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、電界紡糸などの製造および／または使用、および／またはそのような被覆セパレータ、電界紡糸セパレータ、エレクトロンセパレータ膜および／またはその類似物を含むリチウムイオン再充電可能電池などに向けられている。

【0009】

リチウムイオン電池の製造業者は、少なくとも高温（例えば、約160度摂氏（））状態にあるか、好ましくは約180度Cで、より好ましくは、約200度Cで、最も好ましくは約220度C以上）で部分的に機能することができるリチウム-イオン再充電可能な電池を達成しようと努力している。そのような部分的に機能することは、少なくとも短い時間高温で物理的に隔離された電極（陽極および陰極）を維持することを少なくとも含み、そして、少なくとも電極間でのイオンの流れ、または完全なイオンの流れさえも許容したシャットダウン、完全なシャットダウン、部分的なシャットダウンを含む。例えば、セパレータの1枚の層は約130でシャットダウンするが、そのセパレータの他の層は好ましくは電極（陽極および陰極）を物理的に少なくとも、約160で、より好ましくは約180で、さらに好ましくは約200で、最も約200度Cで、最も好ましくは約220以上で、少なくとも5分、好ましくは15分間、隔離するが、これが高温で部分的に機能することである。他の実施態様では、多分に好適なセパレータは、少なくとも5分間、好ましくは少なくとも15分間、より好ましくは少なくとも60分間、物電極（陽極および陰極）を物理的に隔離すること保つて、約160で、電極間に完全なシャットダウン（イオン流れがない）を提供する（例えば、130でシャットダウンする）。他の実施形態では、多分に好適なセパレータは、約200において、少なくとも5分間、より好ましくは少なくとも15分間、さらに好ましくは少なくとも60分間、物理的に電極（陽極および陰極）を離隔する。他の実施形態では、250以上において、少なくとも5分間、好ましくは少なくとも15分間、そして、より好ましくは少なくとも60分間電極（陽極および陰極）を物理的に離隔して保つ。

【0010】

多分に好適な高温セパレータが、高融点、好ましくは>160、より好ましくは>180、さらに好ましくは>200、最も好ましくは>220度Cを有する少なくとも

10

20

30

40

50

1つの層または構成要素を有し、電池が一定の間高い温度に維持されるとき、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは少なくとも15分間、さらに好ましくは少なくとも60分間、陽極および陰極との接触を防止するために必要な寸法または構想的完全性の高水準を有し、選択的に好ましくは130でシャットダウンする。

多分により好ましい高温セパレータは、高融点、好ましくは>160、より好ましくは>180、さらに好ましくは>200、最も好ましくは>220度Cを有し、電池が一定の間高い温度に維持されるとき、陽極および陰極との接触を防止するために必要な寸法または構想的完全性の高水準を有する。

【0011】

多分に最も好適な、高温セパレータは、約250以上（高いTgポリマー）のガラス転移温度（Tg）を有し、電解質中で約50以下のTg抑制（電解質中約200以上の有効なTg）を有するポリマーを含む少なくとも1つの層を有し、電池が一定の間高温に維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止するのに十分な寸法または構造完全性の高い水準を有する少なくとも一つの層を有する。 10

高いTgポリマーは少なくとも一つの溶媒または溶媒混合物に可溶性であり、好ましくは、高いTgポリマーは少なくとも一つの適度にDMAcのような少なくとも1つの適度に揮発性の溶媒に溶解する。

【0012】

最も少なく特定の実施例によれば、電池が高い温度、好ましくは>160、より好ましくは>180、特に好ましくは>200、最も好ましくは>220に、一定の時間、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは、少なくとも15分間、そして、特に好ましくは、少なくとも60分間、維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止し、場合により、好ましくは約120で、より好ましくは、125で、最も好ましくは130で選択的にシャットダウンを提供する、十分な寸法または構造完全性（好ましくは両方とも）の高い水準を有する少なくとも一つの層を有する高融点セパレータを有することは、たいへん望ましい。そのようなセパレータは、シャットダウンを有する高融点完全性（HTMI）セパレータと呼ばれる。 20

【0013】

少なくとも選択された実施例によれば、多分に好適な本発明のセパレータは、高いガラス転移温度（Tg）ポリマーまたはその混合物（充填剤または粒子を有する場合も混合物と呼ぶ）で少なくとも1つの面が被覆されている多孔膜、または高Tgポリマーまたはその混合物を使用する少なくとも1つの層を有する独立した（単層であるか複層の）多孔質膜を含む高融点電池セパレータである。 30

高Tgポリマーは少なくとも一つの溶媒または溶媒混合物に可溶性あり、好ましくは、高TgポリマーはDMAcのような少なくとも一つの適度に揮発性の溶媒可溶性である。

多分に最も好適な高温セパレータは、約250以上（高いTgポリマー）のガラス転移温度（Tg）を有する少なくとも一つの層を有し、電解質中で約50以下のTg抑制（電解質中約200以上の有効なTg）を有する高Tgポリマーを含む少なくとも1つの層を有し、電池が一定の間高温に維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止するのに十分な寸法または構造完全性の高い水準を有する。 40

【0014】

選択された実施例によれば、少なくとも一つの本発明の目的は、少なくとも短時間の間、リチウム-イオン再充電可能電池（電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサ、等）において、200まで、好ましくは最高250までその物理的な構造を保持することができる少なくとも一層、構成要素または被覆膜を有する高融点のリチウムイオン再充電可能電池セパレータ、膜、フィルムまたは複合材料を提供することである。この特に好ましいセパレータ、膜または複合材料は、これに限定されないが、ポリ・イミダゾール、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、ポリスルホン、芳香族ポリエステル類、ポリ・ケトン類および/またはこれらの混合、混合物およびそれらの組み合わせのような少なくとも250のガラス転移温度（Tg 50

) を有するポリマー、混合物、またはこれらの組合せを含む。この多分に好ましいセパレータ、膜または複合材料は、微多孔質系膜またはフィルムに適用される単一または2重の高T_gポリマー微多孔質性コーティング(高温フィルターまたは粒子を有するまたは有しない)を含むか、これから構成される。あるいは、多分に好適なセパレータまたは膜は、独立の高T_gポリマー微多孔質セパレータまたは膜(高温充填材または粒子の有無にかかわらず)であり得る。他の多分に好ましい、セパレータ、膜または複合材料は、少なくとも1つの高いT_gポリマーで微多孔質層(高温充填材または粒子の有無にかかわらず)を含み得る。

更に、好適なセパレータは、微多孔質系膜またはフィルムに適用される、電界紡糸、单一または2重、高T_gポリマー膜を含むか、これから構成される。少なくとも選択された実施例によれば、多分に好適な発明のセパレータは、高ガラス転移温度(T_g)ポリマー、好ましくはポリベンゾイミダゾール(PBI)または他のポリマーとPBIの混合物の電界紡糸ナノ纖維コーティングを一面または好ましくは両面上に有する多孔質膜から構成される高融点電池セパレータである。PBIが好ましいが、ポリアラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンと混合のコポリマー、混合物および/またはそれらの組み合わせのような他のポリマーとPBIの混合物が用いられることもできる。10

【0015】

選択された実施例によれば、少なくとも一つの本発明の目的は、少なくとも短い時間の間リチウムイオン再充電可能電池(セル、パック、電池、アキュムレータ、コンデンサ、等)において250までその物理的な構造を保持することができる高融点被覆または電界紡糸リチウムイオン再充電可能な電池セパレータまたは膜を提供することにある。この特に多分に好ましいセパレータまたは膜は、ポリベンゾイミダゾール(PBI)または他のポリマーとPBIの混合の電界紡糸ナノ纖維層を多微硬質系膜の一面または好ましくは両面に適用されるものである。好適な電界紡糸ナノ纖維層は、直径10~2,000ナノメートル、好ましくは直径20~1,000ナノメートル、より好ましくは直径25~800ナノメートル、最も好ましくは直径30~600ナノメートルの範囲であるナノスケールPBI纖維からなる。高融点微多孔質リチウム-イオン再充電可能電池セパレータ膜のナノスケール電界紡糸コーティングの好ましい目標重量は、8.0g/m²以上、好ましくは2.0~6.0g/m²、より好ましくは2.2~5.0g/m²および最も好ましくは2.5~5.0g/m²である。好ましい纖維は、5000倍率SEMで見て平滑であり、非多孔質である。電子スピンドロセスは基部となる多孔質膜表面上にナノスケールのPBI纖維を表面にばらまかれたスパゲッティヌードルに似た無秩序な状態で蒸着することができる。20

【0016】

電界紡糸コーティング方法は、多孔質系膜の多孔構造または多孔性に有害な影響なく、すなわち、ナノスケールの電界紡糸纖維が基部膜の孔をふさがずに、微多孔質膜上へポリアラミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドおよび混合、混合物および/またはこれらの組合せのような他のポリマーまたはポリマーを有するPBIまたはPBI混合のような高T_gポリマーをコーティングすることができる。電界紡糸プロセスは、ナノスケール纖維自体は多孔性である必要はなく、微多孔質系膜上へナノスケール纖維の形で高T_gポリマーを塗布する方法を提供する。纖維のすきまが、必要な開口部または多孔性を提供する。電界紡糸ナノスケール高T_gポリマー纖維に孔を形成する工程は必要とされない。電界紡糸プロセスにおいて、高T_gポリマーは溶媒中に溶解する。電界紡糸纖維の形成中、溶媒は蒸発する。概して、浸漬被覆またはグラビアコートの微多孔質系膜上へポリマーを塗布する方法は、塗布された膜をポリマー溶媒を除去することのために設計される浴槽に浸されることを必要とする。本発明の高T_gポリマーを微多孔質膜上に塗布するか、または独立した膜を形成する電界紡糸法は、膜での多孔質構造体を形成するために溶媒を除去する浸入ステップまたは抽出ステップが必要とされないので、製造の点から他の方法より単純である。電界紡糸は、微小孔構造高い溶融温度を生じる微多孔質膜上にナノスケールの40

