

(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2014-38851
(P2014-38851A)

(43) 公開日 平成26年2月27日(2014.2.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5HO21
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P	5HO29
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
	HO 1 M 10/058	

審査請求 有 請求項の数 50 O L 外国語出願 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2013-187114 (P2013-187114)	(71) 出願人	510327507
(22) 出願日	平成25年9月10日 (2013.9.10)		エー 1 2 3 システムズ, インコーポレ
(62) 分割の表示	特願2010-522046 (P2010-522046)		イテッド
原出願日	平成20年8月21日 (2008.8.21)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02
(31) 優先権主張番号	60/957, 101		4 5 1, ウォルサム, ウェスト スト
(32) 優先日	平成19年8月21日 (2007.8.21)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100100479
			弁理士 竹内 三喜夫
		(74) 代理人	100112911
			弁理士 中野 晴夫

最終頁に続く

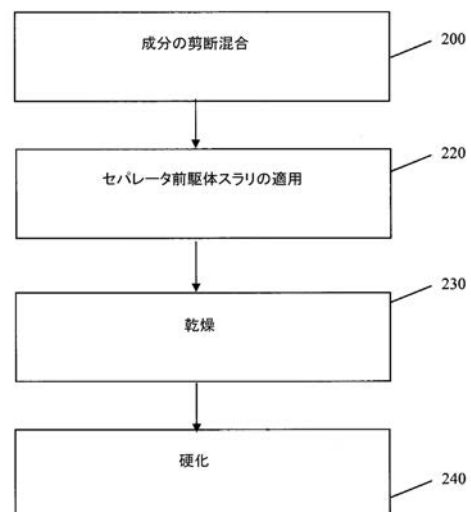
(54) 【発明の名称】 電気化学セル用セパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 効率的で、低コスト、安全、および使用が容易な電気化学セル用セパレータ及び電気化学セルの製造方法を提供する。

【解決手段】 電気活性な粒子とバインダを含む多孔質の複合電極層を準備する工程と、ポリマ、ポリマ用の溶媒系、および溶媒中に分布した無機物粒子を含む塗布溶液であって、溶媒系は電極層のバインダに対して少なくともいくらかの溶解度を有するように選択される塗布溶液を準備する工程と、電極層の表面に塗布溶液層を塗布する工程であって塗布溶液は電極層の一部を突き抜けバインダの一部を溶かす工程と、塗布溶液層から溶媒を除去し、ポリマ中に実質的に均一に分布した無機物粒子を含み、少なくとも25%の細孔容積率を有する多孔質セパレータ層を堆積し、多孔質電極層と多孔質セパレータ層の界面に溶媒接着を形成する工程により電気化学セルを製造する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学セル用のセパレータであって、
多孔質のサポート上に接着された多孔質の複合層を含み、この複合層は、
電気化学的に安定なポリママトリックス中に、 $1\ \mu\text{m}$ より小さな粒子サイズを有する電気化学的に安定は無機質の粒子を含み、この複合層は少なくとも二峰性の孔の分布を有し、第1のより小さなサイズの孔は、複合層中に実質的に均一に分布し、1またはそれ以上のより大きなサイズの孔は、複合層中にランダムに分布し、孔の大きさはナノスケールであるセパレータ。

【請求項 2】

第1のより小さな孔のサイズは、約 $5\sim 100\ \text{nm}$ の範囲である請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 3】

より大きな孔のサイズは、約 $100\sim 500\ \text{nm}$ の範囲である請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 4】

より大きな孔のサイズは、約 $100\sim 200\ \text{nm}$ の範囲である請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 5】

粒子は、実質的に単分布であり、約 $10\sim 500\ \text{nm}$ の範囲の粒子サイズを有する請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 6】

粒子は、実質的に単分布であり、約 $10\sim 50\ \text{nm}$ の範囲の粒子サイズを有する請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 7】

粒子は、実質的に単分布であり、約 $10\sim 20\ \text{nm}$ の範囲の粒子サイズを有する請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 8】

複合層は、 25% より大きな細孔容積率を有する請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 9】

複合層は、無機物の粒子とポリマバインダを、約 $95:5$ から約 $35:65$ の無機物粒子：ポリマの重量比で含む請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 10】

複合層は、無機物の粒子とポリマバインダを、約 $65:35$ から約 $45:55$ の重量比で含む請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 11】

ポリマは、Liイオンセルと電気化学的に互換性のあるポリマを含む請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 12】

ポリマは、ラテックスポリマおよびポリフッ化ビニリデンベースのポリマからなる群から選択される請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 13】

無機物材料は、シリカ、アルミナ、天然および人工のゼオライト、および他の電気化学的に安定な、適切な粒子サイズの無機物粒子からなる群から選択される請求項1に記載のセパレータ。

【請求項 14】

シリカは、ヒュームドシリカを含む請求項13に記載のセパレータ。

【請求項 15】

セパレータ層は、約 $2\ \mu\text{m}$ から約 $40\ \mu\text{m}$ の範囲の総膜厚を有する請求項1に記載のセパレータ。

10

20

30

40

50

- 【請求項 16】
セパレータ層は、約 10 μm から約 20 μm の範囲の総膜厚を有する請求項 1 に記載のセパレータ。
- 【請求項 17】
サポートは、電極を含む請求項 1 に記載のセパレータ。
- 【請求項 18】
サポートは、ポリマシートを含む請求項 1 に記載のセパレータ。
- 【請求項 19】
複合層は、実質的にクラックや欠陥を有しない請求項 1 に記載のセパレータ。
- 【請求項 20】 10
電気化学セル用の電極 / セパレータアセンブリであって、
電流コレクタと、
電流コレクタに接着された多孔質の複合電極層であって、少なくとも電気活性な粒子と
バインダとを含む電極層と、
ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含み、
少なくとも 25% の細孔容積率を有する多孔質複合セパレータ層と、を含み、
セパレータ層は、2つの層の間の界面で、溶媒接着により、電極層に固定され、接着は、
バインダとポリマの混合物を含む電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 21】 20
セパレータ層は、約 2 μm から約 40 μm の範囲の総膜厚を有する請求項 20 に記載の
電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 22】
電極層は電流コレクタの上面上および下面上に配置され、セパレータは双方の電極層の
上に配置された請求項 20 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 23】
それぞれのセパレータ層は、約 10 μm から約 20 μm の範囲の厚さを有する請求項 2
2 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 24】
セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布で、約 10 ~ 500 nm の範囲の値の粒
子サイズを有する請求項 20 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。 30
- 【請求項 25】
セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布で、約 10 ~ 50 nm の範囲の値の粒子
サイズを有する請求項 20 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 26】
セパレータ層は単峰性の孔サイズ分布を有し、孔サイズは 5 ~ 500 nm の範囲の値を
有する請求項 20 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 27】
セパレータ層は、少なくとも二峰性の孔分布を有する請求項 20 に記載の電極 / セパ
レータアセンブリ。
- 【請求項 28】 40
第 1 の、より小さな孔サイズは、約 5 ~ 100 nm の範囲である請求項 27 に記載の電
極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 29】
第 1 の、より小さな孔サイズは、約 10 ~ 100 nm の範囲である請求項 27 に記載の
電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 30】
第 2 の、より大きな孔サイズは、約 100 ~ 500 nm の範囲である請求項 27 に記載
の電極 / セパレータアセンブリ。
- 【請求項 31】 50
第 2 の、より大きな孔サイズは、約 100 ~ 200 nm の範囲である請求項 27 に記載

の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 2】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約 9 5 : 5 から約 3 5 : 6 5 の重量比で含む請求項 2 0 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 3】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約 6 5 : 3 5 から約 4 5 : 5 5 の重量比で含む請求項 2 0 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 4】

ポリマは、電気化学的に L i イオンセルと互換性のあるポリマを含む請求項 2 0 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 5】

ポリマは、ポリフッ化ビニリデンベースのポリマを含む請求項 2 0 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 6】

無機物材料は、シリカ、アルミナ、天然および人工のゼオライト、および他の電気化学的に安定な、適切な粒子サイズの無機物粒子からなる群から選択される請求項 2 0 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 7】

シリカは、ヒュームドシリカを含む請求項 3 6 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3 8】

電気化学セル用の電極 / セパレータアセンブリを準備する方法であって、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合電極層を準備する工程と、ポリマ、ポリマ用の溶媒系、および溶媒中に分布した無機物粒子を含む塗布溶液であって、溶媒系は電極層のバインダに対して少なくともいくらかの溶解度を有するように選択される塗布溶液を準備する工程と、

電極層の表面に塗布溶液層を塗布する工程であって、塗布溶液は電極層の一部を突き抜けバインダの一部を溶かす工程と、

塗布溶液層から溶媒を除去し、ポリマ中に実質的に均一に分布した無機物粒子を含み、少なくとも 2 5 % の細孔容積率を有する多孔質セパレータ層を堆積し、多孔質電極層と多孔質セパレータ層の界面に溶媒接着を形成する工程と、を含む方法。

【請求項 3 9】

更に、ポリマを硬化させる工程を含む請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

硬化工程は、アセンブリを熱処理する工程を含む請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 1】

塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 9 5 : 5 から約 3 5 : 6 5 である請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 2】

塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 6 5 : 3 5 から約 4 5 : 5 5 である請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 3】

溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、第 1 溶液より劣ったバインダ用の溶媒である第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、塗布工程中のバインダの分解を制限するように選択される請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 4】

溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、塗布溶液の粘度を増加させる第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、電極層の厚さ中への塗布溶液の侵入を低減するように選択される請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 5】

溶媒系は、N メチルピロリドンを含む請求項 3 8 に記載の方法。

10

20

30

40

50

- 【請求項 46】
 溶媒系は、Nメチルピロリドンと、アセトン、プロピルアセテート、メチルエチルケトン、およびエチルアセテートからなる群から選択される希釈溶媒との混合物を含む請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 47】
 塗布溶液は、電極層の厚さの 90% まで侵入する請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 48】
 塗布溶液は、電極層の厚さの 50% まで侵入する請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 49】
 塗布溶液は、電極層の厚さの 25% まで侵入する請求項 38 に記載の方法。 10
- 【請求項 50】
 塗布溶液は、電極層の厚さの 10% まで侵入する請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 51】
 塗布は、スプレーコーティング、ドクターブレードイング、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、インクジェット印刷、スピンコーティング、およびスクリーン印刷からなる群から選択される技術により行われる請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 52】
 電極の表面のスプレーコート工程は、電極の表面上に、複数の塗布溶液の層をスプレーコートする工程を含む請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 53】 20
 更に、それぞれのスプレーコート工程の間に塗布層を乾燥する工程を含む請求項 52 に記載の方法。
- 【請求項 54】
 溶媒の除去工程は、溶媒を蒸発する工程を含む請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 55】
 溶媒の除去工程は、ポリマに対して溶媒ではない材料を用いて溶媒を取り除く工程を含む請求項 38 に記載の方法。
- 【請求項 56】
 欠陥の無いセパレータ膜を準備する方法であって、
 欠陥は、セルを短絡し、または電気化学セルの受容できない高いリーク電流を形成する、またはそうでなければセル電流の循環やパルスの性能を低下させる不連続として定義され、この方法は、
 溶融温度を有するポリマ、ポリマ用の溶媒、および溶媒中に分布された無機物材料を含む塗布溶液を準備する工程と、
 サポートを準備する工程と、
 サポートの表面に、各堆積工程後に加熱しながら複数の塗布溶液層を塗布する工程であって、それぞれの層は最終厚さの一部を堆積する工程と、
 応力緩和のために、膜を所望の厚さにする工程と、を含み、
 これによりポリマと無機物とを含む多孔質のボディが電極の表面上に堆積され、ボディは実質的にクラックおよび他の欠陥を有さない方法。 30 40
- 【請求項 57】
 更に、応力緩和処理工程に先立って、層から溶媒を除去する工程を含む請求項 56 に記載の方法。
- 【請求項 58】
 応力緩和処理工程は、ポリマが軟化するように加熱する工程を含む請求項 56 に記載の方法。
- 【請求項 59】
 請求項 1 のセパレータ膜を含む電極。
- 【請求項 60】
 請求項 20 の電極を含む電池。 50

【請求項 6 1】

電池は、リチウムイオン電池である請求項 6 0 の電池。

【請求項 6 2】

積層電気化学セルであって、

正電極層 / セパレータ層 / 負電極層 / セパレータ層の繰り返しユニットを形成するように配置されたスタック層を含み、

正電極は、正電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、

負電極は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、

セパレータ層は、ポリママトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含み、

各セパレータ層は、隣接する電極層に、セパレータ層と電極層の間の界面の溶媒接着により接着される積層電気化学セル。

10

【請求項 6 3】

セパレータ層は、約 4 0 ~ 6 5 重量 % のポリマを含む請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 6 4】

セパレータ層は、少なくとも 2 5 % の細孔容積率を有する請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 6 5】

セルの導電率は、2 0 M より大きい請求項 6 2 に記載の積層。

20

【請求項 6 6】

セルは、更に電解質を含む請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 6 7】

セパレータ層は、約 2 μ m から約 4 0 μ m の範囲の総膜厚を有する請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 6 8】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布であり、約 1 0 ~ 5 0 0 n m の範囲の値の粒子サイズを有する請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 6 9】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布であり、約 1 0 ~ 5 0 n m の範囲の値の粒子サイズを有する請求項 6 2 に記載の積層。

30

【請求項 7 0】

セパレータは孔サイズの分布を有し、孔サイズは 5 ~ 5 0 0 n m の範囲内の値である請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 7 1】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約 6 3 : 3 5 から約 4 5 : 5 5 の重量比率で含む請求項 6 2 に記載の積層。

【請求項 7 2】

積層された電気化学セルを形成する方法であって、

複数の、正電極層 / セパレータ層 / 負電極層 / セパレータ層の繰り返しユニットを含む積層されたセルユニットを形成する工程であって、

40

正電極層は、正電流コレクタの両面に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、

負電極層は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、

セパレータ層は、ポリママトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含む、工程と、

積層されたセルユニットに熱および / または圧力を与えて、電極層とセパレータ層のバインダとポリマを軟化させ、隣接するセパレータ層と電極層を溶融させて溶媒接着を形成する工程と、を含む方法。

50

【請求項 7 3】

熱および/または圧力を与える前に、セパレータ層は溶媒で濡らされる請求項 7 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【著作権情報】

【0001】

この特許の開示は、著作権保護された材料を含む。著作権者は、米国特許商標庁 (USPTO) のファイルまたは記録に表された特許書類または特許明細書の、いずれの者による複写には異議を申し立てないが、それ以外は著作権を保留する。

【参照による援用】

10

【0002】

ここで引用された全ての特許、特許出願、および出版物は、参照されることによりその全体がこれに取り込まれて、ここで述べる発明がなされた日における、当業者に知られた技術水準をより全体的に記載する。

【相互参照】

【0003】

本出願は、2007年8月21日に提出された米国仮出願 60/957,101 の通常出願である。

【技術分野】

【0004】

20

本発明は、一般に電気化学セルに関する。特に、本発明は、電池セルに関する。更に、本発明は、電気化学電池セルのためのセパレータ膜に関する。

【発明の背景】

【0005】

セパレータ膜は、電池の重要な構成要素である。それらの膜は、電池のアノードとカソードの接触を防止するとともに電解質はそこを通る。加えて、サイクル寿命や電力のような電池性能の特性は、セパレータの選択により大きく影響される。安全性もセパレータの特性に関連し、所定のセパレータは、アノードにおける Li 金属めっきの発生やデンドライトの形成を低減するものとして知られる。

【0006】

30

電池のセパレータ膜は、いくつかの例では、多孔質ポリマ材料のボディから形成される。他の例では、セパレータ膜は、ファイバや粒子材料のボディからなり、そのような材料は、ガラスファイバ、アスベストのようなミネラルファイバ、セラミック、合成ポリマ、およびセルロースのような天然ポリマを含む。

【0007】

現在使用されているセパレータ膜には多くの問題が存在する。そのような膜材料は、しばしば高価であり、一般的な電池システムは比較的大量の膜を用いるため、膜のコストは全体の電池のコストの重要な部分となる。従来技術のリチウムイオンセルで用いられた典型的なセパレータ膜は、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリマから形成され、それらはウエットプロセスまたはドライプロセスのいずれかで形成される。ウエットプロセスでは、異なるモル重量のポリマと油が最初に混ぜられ、続いて溶融押し出しされて膜を形成する。膜は、続いて引き抜き (ウエット) 工程が行われ、この工程で油/低モル重量ポリマが、より高いモル重量の固体膜から引き抜かれて多孔質の膜を残す。3層膜を形成するドライプロセスでは、ポリマ膜のセパレータ層が積層され、引っ張られ、そしてアニールされて方向が揃った結晶を有するポリマ構造を提供する。シートは、続いて急激に一軸に引っ張られて有孔となる。類似のプロセスが、単層膜のドライプロセスに使用される。それらのプロセスは比較的高価で、形成された膜は、それゆえに、平方メートルあたり数ドル程度のコストを有する。セパレータの高いコストは、最終のセルの高コストにつながる。膜のコストの低減は、電池のコスト全体の十分な節約につながる。加えて、ポリマセパレータは、通常の動作温度を超えて温度が上昇した場合もその大きさや形状を維持し