10

20

30

40

50

高 T_g ポリマー繊維を塗布してリチウムイオン再充電可能な電池セパレータまたは膜を製造するためのより安価な製造方法である。

【0017】

少なくとも選択されたセパレータまたは膜の実施例において、高 T_g ポリマーが少なくとも一つの適度に揮発性の溶媒に溶解するならば、高 T_g ポリマーは熱可塑性ポリマーからなる微多孔質構造系膜上へ被覆することができる。熱可塑性ポリマーとしては、限定はされないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンおよび／または混合、混合物またはそれらの組み合わせのようなポリオレフィンが挙げられる。この種のポリオレフィン微多孔質系膜は、例えば、ノースカロライナ州、シャーロットのセルガード LLC から入手可能である。微多孔質系膜は、ノースカロライナ州、シャーロットのセルガード LLC、ノースカロライナの乾燥伸長法（登録商標 C e l g a r d 乾燥伸長法として公知の）、または韓国のセルガード韓国、日本の旭および日本の東燃の相分離または抽出法として公知の湿式法によって製造することができる。基部の膜は、ポリプロピレンまたはポリエチレンの単一膜または多層膜、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン（P P / P E / P P）またはポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレン）P E / P P / P E のような3層膜、2層膜（P P / P E またはP E / P P）等でよい。10

例えば、ポリプロピレンのようないくつかの基部膜またはフィルムは、膜の表層特徴を変更するために、または高 T_g ポリマー被覆またはナノスケール電界紡糸繊維と基部膜の一面または両面との密着性を改良するために前処理を必要とすることがある。

【発明の効果】

【0018】

少なくとも特定の極端な条件で改良された新規な電池セパレータ、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質電池セパレータ、高溶融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含むリチウムイオン再充電可能電池、電池などを提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【0019】

各種実施形態または本発明の態様を例示することのために、典型的な形が図面に示されるが、本発明は、示される実施例、詳細な配列または手段に限定されるものでないことは理解されよう。30

【図1】現在の被覆プロセスおよびフィルム経路の一実施例の概略側面図である。

【図2】典型的なホットER（電気抵抗）サーモグラムの模式図である。

【図3】ホット・チップ・ホール伝播試験方法の概略側面図である。

【図4】13 μm制御（被覆なし）基部膜および実施例1～5を含む5つの被覆した実施例の拡張熱力学分析（e TMA）サーモグラムである。

【図5】13 μm制御および実施例1～4の熱電気抵抗（Hot ER）サーモグラムである。

【図6】13 m制御（被膜なし）基部膜および示される孔径を有する実施例1～5として含まれる5つの被覆された実施例において行われたホット・チップ・ホール伝播試験結果の6つのそれぞれの上面デジタル画像を示す。40

【図7】実施例4の5,000倍率の表面SEM顕微鏡写真である。

【図8】実施例4の10倍率の断面SEM顕微鏡写真である。

【図9】実施例3の5,000倍率の表面SEM顕微鏡写真である。

【図10】実施例3の5,000倍率の断面SEM顕微鏡写真である。

【図11】実施例5の被膜の5,200倍率の断面SEM顕微鏡写真である。

【図12】16 μm制御試料および実施例6および2の拡張熱力学分析（e TMA）サーモグラムである。

【図13】16 μm制御試料および現在の実施例6および2の拡張熱力学分析（e TMA）50

) サーモグラムである。

【図 14】 $16 \mu m$ 制御試料および実施例 6 および 2 のホット・チップ・ホール伝播デジタル画像である。

【図 15】実施例 6 の 20,000 倍率の表面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 16】実施例 6 の 830 倍率(左の画像)、2,440 倍率(右側の画像)それぞれの横断面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 17】実施例 2 の 20,000 倍率の表面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 18】実施例 2 の 2,980 倍率(左の画像)、および実施例 2 の 13,300 倍率(右側の画像)それぞれの横断面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 19】実施例 2 の 4,380 倍率(左の画像)および 12,100 倍率(右側の画像)のそれぞれの横断面 SEM 顕微鏡写真である。 10

【図 20】纖維構造を示している電界紡糸装置の概略図である。

【図 21】PBI の電界紡糸コーティングを示す 5,000 倍率表面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 22】PBI の電界紡糸コーティングを示す 20,000 倍率表面 SEM 顕微鏡写真である。

【図 23】2.96 mm の穴直径を有するホット・チップ・ホール・伝達制御試料の画像である。

【図 24】0.68 mm の穴直径を有するホット・チップ・ホール・伝達 1 面 PBI 被覆制御試料の画像である。 20

【図 25】0.595 mm の穴直径を有するホット・チップ・ホール・伝達 2 面 PBI 被覆試料の画像である。

【図 26】被覆されていない制御試料、1 面 PBI 被覆、2 面 PBI 被覆されたセルガード膜のホット ER サーモグラムである。

【図 27】被覆されていない制御試料、1 面 PBI 被覆、2 面 PBI 被覆されたセルガード膜の拡張 TMA サーモグラムである。

【図 28】界面活性剤被覆セルガード商標登録 3401 制御試料および 2 面 PBI 被覆セルガード商標登録 3401 膜のホット ER サーモグラムである。

【図 29】界面活性剤被覆セルガード商標登録 3401 制御試料および 2 面 PBI 被覆セルガード商標登録 3401 膜の拡張 TMA サーモグラムである。 30

【図 30】3.7 mm の穴直径を有するホット・チップ・ホール・伝達セルガード商標登録 3401 界面活性剤被覆試料の画像である。

【図 31】0.596 mm の穴直径を有するホット・チップ・ホール・伝達 PBI 電界紡糸試料の画像である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の少なくとも 1 つの実施態様は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、少なくとも特定の極端な条件のための改良された新規な電池セパレータ、高温、高溶融点微多孔質電池セパレータ、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、電池セパレータ、膜、フィルム、複合材料など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などを含むリチウムイオン電池、リチウムイオン再充電可能電池、他の電池など(電池、セル、パック、アキュムレータ、キャパシタなどを含む)の必要性に向かっている。このようなリチウムイオン電池、または他の電池、セル、パックまたはその類似品は、大規模な電気自動車(EV)のような、円筒状、平坦な、箱型、および／またはその類似のようなる円筒状、平坦な、矩形の大規模ないかなる形、寸法および／構成であってもよい。

【0021】

本発明の少なくとも 1 つの選択された実施態様は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可 50

能電池セパレータ、膜、フィルム、複合材料などに向けられており、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などを含むリチウムイオン再充電可能電池に向けられている。

【0022】

リチウム イオン電池の製造業者は、少なくとも高温（例えば、約160度摂氏（ ））状態にあるか、好ましくは約180度Cで、より好ましくは、約200度Cで、最も好ましくは約220度C以上）で部分的に機能することができるリチウム・イオン再充電可能な電池を達成しようと努力している。そのような部分的に機能することは、少なくとも短い時間高温で物理的に隔離された電極（陽極および陰極）を維持することを少なくとも含み、そして、少なくとも電極間でのイオンの流れ、または完全なイオンの流れさえも許容したシャットダウン、完全なシャットダウン、部分的なシャットダウンを含む。例えば、セパレータの1枚の層は約130でシャットダウンするが、そのセパレータの他の層は好ましくは電極（陽極および陰極）を物理的に少なくとも、約160で、より好ましくは約180で、さらに好ましくは約200で、最も約200度Cで、最も好ましくは約220以上で、少なくとも5分、好ましくは15分間、隔離するが、これが高温で部分的に機能することである。他の実施態様では、多分に好適なセパレータは、少なくとも5分間、好ましくは少なくとも15分間、より好ましくは少なくとも60分間、物電極（陽極および陰極）を物理的に隔離すること保って、約160で、電極間に完全なシャットダウン（イオン流れがない）を提供する（例えば、130でシャットダウンする）。他の実施形態では、多分に好適なセパレータは、約200において、少なくとも5分間、より好ましくは少なくとも15分間、さらに好ましくは少なくとも60分間、物理的に電極（陽極および陰極）を離隔する。他の実施形態では、250以上において、少なくとも5分間、好ましくは少なくとも15分間、そして、より好ましくは少なくとも60分間電極（陽極および陰極）を物理的に離隔して保つ。

【0023】

多分に好適な高温セパレータが、高融点、好ましくは>160、より好ましくは>180、さらに好ましくは>200、最も好ましくは>220を有する少なくとも1つの層または構成要素を有し、電池が一定の間高い温度に維持されるとき、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは少なくとも15分間、さらに好ましくは少なくとも60分間、陽極および陰極との接触を防止するために必要な寸法または構想的完全性の高水準を有し、選択的に好ましくは130でシャットダウンする。

【0024】

多分により好ましい高温セパレータは、高融点、好ましくは>180、より好ましくは>200、最も好ましくは>220度Cを有し、電池が一定の間高い温度に維持されるとき、陽極および陰極との接触を防止するために必要な寸法または構想的完全性の高水準を有する。

【0025】

多分に最も好適な、高温セパレータは、約250以上（高いTgポリマー）のガラス転移温度（Tg）を有し、電解質中で約50以下のTg抑制（電解質中約200以上の有効なTg）を有するポリマーを含む少なくとも1つの層を有し、電池が一定の間高温に維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止するのに十分な寸法または構造完全性の高い水準を有する少なくとも一つの層を有する。高いTgポリマーは少なくとも一つの溶媒または溶媒混合物に可溶性であり、好ましくは、高いTgポリマーは少なくとも一つの適度にDMAcのような少なくとも1つの適度に揮発性の溶媒に溶解する。

【0026】

少なくとも特定の実施例によれば、電池が高い温度、好ましくは>160、より好ましくは>180、特に好ましくは>200、最も好ましくは>220に、一定の時間、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは、少なくとも15分間、そして、特に好ましくは、少なくとも60分間、維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止し

10

20

30

40

50

、場合により、好ましくは約 120 で、より好ましくは、125 で、最も好ましくは 130 で選択的にシャットダウンを提供する、十分な寸法または構造完全性（好ましくは両方とも）の高い水準を有する少なくとも一つの層を有する高融点セパレータを有することは、たいへん望ましい。そのようなセパレータは、シャットダウンを有する高融点完全性（HTMI）セパレータと呼ばれる。

【0027】

少なくとも選択された実施例によれば、多分に好適な本発明のセパレータは、高いガラス転移温度（Tg）ポリマーまたはその混合物（充填剤または粒子を有する場合も混合物と呼ぶ）で少なくとも1つの面が被覆されている多孔膜、または高Tgポリマーまたはその混合物を使用する少なくとも1つの層を有する独立した（単層であるか複層の）多孔質膜を含む高融点電池セパレータである。10