40

50

て、アノードとカソードの間の継続的な物理的分離を確実にしなければならない。多くのセパレータは、高い温度で許容しがたく縮み、許容しがたく2つの電極を互いに接触させ、これによりセルを急速に放電させて、更にセルの温度とともに危険を増加させる。セパレータにとって、形状や最初のサイズを維持して、高温で電極が接触するのを防止することは、重要な安全上の特徴である。

【0008】

無機物の複合材料は、セパレータとして用いられてきた。そのような複合セパレータは、シリカ（又は他のセラミック）フィラ材料とポリマバインダを含む。フィラおよびバインダは、混ぜられて押し出され複合シートを形成し、揮発性の成分は引き抜きまたは蒸発により除去され、多孔質ボディを形成する。他の例は、フィラとバインダを混合して、ドクターブレード、ロール塗布、またはスクリーン、ステンシル印刷またはグラビアのような、様々な塗布手段により基板に適用される混合物を形成する。多くの場合、複合セパレータ材料は、非常に高い含有量の無機物フィラを含む。いくつかの場合、セパレータは、機械的特性のような貧弱な特性を示す。

10

【0009】

低価格の電池セパレータ膜材料が、デンドライトのブリッジを防止するのに効果が無く、それゆえに比較的厚くしなければならない。しかしながら、この膜厚は電池の内部抵抗を増加させ、これによりその効率を低下させ、また電池サイズを大きくする。加えて、様々なセパレータ材料は脆弱であり、この脆弱性は電池システムの製造を複雑にし、セルの製造コストを高くし、もしかすると安全性も妥協するかもしれない。

20

【0010】

このように、効率的で、低コスト、安全、および使用が容易なセパレータ膜が必要である。

【発明の概要】

【0011】

電気化学セルのセパレータについて述べる。このセパレータは、無機物の粒子と重合体のバインダとの複合物である。セパレータ複合材料は、コストが低く、セパレータ膜構造として高い特性を提供する機能を有し、優れた電極への接着性を有し、Liのめっきを減らすことで安全性を改良する。それらの高い次元の高温での安定性は、安全性を増加させる。更に、膜材料は、電池の電極上に直接被覆され、これにより製造および取り扱い手続を簡略化しても良い。電極/膜アセンブリは、層の間で優れた接着性を示し、巻かれ、曲げられ、撓まされ、または変形させた場合でさえも、その基板（電流コレクタ）から剥がれない。

30

【0012】

一の形態では、電気化学セルのためのセパレータは、多孔質のサポートの上に接着された多孔質の複合層を含み、この複合層は、電気化学的に安定なポリマトリックス中に、 $1\mu\text{m}$ より小さな粒子サイズを有する電気化学的に安定は無機質の粒子、この複合層は少なくとも二峰性の孔の分布を有し、第1の、より小さなサイズの孔は、層中に実質的に均一に分布し、1またはそれ以上の、より大きなサイズの孔は、層中にランダムに分布し、孔の大きさはナノスケールである。

40

【0013】

本発明の他の形態では、電気化学セル中で使用するための電極/セパレータアセンブリは、電流コレクタと、電流コレクタに接着された多孔質の複合電極層であって、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む電極層と、ポリマトリックス中に実質的に均一に分布した無機質の粒子を含んでナノ細孔を形成し、少なくとも25%の細孔容積率（pore volume fraction）を有する、多孔質複合セパレータ層とを含み、セパレータ層は、2つの層の間の境界で溶媒接着（solvent weld）により電極層に固定され、接着は、バインダとポリマとの混合物を含む。

【0014】

一の具体例では、セパレータは、単峰性の孔サイズの分布を有し、孔のサイズは、5 ~

50

500 nmの範囲内の値である。

【0015】

一の実例では、セパレータは、単峰性の孔サイズの分布を有し、第1のより小さな孔のサイズは、5 ~ 100 nmの範囲内である。

【0016】

一の実例では、セパレータは、単峰性の孔サイズの分布を有し、より大きな孔のサイズは、約100 ~ 500 nmの範囲内、または約100 ~ 200 nmの範囲内である。

【0017】

一の実例では、粒子は実質的に単分布であり、約10 ~ 500 nmの範囲内、または約10 ~ 50 nmの範囲内、または約10 ~ 20 nmの範囲内の粒子のサイズを有する。

10

【0018】

一の実例では、層は25%より大きな細孔容積率を有する。

【0019】

一の実例では、複合層は、無機物の粒子とポリマバインダを、約95 : 5から約35 : 65の無機物粒子 : ポリマの重量比で含み、または、複合層は、無機物の粒子とポリマバインダを、約65 : 35から約45 : 55の重量比で含む。

【0020】

一の実例では、ポリマは、Liイオンセルと電気化学的に互換性のあるポリマを含む。

【0021】

一の実例では、ポリマは、ラテックスポリマおよびポリフッ化ビニリデンベースのポリマからなる群から選択される。

20

【0022】

一の実例では、無機物材料は、シリカ、アルミナ、天然および人工のゼオライト、および他の電気化学的に安定な、適切な粒子サイズの無機物粒子、例えばヒュームドシリカからなる群から選択される。

【0023】

一の実例では、セパレータ層は、約2 μmから約40 μmの範囲の総膜厚、または約10 μmから約20 μmの範囲の総膜厚を有する。

【0024】

一の実例では、電極層が、電流コレクタの上面および下面の上に設けられ、セパレータ電極は、双方の電極層の上に設けられる。

30

【0025】

一の実例では、セパレータ層には実質的にクラックや欠陥が無い。

【0026】

他の形態では、電気化学セル用に電極 / セパレータアセンブリを準備する方法は、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合電極層を準備する工程と、ポリマ、ポリマ用の溶媒系 (solvent system)、および溶媒中に分布した無機物粒子を含む塗布溶液であって、溶媒系は電極層のバインダに対して少なくともいくらかの溶解度を有するように選択される塗布溶液を準備する工程と、

40

電極層の表面に塗布溶液層を塗布する工程であって、塗布溶液は電極層の一部を突き抜けバインダの一部を溶かす工程と、

塗布溶液総から溶媒を除去し、ポリマ中に実質的に均一に分布した無機物粒子を含み少なくとも25%の細孔容積率を有する多孔質セパレータ層を堆積し、多孔質電極層と多孔質セパレータ層の界面に溶媒接着を形成する工程と、を含む。

【0027】

一の実例では、この方法は更にポリマを硬化 (cure) させる工程を含む。

【0028】

一の実例では、硬化工程は、アセンブリを熱処理する工程を含む。

【0029】

50

一の具体例では、塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 95 : 5 から約 35 : 65 である。

【0030】

一の具体例では、塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 65 : 35 から約 45 : 55 である。

【0031】

一の具体例では、溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、第 1 溶液より劣ったバインダ用の第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、塗布工程中のバインダの分解を制限するように選択される。

【0032】

一の具体例では、溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、塗布溶液の粘度を増加させる第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、電極層の厚さ中への塗布溶液の侵入を低減するように選択される。

【0033】

一の具体例では、溶媒系は N メチルピロリドンを含み、または溶媒系は N メチルピロリドンと、アセトン、プロピルアセテート、メチルエチルケトン、およびエチルアセテートからなる群から選択される希釈溶媒と、の混合物を含む。

【0034】

一の具体例では、塗布溶液は、電極層の厚さの 90 % まで、または電極層の厚さの 50 % まで、または電極層の厚さの 25 % まで、または電極層の厚さの 10 % まで侵入する。

【0035】

一の具体例では、塗布は、スプレーコーティング、ドクターブレードコーティング、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、インクジェット印刷、スピンコーティング、およびスクリーン印刷からなる群から選択される技術により行われる。

【0036】

一の具体例では、電極の表面のスプレーコート工程は、電極の表面上に、複数の塗布溶液の層をスプレーコートする工程を含む。

【0037】

一の具体例では、この方法は、更に、それぞれのスプレーコート工程の間に塗布層を乾燥する工程を含む。

【0038】

一の具体例では、溶媒の除去工程は、溶媒を蒸発する工程、またはポリマに対して溶媒ではない材料を用いて溶媒を取り除く工程を含む。

【0039】

他の形態では、欠陥の無いセパレータ膜を準備する方法が提供され、この欠陥は、セルを短絡し、または電気化学セルの受容できない高いリーク電流を形成する、またはそうでなければセル電流の循環やパルスの性能を低下させる不連続として定義される。この方法は、

溶融温度を有するポリマ、ポリマ用の溶媒、および溶媒中に分布された無機物材料を含む塗布溶液を準備する工程と、

サポートを準備する工程と、

サポートの表面に、各堆積工程後に加熱しながら複数の塗布溶液層を塗布する工程であって、それぞれの層は最終厚さの一部を堆積する工程と、

応力緩和のために、膜を所望の厚さにする工程とを含み、

これによりポリマと無機物を含む多孔質のボディが電極の表面上に堆積され、ボディは実質的にクラックおよび他の欠陥を有さない。

【0040】

一の具体例では、この方法は、更に、応力緩和処理工程に先立って、層から溶媒を除去する工程を含む。

【0041】

10

20

30

40

50

一の具体例では、応力緩和処理工程は、ポリマが軟化するように加熱する工程を含む。

【0042】

他の形態では、積層された電気化学セルは、正電極層/セパレータ層/負電極層/セパレータ層の繰り返しユニットを形成するように配置されたスタック層を含み、

正電極は、正電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、

負電極は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、

セパレータ層は、ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含み、

各セパレータ層は、隣接する電極層に、セパレータ層と電極層の間の界面の溶媒接着により接着される。

【0043】

一の具体例では、セパレータ層は約40～65重量%のポリマを含む。

【0044】

一の具体例では、セパレータ層は少なくとも25%の細孔容積率を有する。

【0045】

一の具体例では、セルの導電率は20Mより大きい。

【0046】

一の具体例では、セルは電解質を含む。

【0047】

一の具体例では、セパレータ層は、約2μmから約40μmの範囲の総膜厚を有する。

【0048】

一の具体例では、セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布であり、約10～500nmの範囲、または約10～50nmの範囲の値の粒子サイズを有する。

【0049】

一の具体例では、セパレータは孔サイズの分布を有し、孔サイズは5～500nmの範囲内の値である。

【0050】

一の具体例では、セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約63：35から約45：55の重量比率で含む。

【0051】

他の形態では、積層された電気化学セルを形成する方法は、

複数の、正電極層/セパレータ層/負電極層/セパレータ層の繰り返しユニットを含む積層されたセルユニットを形成する工程であって、正電極層は正電流コレクタの両面に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、負電極層は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、セパレータ層は、ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含む工程と、

積層されたセルユニットに熱および/または圧力を与えて、電極層とセパレータ層のバインダとポリマを軟化させ、隣接するセパレータ層と電極層を溶融させて溶媒接着を形成する工程と、を含む。

【0052】

一の具体例では、熱および/または圧力を与える前に、セパレータ層は溶媒で濡らされる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

本発明は、以下の図面を参照しながら説明するが、図面は図示のみを目的とし、発明を限定することを意図するものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

【 図 1 】本発明の一またはそれ以上の具体例にかかる多孔質セパレータを含む電気化学セルの概略図である。

【 図 2 】一またはそれ以上の具体例で使用された、セパレータ膜を形成するためのスプレーコーティングプロセスのフローダイアグラムである。

【 図 3 】一または複数のパスのスプレーコーティングプロセスで準備された、様々な膜厚の多孔質セパレータコーティングの顕微鏡写真である。

【 図 4 】ナノスケールで二峰性の孔サイズの分布を示す、一またはそれ以上の具体例にかかるスプレーコートされたセパレータ膜の顕微鏡写真である。

【 図 5 】複合セパレータコーティングまたは自立したセパレータ膜のいずれかを有するポーチセルを用いたテスト試料と比較試料の、完全な放電に対する異なる放電速度 (C / 10 - 300 C) における、最初の放電 % のプロットであり、本発明の一またはそれ以上の具体例にかかるこのセパレータ膜は、高出力用に高コストで特別に設計される。

【 図 6 】本発明の一またはそれ以上の具体例にかかる、角柱のセルを用いたテスト試料と比較試料のための、高い充電速度および放電速度における、第 3 放電 % とサイクルの関係のプロットである。

【 図 7 】商業的に入手可能なセパレータ膜を有するポーチテストセルと比較セルの、放電容量 (m A h) と放電 C 速度の関係のプロットである。

【 図 8 】一またはそれ以上の具体例にかかる多孔質の複合膜セパレータのための、孔サイズの分布を示すプロットである。

【 図 9 】本発明の一またはそれ以上の具体例にかかる積層された電気化学セルの概略的な断面図である。

【 図 10 】複合セパレータを有する角柱のセルの放電容量と C 速度との関係のプロットであり、この場合、1つの複合セパレータは他に比較して十分なクラックを有する。

【 図 11 】積層セルおよび積層されないセルの、初期の放電容量 % とサイクルとの関係のプロットである。

【 詳細な説明 】

【 0 0 5 5 】

簡単な製造、改良された安全性、および拡大された操作性能を有する、多孔質の複合膜について述べる。多孔質の複合膜は、例えば二次 L i イオン電池のような、電池のような電気化学デバイス中で、セパレータ膜として使用される。セパレータは、電極層に強い接着で形成され、一方、電極 / 電流コレクタアセンブリの完全性は維持される。多くの溶媒が適用されたシステムは、(以下でより詳しく検討するように)下層の電流コレクタから電極を剥がそうとするため、これは魅力的な特性である。加えて、セパレータ膜は、多孔性の範囲にわたって準備され、一方適当なイオン導電率と機械的強度を提供する。

【 0 0 5 6 】

図 1 を参照すると、例示的な電気化学セルを示し、カソード活性層 1 1、カソード基板または電流コレクタ 1 2、アノード活性層 1 3、およびアノード基板または電流コレクタ 1 4 を含む。カソードおよび / またはアノードの活性層は、一般には、電極活性材料、導電性添加物、およびポリマバインダを含む多孔質の微粒子複合物を含む。多孔質の複合セパレータ 1 5 は、電極層を分離する。液体の電解質は、多孔質のセパレータ膜中に浸透する。電流コレクタは、そのそれぞれの電極と接触して、電気化学セルの充電および放電サイクル中に電流が流れるようにする。セルは、積層されまたは互いに巻かれて、角柱または螺旋状に巻かれた電池を形成する。その場合、電極は、両側が電気活性層により覆われる。

【 0 0 5 7 】

ここで使用されたように、「カソード」および「正電極」は、交換可能なように用いられる。またここで使用されたように、「アノード」および「負電極」も交換可能なように用いられる。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

また、ここで使用されたように、「粒子サイズ」は凝集した粒子 (aggregate particles) のサイズをいう。凝集した粒子は、溶融した最初の粒子の枝分かれ鎖 (branched chain) をいう。凝集した粒子のサイズは、凝集した粒子の平均の最大直径をいい、凝集した粒子を形成する最初の粒子ではない。凝集 (aggregate) は、更に、塊 (agglomerate) とは区別され、これは、分散可能な凝集の緩い結合である。

【0059】

「ナノスケール」により、500 nmより小さい、好適には100 nmより小さいことを示す。

【0060】

カソード層11は、多孔質の複合微粒子層でも良い。カソード活性層材料は、従来の、リチウムイオン二次電池用のカソード活性材料、例えばリチウム - 遷移金属 - フォスフェイト化合物、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 等でも良い。リチウム - 遷移金属 - フォスフェイト化合物は、選択的に金属、半金属、またはハロゲンでドーブされても良い。正の電気活性材料は、かんらん石構造 (olivine structure) の化合物 LiMPO_4 でも良く、ここで、MはV、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiの1またはそれ以上であり、化合物は、選択的にLi、M、またはOのサイトにドーブされても良い。Liサイトの欠陥は、金属または半金属の添加により補償され、Oサイトの欠陥は、ハロゲンの添加により補償される。

10

【0061】

正の電気化学材料を含む正電極は、緻密化またはカレンダ工程の後に、窒素吸着BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法を用いて測定した電極の比表面積が、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きく、または $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きくなる。いくつかの具体例では、カソード活性材料は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、または $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、または $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、または $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する粉体または微粒子を含む。正電極は、電流コレクタの両面上で、 $125 \mu\text{m}$ より小さい、例えば約 $50 \mu\text{m}$ と約 $125 \mu\text{m}$ の間、または約 $80 \mu\text{m}$ と約 $100 \mu\text{m}$ の間の膜厚を有し、約40体積%と70体積%との間の細孔容積率を有する。活性材料は、一般には約 $10 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ で、典型的には約 $11 \sim 15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ で加圧される。

20

【0062】

アノード層13は、また多孔質の複合微粒子層でも良い。一の具体例では、負の活性材料は、炭素質の材料またはリチウム層間化合物である。ここでは、例は、チタン酸リチウムで、図5および図6で使用される。炭素質の材料は、非グラファイトまたはグラファイトでも良い。黒鉛化された自然または人工の炭素は、負の活性材料として用いられる。非グラファイトカーボン材料またはグラファイトカーボン材料を用いても良く、天然グラファイト、球状天然グラファイト、メソカーボンマイクロビーズのようなグラファイト材料、および中間相カーボンファイバのようなカーボンファイバが、好適には使用される。炭素質の材料は、約 $25 \mu\text{m}$ より小さい、または約 $15 \mu\text{m}$ より小さい、または約 $10 \mu\text{m}$ より小さい、または約 $6 \mu\text{m}$ に等しいまたはより小さい、(レーザ散乱法で測定した)数値の粒子サイズを有する。

30

【0063】

いくつかの具体例では、負の活性材料は、窒素吸着BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法を用いて測定した電極の比表面積が、約 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きく、または約 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きく、または約 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する粉体または微粒子からなる。負電極は、電流コレクタの両側の上に $75 \mu\text{m}$ より小さな膜厚、例えば約 $20 \mu\text{m}$ から $65 \mu\text{m}$ の間、例えば約 $40 \mu\text{m}$ から $55 \mu\text{m}$ の間を有し、約20重量%と40重量%の間の細孔容積率を有する。活性材料は、一般には約 $5 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、または約 $4 \sim 5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ で加圧される。

40

【0064】

電気活性な材料、導電性添加物、およびバインダが混ぜられ、その層を通りリチウムが速く拡散する多孔質の複合電極層を形成する。炭素や金属相のような導電性添加物は、電

50

気化学的な安定性可逆ストレージ容量、または速度能力を改良するために含まれる。例示的な導電性添加物は、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバ(VGCF)およびフラーレンカーボンナノチューブを含む。導電性添加物は、電極全体の固体成分の重さに対して約1%~5%の範囲で存在する。電極で使用されるバインダは、非水電解質セル用のバインダとして使用されるいずれかの好適なバインダで良い。例示的な材料は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系ポリマ、例えばポリ・フッ化ビニリデン(PVDF)およびそのヘキサフルオロエチレンとの共重合体および三元重合体、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ポリ・フッ化ビニル、ポリテトラエチレン(PTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリブタジエン、シアノエチルセルロース、カーボオキシメチルセルロース、およびそのスチレン-ブタジエンラバーとの混合物、ポリアクリロナイトライド、エチレンプロピレンジエン三元重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンラバー(SBR)、ポリイミド、エチレン-ビニルアセテート共重合体である。

10

20

30

40

50

【0065】

カソード電極層および/またはアノード電極層は、適切なキャストリング溶媒中に均一に分布した、適切な電気活性な成分と導電性添加物を含む半液体ペーストを、電流コレクタフォイルまたはグリッドの両側に適用し、適用された正電極成分を乾燥させて作製される。アルミニウムフォイルや延ばされた金属グリッドのような金属基板は、電流コレクタとして使用される。電流コレクタへの活性層の接着を改良するために、例えば薄いカーボンポリマインターコーティングのような接着層が適用される。乾燥させた層はカレンダーされて均一な厚さと密度の層を形成する。

【0066】

セパレータ膜15は、無機物フィラ(またはセラミック)粒子およびポリマを含む多孔質の複合材料である、セパレータは、無機物フィラ材料とポリマを、非常に均一に分布させて形成され、即ち、膜を通して、ポリマと無機物フィラ材料の不均一な分布は認められない。実質的のどの膜の領域も、大部分のポリマまたはセラミック材料の認められる領域を有さない。この非常に均一な分布は、高倍率の典型的なSEM電子顕微鏡でさえも観察される。分離材料は、電気化学セル中で使用された場合、電氣的に絶縁であるべきである。

【0067】

電気化学セル用のセパレータ膜は、ポリマ、ポリマのための溶媒系、および溶媒中に分布したセラミック材料を含む塗布溶液を用いて、電極上に直接形成しても良い。電極上の溶液からのセパレータ膜成分の応用は、2層の間の耐久性のあるボンドを提供する。セパレータ前駆体溶液は、電極の表面に塗布され、液体層を形成する。溶媒はこの層から除去されて、ポリマとセラミック材料を含む多孔質の固体ボディを残す。最後にこのポリマが、所定の時間、ポリマの溶融温度(T_m)またはガラス遷移温度(T_g)より高い温度に加熱されて、硬化する。この結果、セパレータ膜が電極の表面上に直接接続され、膜は、電極活性像に対して普通でない良好な接着を有する。この優秀な接着は、電極とセパレータ膜の間の界面抵抗を低減することにより特性を改良する。

【0068】

改良された接着は、多孔質のセパレータ膜を保存するのに用いられる溶媒系の中の電極バインダの溶解度に起因する。溶媒は、下層の電極層のバインダを溶かし、バインダは膨らみ、形成された多孔質複合材料と混じる。他の具体例では、多孔質複合材料中のポリマは、高い温度でアニールされ、下層の電極層とともに、セパレータ膜層のポリマ成分が溶融し溶解する。この方法の、隣接した多孔質の複合電極層へのセパレータ膜の接着は、「溶媒接着(solvent welding)」と呼ばれる。溶媒接着では、電気活性層およびセパレータ膜層の双方の中のバインダに対して共通な溶媒がポリマを溶かし、溶液中でこれらを混合させる。溶媒が除去された場合、ポリマは再度堆積し、双方の層からの粒子をより効果的に接続する。他の具体例では、バインダは同じ温度レジームで溶融または軟化し、2つのポリマバインダは、溶解よりむしろ軟化により混じる。

【 0 0 6 9 】

セパレータ部材は、いずれの基板に対しても適用可能である。それは一の電極に所望の総膜厚で適用でき、またはアノードとカソードの双方を、同様または異なった成分や膜厚の多孔質の複合材料層で覆うことができる。セパレータ膜は、2 ~ 40 μm の範囲の厚さを有する。カソードとアノードの双方が多孔質の複合層で覆われた場合、双方の層から堆積する量を減らすことができる。例えば、約20 μm の複合材料のセパレータの形成を望む場合、カソードとアノードの双方は、所望の量の実質的に半分の層膜厚で覆うことができる。イオン導電性を増加させ、セルの容量を増やすため、セパレータ層は可能な限り薄くすること望まれる。導電性を改良するために、セルの空隙率は高いこと望ましい。しかしながら、空隙率は、機械的強度を犠牲にする。例えば約500 nmより小さい、均一で相互接続されたナノスケールの孔を有する複合材料は、イオン導電性と機械的強度の双方を提供する。

10

【 0 0 7 0 】

いくつかの具体例では、セラミック粒子は、50 ~ 200 m^2 / g より大きい比表面積を有する。一または複数の具体例では、セラミック粒子は、例えば単分布のような、実質的に均一な粒子サイズを有し、粒子サイズは1 μm より小さい。一またはそれ以上の具体例では、粒子サイズは、約10 nm ~ 500 nm、または10 nm ~ 200 nm、または約10 ~ 20 nmである。

【 0 0 7 1 】

一またはそれ以上の具体例では、無機物粒子は、ポリマと組み合わせられた連続層を形成し、単峰性の孔サイズ分布を提供する。ポリマは、無機物材料の自由流動性のセパレータ粒子と結びつき、粒子はポリマ中に良好に分布する。ポリマは、無機物成分と密接に混合し、連続構造を形成する。一またはそれ以上の具体例では、ポリマは、セラミック粒子の周囲に、実質的に連続したコーティングを形成し、例えばSEMを用いて高解像度で観察した場合、有機物粒子の領域とポリマの領域より、むしろ一つの第1のビルディングブロック (building block) を有するような構造 (相や材料の分離の無い) となる。孔サイズは、約5 nm ~ 500 nmの範囲である。全体の孔体積は、所望のレベルのイオン導電性を提供するのに十分であり、一般には少なくとも25%であるが、50%より大きく、または75%より大きく、またはある例では90%までとなる。所定の範囲のヒュームドシリカ (バランスPVCF) を含む、成分の例示的な空隙率測定が、表1に示される。

20

30

【 0 0 7 2 】

表1：総空隙率%と組成の関係

フィラ%(ヒュームドシリカ)	総空隙率%
35	47
45	56
65	75

【 0 0 7 3 】

一またはそれ以上の具体例では、有機物粒子はポリマと組み合わせられて連続した層を形成し、(少なくとも)二峰性のナノスケールの孔サイズを提供する。一またはそれ以上の具体例では、セパレータ膜は、約5 ~ 100 nm、または約5 ~ 50 nm、または約5 ~ 10 nmの範囲の値を有する。この狭い粒子サイズの分布は、実質的に単峰性のナノスケールセラミック粒子の、実質的に均一なパッキングから起きると信じられる。一またはそれ以上の具体例では、セパレータ膜層は、層中にランダムに分布した第2のより大きなナノスケールの孔サイズと、同じ層中に実質的に均一に分布した第2のより小さなナノスケールの孔サイズとを含む。第1のナノスケールの孔サイズより大きな孔サイズは、約100 ~ 500 nm、または約100 ~ 200 nmの値を有し、約5 ~ 25 nmの範囲に渡る。

40

【 0 0 7 4 】

50

特別な操作のモードに縛られるものではないが、より小さな孔サイズは、塗布溶液のスラリ形成中に、例えば正方晶の凝集のような凝集から形成されると信じられ、これは、そうでなければナノスケールのセラミック粒子の均一な被覆堆積を中断する。一またはそれ以上の具体例では、最小から最大の孔サイズの間である孔サイズでも良い。例示では、中間の孔サイズの分布は、約10~400nmの範囲となる。

【0075】

図4は、本発明の一またはそれ以上の具体例により準備された多孔質セパレータのSEM顕微鏡写真である。高倍率では、図4の顕微鏡写真中で見られるように、複合材料層は、1つの型のポリマ/無機物の一次のユニットに基づく孔サイズの分布を示し、これは均一と信じられる。孔サイズの分布は二峰性を示し、より細かなナノ多孔質構造(c a . 100nm)である背景の孔サイズ410の上の層の中に、ランダムに分布した比較的大きな孔400(典型的には、c a . 100nm~200nmであるが、1ミクロンよりは小さい)を有する。ポリマと、セラミック粒子の非常に均一な混合が見られ、ポリマのみやセラミックのみの区別された領域は見られないか、または非常にまれである。孔サイズと孔サイズの分布は、従来の方法を用いて決定しても良い。例では、差動走査熱量計による熱ポロメトリ、水銀ポロシメトリ、液体変位法、およびガス吸着技術を用いて孔サイズを決定しても良い。ポロシメトリ(porosimetry)は、孔直径、総孔堆積、表面積、および密度を決定するのに使用される技術である。技術は、ポロシメータの使用を通じた、高温で材料中への濡れていない液体(しばしば水銀)の侵入を含む。孔サイズは、液体の表面張力の対抗力に反して、孔の中に液体を入れるのに必要な外部圧力に基づいて決定される。この技術は、以下の例で、セパレータ膜の孔サイズの決定に使用される。

【0076】

多くの材料が、多孔質のセパレータ膜の準備に使用される。特別な電池システムの化学と互換性のあるそれらのポリマから、このポリマは選択された。ポリマは、電気的に絶縁であり、電解質溶媒中で低い溶解度を示し、セル中で化学的および電気化学的に安定でなければならない。ポリマは、単体のポリマまたはポリマの混合でも良い。例示的な材料は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系ポリマ、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびそのヘキサフルオロエチレンとの共重合体および三元重合体、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ポリ・フッ化ビニル、ポリテトラエチレン(PTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリブタジエン、シアノエチルセルロース、カーボキシメチルセルロース、およびそのスチレン-ブタジエンラバーとの混合物、ポリアクリロナイトライド、エチレンプロピレンジエン三元重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンラバー(SBR)、ポリイミド、エチレン-ビニルアセテート共重合体である。他の電池システムと同様に、リチウムとリチウムイオン電池システム中で有用なポリマの1つのグループは、フッ化ポリマおよび、スチレンブタジエンおよび他のスチレン系ポリマのようなラテックスポリマを含む。ラテックスポリマ系は、ポリマ懸濁液を形成する傾向にあり、液体キャリア中で溶解しない。ポリフッ化ビニリデンの共重合体と三元重合体を含む、ポリフッ化ビニリデンポリマ複合材料は、特別な有用性を有するポリマの1つのグループである。そのような公知で入手可能な多くの材料があり、そのような材料は、混合や共重合体であるとともに、本質的に均一なPVDFを含む。一の特別な材料は、クレラ7208(Kurera 7208)の商標の下で販売されるPVDF材料である。他の均等または類似の材料も同様に使用できる。例えば、アノードおよびカソードの活性層の準備のために、上で検討された材料が参照される。

【0077】

無機物成分は、膜が組み込まれる特定の電池システムや化学と互換性のある、多くの天然または人工の材料から選択される。2またはそれ以上の好適な無機物成分の混合も考えられる。無機物成分は、セラミック材料でも良い。セラミック材料の一の特別なグループはシリカを含み、ヒュームドシリカは、用いられるシリカの一つの特別な形態である。ヒュームドシリカは、一般に親水性であり、殆どの電解質溶液や多くの極性ポリマにより容易に濡れる。一またはそれ以上の具体例で使用される材料は、おおよそ200m²/gの

10

20

30

40

50

表面積を有する。粒子は非常に小さく、典型的には直径が約500nmより小さく、または直径が200nmより小さく、より典型的には約10~20nmである。一またはそれ以上の具体例では、セラミック材料は、狭い粒子サイズ分布と実質的に球形状を有するヒュームドシリカである。ヒュームドシリカは、シリコンテトラクロライド(SiCl_4)の注意深く制御された反応で準備され、高度に制御可能で、狭い粒子サイズの分布となる。一の実例では、約14nmの粒子サイズを有するヒュームドシリカが用いられる。

【0078】

他のシリコン化合物は、例えばポリヘドラル・オリゴメリック・シレスクイオキサン(POSS)のような、膜のセラミック成分と使用でき、これらは、この説明の文脈中ではセラミック材料として考えられる。他のセラミック材料は、天然および人工のゼオライト、アルミナ、チタニア等を含む。加えて、適当な大きさの他の電気化学的に安定な無機物粒子、例えば MgO 、 CaCO_3 や他の金属炭化物、ジルコニア、シリコンフォスフェイトおよびシリケートも用いることができる。セラミック材料は、単体または組み合わせの双方として使用でき、均一または混合されたサイズおよび形状を有する。

10

【0079】

ポリマと無機物材料の比率は、比較的広い範囲で変化できる。幾つかの例では、セラミックのポリマに対する比は、重量ベースで、95:5から35:65の範囲である。一の特例では、膜は、重量ベースで、およそ65%のヒュームドシリカと35%のPVDfを含む。一またはそれ以上の具体例では、塗布溶液の固体の重さは、約1重量%から約20重量%、または約3重量%から約10重量%である。

20

【0080】

十分な量の無機物ポリマ成分の存在は、従来技術の複合物から区別され、より圧倒的な無機物(>90:10)の量で、一般には、十分に大きいサイズのセラミック材料を用いる。特別なモードの操作に縛られるものではないが、ポリマ無機物は、無機物フィラ材料の実質的に球状の粒子のパッキングにより、与えられた空隙率を妨げることなく、可撓性と機械的強度を与えると仮定される。より高いポリマレベルは、多孔性のセパレータ膜を用いて準備された電気化学セル中で、隣接する多孔質総の溶融接合を促進する。