高Tgポリマーは少なくとも一つの溶媒または溶媒混合物に可溶性あり、好ましくは、高TgポリマーはDMAcのような少なくとも一つの適度に揮発性の溶媒可溶性である。

多分に最も好適な高温セパレータは、約250以上（高いTgポリマー）のガラス転移温度（Tg）を有する少なくとも一つの層を有し、電解質中で約50以下のTg抑制（電解質中約200以上の有効なTg）を有する高Tgポリマーを含む少なくとも1つの層を有し、電池が一定の間高温に維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止するのに十分な寸法または構造完全性の高い水準を有する。

【0028】

選択された実施例によれば、少なくとも一つの本発明の目的は、少なくとも短時間の間、リチウム・イオン再充電可能電池（電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサ、等）において、200まで、好ましくは最高250までその物理的な構造を保持することができる少なくとも一層、構成要素または被覆膜を有する高融点のリチウム・イオン再充電可能電池セパレータ、膜、フィルムまたは複合材料を提供することである。この特に多分に好ましいセパレータ、膜または複合材料は、好ましくは、160を超える、より好ましくは180を超える、最も好ましくは200を超える有効なガラス転移温度（Tg）を有する1又は2種以上のポリマーからなる、または含む少なくとも一つの層またはコーティングを有するものである。この特に好ましいセパレータ、膜または複合材料は、これに限定されないが、ポリ・イミダゾール、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、ポリスルホン、芳香族ポリエステル類、ポリ・ケトン類および/またはこれらの混合、混合物およびそれらの組み合わせのような少なくとも250のガラス転移温度（Tg）を有するポリマー、混合物、またはこれらの組合せを含む。この多分に好ましいセパレータ、膜または複合材料は、微多孔質系膜またはフィルムに適用される單一または2重の高Tgポリマー微多孔質性コーティング（高温フィルターまたは粒子を有するまたは有しない）を含むか、これから構成される。あるいは、多分に好適なセパレータまたは膜は、独立の高Tgポリマー微多孔質セパレータまたは膜（高温充填材または粒子の有無にかかわらず）であり得る。他の多分に好ましい、セパレータ、膜または複合材料は、少なくとも1つの高いTgポリマーで微多孔質層（高温充填材または粒子の有無にかかわらず）を有する。

少なくとも選択されたセパレータまたは膜の実施例において、高Tgポリマーが少なくとも一つの適度に揮発性の溶媒に溶解するならば、高Tgポリマーは熱可塑性ポリマーからなる微多孔質構造系膜上へ被覆することができる。熱可塑性ポリマーとしては、限定はされないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンおよび/または混合、混合物またはそれらの組み合わせのようなポリオレフィンが挙げられる。この種のポリオレフィン微多孔質系膜は、ノースカロライナ州、シャーロットのセルガードLLCから入手可能である。微多孔質系膜は、例えば、ノースカロライナ州、シャーロットのセルガードLLC、ノースカロライナの乾燥伸長法（登録商標Cellgard乾燥伸長法として公知の）、または韓国のセルガード韓国、日本の旭および日本の東燃の相分離または抽出法として公知の湿式法によって製造することができる。基部の膜は、ポリプロピレンまたはポリエチレンの單一膜または多層膜、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン（4050

PP / PE / PP) またはポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン) PE / PP / PE) のような 3 層膜、2 層膜 (PP / PE または PE / PP) 等でよい。

【0029】

例えば、ポリプロピレンのようないくつかの基部膜またはフィルムは、膜の表層特徴を改変するために、または高 T_g ポリマー被覆またはナノスケール電界紡糸纖維と基部膜の一面または両面との密着性を改良するために前処理を必要とすることがある。前処理としては、これに限定されないが、印刷、伸長、コロナ処理、プラズマ処理、および / またはこれらの 1 面または両面に界面活性剤被覆のような被覆が挙げられる。

【0030】

本発明の少なくともある目的は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、少なくとも特定の極端な条件のための、高温、高溶融点微多孔質電池セパレータ、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、電池セパレータ、膜、フィルム、複合材料など、そのようなセパレータ、膜などの製造、試験および / または使用、および / またはそのようなセパレータ、膜などを含むリチウムイオン電池、リチウムイオン再充電可能電池、電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサなどに向いている。このような電池、セル、パックまたはその類似品は、大規模な電気自動車 (EV) のような、円筒状、平坦な、箱型、巻形、折りたたみ、z - フォールドおよび / またはその類似のようなる円筒状、平坦な、矩形の、大規模ないかなる形、寸法および / 構成であってもよい。

【0031】

本発明の少なくとも 1 つの目的は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、高融点微多孔質リチウムイオン再充電可能電池セパレータ、膜などに向けられており、そのようなセパレータ、膜などの製造、試験および / または使用、および / またはそのようなセパレータ、膜などを含むリチウムイオン再充電可能電池に向けられている。

【0032】

本発明の少なくとも 1 つの選択された実施態様は、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する、高融点微多孔質リチウムイオン電池セパレータ、そのようなセパレータの製造、試験および / または使用、および / またはそのようなセパレータを含むリチウムイオン再充電可能電池に向けられている。

【0033】

選択された実施例によれば、少なくとも一つの本発明の目的は、電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサ、等において、最高 250 までその物理的な構造を保持することができる高融点微多孔質セパレータまたは膜を提供することである。この特に好ましいセパレータまたは膜は、これに限定されないが、ポリ・イミダゾール、ポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、ポリスルホン、芳香族ポリエステル類、ポリ・ケトン類および / またはこれらの混合、混合物およびそれらの組み合わせのような 180 および大きいガラス転移温度、より好ましくは 250 より大きいガラス転移温度 (T_g) を有するポリマー、混合物、またはこれらの組合せを含む。この多分に好ましいセパレータまたは膜は、微多孔質系基部膜に塗布される片面または両面高 T_g ポリマー被覆、あるいは、独立の高 T_g ポリマー微多孔質セパレータまたは膜であり得る。高 T_g ポリマーは充填または未充填であり得る。高 T_g ポリマーは、熱可塑性ポリマーからなる微多孔質基部膜に被覆されることができ、高 T_g ポリマーは少なくとも 1 つの適度に揮発性の溶媒に可溶性である。熱可塑性ポリマーとしては、これに限定されずに、ポリエチレン、ポリメチルペンテン及び混合、混合物またはこれらの組み合わせが挙げられる。基部の膜は、ポリプロピレンまたはポリエチレンの単一膜または多層膜、ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン (PP / PE / PP) またはポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン (PE / PP / PE) のような 3 層膜、2 層膜 (PP / PE または PE / PP) 等でよい。

【0034】

10

20

30

40

50

例えば、ポリプロピレンのようないくつかの基部膜またはフィルムは、膜の表層特徴を改変するために、または高 T_g ポリマー被覆またはナノスケール電界紡糸纖維と基部膜の一面または両面との密着性を改良するために前処理を必要とすることがある。前処理としては、これに限定されないが、印刷、伸長、コロナ処理、プラズマ処理、および／またはこれらの1面または両面に界面活性剤被覆のような被覆が挙げられる。

少なくとも1つの実施例によれば、本発明の目的は、高温電池において、最高250までその物理的な構造を保持することができる高融点微多孔質セパレータを提供することである。

【0035】

少なくとも選択された実施例によれば、高 T_g ポリマーは、コーティング・スロットダイ（図1を参照）ドクターブレード、マイヤー・ロッドまたは直接であるか逆グラビア・タイプ回転によってコーティング溶液において塗布することができる。高 T_g ポリマーを溶媒、例えば、ジメチルアミド（DMAc）、Nメチル・ピロリジノン、1,4ジオキサン、アセトン、その他に溶かすことによって被覆溶液が準備される。被覆溶液は、更に、1)高 T_g ポリマーの非溶媒、2)架橋剤、例えばジ・ハロゲン化物、ジアルデヒドまたは二塩化酸、3)被覆の均一性を改良するための界面活性剤、4)無機球体、例えばA₁₂O₃、TiO₂、CaCO₃、BaSO₄、二酸化ケイ素カーバイド、窒化ホウ素または5)有機ポリマー、例えば、粉末状のPTFEまたは他の化学的に不活発な、小さい（好ましくは2ミクロン未満、より好ましくは、1ミクロン未満）乾燥した、および、高融点のものを含むことができる。10 20

【0036】

高い T_g ポリマーの使用の後に、膜は、ゲル化浴槽（図1を参照）に浸されることができる。ゲル化浴槽は非溶媒または非溶媒の混合物からなる単一の浴槽、または、ゲル化浴槽は溶媒およびの非溶媒の混合物を含む一連の浴槽から成ることができる。被覆作業が一連の浴槽から成る場合には、最終的な浴槽は非溶媒または非溶媒の混合物から成らなければならない。塗布ダイおよびゲル化浴槽の間の距離が空気とのコーティング混合の接触を防止するために最小化されなければならない点に留意する必要がある。浴槽は、室温か、室温以下、または高い温度であることができる。

【0037】

ゲル化浴槽ステップは、ベース膜上へ高 T_g ポリマーを沈着させ、ポリマー溶媒を除去し、高 T_g ポリマー被覆または層の多孔質構造体を生成する役割を果たす。浴槽組成および浴槽の温度の選択によって、ポリマーの沈殿率、および基部の膜、フィルム又は支持体上に形成される多孔質被覆または層の多孔質性および孔構造を制御する。30

被覆膜、フィルムまたは支持体は、オープン中で乾燥することができ、フィルムの収縮またはカーリングを防止するために、テンター・フレーム上で乾燥することができる。最終的な高 T_g ポリマー被覆または層の厚さは、好ましくは被覆微多孔質膜を有して1~20 μmまたは好ましくは5~40 μmの総厚みを有するセパレータでもよい。少なくともある多分に好ましい実施例において、HTMIセパレータを形成するために、ポリオレフィン微多孔質膜の少なくとも片面、好ましくは両面において少なくとも約4 μm、好ましくは少なくとも約6 μmの被覆を有することが好ましい。40

【0038】

他の多分に好ましい本発明のセパレータは、少なくとも片面に、好ましくは両面（多孔性基部フィルムの両側）に、高ガラス転移温度（ T_g ）ポリマー、好ましくはポリベンゾイミダゾール（PBI）の電界紡糸ナノ纖維被覆を有する電界紡糸被覆微多孔質電池セパレータである。PBIが好ましいが、PBIとポリアラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ化ポリビニリデンおよびフッ化ポリビニリデンのコポリマー、混合、混合物および／またはこれらの組み合わせのようなポリマーとの混合物も用いることができる。