【0081】

塗布溶液の準備に使用された溶媒系は、その中で、塗布溶液の少なくとも1つの成分が、ポリマ成分を溶かすことができる、溶媒系を含んでも良い。ポリマの溶解ができない場合には、好適な第2のまたは更なる成分が使用されても良く、追加の成分は、第1の溶剤と高い混和性を有する。好適には、溶媒は、続く処理工程で、比較的容易に除去できる。PVDf系膜との関係で有用性を有することが見出された一の溶媒は、N-メチルピロリドン(NMP)を含み、NMPは、適当なスラリーレオロジを得るために、例えばアセトン、エチルアセトン、およびプロピルアセテートのような他の溶媒と混ぜても良い。例として、異なる沸点の溶媒が使用されて、溶媒の蒸発速度と、これにより液体スラリーの乾燥中に発生する膜応力が制御される。本発明の一の実行に使用された一の特定の溶媒混合物は、重量ベースで、30:70のNMP/アセトンの混合物を含む。他は、70%のプロピルアセテート、メチルエチルケトン(MEK)またはエチルアセテートを有する30%のNMPを含む。複合スラリーは、比較的均一な懸濁液であり、変形の無い場合には比較的安定である。

30

40

【0082】

一またはそれ以上の具体例では、溶媒系は、セパレータ膜が、隣接する電極層に対して、電流コレクタからの電極層の望まない剥離無しに、強固な接着ができるように選択される。電極層が堆積された場合、電流コレクタの表面は、電極の接着を促進するように処理しても良い。加えて、ポリマバインダは、電極粒子が電流コレクタ表面に接着するのを促進する。しかしながら、もし、セパレータ膜を形成するのに使用される溶媒系の溶解特性が非常に強い場合、または溶媒の電極中への浸透性が非常に高い場合、完全にまたは実質的に電極層のバインダを分解し、これにより電極層を電流コレクタから剥離する。剥離の影響は、非常に大きく、電極/セパレータ膜アセンブリを使用不可能にする。

50

【 0 0 8 3 】

このように、一またはそれ以上の具体例では、溶媒系は、電極層中のバインダの溶解度を制限するように選択される。これは、セパレータ膜のためのキャスト溶液中のポリマと溶媒系の適当な選択によって行われ、溶媒系はセパレータポリマについては良好な溶解度を有するが、電極層のバインダについてはより低い溶解度を有する。一またはそれ以上の具体例では、これは、電極バインダを溶かす溶媒の量を制限する溶媒系を提供することにより達成しても良い。例のとしては、溶媒は、より低いバインダに対する溶解度を有する第2の溶媒と混ぜられる。一またはそれ以上の具体例では、溶媒系の50体積%より少ない、または30体積%より少ない量が、バインダを溶かす溶媒である。

【 0 0 8 4 】

他の具体例では、電極層とセパレータ層に対して同じポリマが使用される。これは、双方の材料に対して、溶媒が同じ溶解効果を有することを意味する。溶媒系は、電極から電極層が剥離するのを防止する他の方法で調整されても良い。他の具体例では、溶媒系の粘度が、キャスト溶液が電極層の中に侵入するのを防止または減少するように調整される。一またはそれ以上の具体例では、キャスト溶液は電極層との界面に残り、電極層の中に実質的に侵入しない。例では、電極層の膜厚の90%より多く、または75%より多く、または50%より多く、または25%より多く、または10%より多くは侵入しない。

【 0 0 8 5 】

溶液の粘度（およびそれにより溶液の侵入）を制御する方法は、塗布溶液の固体量を制御する工程を含む。ロールコーティングのタイプのコンマコータ（comma coater）を用いる場合、低い固体量の塗布溶液は剥離につながる。固体の割合、それゆえに粘度を増やすことで、剥離が防止できる。例えば、ここで述べた、ヒュームドシリカ / P V D F / N M P / アセトン系では、5.5%の固体は剥離につながり、8%の固体はより少ない剥離につながり、一方で9%の固体では剥離しない。

【 0 0 8 6 】

キャスト溶液に粘度は、異なる粘度の溶媒の選択によっても調整できる。

【 0 0 8 7 】

スプレーコートシステムを用いる場合、良質なミストを噴射する能力は粘度に関係するため、侵入を防止できるレベルまで粘度を増加することは不可能かも知れない。1つの解決策は、所定のスラリ形成のために、より多くの液体が堆積された場合、より剥離を起こしやすいため、所定の時間中に堆積される液体の量を減らすことである。スプレーコーティングシステムでの剥離について、乾燥工程中の多くの経路が調整される。一またはそれ以上の具体例では、薄層の塗布溶液を多層堆積することで剥離が低減される。

【 0 0 8 8 】

無機物材料とポリマは、溶媒系の中で組み合わせられ、分解したポリマ / 溶媒系の中で、均一分布の無機物粒子を形成する。塗布溶液中での、ポリマと無機物材料の非常に均一な分布は、結果の膜中で、ポリマと無機物材料の非常に均一な分布を提供する。塗布溶液中で、より弱い溶媒を、より強い溶媒に混ぜることにより、ポリマと無機物フィラの懸濁液が形成される。この懸濁液は、2つの固体の親密な混合を確実にするのを助け、乾燥工程中の微粒子の分離 / 偏析を防止する。図4は、一またはそれ以上の具体例にかかるセパレータの走査電子顕微鏡写真（SEM）であり、有機物ポリマと微粒子の無機物成分の均一な分布を示す。

【 0 0 8 9 】

塗布方法は、図2を参照しながら記載する。工程200では、塗布溶液は、溶液溶解性または溶媒混和性ポリマ、および無機物粒子を含むように準備される。一またはそれ以上の具体例では、ポリマ、液体溶媒、および無機物成分が、低い剪断で、初期の期間、成分が完全に濡れるおよび / または解けるまで混ぜられる。好適な方法では、ポリマおよび無機物は、最初NMP中で混ぜられ、高いレベルの分布が達成される。次に、第2の溶媒が加えられ、この混合は、所望のレオロジが得られるまで、高い剪断で行われる。所望のス

10

20

30

40

50

ラリは、大きな塊は含まず、その状態でポリマと無機物材料の分離した領域には直ぐには相分離せず、代わりに良く分布したままである。何らかの操作のモードや理論に縛られることなく、溶液レオロジは、全体の粒子の濃度と同様に、粒子サイズの分布および集塊挙動を提供する。より複雑で非対称の形状およびより多数の粒子は、溶液の粘度を増加させようとする。そのようなスラリの特性は、層の最終構造に役立つ。

【0090】

工程220に示すように、塗布溶液は、続いて、電極材料の少なくとも1つの表面上に塗布される。塗布された層の厚さは、塗布溶液に粒子組成や、電気化学セルで要求される最終膜厚に依存する。他の塗布技術は、本発明の一またはそれ以上の具体例では、混合したセラミックと粒子の組成を含む組成の堆積に影響する限り、他の塗布技術を用いても良い。例示的な技術は、ドクターブレードイング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷、スピンコーティング、グラビアコーティングおよびスクリーン印刷、または他の塗布方法を含む。塗布は、一般には、セパレータ膜層と隣接する電極層との間で、溶媒接合を提供する条件下で行われる。

10

【0091】

一またはそれ以上の具体例では、塗布は、塗布器の塗布溶液の1またはそれ以上の塗布剤をその上に噴射することにより行っても良い。例では、セパレータ層は、約3~5の塗布工程で適用され、それぞれの工程は、セパレータ層の総膜厚の約1/3から1/5を適用する。上述のように、多層の堆積は、溶媒が電極の多孔質層中に侵入するのを低減し、剥離の低減を助ける。驚くべきことに、多層工程のセパレータ層の適用は、最終層中に形成される欠陥の数を大幅に低減することが分かった。欠陥は、1ミクロンより大きな直径を有する孔、または膜中のクラックとして定義される。堆積工程は、同じ膜厚の層に適用する必要はない。このように、第1の塗布工程は、第1膜厚の層を堆積し、第2の工程は、異なる膜厚の第2の層を堆積して良い。

20

【0092】

塗布に続き、工程230は、塗布混合物から溶媒が除去され、電極上に、ポリマ/セラミック粒子の固体の多孔質ボディを残す。溶媒は、蒸発により除去しても良く、この蒸発は、加熱および/または圧力条件の使用により助長される。いくつかの例では、溶剤は、ポリマに対して非溶剤である引き出し溶媒により引き出してもよい。そのような技術は、良く知られている。一またはそれ以上の具体例では、溶媒は選択的にそれぞれのスプレーコーティング工程後に除去され、複数のスプレーコーティング工程が用いられた場合は、複数の溶媒除去工程が導入されてもよい。

30

【0093】

一またはそれ以上の具体例では、ポリマは熱可塑性であり、ガラス転移温度(T_g)を有し、溶融温度(T_m)を有しても有さなくても良い。一またはそれ以上の具体例では、サポート上にコーティングを行った後、層を硬化させることにより、層の中の応力を減らす処理が行われる。ポリマは、それらのガラス転移温度または溶融温度より高い処理により硬化し、その物理的な特性を変化させまたは拡大する(工程240)。硬化は、良く知られた加熱で行われる。乾燥工程と硬化工程は、一連の工程として行われても行われなくても良い。例えばPVDfのような熱可塑性ポリマの場合、硬化は、ホストポリマ T_m を超えて成分を加熱し、続いて冷却することで完了する。他の具体例では、層は、ポリマバインダのガラス転移温度に、またはそれ以上に加熱される。

40

【0094】

複数工程の塗布アプローチは、セパレータフィルム中で大きなクラックが殆ど無くすることができると思われる。特別な操作のモードや理論に縛られるものではないが、第2のコーティングは、最初のコーティング中に形成された割れ目を埋め、クラックの欠陥を治す。複数工程コーティング法の長所は、1回のコーティングと、複数のコーティングとを用いて準備したヒュームドシリカ/PVDfの比較により示す。1回または複数のパスのスプレーコーティング法を用いて準備した、様々な厚さの多孔質セパレータのコーティングの顕微鏡写真を示す(図3A、3B、3C)。層は、真空中で80で乾燥させた後、2

50

00 で15分間硬化させる、同じ加熱/硬化法を用いて乾燥させた。図3Aに示した膜は5 μm の厚さであり1回の工程で堆積され、図3Bに示した膜は17 μm の厚さであり3回の工程で堆積され、図3Cに示した膜は13 μm の厚さであり1回の工程で堆積された。3つのパスを用いて堆積した図3Bに示す膜のみ、高倍率でもクラックが無かった。例7に示すように、クラックは電気化学セルの性能を低減することがわかる。

【0095】

先のプロセスの結果は、親密に混ぜ合わされたナノ多孔質のポリマとセラミックの特定の材料を含むセパレータ層の電極（または他の適切な基板）上への堆積である。プロセスは、電極のような支持基板上に、多孔質のセパレータ膜を形成するのに使用される。これらの膜のコーティングは、耐久性があり高い粘着力が見出される。膜で覆われた電極は電池セルに組み込まれ、このセルは、アノード電極とカソード電極の一方または双方の上にコーティングを含む。電極は、例えば電流コレクタ、正電極、セパレータ膜、負電極および電流コレクタの層を、続いて積層に組立て積層構造を曲げたり巻いたりして適当な形状にすることで電極は電池中に加工される。一またはそれ以上の具体例では、非水性の電解質が使用され、非水性の溶媒中に分布した適当なリチウム塩を含む。正電極と負電極を分ける多孔質のスペーサ中に、電解質を侵入させても良い。一またはそれ以上の具体例では、マイクロ多孔性の電気化学的な絶縁セパレータが用いられる。

10

【0096】

多くの無機質の溶媒が、Liイオン電池の電解質の成分として提案され、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、およびそれらの塩化物または弗化物の誘導体、環状炭酸エステルファミリー、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、およびブチルプロピルカーボネートのような非環式ジアルキルカーボネートエステルのファミリーが提案されている。Liイオン電池の電解質の成分として提案された他の電解質は、 LiBF_4 、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジオキシエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトナイトライド、プロピオンナイトライド、エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等を含む。それらの非水電解質は、一般に多成分の混合物として用いられる。

20

30

【0097】

固体またはゲル状の電解質を用いても良い。電解質は、例えばLiNまたはLiIのような無機物固体電解質、またはゲルのような高分子量の固体電解質でもよく、それらの材料はリチウム導電性を示す。例示の高分子量化合物は、ポリ・エチレンオキサイド、ポリ・メチルクリレートエステル系化合物、またはアクリレートポリマを含む。

【0098】

リチウム塩として、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等の少なくとも1つの化合物が用いられる。リチウム塩は、0.5から1.5Mの濃度、または約1.3Mの濃度である。

40

【0099】

他の具体例では、プロセスは、例えばポリマ膜のような、犠牲サポートの上に多孔質セパレータ膜を適用するのに使用される。結果の膜は、電極または他の要素に移される。多孔質の複合層は、電極上に直接形成する必要はなく、他の表面に形成しても良い。例えば、セパレータは、例えばポリマシートのような、電極上にセパレータを移動させるのに使用される犠牲サポートの上に準備されても良い。この移動は、電極基板に優れた接着を確実にするような方法で行われる。追加の製造工程が、電極表面上に直接セパレータを提供することで避けられる。

【0100】

一またはそれ以上の具体例では、1またはそれ以上のセルアセンブリが、高い接合性と

50

低い抵抗を有する集積ボディ中に組み込まれる。積層した電極層は、多孔性の大きな減少、クラックまたは他の欠陥の形成なしに、熱と圧力の下で積層できることが、驚くべきことに見出された。従来の理解では、電極層を溶かしまたは積層するのに必要な力は、多孔質層を劣化させ、短絡や導電性の低下（高抵抗化）を招くと予想していた。

【0101】

出願人は、そのように有害な影響無しに、強固な積層セルが得られることを見出した。特別な操作のモードや理論に縛られるものではないが、多孔質セパレータ中のより高いポリマ量は十分な材料の回復力を与え、クラックや重大な緻密化無しに積層できる。一またはそれ以上の具体例では、セパレータ層は、約40～65重量%/ポリマでも良い。

【0102】

積層電極電気化学セルを準備するために、電極で被覆された電流コレクタとセパレータ膜が積層されて、図9に示すように積層されたアセンブリ90が形成される。ここで同一要素は同様に符号が付されている。このように、両面にアノード層13を有する電流コレクタ14は、ここで記載されたように、1面に堆積されたセパレータ層15を有する。両面にカソード層11を有する電流コレクタ12は、ここで記載されたように、1面に積層されたセパレータ層15を有する。積層されたアセンブリは、様々な成分を用いて再アセンブルされる。積層（スタック）は、カソード/アノード膜アセンブリを含み、これは続いてアノード層と積層されて積層アセンブリを形成する。他の具体例では、アセンブリはカソード層と組み合わせられて積層アセンブリを形成する。更に他の具体例では、カソード/セパレータ膜アセンブリと、アノード/セパレータ膜アセンブリとが用いられる。この場合、セパレータ膜層の厚さは、アノードおよびカソードのアセンブリの双方からのセパレータ膜に適合するように調整（薄膜化）される。それらは一般には同じ一致（またはカソードまたはアノード層のいずれかの追加を含む）するが、カソードおよびアノード層はいくつでも、積層中に含まれても良い。一またはそれ以上の具体例では、少なくとも2、少なくとも5、少なくとも10、または少なくとも20のカソード/セパレータ/アノード/セパレータの繰り返しユニットが、積層セル中で使用される。

【0103】

積層アセンブリは、アセンブリのバインダおよびポリマの T_g 以上または T_m 以上に、例えば図9に矢印で方向を示したような加圧下で、加熱される。冷却時に、アセンブリは強固に積層され、積層プロセスにより行われた成分のセパレータ層の間の溶媒接着および溶融により、十分に低減された抵抗率を示す1つの連続したモノリシックセルを形成する。一またはそれ以上の具体例では、圧力と温度を与える前に、少量の溶媒が多孔質セパレータの表面に噴霧される。追加の溶媒は、ポリマ/バインダの溶媒和および軟化を助ける。積層は、積層された電極が剥がれて金属フォイルが露出した場合に効果的と考えられ、最も弱い結合は電極/電流コレクタであり、セパレータ/セパレータ界面ではないことを意味する。

【0104】

表2A 積層条件の例

10

20

30

多孔質セパレータ組成 (ヒュームドシリカ：P V D Fの比)	温度 (°C)	圧力 (psi)	時間 (min)
Dry 65:35	160	500	3
NMP Wetted 65:35	140	500	3
Dry 45:55	140	500	2