【0039】

電界紡糸は、40~2000 nmの範囲の高分子ナノ纖維を生成するために使用される。電界紡糸プロセスは、ポリマー溶液を毛細管の先端から収集板に向けて引き出す電界を50

使用する。電界紡糸ノズル型装置の概略が図20に示されている。微細な流れが蒸発して収集板上に3次元の纖維状の織物構造を生成する高分子纖維を形成する。電界紡糸は、微多孔質膜のような基板上にナノ纖維ポリマーを塗布するために使用される。

【0040】

選択された実施例によれば、少なくとも一つの本発明の目的は、少なくとも短い時間の間リチウム イオン再充電可能電池（セル、パック、電池、アキュムレータ、コンデンサ、等）において250までその物理的な構造を保持することができる高融点被覆または電界紡糸リチウム イオン再充電可能な電池セパレータまたは膜を提供することにある。この特に多分に好ましいセパレータまたは膜は、ポリベンソイミダゾール（PBI）または他のポリマーとPBIの混合の電界紡糸ナノ纖維層を多微硬質系膜の一面または好ましくは両面に適用されるものである。好適な電界紡糸ナノ纖維層は、図21および22の電子顕微鏡（SEM）写真に示されるように、直径10~2,000ナノメートル、好ましくは直径20~1,000ナノメートル、より好ましくは直径25~800ナノメートル、最も好ましくは直径30~600ナノメートルの範囲であるナノスケールPBI纖維からなる。高融点微多孔質リチウム-イオン再充電可能電池セパレータ膜のナノスケール電界紡糸コーティングの好ましい目標重量は、8.0g/m²以上、好ましくは2.0~6.0g/m²、より好ましくは2.2~5.0g/m²および最も好ましくは2.5~5.0g/m²である。

【0041】

ホット電気（Hot ER）抵抗試験、拡張-熱重力測定分析（eTMA）試験およびホット・チップ・ホール伝達試験の結果は、本発明の電界紡糸微多孔質リチウム イオン再充電可能な電池セパレータ膜の高い溶融温度完全性（HTMI）の性能を定めるために用いた。

図2は、抵抗の急増によって示される試験試料の最初のシャットダウンを示し、抵抗が高水準で支持されるサーモグラムの平坦な部分として、シャットダウン完全性の機会を示す。図26は、本発明のPBI片面被覆セパレータのHot ER試験の結果と両面PBI被覆セパレータ膜の試験結果を示す。約135の温度で、登録商標Cellgard M824のPP/PE/PP多層ベース膜のPE層の孔は溶けて閉じ、基部膜は熱シャットダウンを受ける。Hot ER試験は、基部膜において熱シャットダウンが電気抵抗の急激な増加を伴って起こったことを示す。Hot ER試験において温度が増加するにつれて、片面および両面のPBI被覆M824膜は、本発明のセパレータ膜の高い溶融温度健全性を示して、200の温度まで持続して増加する電気抵抗を有する。持続して増加した電気抵抗の高水準は、セパレータ膜が200を超えて電池の電極の短絡を防止することができることを示している。

【0042】

図27は、多層PP/PE/PP基部膜登録商標セルガードM824基部膜中のPP層の溶融により160~170の領域において基部が破裂し、温度が増加するに伴い、250まで、膜試料の大きさは100%に維持される本発明の電界紡糸セパレータ膜の拡張 热重力測定分析の結果を示す。試験試料の大きさが100%に保持されることは、PBI層が250まで熱的に安定であることを示している。このe-TMA特性は、本発明のセパレータが250の温度まで高温溶融完全性（HTMI）を有することを示している。

【0043】

ホット・チップ・ホール伝達試験の結果は、450の温度でホット・チップ・プローブと接触した後の片面PBI及び両面PBI被覆電界紡糸試料の孔の直径は0.6~0.7mmであるのに対し、被覆なし制御試料の孔の直径は2.96mmであることを示している。ホット・チップ・ホール伝達試験の結果は、PBI電界紡糸セパレータ膜がX、YおよびZ方向の高温安定性を有することを示している。ホット・チップ・プローブとの接触に応答する最小の穴伝播は、リチウムイオン電池の内部短絡の間に発生する局所的なホットスポットに対するセパレータ膜の望ましい応答をシミュレーションする。

10

20

30

40

50

【0044】

電界紡糸プロセスは、基部微多孔質膜上に3次元ナノスケール纖維ウェブ構造を形成して、ランダムな形で、ナノスケールPBI纖維を基部微多孔質膜、フィルムまたは複合材料表面上に蒸着することができる。5000倍率のSEMにより観察するとき纖維は平滑な表面外観を有し、非多孔質、すなわち、纖維は孔または穴を有しない。

【0045】

電界紡糸コーティング方法は、多孔質系膜の多孔構造または多孔性に有害な影響なく、すなわち、ナノスケールの電界紡糸纖維が基部膜の孔をふさがずに、微多孔質膜上へポリアラミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドおよび混合、混合物および/またはこれらの組合せのような他のポリマーまたはポリマーを有するPBIまたはPBI混合のような高Tgポリマーをコーティングすることができる。電界紡糸プロセスは、ナノスケール纖維自体は多孔性である必要はなく、微多孔質系膜上へナノスケール纖維の形で高Tgポリマーを塗布する方法を提供する。纖維のすきまが、必要な開口部または多孔性を提供する。電界紡糸ナノスケール高Tgポリマー纖維に孔を形成する工程は必要とされない。電界紡糸プロセスにおいて、高Tgポリマーは溶媒中に溶解する。電界紡糸纖維の形成中、溶媒は蒸発する。概して、浸漬被覆またはグラビアコートの微多孔質系膜上へポリマーを塗布する方法は、塗布された膜をポリマー溶媒を除去するために設計される浴槽に浸されることを必要とする。本発明の高Tgポリマーを微多孔質膜上に塗布するか、または独立した膜を形成する電界紡糸法は、膜での多孔質構造体を形成するために溶媒を除去する浸入ステップまたは抽出ステップが必要とされないので、製造の点から他の方法より単純である。電界紡糸は、微小孔構造高い溶融温度を生じる微多孔質膜上にナノスケールの高Tgポリマー纖維を塗布してリチウムイオン再充電可能な電池セパレータ、膜、複合材料などを製造するためのより安価な製造方法である。

10

20

30

【実施例1】

【0046】

13μmの登録商標セルガードEK1321のPE微多孔質膜は、ポリベンゾイミダゾール(ロックヒル、SCのPBIパフォーマンス・プロダクトからDMAc中26%ドープとして入手可能)および20nmの直径の4μmからなる被膜層が被覆された。被覆溶液は、最初に水分を除去するために180オーブンで一晩アルミニウム粒子を乾燥させることで製造された。次いで、DMAc中の乾燥アルミナ粒子の25重量%のスラリーは、それから製造された。最終的なコーティング組成物は、7%のポリベンゾイミダゾール(PBI)、28%のアルミナ粒子および65%のDMAcである。被覆膜は單一面のコーティングとしてスロットダイで塗布され、そして、被覆膜は15分未満の時間80~100の温度によりオーブン中で乾燥した。

30

【実施例2】

【0047】

13μmの登録商標セルガードEK1321のPE微多孔質膜は、ポリベンゾイミダゾール(ロックヒル、SCのPBIパフォーマンス・プロダクトからDMAc中26%ドープとして入手可能)および20nmの直径の7μmからなる被膜層が被覆された。被覆溶液は、最初に水分を除去するために180オーブンで一晩アルミニウム粒子を乾燥させることで製造された。次いで、DMAc中の乾燥アルミナ粒子の25重量%のスラリーは、製造された。最終的なコーティング組成物は、7%のポリベンゾイミダゾール(PBI)、28%のアルミナ粒子および65%のDMAcである。被覆膜は單一面のコーティングとしてスロットダイで塗布され、そして、被覆膜は15分未満の時間80~100の温度によりオーブン中で乾燥した。

40

【実施例3】

【0048】

13.3%PBIドープはDMAc中に7%まで希釈された。この被覆溶液を13μmの登録商標セルガードEK1321のPE微多孔質膜に、リバース・グラビュア・コーティング法を使用して塗布され、続いて被覆された膜を室温水浴中に浸漬した。水浴はDM

50

A c 濃度を最小化するために循環浴として指摘された。膜被覆路は、膜の被覆側は浴中の間ローラーと接触しないように設計された。浴中の浸漬時間は少なくとも 1 分であった。

【実施例 4】

【0049】

13.3% PBI ドープは DMAc 中に 7%まで希釈された。この被覆溶液を 13 μm の登録商標セルガード EK1321 の PE 微多孔質膜に、リバース・グラビュア・コーティング法を使用して塗布され、続いて被覆された膜を室温の水浴中の 33% プロピレンジオールに浸漬した。膜は 80 ~ 100 のオープン中で 6 ~ 10 分間乾燥した。膜被覆路は、膜の被覆側は浴中の間ローラーと接触しないように設計された。浴中の浸漬時間は少なくとも 1 分であった。

10

【実施例 5】

【0050】

26% PBI ドープは DMAc 中に 10%まで希釈された。この被覆溶液を 13 μm の登録商標セルガード EK1321 の PE 微多孔質膜に、ドクターブレード法を使用して塗布され、続いて被覆された膜を室温のアセトン浴中に 3 ~ 5 分間浸漬した。膜は 100 のオープン中で 5 分間乾燥した。

【実施例 6】

【0051】

16 μm のポリエチレン登録商標セルガードセパレータは、Degussa ヒュームドアルミニウム 20 nm 粒子と混合して DMAc 中で溶解したポリアラミドからなるスラリーで被覆された。この被覆はグラビュア・コーティング法を使用して塗布された。

20

【0052】

【表 1】

	制御	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基部フィルム厚 (μm)		13	13	13	13	13
基部フィルム種類	PE	PE	PE	PE	PE	PE
被覆膜厚		4	7	6	6	7
合計厚	13	17	20	19	20	20
JIS ガーリー (s)	212	237	261	437	1106	
破裂応力 (g)	329	502	502	542	563	
引張応力 MD (kg/m²)	1824	1251	1262	1449	1568	
引張応力 TD (kg/m²)	996	951	809	948	909	
ER (Ω-cm²)	1.1-1.3	1.7	1.9	2.5	2.9	
120C/1h の MD 収縮	8.61	6.22	5.28	2.97	2.41	
120C/1h の TD 収縮	3.4	0	0.45	0.78	1.37	
130C/1h の MD 収縮	20.91	11.87	9.76	3.54	3.6	
130C/1h の TD 収縮	16.53	6.45	4.39	1.16	2.14	
Hot-Tip 伝播直径 (mm)	2.43	2.8	3.5	0.63	0.7	<1
e-TMA 破裂温度 (°C)	145	154	154	215	220	>250

30

【0053】

40

【表2】

特性	PE 制御 (16 μ m)	実施例 6	実施例 2	PE 制御 (13 μ m)
厚さ (μ m) (基部)	16	24	17 (13 μ m 基部)	13
絶縁破壊 (V)	2057	2893	2141	1178
破裂応力(g)	516	581	502	329
張力 MD (kg/cm ²)	1355	1023	1262	1824
張力 TD (kgf/cm ²)	1145	1056	809	996

10

【実施例7】

【0054】

登録商標セルガードM824の3層微多孔質膜はジメチルアセトアミド(DMAc)を溶媒としてポリベンゾイミダゾール(PBI)(ロックヒル、SCのPBI Performance productsから26%ドープとして入手可能)の15%溶液で片面を電界紡糸被覆した。被覆プロセスは、適用電圧は15kV、流れ速度が0.5ml/h、針のゲージは7"ID,.025"ODであり、針の先端と収集板の距離は25cmであるノズル型電界紡糸装置を使用した。M824基部膜の片面に塗布された被覆膜の厚さは7~8μmである。被覆された試料の合計の厚さは20μmである。

20

【実施例8】

【0055】

登録商標セルガードM824の3層微多孔質膜はジメチルアセトアミド(DMAc)を溶媒としてポリベンゾイミダゾール(PBI)(ロックヒル、SCのPBI Performance productsから26%ドープとして入手可能)の15%溶液で片面を電界紡糸被覆した。被覆プロセスは、適用電圧は15kV、流れ速度が0.5ml/h、針のゲージは7"ID,.025"ODであり、針の先端と収集板の距離は25cmであるノズル型電界紡糸装置を使用した。被覆試料の基本重量は0.94mg/cm²である。3~4μmの厚さの被覆がM824基部膜の各面に塗布された。被覆された試料の合計厚さは20μmである。

30

【実施例9】

【0056】

登録商標セルガード3401界面活性剤被覆单層ポリプロピレン微多孔質膜はジメチルアセトアミド(DMAc)を溶媒としてポリベンゾイミダゾール(PBI)(ロックヒル、SCのPBI Performance productsから26%ドープとして入手可能)の15%溶液で両面を電界紡糸被覆した。被覆プロセスは、適用電圧は15kV、流れ速度が0.5ml/h、針のゲージは7"ID,.025"ODであり、針の先端と収集板の距離は25cmであるノズル型電界紡糸装置を使用した。被覆試料の合計厚さは55μmである。

40

【0057】

【表3】

	M824 制御 PP/PE/PP 3層	片面 PBI 被覆	両面 PBI 被覆
厚さ (μm)	12.0	19.3	20.2
破裂強度 (g)	259.8	267.4	218.2
基部重量(mg/cm ²)	0.71	0.91	0.94
ER ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	1.67	1.99	2.98
Hot Tip, μm 箇所 1	3.0	0.6	0.78
箇所 2	3.0	0.6	0.6
箇所 3	3.1	0.6	0.6
Hot ER	135°Cでシャットダウン	基部 PE 層 135°Cで シャットダウン、 PBI 支持 200°Cで シャットダウン	PE 基部層 135°Cで シャットダウン PBI 支持抵抗 200°Cまで
e-TMA	PE 層は 135°Cで破 裂、 PP 層は 165°Cで破 裂	PE 基部層は 135°Cで 破裂 PP 基部層は 165°Cで 破裂 PBI 200°Cで線上に シフト	PE 基部層は 135°Cで 破裂 PP 基部層は 165°Cで 破裂 PBI 層は破裂せず、 250°Cまで構造完全 性を維持

10

20

30

【0058】

【表4】

	3401 制御 単層 PP	2面 PBI 被覆
厚さ (μm)	26	55
基部重量 mg/cm ²	1.56	2.22
Hot Tip, μm 箇所 1	3.8	1.6
箇所 2	4.2	1.3
箇所 3	3.7	0.5
Hot ER	基部 PP 膜が 165°Cで溶融	基部 PP 膜が 165°Cで溶融 PBI 支持抵抗 200°Cまで
e-TMA	基部 PP 膜が 165~170°Cで破 裂	基部 PP 膜が 165~170°Cで破裂 PBI 層は 250°Cまで破裂せず

40

【0059】

試験方法

厚み：厚みは、ASTM D374に従って Emveco Microgage 210 A 精密マイクロメータを使用して計量される。厚み値は、マイクロメートル (μm) を単位で報告される。

ガーリー：ガーリーは、日本工業規格 (JIS ガーリー) として定義されて、OHKEN

50

透過性検査器を使用して評価される。J I S ガーリーは、100ccの空気が4.9インチの水圧で1平方インチのフィルムを通過することを必要とする秒単位の時間として定義される。

張力の特性：Machine Direction (MD) および Transverse Direction (TD) 抗張力は ASTM 882 手順に従って Instron Model 4201 を使用して測定される。

穴強さ：穴強さは、ASTM D3763に基づいて Instron Model 4442 を使用して計量される。測定は微小孔構造引っ張られた製品の幅全体になされる、そして、平均穴強さは試験試料に穴をあけるに必要とする力として定義される。

収縮：収縮は、120 で 1 時間オーブンのサンプルを配置して、1 時間の 130 でオーブンの第 2 のサンプルを配置することによって、2 つの温度で測定される。
10

収縮は、Machine Direction (MD) および Transverse Direction (TD) において測定された。

【0060】

基礎重量：

基礎重量は ASTM D3776 を使用して決定され、単位は mg / cm² である。

ホット・チップ・ホール伝達試験：

ホット・チップ・ホール伝播試験において、0.5 mm の先端直径を有する 450 の温度のホット・チップ・プローブが、セパレータ膜の表面に接触する。ホット・チップ・プローブは、10 mm / 分の速度で膜に接近して、10 秒の時間セパレータ膜の表面と接触することができる。ホット・チップ試験の結果は、450 のホット・チップ・プローブに対するセパレータ膜の応答の結果として形成された穴の形およびホット・チップ・プローブが除去された後のセパレータ膜の穴の直径示す光学顕微鏡写真を伴って撮影されたデジタル画像として提示される。ホット・チップ・プローブとの接触から得られるセパレータ膜の穴の最小の伝播は、Li - イオン電池の内部ショートの過程で生じる局地的なホットスポットに対するセパレータ膜の望ましい応答をシミュレーションする。ER (電気抵抗)：電気抵抗の単位はオーム cm² である。セパレータ抵抗は、完成した材料からセパレータの小さい部分を切り取り、2 つのブロック電極の間に配置することによって特徴づけられる。セパレータは、EC / EMC 溶媒中 1.0 の M の LiPF₆ 塩を体積比率 3 : 7 で有する電池電解液で飽和する。オーム () で表されるセパレータの抵抗、R は、4 プローブ AC インピーダンス法で測定される。電極 / セパレータ・インターフェース上の測定エラーを減らすために、より多くの層を加えることによって複数の測定結果が必要である。次いで、複数の層の測定値に基づいて、電解液で飽和したセパレータの電気抵抗、Rs () を式 $Rs = ps l / A$ によって算出する。ここで、ps はセパレータのイオン抵抗力 (- cm) であり、A は電極面積 (cm²) であり、l はセパレータの厚み (cm) である。比率 ps / A は、傾き $ps / A = R / l$ によって与えられる複数の層 () を有するセパレータ抵抗 (AR) の変化のために算出される傾きである。
20
30

【0061】

e TMA：拡張熱力学分析法は、温度の関数として、X (縦方向) および Y (横方向) 方向のロード中で、セパレータ膜の寸法変化を判断する。長さ 5 ~ 10 mm および 幅 5 cm の試料の大きさが、恒常的な 1 グラムの引張応力の下で、試料をミニ インストラクション型グリップで保持される。フィルムがその溶融破裂温度に達するまで、5 / 分で温度が上昇される。通常、温度を上げると、直ちに張力下で保たれるセパレータは収縮を示して、伸び始め、最後に破段する。セパレータの収縮は、曲線における急激な低下によって示される。寸法の増加は軟化温度を示し、セパレータが離れて破断する温度は破段温度である。
40

【0062】

Hot ER：熱電気抵抗 (Hot Electrical Resistance) は温度が線形的に増加する間のセパレータ・フィルムの抵抗の測定値である。インピーダンスとして測定される抵抗の増加は、セパレータ膜の溶融またはシャットダウンのための孔構造
50

の崩壊に対応する。抵抗の低下は、ポリマーの合体のためのセパレータの開口に対応する。すなわち、この現象は「完全性の溶解」中の損失と呼ばれる。セパレータ膜が200を超えて電気抵抗の支持された高水準を有するときに、これはセパレータ膜が電極が200を超える電池における短絡を防止できることを示している。

【0063】

本発明の少なくとも選択された実施例によれば、高温溶融完全性(HTMI)セパレータとして品質を有するかどうかを見るために、表1および2の上記の試験および/または特性を使用することができます。それが上記の試験にパスする場合、次いで、電池、セルまたはパック中のセパレータが確かに高温溶融完全性(HTMI)セパレータであり、それが好ましくは電極を少なくとも約160、好ましくは少なくとも180、より好ましくは少なくとも200、特に好ましくは少なくとも220、さらに好ましくは少なくとも250の温度で電極を少なくとも隔離して保つことができるかことを試験することができます。
10

【0064】

本発明の少なくとも選択された実施例によれば、高温セパレータが表1および2の上記の試験にパスする場合、これはセパレータが高温溶融完全性(HTMI)セパレータであるか、またはその品質を有する良好な指標である。

本発明の少なくとも選択された実施例によれば、セパレータが高温溶融完全性(HTMI)セパレータであるか、またはその品質を有するかを見る良好な指標または最初の試験方法は、次のステップを含む。
20