10

【 0 1 0 5 】

積層された電極は、電気化学的に強固であり、積層されたアノードとカソードの間で、マルチメータを用いて例えば $> 20 \text{ M}$ を示すような高抵抗で定義されるような電氣的短絡は積層上で形成されない。多孔質セパレータおよび多孔質基板の双方の孔は、圧力 / 温度が与えられた場合、それらの形状やサイズを望むように保持する。積層の前後における電極スタックの厚さを測定して維持が見積もられる。一またはそれ以上の具体例では、膜厚の低減（間隙率の低減）は、約 10 % より少ない。例示の積層セルから読まれる膜厚および抵抗の低減を表 2 B に示す。

20

【 0 1 0 6 】

表 2 B 例示の積層セルの膜厚および抵抗の測定

NCS type	Cell no.	積層条件	膜厚の損失%	マルチメータ
65:35	1	温度 : 160 °C	8.13	$> 20 \text{ M}\Omega$
	2	圧力: 500 psi	8.22	6.4 k Ω
	3	時間: 5min	7.86	$> 20 \text{ M}\Omega$
45:55	1	温度 : 140 °C	5.50	$> 20 \text{ M}\Omega$
	2	圧力: 500 psi	5.39	$> 20 \text{ M}\Omega$
	3	時間: 3 min	5.61	$> 20 \text{ M}\Omega$

30

40

【 0 1 0 7 】

表 2 B は、異なる積層条件で得られた、異なる多孔質のセパレータ成分（65 重量 % と 45 重量 % のヒュームドシリカ）を有する 2 つの異なる積層セルのセル特性を示す。示されたように、膜厚の損失 %（これは緻密化と関係する）は非常に低い。加えて、セルの全ては少なくとも 20 メガオームの抵抗であり、セルの集積が維持されて、回路の短絡は起

50

きない。

【0108】

図11は、積層セルと積層されないセルの、初期放電容量%とサイクル数のプロットである。双方のセルは、積層された電極中に、65重量%のヒュームドシリカと35重量%のPVDFを有する複数の多孔質セパレータを含む。双方の曲線は、多くの回数で非常に少ない容量損失を示す。実際、積層されたセルは、放電容量を維持する上で少しだけ優位であり（曲線中の大きな上昇は、アーチファクトとして無視できる）、セルの電気化学および機械的な集積が、積層後も維持されていることが示される。

【0109】

多孔質のセパレータは、所望の機械的、電気化学的、および安全な特性を有するように形成される。例示として、一またはそれ以上の具体例にかかる、強引なサイクルを（+C/-10C）を行った無機物/有機物の複合セパレータは、サイクルされたセルのアノード上に、殆どLiはめっきされない。これに対して、標準のセパレータ膜を用いたセルでは、同様の条件下で、アノード上に十分なLiめっきが見られる。何らかの操作の理論に縛られることなく、一またはそれ以上の具体例にかかる通常でないナノ構造の多孔質複合セパレータは、電荷分布や物質移動に肯定的な影響を与え、これによりリチウムのめっきを減らすことができるものと仮定する。

【0110】

組成、膜厚、物理的特性等に関する膜の特定の性質は、膜が組み込まれる特定の電池システムに依存する。更なる記載が以下の例について示されるが、これらは記載のみを目的とし、本発明の限定を意図するものではない。

【0111】

例1：多孔質セパレータの準備

リチウムイオンセルの膜は、ヒュームドシリカとPVDFの、65：35の混合物から準備した。膜は、約200m²/gの表面積を有するヒュームドシリカを有するクレラ7208PVDFのNMP溶液から準備された。シリカのポリマに対する比率は重量ベースで65：35であり、30：70（体積/体積）で混合したNMPとアセトン中に、それらの固体が7%入れられてスラリーとなった。このスラリーは、最初、高い分布になるまで低速の軌道混合（orbital mixer）を用いて、シリカをPVDF/NMP溶液中に完全に混ぜ、続いて、最初低速で続いて高速の、この分布混合中に、安定した懸濁液が形成されるまで、アセトンをゆっくり加えて準備した。これは、続いて、HVLPスプレーガンに入れられた。

【0112】

このコーティング組成は、リチウムイオンセル中で使用することを意図したアノードまたはカソード材料のいずれかのボディに適用された。応用の乾燥した膜厚は約20ミクロンであり、3から5の分離した塗布で適用され、各塗布の間に、真空中で80℃で乾燥した。例えば、それぞれが約7ミクロンの等しい乾燥膜厚を有する、3つのセパレータ塗布工程を用いて20μmのセパレータを形成するために、電極は3回塗布され、約100μmの濡れた膜厚で堆積された（乾燥プロセス中の溶媒の蒸発は、それぞれの層の厚さを100μmから約7μmに減らした）。

【0113】

それぞれの塗布後に、80℃で1時間、電極を真空乾燥し、最後の塗布を行った後、大気圧の空气中で、15～60分間、200℃で全体の硬化を行った。結果の電極/セパレータ膜構造は、コインセル、ポーチセル、および積層された角柱のセルを含む様々なセルアーキテクチャで用いられた。

【0114】

それらの塗布された電極は、非常に良好に機能することが見出された。特に、先のセパレータを組み込む350mAhの角柱セルは、従来の膜セパレータを用いたセルに比較して、双方の制限されたサイクルのライフ特性テストで非常に良好な機能を示した。先のセパレータを用いたセルは、従来の膜セパレータセルに比較して、これに匹敵するサイクル

10

20

30

40

50

ライフを示す。先のセパレータが組み込まれた、より小さい容量の研究段階のセルでは、従来の膜セパレータを組み込んで作製された同様のセルより、実質的に高いパワーが得られることが観察された。

【0115】

例2：リーク電流の測定

リーク電流は、予想されるセルの貯蔵寿命の性能指数である。

【0116】

実質的に例1で述べたように準備された多孔質の膜が、以下の変形に準備された。シリカセパレータは、リチウムイオンfosフェイト系カソードの上に、1つまたは2つのパスのいずれかで配置された。前者の場合、プロセス手順は、スプレー、乾燥、および続いて層の硬化である。後者の場合、手順は、スプレー/乾燥/スプレー/乾燥/硬化技術と続く。

10

【0117】

リチウムイオンfosフェイト材料(LFP)からなる被覆されたカソードを、Li金属の対向電極に隣接して直接、3面がシールされたポーチ容器中に配置し、セルを電解質で充填し、続いて4つめの面をシールし、内部を外部環境から完全に分離することにより、単層ポーチフォーマットでLi金属アノードを備えたセルが準備された。セルは、3.0Vに充電される前に3回(+C/2、-C/5)サイクルされ、開回路に放置された。電流は3日間測定され、ここで示される値を与えるために完全な放電が推定された。表3は、総セパレータ膜厚とコーティングの回数を変化させた様々なセルタイプで測定されたリーク電流を示す。平均リーク電流(および放電のための結果の時間)は、多孔質のシリカ層を2つの工程で堆積させたセルにおいて、より低く(より長く)なった。スプレーされたシリカ膜についてのリーク電流が、商業的に入手可能な、セルガード(Celgard)2325とゴアエクセルレータ(Gore Excellerator)セパレータを用いて形成した比較セルと比べた。比較セルは、テストセル2A~2Dのいずれよりも長い放電時間を示し、一方、テストセル2A、2Bは、より低い平均リーク電流(0.97μA対1.09~1.26μA)を示した。

20

【0118】

表3：LFPハーフセルとLFP/LTOセル中の、様々なセパレータタイプと製品のリーク電流

30

セル	(+)	(-)	セパレータ	総膜厚 (μ)	膜厚を得る ための 適用回数	平均リーク 電流 (μ A)	セルの 放電時間 (hours)
2A	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF(65:35)	34	2	0.93	4334
2B	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65:35)	41	2	1.02	3733
Avg.						0.97	4033
2C	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65/35)	22	1	37.46	122
2D	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65/35)	27	1	16.87	279
Avg.	LFP	Li				27.17	201
Avg.				384.94	1780	1.26	3981
比較							
2E	LFP	Li	Gore excellerator	30	NA	1.26	3981
2F	LFP	Li	Gore excellerator	30	NA	1.03	4842
Avg.						1.14	4412
2G	LFP	Li	Celgard 2325	25	NA	1.13	4354
2H	LFP	Li	Celgard 2325	25	NA	1.05	4767
Avg.						1.09	4560

10

20

【 0 1 1 9 】

30

表 3 はセルのライフサイクルの評価である。

セルパワーは、重要な性能指数である。セルパワーに対するセパレータ選択のインパクトは、セパレータを用いた同じ比較セルにより見積もった。これは、電気活性材料（「M1」）を含むリチウムイオンフォスフェイトを含むカソードと、リチウムチタネート（「LTO」）を含むアノードとを有するポーチセルを用いて行われた。

【 0 1 2 0 】

実質的に例 1 で述べたように準備された多孔質膜が、以下の変形を用いて準備される。シリカセパレータは、以下のように準備された。先の述べたように、M1 と LTO の電極（2 cm × 2 cm）が、それぞれ約 2 ~ 5 コーティングのシリカセパレータで被覆された。それらの電極は、続いてポリマのポーチ中に配置され、リチウムイオン電池に適した混ぜられたカーボネート / LiPF₆ 電解質で満たされた、外部環境からシールされた。同様に、2 cm × 2 cm の LTO および M1 電極が準備され、ポリオレフィン膜により分離された同様のポーチ中にシールされた。すべての点で、セパレータを除外すれば、それらの 2 つのセルは同一である。

40

【 0 1 2 1 】

実質的に例 2 で述べられた単層ポーチフォーマットで、LTO を有するセルが準備された。

【 0 1 2 2 】

セパレータが、約 23 μ m の膜厚を有し、ゴアエクセレータの商標名でゴア社から入手可能な多孔質のフッ化ポリマ膜であることを除き、比較セルは上述のように準備された

50

。

【0123】

セルは、増加させた充電速度（1/10C、1C、3C、5.7C、10C、1/10C、5C、100C、200C、および300C）で充電/放電サイクルを通して循環させた。それぞれの充電速度での循環は、約3～10サイクル行われた。セル性能は、テストセルと比較セルの双方に対して、それぞれのサイクルでの最初の放電の割合をプロットして測定した。図5に示すように、ナノ複合セパレータを有するポリマセラミックを用いたテストセルは、ゴアエクセレータ有する比較セルと同様に、50Cまでを示し、約50より大きな充電速度では、従来の標準セパレータの性能をしのいだ。

【0124】

例4：セルライフサイクルの評価

角柱のセルについてライフサイクル性能が調査された。

パワー値は、セパレータを除いて同様である比較セルを用いて見積もられる。これは、角柱セルで行われた。

【0125】

セルは、約13のアノードを約12のカソードに交互に積層した角柱セルフォーマットのLTOアノードを用いて準備した。ナノ複合材料セパレータを用いて形成されたそれらのセルは、互いに直接接触する電極と、電解質が入れられる前に全体の積層の周囲に巻き付けられたポリオレフィン膜の層を用いて形成され、ポーチ中で真空シールされ、形成プロセスが行われる。サイクルの形成後、ポーチに孔があげられ、再度シールされてテストされる。ポリオレフィンのセパレータセルの場合、2つの電極の周囲に膜を巻くことで、アノードとカソードが互いに分離された。他の全ての点において、2つのセルは同じように準備された。

【0126】

セパレータが、約23μmの膜厚を有し、ゴアエクセレータの商標名でゴア社から入手可能な多孔質のフッ化ポリマ膜であることを除き、比較セルは上述のように準備された。

。

【0127】

セルは、+3C/-8.7Cで、4000サイクルまで充電/放電サイクルが行われ、テストセルと比較セルの双方に対して、それぞれのサイクルで第3放電の割合をプロットすることで測定された。

【0128】

例5：セルライフサイクルの評価

パワーは、セパレータを除いて同様であるセルの、容量と速度の比較から見積もられる。これは、グラファイトアノードを有するポーチセルを用いて行われた。

【0129】

実質的に例1に記載されたように準備された多孔質の膜は、最終膜厚が3つの分離したスプレーコート/乾燥工程により達成される方法を用いて準備された。

【0130】

セルは、LTO複合アノードに代えて、グラファイト複合アノードが使用されることを除き、実質的に例2に記載されたような単層ポーチフォーマットのグラファイトアノードを用いて準備された。

【0131】

セパレータが、商標セルガード2320の下でセルガード社から入手可能な多孔質ポリマ膜であることを除いて、比較ポーチセル（比較セル#1）は上述のように準備された。セパレータは、多孔質のポリオレフィンから形成され、約20ミクロンの膜厚を有した。他の比較セル（比較セル#2）は、約25μmの膜厚を有し、商標名セパリオン（Separion）S240P25の下にデグッサ（Degussa）社から入手可能な多孔質セパレータを用いて準備される。

【0132】

10

20

30

40

50

セルは、増加する放電速度（0.1C～500C）で充電/放電サイクルされ、それぞれの充電速度は、約3～10サイクルで行われた。セル性能は、放電容量（mAh）、テストセルと比較セルに対する放電C速度をプロットすることで測定された。図7に示すように、比較セルと同様に、テストセルは、放電速度の範囲を超えて行われた。

【0133】

孔サイズ分布の決定

孔サイズ分布は、水銀侵入分析を用いて得られた。試料は、コートされないカソード、65重量%ヒュームドシリカでコートされたカソード、および45重量%ヒュームドシリカでコートされたカソードであった。分析する材料は、カミソリの刃の上で注意深く曲げ、張力を維持しながら試料の裏面に沿って刃を引っ張ることにより、電流コレクタから材料を除去して得られた。この動作は、試料の表面上でコートを除去し、その面の接触することなく電流コレクタから除去できる。除去された試料は、比較的大きな薄片であり、粉体ではない。孔サイズ分布は、それらの薄片を用いて、オートポア水銀ポロシメータ（AutoPore Mercury Porosimeter）による標準的な手順を用いて決定した。

【0134】

結果を図8に示す。セパレータ試料はカソード材料を含むため、カソードの孔サイズ分布がセパレータ分布から差し引かれ、45重量%ヒュームドシリカの場合は、否定的なピークを残した。25nm、50nm、および100nmの孔サイズは、65重量%のヒュームドシリカ試料のセパレータで明瞭に観察された。このように、二峰性および多様な孔サイズ分布が観察された。

【0135】

例7：放電容量へのセパレータクラックの影響

セルは、表4に示すような異なる成分や特性を有するヒュームドシリカ/PVDF系を用いて準備され、一般には上述のように準備された。

【0136】

表4 テストセルの成分

セル名	ヒュームドシリカ (wt%)	PVDF (wt%)	セパレータ層の位置	コメント
NCS Build 8	65	35	20 μm deposited on cathode/0 on anode	
NCS Build 9	45	55	20 μm deposited on cathode/0 on anode	
NCS Build 10	45	55	20 μm deposited on cathode/0 on anode	クラックを意図的に導入
Wide				標準ポリオレフィン

【0137】

この表では、セルは、クラックの無い組成の異なる多孔質のセパレータと、意図的なクラックを備えたそのセパレータ（黒字のBuild 10）を有する。同様に、標準のポリオレフィンセパレータを有するセルの性能も評価された。このセパレータは、ワイド（Wide）により形成され、このセルは単に「Wide」と呼ばれる。

【0138】

図10は、上述の表4に示したセルの、容量とC速度のプロットである。最初の観察では、高い孔分布を有するセル（Build 8、9）は、商業的に入手可能な多孔質ポリオレフィンセパレータと同等の容量を有する。NCS Build 10は、クラックを誘起するために意図的に処理された高多孔性セパレータから準備された。低下した性能は、クラックの除去は、高性能に対して重要な影響を与えることを明確に示す。

【0139】

例 8 : 導電性測定

導電性は、記載されたセパレータと、表 5 に示すような P V D F バインダを有する複合電極を用いた L i イオンセルを用いて測定された。アノードは M C M B グラファイトカーボンであり、カソードは、リチウムイオンフッ素酸塩に基づく。電解質は、カーボネートと L i P F₆ 塩との混合物であった。セル電圧が 2 . 8 ボルトより大きい (> 2 . 8 V) 開回路の場合に、セルインピーダンスが測定された。複素インピーダンスは、ソーラートロン周波数発生器 (Solartron Frequency generator) および分析器を用いて、0 . 0 1 H z から 1 0 0 , 0 0 0 H z までの範囲の周波数で測定された。正弦曲線の電圧は、ピークからピークまでが 5 m V であった。抵抗は、低周波数でキャパシタンスが最初の値である。これは、虚数と実数のインピーダンスの関係のプロットで、プロットが x 軸と交差する点である。抵抗値は、電極の断面とセパレータ膜厚に基づいて、バルク導電性に変換される。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 0 】