1) セパレータについて、上記厚さ、ガーリー、張力、穴強さ、収縮、ホット・チップ、ER、eTMAおよびHot ER試験を行い、もしそれをパスする場合、

2) セパレータのセルまたは電池作動を確かめる。

少なくとも本発明の選択された実施例によれば、高温セパレータ中に、または、高温溶融完全性(HTMI)被覆、層またはセパレータとしての品質を有するかを見るために、次の方法により、高温ポリマー、充填剤、被覆層、層またはセパレータを計測または試験することができる。

【0065】

1) 高温被覆、層または独立したセパレータのポリマーおよび充填材(充填材があれば)を点検して、それらが各々少なくとも約160、好ましくは少なくとも180、より好ましくは少なくとも200、さらに好ましくは220、最も好ましくは少なくとも250の融点または浸食温度を有するかどうかを確かめる。
30

2) 高温被覆、層または独立したセパレータのポリマーおよび充填材を点検して、それらが各々セパレータ用の意図された電池の電解質に溶解しないことを確かめる。

3) 独立したまたは完全なセパレータ(高温コーティングまたは層を含む)の収縮を測定することにより、それが150で約15%未満、150で好ましくは10%未満、150で好ましくは7.5%未満および150で最も好ましくは5%未満であることを確かめる。

4) 高温被覆、層、独立したセパレータおよび完全なセパレータが上記3つの試験をパスした場合、次に、電池、セルまたはパック中の独立したまたは完全セパレータを試験して、それが高融点セパレータまたは高温溶融完全性(HTMI)セパレータであり、それが少なくとも約160、好ましくは少なくとも180、より好ましくは少なくとも200、特に好ましくは少なくとも220および最も好ましくは少なくとも250の温度で少なくとも電極を隔離して保つことを確かめる。
40

【0066】

高温被覆、層、独立したセパレータおよび完全セパレータが上記3つの試験をパスする場合、これは独立したまたは完全なセパレータ(高温層を含む)が高融点セパレータまたは高温溶融完全性(HTMI)セパレータであるか、またはその品質を有するための良好な指標であるが、確証には、独立したまたは完全なセパレータは電池、セルまたはパックにおいて試験されなければならない。
50

少なくとも本発明の選択された実施例によれば、高温被覆、層または独立した高温セパレータが使用できるかを見るための良好な指標または最初の試験は、高融点セパレータ、高温溶融完全性（HTMI）被覆、層またはセパレータとして使用できるか、またはその品質を有するとして使用できる。

【0067】

1) 高温被覆、層またはセパレータのポリマーおよび充填材を点検して、それらが各々少なくとも少なくとも180、より好ましくは少なくとも200、さらに好ましくは220、最も好ましくは少なくとも250の融点、浸食温度、溶融点、分解温度またはTgを有するかを見る。

2) 高温被覆、層または独立したセパレータのポリマーおよび充填材を点検して、それらが各々セパレータ用の意図された電池の電解質に溶解しないことを確かめる。 10

3) 独立したまたは完全なセパレータ（高温コーティングまたは層を含む）の収縮を測定することにより、それが150で約15%未満、150で好ましくは10%未満、150で好ましくは7.5%未満および150で最も好ましくは5%未満であることを確かめる。 20

【0068】

高温被覆、層、独立したセパレータおよび完全なセパレータが上記3つの試験をパスした場合、これは独立したセパレータまたは完全なセパレータ（高温層を含む）が高融点セパレータ、あるいは高温溶融完全性（HTMI）被覆、層またはセパレータであり、このセパレータが少なくとも約160、好ましくは少なくとも180、より好ましくは少なくとも200、特に好ましくは少なくとも220および最も好ましくは少なくとも250の温度で少なくとも電極を隔離して保つことができることの良好な指標または初期試験となる。

高温ポリマー被覆または層に充填材または粒子を添加することにより、充填材または粒子との間のすきま又は孔を形成するのを容易にし、コスト等を減らすことができる。しかしながら、高温ポリマー被覆材またはバッチに充填材または粒子を添加することはポリマー処理をより困難にする。このように、処理をより単純にするために、孔を形成するために、充填材または粒子を加えずに、浴槽（図1を参照）を使用することは、多分に好ましい。 30

【0069】

HTMIセパレータが電極を短い時間だけ隔離するように保つ必要があるので、本発明の少なくとも特定の実施例によれば、電池制御回路が電池をシャットオフするのに十分長く電極を隔離する、高Tgポリマー、溶解しないポリマーまたは材料、溶解するかまたはゆっくり途切れずに流出するポリマーまたは材料、架橋ポリマーまたは材料、または他の材料、を使用することができる。 40

【0070】

少なくとも1つの実施例によれば、電池が高い温度に一定時間維持されるとき、高温、好ましくは>160、より好ましくは>180、陽極および陰極との接触を防止するに必要な寸法および/または構造完全性の高い水準を有する、高融点、好ましくは>160、より好ましくは>180の融点を有するセパレータが提供される。この実施例において、寸法および/または構造完全性の高い水準を有するセパレータが大きく望まれる。このようなセパレータは高温溶解完全性（HTMI）セパレータと呼ばれる。このセパレータは、高ガラス遷移温度（Tg）ポリマーで被覆された多孔質膜、フィルムまたは基部を含む高融点電池セパレータである。 50

【0071】

少なくとも1つの実施態様によれば、高Tgを使用して製造される独立した多孔質膜が提供される。この高温、好ましくは>160、より好ましくは>180、セパレータは、一定時間高温に保持されるとき陽極および陰極との接触を防止するに必要な寸法および/または構造完全性の高い水準を有し、一定時間高温に保持されるとき陽極および陰極との間のシャットダウン、またはイオンの流れを許容する。この実施態様において、寸法

および／または構造完全性の高い水準を有することが望ましい。このようなセパレータはシャットダウンを伴うか、伴わない高温溶解完全性（HTMI）セパレータと呼ばれる。このセパレータは、好ましくは溶融または融化せず、高温で部分的または完全に機能する。

【0072】

少なくとも1つの選択された実施態様は、次のものに関する。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜など。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜などの1以上の製造または使用方法。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜を有するリチウム-イオン再充電可能電池。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、シャットダウン高融点微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ。

電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する1以上の高融点セパレータ、セパレータ膜などを含む、リチウム イオン再充電可能電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサなどであって、この電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサなどは円筒状、平坦な、大規模な電気自動車（EV）、プリズム、ボタン、封筒、箱などいかなる形、大きさおよび／構成であってもよい。

【0073】

高温で、例えば、約160 以上、または約180 以上で、少なくとも短い時間、すくなくとも部分的に機能するリチウム-イオン再充電可能な電池用のセパレータ、セパレータ膜またはその類似であって、そのような部分的に機能することは、少なくとも短い時間高温で物理的に隔離された電極（陽極および陰極）を維持することである。

高融点セパレータは約130 でシャットダウンするが、約160 において電極（陽極および陰極）を物理的に隔離する。

高融点を有する少なくとも1つの層または構成要素を含む微多孔質電池セパレータ。

高温、好ましくは>160 、より好ましくは>180 の高融点を有し、電池が高い温度に一定時間維持されるとき、陽極および陰極との接触を防止するに必要な寸法および／または構造完全性の高い水準を有する、高融点、好ましくは>160 、より好ましくは>180 の融点を有するセパレータ。

寸法または構造完全性の高水準を有する高温溶解完全性（HTMI）セパレータ。

少なくとも一面に高ガラス転移温度（Tg）ポリマーまたは混合（結合剤とも呼ばれる）で被覆されている多孔質膜を含んでいる高融点電池セパレータ。

高Tgポリマーまたは混合を使用して製造される独立した（単一または複数）多孔質膜。

リチウム イオン再充電可能電池（細胞、パック、電池、アキュムレータ、コンデンサ、等）において250 まで物理的構造を保持することができる高融点微多孔質構造リチウム イオン再充電可能電池セパレータ。

165 を超え、好ましくは180 を超え、より好ましくは、少なくとも250 を超えるガラス転移温度（Tg）を有し、少なくとも一つの適度に揮発性の溶媒に溶解する一つ以上のポリマーから成る上記のセパレータまたは膜。

【0074】

上のセパレータまたは膜は、片面または両面に高Tgポリマーが塗布された微多孔質構造膜、または、独立の高Tgポリマー微多孔質セパレータまたは膜。

熱可塑性ポリマーからなる微多孔質基部膜にTgポリマーが塗布された上記のセパレータまたは膜であり、熱可塑性ポリマーとして、これに限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンおよび混合のようなポリオレフィン、混合物またはそれ

10

20

30

40

50

らの組み合わせが挙げられる。

微多孔質基部膜は、乾燥延伸プロセス（登録商標 C e l g a r d 乾燥延伸プロセスとして公知の）、湿式プロセス（位相分離または抽出プロセスともいわれる）、粒子延伸プロセス等によって製造される上記セパレータまたは膜。

基部膜が、ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン (P P / P E / P P) またはポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン (P E / P P / P E) 、二層膜 (P P / P E または P E / P P) 等のような単一層（一以上の層）または層膜（例えば三層膜例えば）である上記セパレータまたは膜。

ポリプロピレンのような基部膜またはフィルムは膜の表面特質を変えるため、および基部膜への高 T_g ポリマーの密着性を改良するために選択的に前処理されている上記セパレータまたは膜。 10

【 0 0 7 5 】

前処理としては、これに限定されないが、片面または両面への、印刷、延伸、コロナ処理、プラズマ処理、および / または界面活性剤被覆のような被覆である上記セパレータまたは膜。

高 T_g ポリマーが被覆工程、次いで浸漬工程によって塗布され、高 T_g 被覆膜はゼラチン浴に浸漬されて高 T_g ポリマーを沈着させ、高 T_g 多孔質被覆または層を形成するために高 T_g ポリマーの溶媒を除去する上記セパレータまたは膜。

高 T_g ポリマーがポリベンゾイミダゾール (P B I) である上記セパレータまたは膜。

高温被覆または層はポリベンゾイミダゾール (P B I) および ヒュームドアルミナ から構成される上記セパレータまたは膜。 20

被覆は、被覆溶液または P B I スラリー、アルミナ粒子および D M A c として塗布される上記セパレータまたは膜。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点電界紡糸被覆微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜およびその類似物。

【 0 0 7 6 】

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点電界紡糸被覆微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜およびその類似物の 1 またはそれ以上の製造または使用方法。 30

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、高融点電界紡糸被覆微多孔質リチウム イオン再充電可能電池セパレータ、セパレータ膜およびその類似物を 1 またはそれ以上含むリチウム - イオン再充電可能電池。

好ましくは高温度で機能する、電界紡糸被覆微多孔質電池セパレータまたはセパレータ膜のような構成要素を好ましくは含むリチウム イオン再充電可能電池。

電池が高温度に一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を好ましくは防止する、少なくとも特定の高音の用途、高溶融点電界紡糸被覆微多孔質リチウム イオン再充電電池セパレータ、セパレータ膜、など、そのようなセパレータ、膜などの製造、試験および / または使用、および / またはそのようなセパレータ、セパレータ膜などを含むリチウムイオン再充電可能電池。 40

【 0 0 7 7 】

高融点電界紡糸被覆微多孔質リチウム イオン再充電電池セパレータ、セパレータ膜およびその類似物の 1 またはそれ以上含むリチウムイオン再充電電池、電池、セル、パック、アキュムレータ、コンデンサであり、このようなリチウム - イオン再充電可能電池、セル、パックまたはその類似品は、円筒状、平坦な、角形、大規模な電気自動車 (E V) 、プリズム、ボタン、封筒、箱および / またはその類似物であってよい。

高温で、例えば、約 160 以上、または約 180 以上で、少なくとも短い時間、部分的に機能するリチウム - イオン再充電可能な電池用のセパレータ、セパレータ膜またはその類似であって、そのような部分的に機能することは、少なくとも短い時間高温で物理的に隔離された電極（陽極および陰極）を維持し、前記電極間のイオンの流れを許容する 50

こと、または両者である。

【0078】

約130でシャットダウンするが、約160で物理的に隔離された電極（陽極および陰極）を維持し、約160で電極間のイオンの流れを許容する（130ではシャットダウンしない）、または両者である。

高温で機能し、高温で溶融せず、高融点を有し、高融点および／またはその類似物を有する電界紡糸被覆微多孔質電池セパレータ。

好ましくは>160、より好ましくは>180の高融点を有し、電池が高い温度に一定時間維持されるとき、陽極および陰極との接触を防止するに必要な寸法および／または構造完全性の高い水準を有する電界紡糸被覆高温セパレータ。

寸法または構造完全性の高水準を有する高温溶融完全性（HTMI）セパレータ。

少なくとも片面にPBIが電界紡糸被覆された高融点微多孔質リチウム-イオン再充電可能電池セパレータまたは膜。

単層または二重のPBI電界紡糸被覆された微多孔質基部膜からなる上記電界紡糸被覆セパレータまたは膜。

【0079】

PBIまたはPBIとポリアラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ化ポリビニリデンおよびフッ化ポリビニリデンのコポリマー、混合、混合物および／またはこれらの組み合わせのようなポリマーとの混合物からなる上記電界紡糸被覆。

PBIから構成される上記の電界紡糸被覆は、少なくとも4μmの厚さであり、好ましくは5μmの厚さであり、より好ましくは6μmの厚さであり、最も好ましくは7μmの厚さである。

少なくとも4μmの厚さであり、好ましくは5μmの厚さであり、より好ましくは6μmの厚さであり、最も好ましくは7μmの厚さである、PBIまたはPBIとポリアラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ化ポリビニリデンおよびフッ化ポリビニリデンのコポリマー、混合、混合物および／またはこれらの組み合わせのようなポリマーとの混合物からなる上記電界紡糸被覆。

少なくとも2.0~6.0g/m²、より好ましくは2.2~5.0g/m²、最も好ましくは2.5~5.0g/m²を有する、PBIまたはPBIとポリアラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ化ポリビニリデンおよびフッ化ポリビニリデンのコポリマー、混合、混合物および／またはこれらの組み合わせのようなポリマーとの混合物からなる上記電界紡糸被覆。

【0080】

限定はされないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテンおよび混合、混合物またはそれらの組み合わせのようなポリオレフィンを含む熱可塑性ポリマーからなる微多孔質基部膜にPBIが電界紡糸被覆された上記セパレータまたは膜。

乾燥延伸プロセス（登録商標Celdgard乾燥延伸プロセスとして公知の）、湿式プロセス（位相分離または抽出プロセスともいわれる）、粒子延伸プロセス等によって製造される上記セパレータまたは膜を有する微多孔質基部膜。

【0081】

基部膜が、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン（PP／PE／PP）またはポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレン（PE／PP／PE）のような三層膜、二層膜（PP／PEまたはPE／PP）等のようなポリプロピレンまたはポリエチレン（1以上の層）または多層膜である上記セパレータまたは膜。

ポリプロピレンのような基部膜またはフィルムは膜の表面特質を変えるため、および基部膜への高Tgポリマーの密着性を改良するために選択的に前処理されている上記セパレータまたは膜。

前処理としては、これに限定されないが、片面または両面への、印刷、延伸、コロナ処理、プラズマ処理、および／または界面活性剤被覆のような被覆である上記セパレータまたは膜。

10

20

30

40

50

本明細書で開示され、提供されるのは、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質リチウム・イオン再充電可能電池セパレータ、高溶融点電池セパレータ、電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用する方法、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含むリチウム・イオン再充電可能電池などに関するものである。

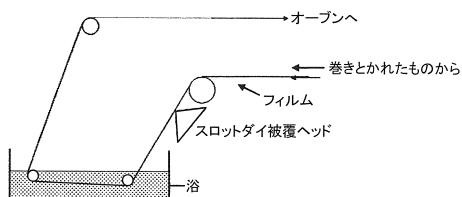
本発明は、上記の記載または実施例に限定されるものではない。

【産業上の利用可能性】

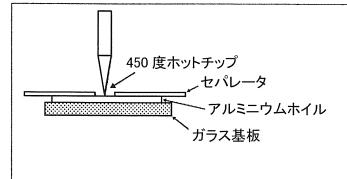
【0082】

少なくとも特定の極端な条件で改良された新規な電池セパレータ、電池が高温度の一定時間維持されるときに、陽極および陰極との接触を防止する高融点微多孔質電池セパレータ、高溶融点微多孔質リチウム・イオン再充電可能電池セパレータ、膜、複合材料、構成要素など、そのようなセパレータ、膜、複合材料、構成要素などの製造、試験および／または使用、および／またはそのようなセパレータ、膜、複合材料などの1つ以上を含むリチウムイオン再充電可能電池、電池などを提供することができる。 10