表 5 : 例示の L i セルの導電性測定

試料	導電性 (mS/cm) at 20 μ
20 ミクロン膜厚で 45 % 空隙率の 商業的ポリオレフィンセパレータ	0.55
NCS 65:35	0.50
NCS 45:55	0.30

【 0 1 4 1 】

それらの結果は、多孔質セパレータの導電性は、組成により変わることを示す。この例では、高いヒュームドシリカ成分 (65 重量%) を有する多孔質セパレータは、商業的なポリオレフィンセパレータと同等である導電性測定を有した。セパレータの有機物粒子成分を 45 重量% に低減すると、セル導電性が低下した。

【 0 1 4 2 】

例 9 : 接着性テスト

多孔質セパレータの電極層に対する相対的接着強度が、以下のテストで決定された。

【 0 1 4 3 】

テープテスト (TAPE TEST) : 通常のスコッチテープが基板の上面に配置され、指で押すことにより固定された。これでテープは半透明から透明に変わる。一端は基板から自由に保持される。この自由端が基板から、速い動作で引っ張られる。

【 0 1 4 4 】

パスセパレータ接着 (PASS SEPARATOR ADHESION) : セパレータ / 電極アセンブリが、膜基板から除去される。後に、金属膜基板 (電流コレクタ) が残る。これは、セパレータ / 電極の界面が、電極 / 電流コレクタの界面より強いために起きる。これは典型的な結果である。

【 0 1 4 5 】

フェイルセパレータ接着 (FAIL SEPARATOR ADHESION)

電極は暗い領域として現れ、テープは白い堆積を有する (セパレータは白)。これは、テストされたいずれの多孔質セパレータ / 電極アセンブリでも起こらず、多孔質セパレー

タと多孔質電極層との間に固くて強固な接合があることを示す。

【0146】

マンドレルテスト (MANDREL TEST)

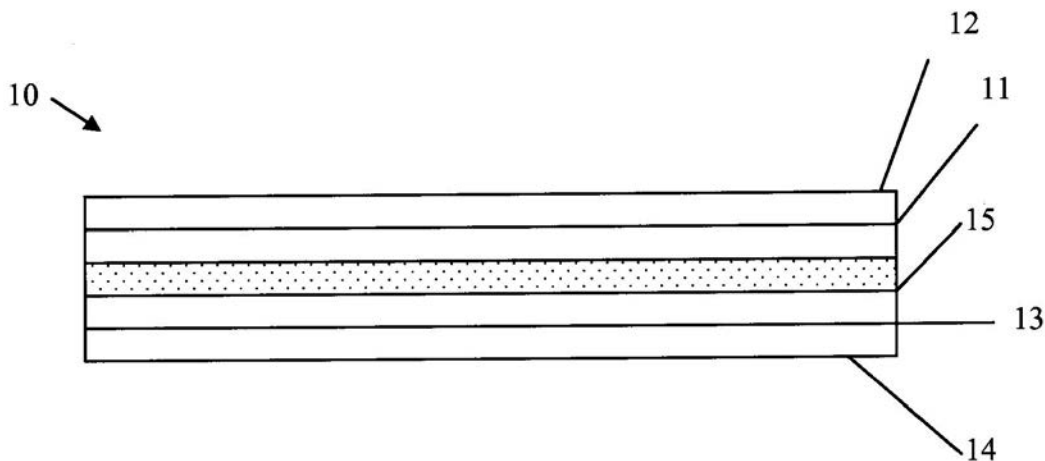
直径 2 mm の心棒が、2 つのマウンティング棒の端部につり下げられ、中央部分の多くは、サポート構造によって束縛されない。適切な長さの膜 (これは、棒からその上に立っているテーブルまでの距離の長さのおおよそ 2 倍である) が、棒から下げられる。次に、これが一端から他方に向かって、棒を横切って強く膜を引っ張る力を用いて、10 回巻かれる。これは手で行われる。2 つの端部は 2 つの手で保持される。10 回の引っ張り / 前進の後、テストは完了する。不合格 (フェイル) : 電極からコーティング粒子が自由の落下するもの。合格 (パス) : 膜の粒子が、電極から自由に落下せず、続いて約 100 倍の光学顕微鏡で試験され、大きなクラックは無かった。この実験は、膜の基板に対する接着をテストするのに使用される。とりわけ、巻かれた円筒状のセルで起きるのと同様の、引っ張りと圧縮の双方において、活性材料が、電流コレクタへの接着を維持できるか否かをテストするのに用いられる。

10

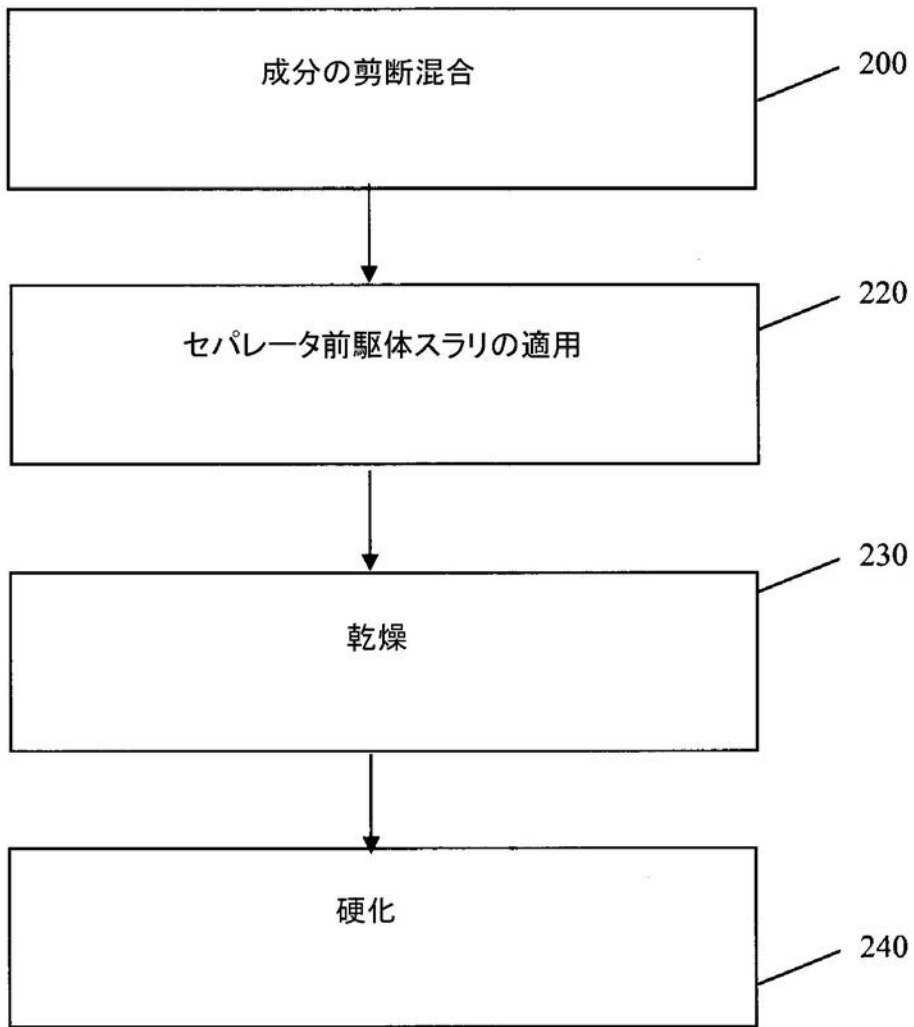
【0147】

先の記載では、本発明の 1 つの特定の具体例について記載した。本発明の他の変形や変化は、ここに表された教示に基づき当業者にとって明らかであろう。先の記載は、本発明の実施について開示することを意図し、限定することを意図するものではない。発明の範囲を規定するのは、全ての均等物を含む以下の請求項である。

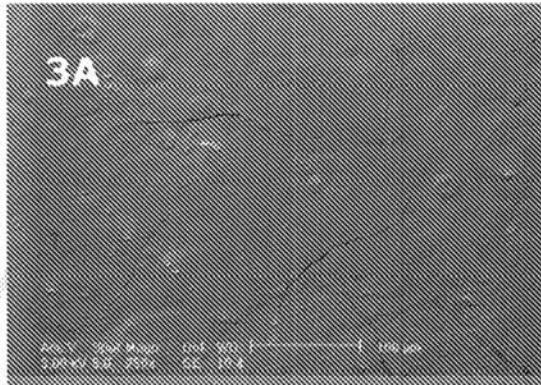
【図 1】



【 図 2 】



【 図 3 】



総膜厚

3A: 5 ミクロン

3B: 17 ミクロン

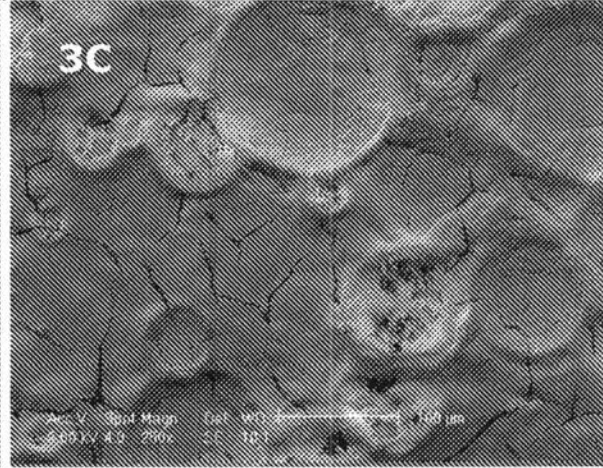
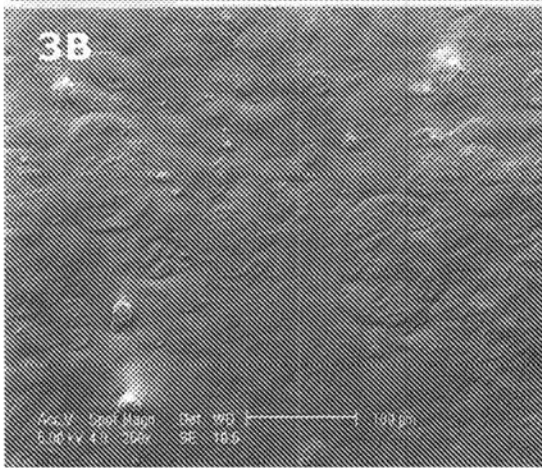
3C: 13 ミクロン

塗布及び乾燥の回数
硬化前

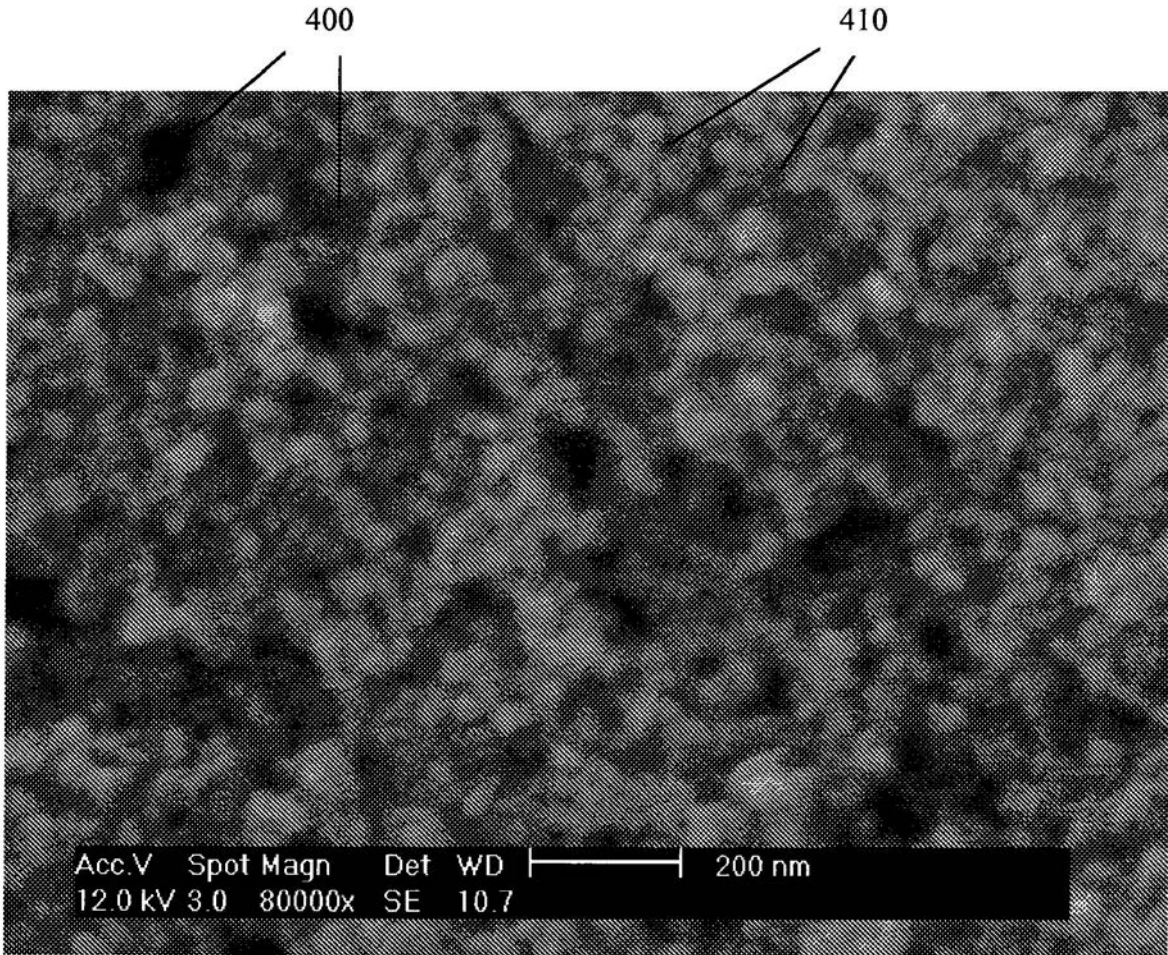
1パス

3パス

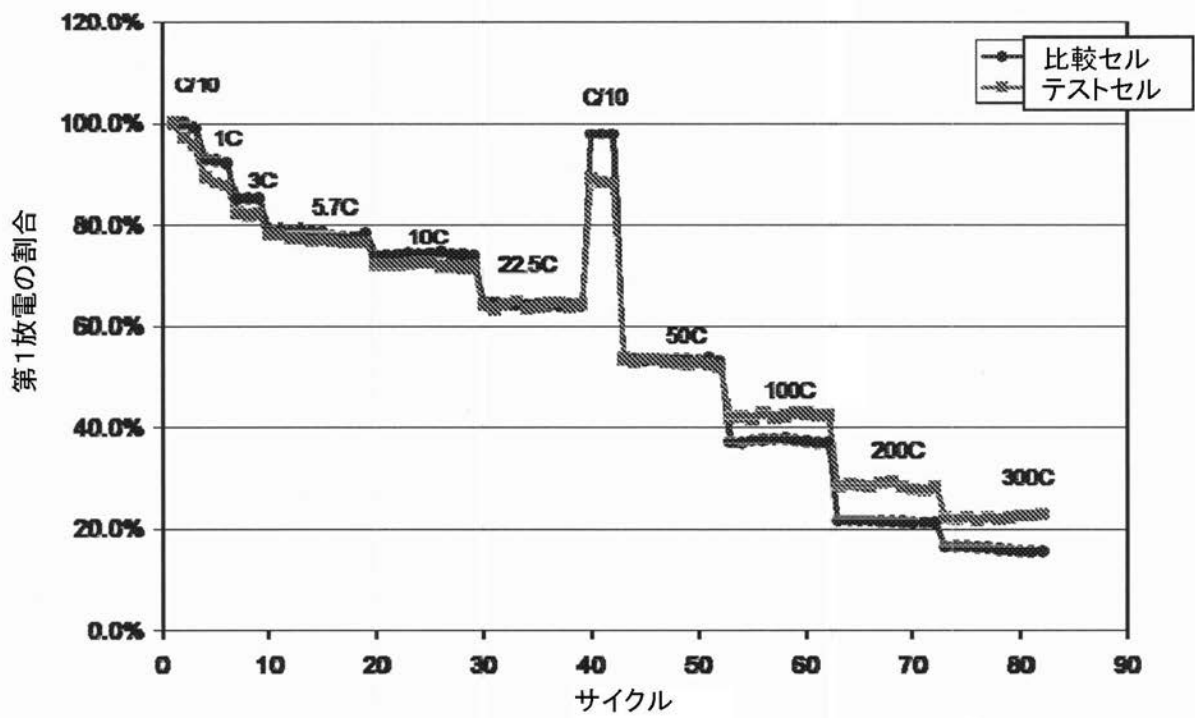
1パス



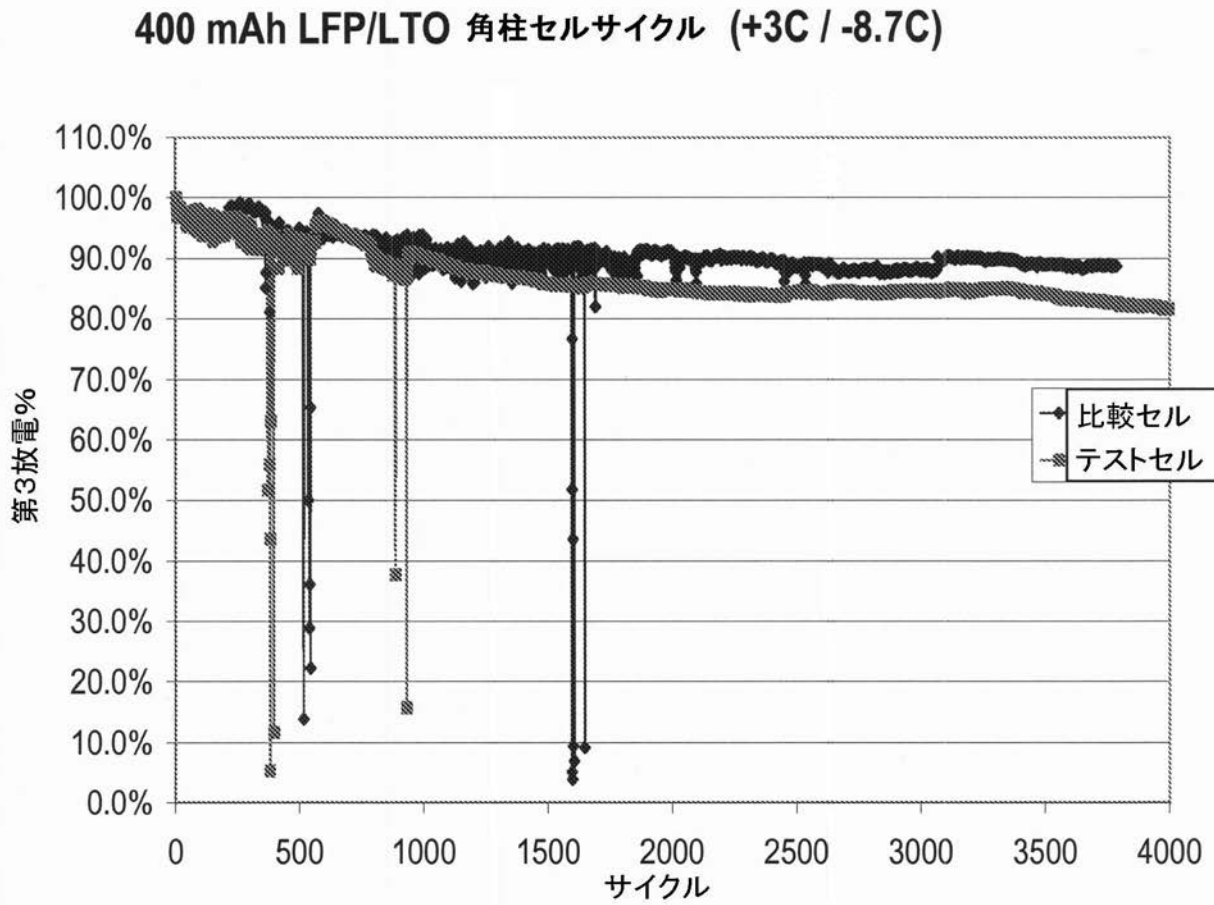
【 図 4 】



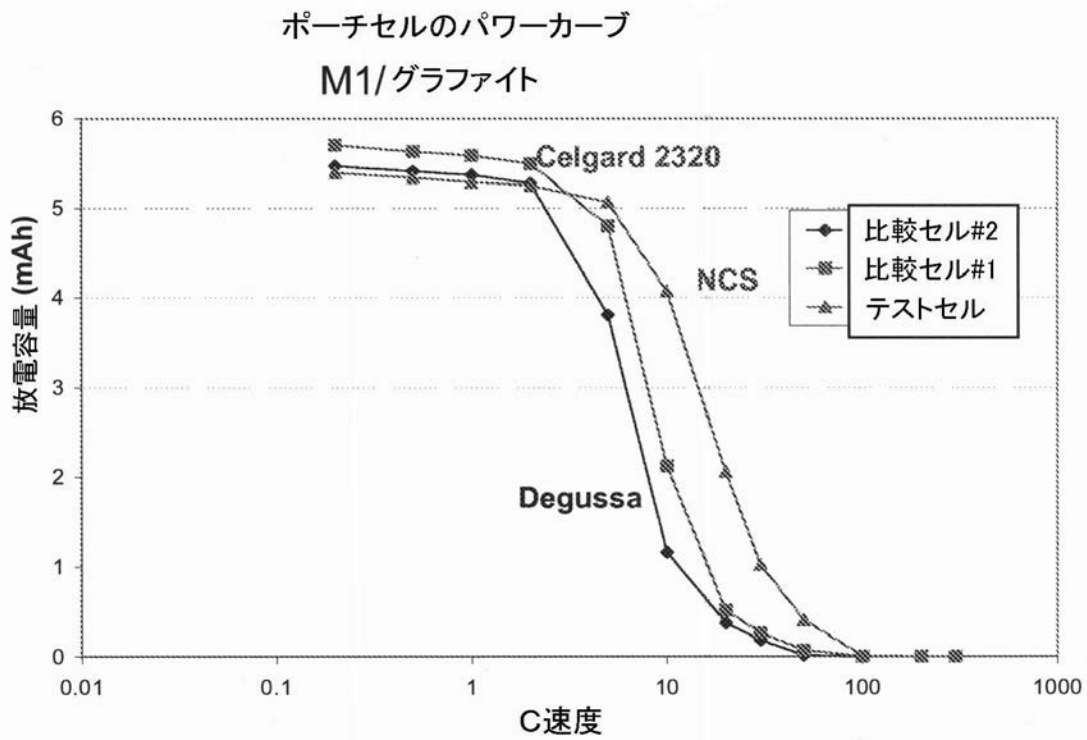
【 図 5 】



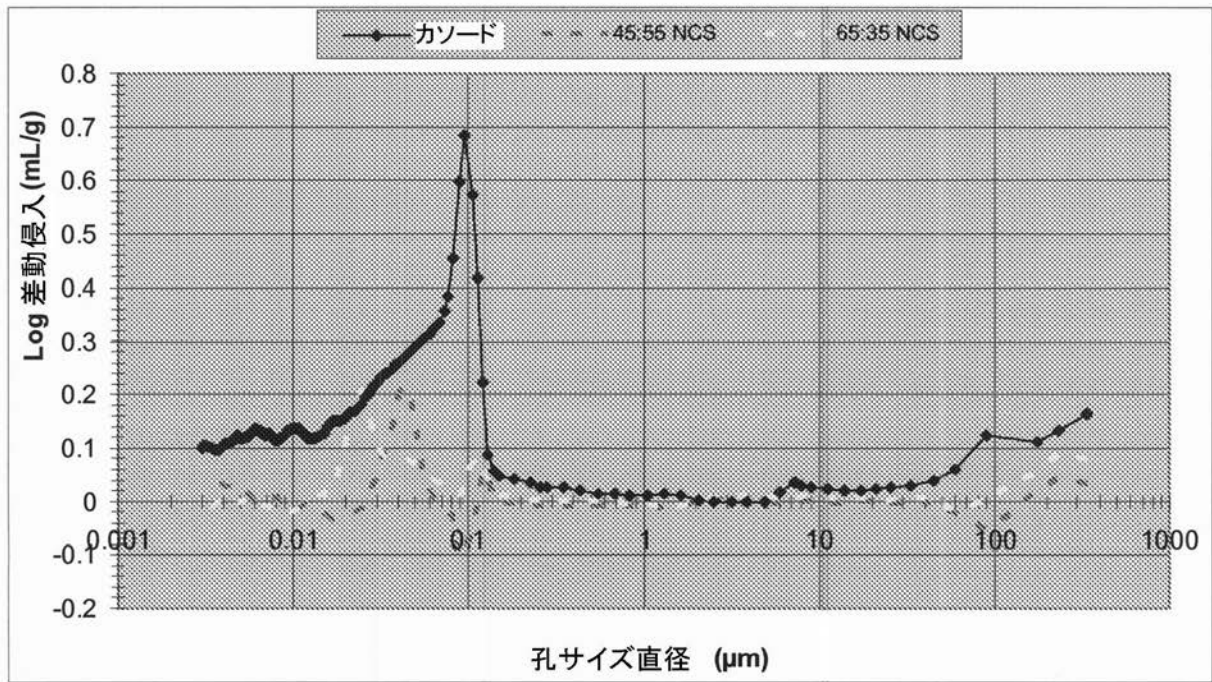
【 図 6 】



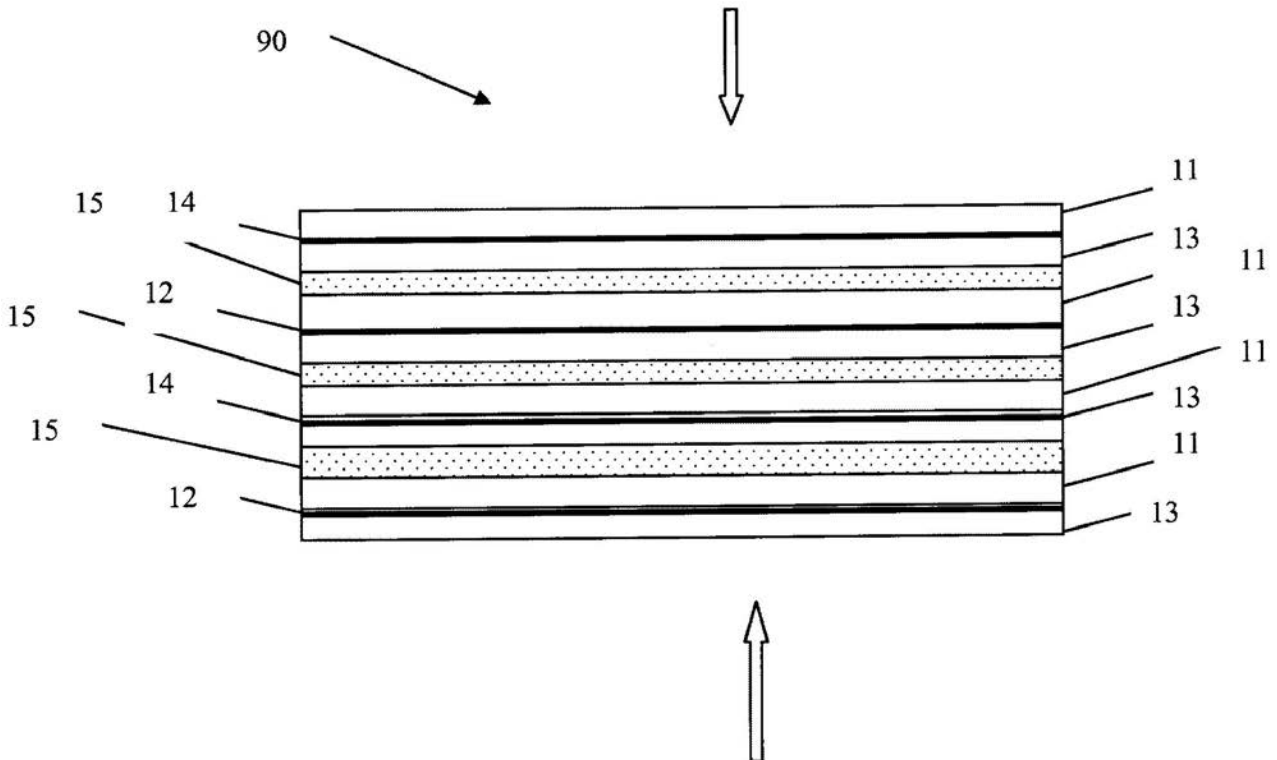
【 図 7 】



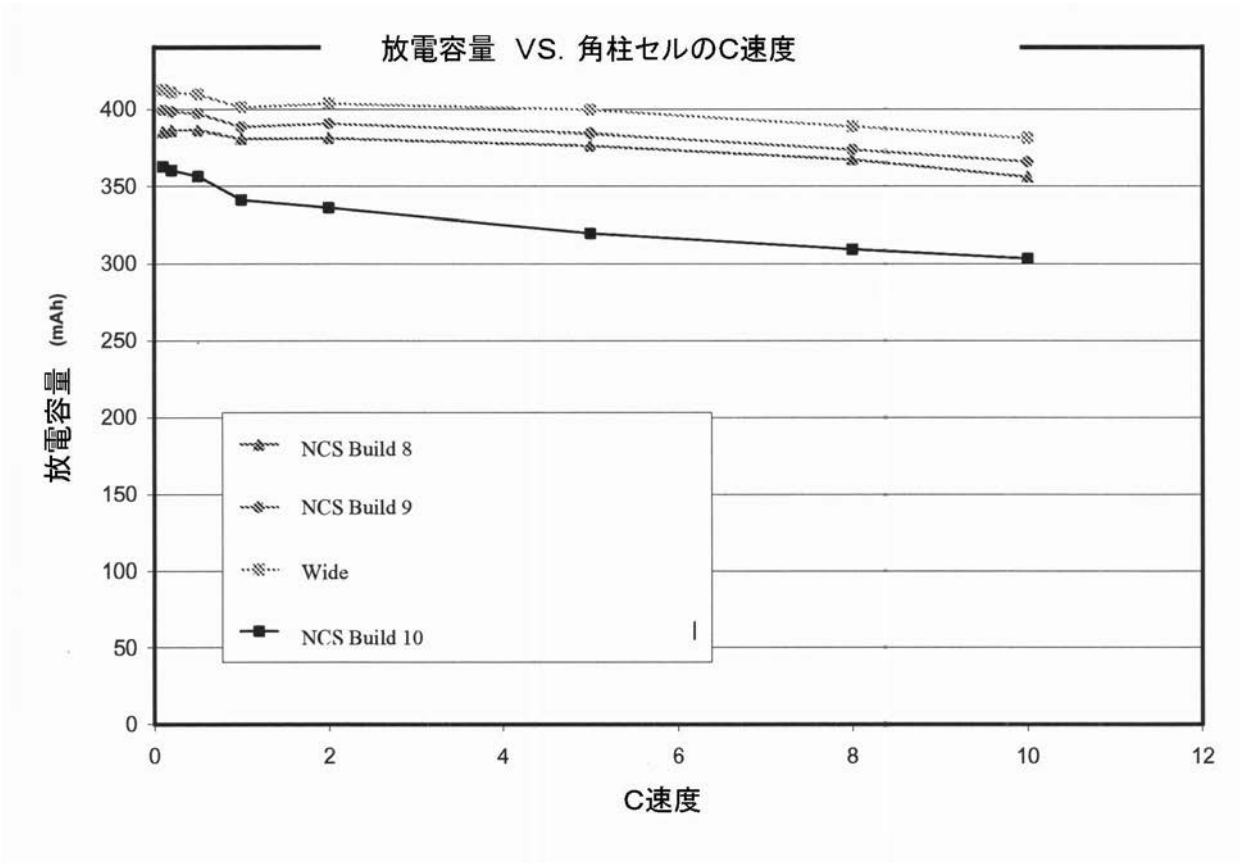
【 図 8 】



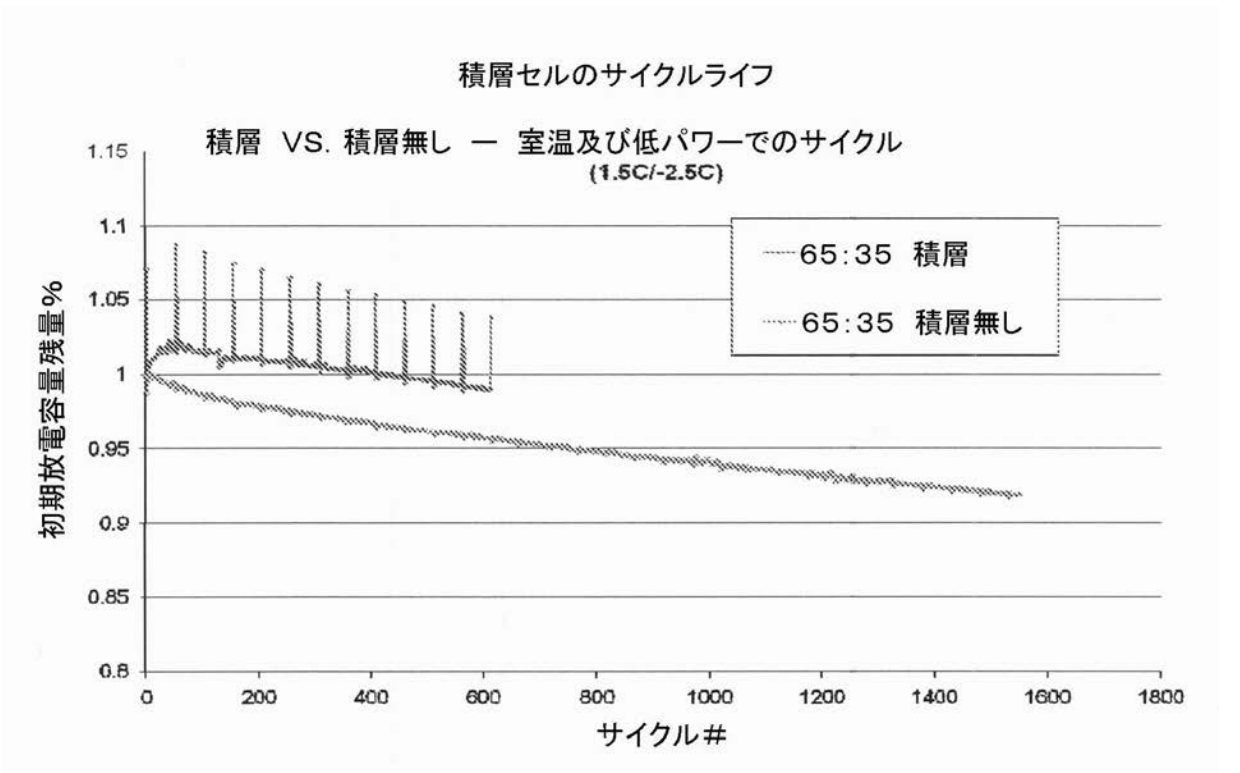
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 手続 補正書 】