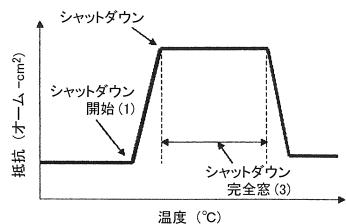
【図1】



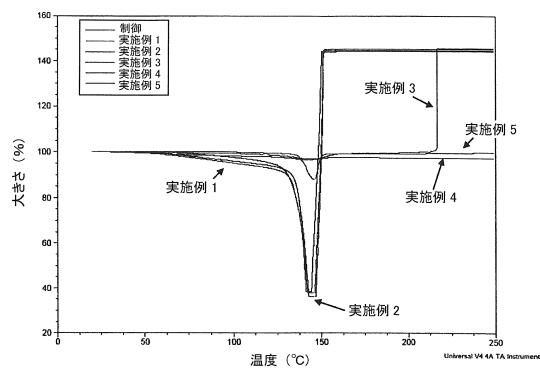
【図3】



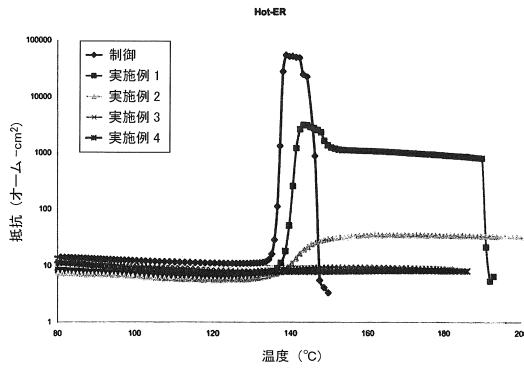
【図2】



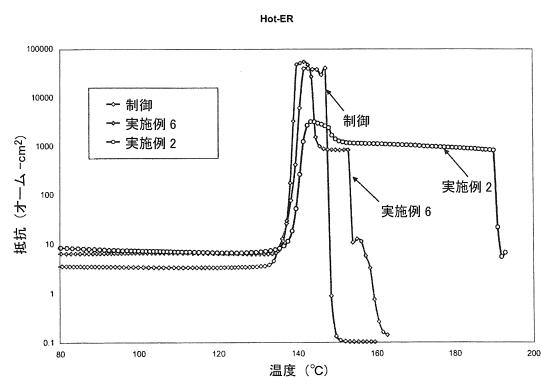
【図4】



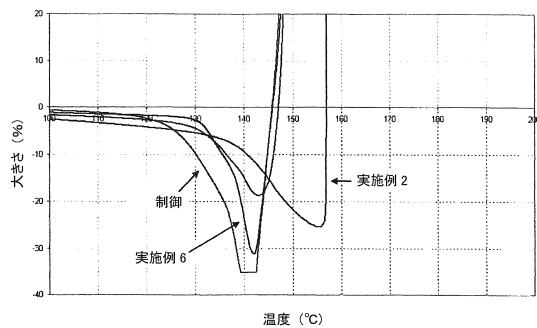
【図5】



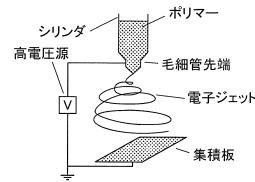
【図13】



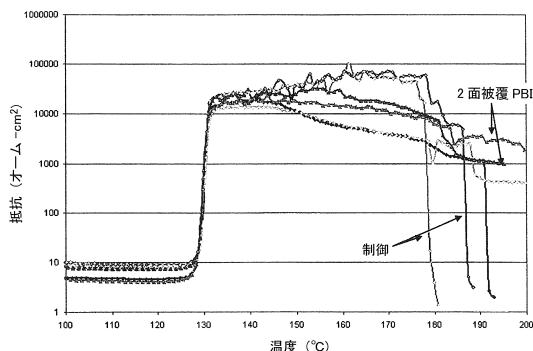
【図12】



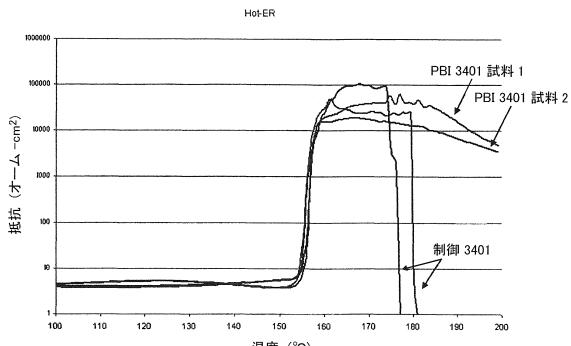
【図20】



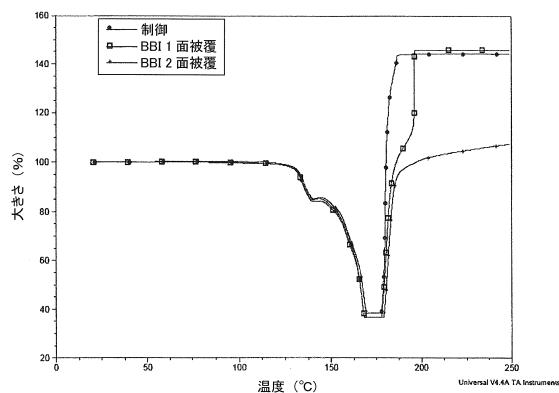
【図26】



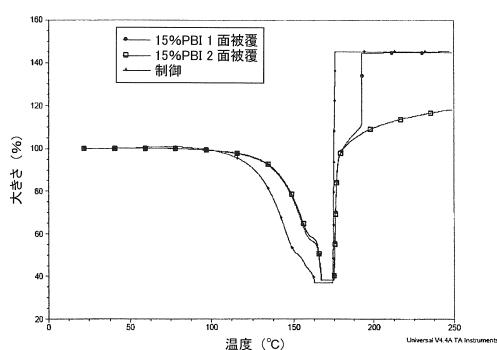
【図28】



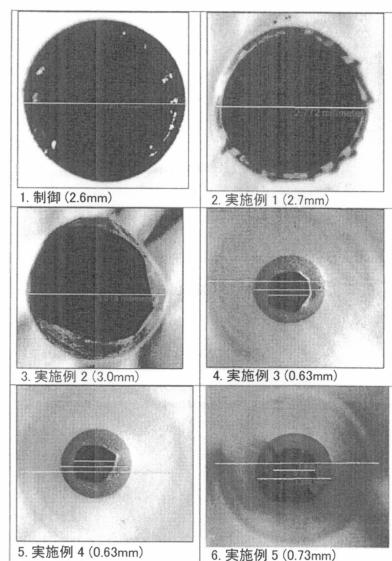
【図27】



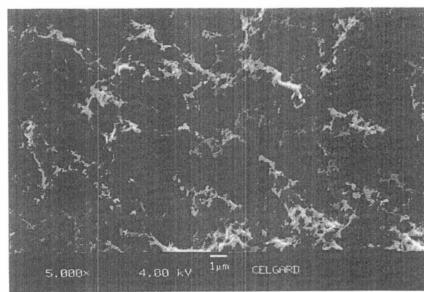
【図29】



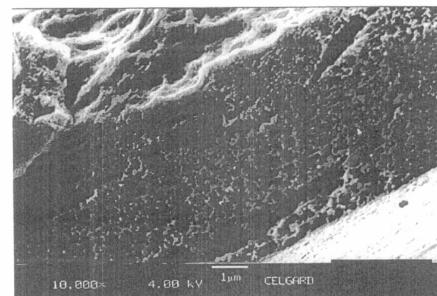
【図6】



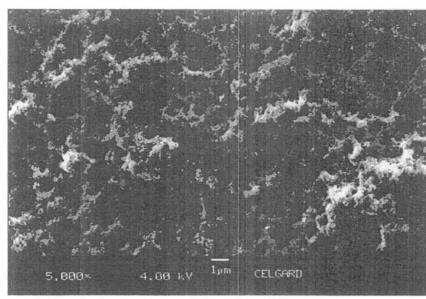
【図7】



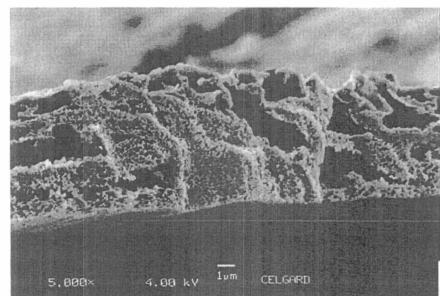
【図8】



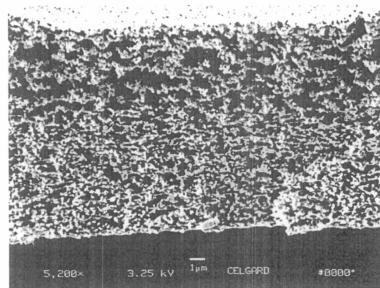
【図9】



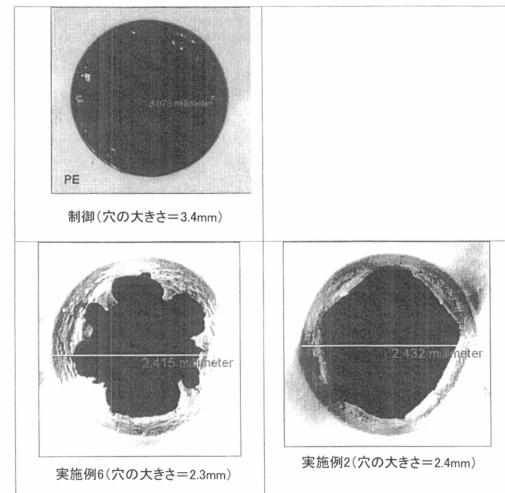
【図10】



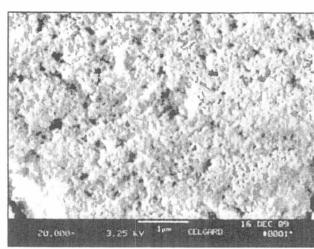
【図11】



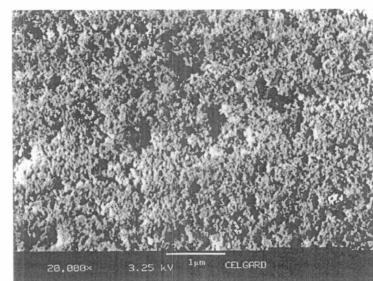
【図14】



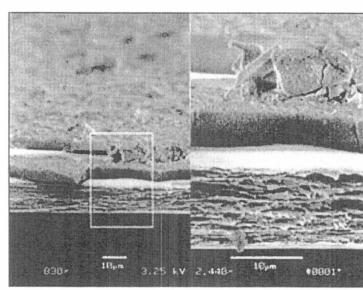
【図15】



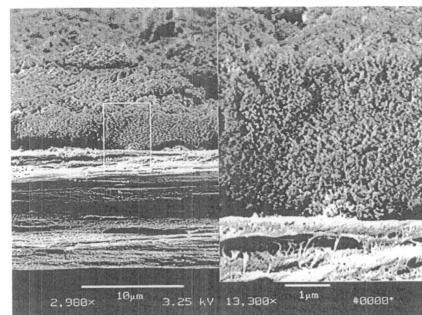
【図17】



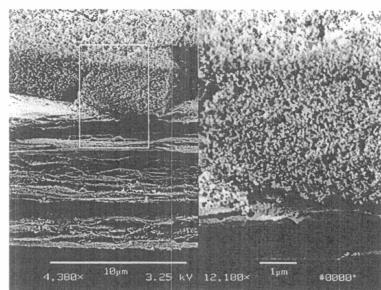
【図16】



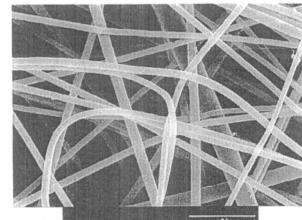
【図18】



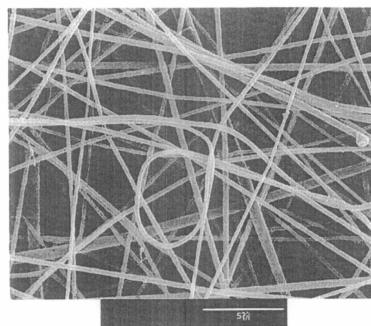
【図19】



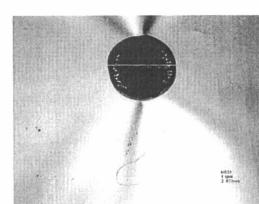
【図22】



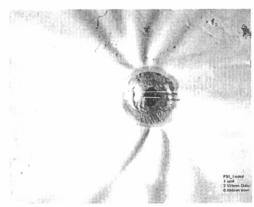
【図21】



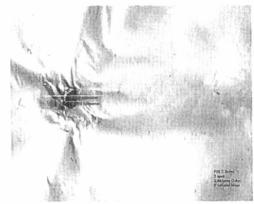
【図23】



【図24】



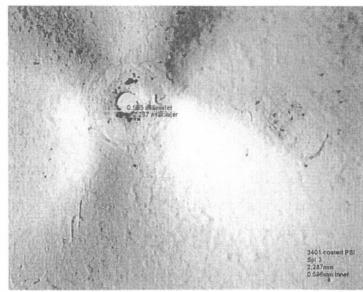
【図25】



【図30】



【図31】



フロントページの続き

(72)発明者 ウェンスリー, シー., グレン

アメリカ合衆国 29730 サウス カロライナ州, ロック ヒル, ハイウェイ 324 ウェスト 580

(72)発明者 ネグレテ, カルロス, アール.

アメリカ合衆国 28078 ノース カロライナ州, ハンターズビル, スナッピング タートル レーン 11917

(72)発明者 ワトソン, ジル, ヴィ.

アメリカ合衆国 29710 サウス カロライナ州, レイク ワイリー, テラピン レーン 44

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2011/118660 (WO, A1)

特許第5683702 (JP, B2)

特開2015-109284 (JP, A)

国際公開第2008/062727 (WO, A1)

特開2010-149011 (JP, A)

特開2009-205955 (JP, A)

特開2000-205956 (JP, A)

特開2006-054127 (JP, A)

特表2007-509464 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16