【 提出日 】 平成25年10月10日 (2013.10.10)

【 手続 補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学セル用の電極 / セパレータアセンブリであって、
電流コレクタと、
電流コレクタに接着された多孔質の複合電極層であって、少なくとも電気活性な粒子と
バインダとを含む電極層と、
ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含み、
少なくとも 25% の細孔容積率を有する多孔質複合セパレータ層と、を含み、
セパレータ層は、2つの層の間の界面で、溶媒接着により、電極層に固定され、接着は、
バインダとポリマの混合物を含む電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 2】

セパレータ層は、約 2 μm から約 40 μm の範囲の総膜厚を有する請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 3】

電極層は電流コレクタの上面上および下面上に配置され、セパレータは双方の電極層の上に配置された請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 4】

それぞれのセパレータ層は、約 10 μm から約 20 μm の範囲の厚さを有する請求項 3 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 5】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布で、約 10 ~ 500 nm の範囲の値の粒子サイズを有する請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 6】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布で、約 10 ~ 50 nm の範囲の値の粒子サイズを有する請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 7】

セパレータ層は単峰性の孔サイズ分布を有し、孔サイズは 5 ~ 500 nm の範囲の値を有する請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 8】

セパレータ層は、少なくとも二峰性の孔分布を有する請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 9】

第 1 の、より小さな孔サイズは、約 5 ~ 100 nm の範囲である請求項 8 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 10】

第 1 の、より小さな孔サイズは、約 10 ~ 100 nm の範囲である請求項 8 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 11】

第 2 の、より大きな孔サイズは、約 100 ~ 500 nm の範囲である請求項 8 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 12】

第 2 の、より大きな孔サイズは、約 100 ~ 200 nm の範囲である請求項 8 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 13】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約 95 : 5 から約 35 : 65 の重量比で含む請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 14】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約 65 : 35 から約 45 : 55 の重量比で含

む請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 1 5】

ポリマは、電気化学的に Li イオンセルと互換性のあるポリマを含む請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 1 6】

ポリマは、ポリフッ化ビニリデンベースのポリマを含む請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 1 7】

無機物材料は、シリカ、アルミナ、天然および人工のゼオライト、および他の電気化学的に安定な、適切な粒子サイズの無機物粒子からなる群から選択される請求項 1 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 1 8】

シリカは、ヒュームドシリカを含む請求項 1 7 に記載の電極 / セパレータアセンブリ。

【請求項 1 9】

電気化学セル用の電極 / セパレータアセンブリを準備する方法であって、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合電極層を準備する工程と、ポリマ、ポリマ用の溶媒系、および溶媒中に分布した無機物粒子を含む塗布溶液であって、溶媒系は電極層のバインダに対して少なくともいくつかの溶解度を有するように選択される塗布溶液を準備する工程と、

電極層の表面に塗布溶液層を塗布する工程であって、塗布溶液は電極層の一部を突き抜けバインダの一部を溶かす工程と、

塗布溶液層から溶媒を除去し、ポリマ中に実質的に均一に分布した無機物粒子を含み、少なくとも 25% の細孔容積率を有する多孔質セパレータ層を堆積し、多孔質電極層と多孔質セパレータ層の界面に溶媒接着を形成する工程と、を含む方法。

【請求項 2 0】

更に、ポリマを硬化させる工程を含む請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

硬化工程は、アセンブリを熱処理する工程を含む請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 95 : 5 から約 35 : 65 である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 3】

塗布溶液中の無機物粒子とポリマとの重量比は、約 65 : 35 から約 45 : 55 である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 4】

溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、第 1 溶液より劣ったバインダ用の溶媒である第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、塗布工程中のバインダの分解を制限するように選択される請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 5】

溶媒系は溶媒の混合物であり、この溶媒はバインダ用の溶媒である第 1 溶液と、塗布溶液の粘度を増加させる第 2 溶液とを含み、第 1 溶液と第 2 溶液との比率は、電極層の厚さ中への塗布溶液の侵入を低減するように選択される請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 6】

溶媒系は、N メチルピロリドンを含む請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 7】

溶媒系は、N メチルピロリドンと、アセトン、プロピルアセテート、メチルエチルケトン、およびエチルアセテートからなる群から選択される希釈溶媒との混合物を含む請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 8】

塗布溶液は、電極層の厚さの 90% まで侵入する請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 29】

塗布溶液は、電極層の厚さの50%まで侵入する請求項19に記載の方法。

【請求項 30】

塗布溶液は、電極層の厚さの25%まで侵入する請求項19に記載の方法。

【請求項 31】

塗布溶液は、電極層の厚さの10%まで侵入する請求項19に記載の方法。

【請求項 32】

塗布は、スプレーコーティング、ドクターブレードイング、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、インクジェット印刷、スピコーティング、およびスクリーン印刷からなる群から選択される技術により行われる請求項19に記載の方法。

【請求項 33】

電極の表面のスプレーコート工程は、電極の表面上に、複数の塗布溶液の層をスプレーコートする工程を含む請求項19に記載の方法。

【請求項 34】

更に、それぞれのスプレーコート工程の間に塗布層を乾燥する工程を含む請求項33に記載の方法。

【請求項 35】

溶媒の除去工程は、溶媒を蒸発する工程を含む請求項19に記載の方法。

【請求項 36】

溶媒の除去工程は、ポリマに対して溶媒ではない材料を用いて溶媒を取り除く工程を含む請求項19に記載の方法。

【請求項 37】

請求項1の電極を含む電池。

【請求項 38】

電池は、リチウムイオン電池である請求項37の電池。

【請求項 39】

積層電気化学セルであって、

正電極層/セパレータ層/負電極層/セパレータ層の繰り返しユニットを形成するように配置されたスタック層を含み、

正電極は、正電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、

負電極は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、

セパレータ層は、ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含み、

各セパレータ層は、隣接する電極層に、セパレータ層と電極層の間の界面の溶媒接着により接着される積層電気化学セル。

【請求項 40】

セパレータ層は、約40~65重量%のポリマを含む請求項39に記載の積層。

【請求項 41】

セパレータ層は、少なくとも25%の細孔容積率を有する請求項39に記載の積層。

【請求項 42】

セルの導電率は、20Mより大きい請求項39に記載の積層。

【請求項 43】

セルは、更に電解質を含む請求項39に記載の積層。

【請求項 44】

セパレータ層は、約2 μ mから約40 μ mの範囲の総膜厚を有する請求項39に記載の積層。

【請求項 45】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布であり、約10~500nmの範囲の値

の粒子サイズを有する請求項39に記載の積層。

【請求項46】

セパレータ層の無機物粒子は、実質的に単分布であり、約10～50nmの範囲の値の粒子サイズを有する請求項39に記載の積層。

【請求項47】

セパレータは孔サイズの分布を有し、孔サイズは5～500nmの範囲内の値である請求項39に記載の積層。

【請求項48】

セパレータ層は、無機物粒子とポリマを、約63：35から約45：55の重量比率で含む請求項39に記載の積層。

【請求項49】

積層された電気化学セルを形成する方法であって、

複数の、正電極層/セパレータ層/負電極層/セパレータ層の繰り返しユニットを含む積層されたセルユニットを形成する工程であって、

正電極層は、正電流コレクタの両面に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合正電極層を含み、

負電極層は、負電流コレクタの両側に接着され、少なくとも電気活性な粒子とバインダとを含む多孔質の複合負電極層を含み、

セパレータ層は、ポリマトリックス中に実質的に均一に分布してナノ細孔を形成する無機物粒子を含む多孔質の複合セパレータ層を含む、工程と、

積層されたセルユニットに熱および/または圧力を与えて、電極層とセパレータ層のバインダとポリマを軟化させ、隣接するセパレータ層と電極層を溶融させて溶媒接着を形成する工程と、を含む方法。

【請求項50】

熱および/または圧力を与える前に、セパレータ層は溶媒で濡らされる請求項49に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 グレゴリー・ビー・レス

アメリカ合衆国 4 8 1 9 7 ミシガン州イプシランティ、カレッジウッド・ストリート 7 0 7 番

(72)発明者 アンジェラ・ナップ

アメリカ合衆国 4 8 1 0 8 ミシガン州アナーバー、アパートメント・エフ、パッカード 2 7 2 2 番

(72)発明者 スーザン・ジェイ・バビネク

アメリカ合衆国 4 8 6 4 0 ミシガン州ミッドランド、ウエスト・パーク・ドライブ 1 1 1 0 番

F ターム(参考) 5H021 BB01 BB11 BB12 EE10 EE21 EE22 HH02 HH03

5H029 AJ11 AJ12 AJ14 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ05 CJ22 DJ04 EJ05 EJ08

EJ12 HJ02 HJ05 HJ06 HJ20

【 外国語明細書 】

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

**SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL CELL
AND METHOD FOR ITS MANUFACTURE**

COPYRIGHT NOTICE

[0001] This patent disclosure may contain material that is subject to copyright protection. The copyright owner has no objection to the facsimile reproduction by anyone of the patent document or the patent disclosure as it appears in the U.S. Patent and Trademark Office patent file or records, but otherwise reserves any and all copyright rights.

INCORPORATION BY REFERENCE

[0002] All patents, patent applications and publications cited herein are hereby incorporated by reference in their entirety in order to more fully describe the state of the art as known to those skilled therein as of the date of the invention described herein.

CROSS-REFERENCE

[0003] This application is a non-provisional application of U.S. Provisional Application No. 60/957,101, filed August 21, 2007.

FIELD OF THE INVENTION

[0004] This invention relates generally to electrochemical cells. More specifically, the invention relates to battery cells. Most specifically, the invention relates to separator membranes for electrochemical battery cells

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0005] Separator membranes are important components of batteries. These membranes serve to prevent contact of the anode and cathode of the battery while permitting electrolyte to pass there through. Additionally, battery performance attributes such as cycle life and power can be significantly affected by the choice of separator. Safety can also be related to separator attributes, and certain separators are known to reduce occurrence of Li metal plating at the anode and even dendrite formation.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0006] Separator membranes of battery cells are, in some instances, formed from bodies of porous polymer materials. In other instances, separator membranes are formed from bodies of fibrous or particulate material, and such materials can include glass fibers, mineral fibers such as asbestos, ceramics, synthetic polymeric fibers as well as natural polymeric fibers such as cellulose.

[0007] There are a number of problems with the presently utilized separator membranes. Such membranes materials are often expensive, and given the fact that a typical battery system will include relatively large volumes of membranes, the cost of the membranes can be a significant component of overall battery costs. Typical separator membranes used in prior art lithium ion cells are made from polymers such as polyethylene or polypropylene, and they may be fabricated in either a wet or a dry process. In a wet process, polymers of differing molecular weights and an oil are first blended, and then melt extruded to yield a film. The film is subsequently subjected to an extraction ("wet") step, in which the oil/low molecular weight polyolefins are extracted from the higher molecular weight solid film to leave a porous film. In the dry process for a three layer film, separate layers of polymer film are laminated, drawn down, and annealed so as to provide a polymer structure which has oriented crystallites. The sheet is then rapidly uniaxially stretched to obtain porosity. A similar process is used for dry processing of single layer films. These processes are relatively expensive, and membranes produced thereby have costs in the range of several dollars per square meter. The high cost of the separators translates to high cost for finished cells. Any reduction in the cost of the membrane will translate to significant savings in the overall cost of batteries. In addition, polymer separators must maintain their size and shape as temperatures are increased beyond the usual operating temperatures, to assure continued physical separation between anode and cathode. Many separators shrink unacceptably at increased temperatures and unacceptably allow the two electrodes to contact each other and thereby causing the cell to rapidly discharge, further contributing to unsafe increases in cell temperature. It is an important safety feature for the separators to maintain shape and original size and to avoid electrode contact at high temperatures.

[0008] Inorganic composite materials have also been used as separators. Such composite separators include a silica (or other ceramic) filler material and a polymer binder. The filler and binder are blended and extruded to form a composite sheet and any volatile components are removed by extraction or evaporation to form a porous body. Other examples blend the

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

filler and binder to form a mixture that is applied to a substrate by various coating means, such as doctor blading, roll coating or screen, stencil printing or gravure. In many cases, the composite separator materials contain a very high content of inorganic filler. In some instances, the separators exhibit poor properties, such as mechanical properties.

[0009] Low cost battery separator membrane materials can be inefficient in preventing dendrite bridging, and hence must be made relatively thick. However, this thickness increases the internal resistance of the battery thereby decreasing its efficiency, and also increases battery size. In addition, various separator materials are fragile, and this fragility can complicate the manufacture of battery systems and both increase cost to manufacture a cell and potentially compromise safety.

[0010] Thus, there is a need for separator membranes which are efficient, low in cost, safe and easy to utilize.

SUMMARY

[0011] A separator for electrochemical cells is described. This separator is a composite of inorganic particles and polymeric binder. The separator composite materials are low in cost and function to provide high performance separator membrane structures which have excellent adhesion to electrodes and which improve safety by reduction of Li plating. Their high dimensional stability at high temperatures also enhances safety. Furthermore, the membrane materials may be directly coated onto electrodes of the battery thereby simplifying fabrication and handling procedures. The electrode/membrane assembly exhibits excellent adhesion between the layers and does not delaminate from its substrate (current collector) even when wound, bent, flexed or otherwise deformed.

[0012] In one aspect, separator for an electrochemical cell includes a porous composite layer adhered on a porous support, the composite layer comprising electrochemically stable inorganic particles having a particle size less than 1 μm in an electrochemically stable polymer matrix, said layer having at least a bimodal pore distribution, wherein the first, smaller sized pores are substantially uniformly distributed in the layer, and one or more larger pore sizes are randomly distributed in the layer, wherein the dimension of the pores are nanoscale.

[0013] In another aspect of the invention, an electrode/separator assembly for use in an electrochemical cell, comprising a current collector; a porous composite electrode layer

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

adhered to the current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; and a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores and having a pore volume fraction of at least 25%, wherein the separator layer is secured to the electrode layer by a solvent weld at the interface between the two layers, said weld comprising a mixture of the binder and the polymer.

[0014] In one embodiment, the separator has a monomodal pore size distribution and the pore size has a value in the range of 5-500 nm.

[0015] In one embodiment, the separator has a monomodal pore size distribution and a first smaller pore size is in the range of about 5-100 nm.

[0016] In one embodiment, separator has a monomodal pore size distribution and a larger pore size is in the range of about 100-500 nm, or in the range of about 100-200 nm.

[0017] In one embodiment, the particles are substantially monodisperse and have a particle size in the range of about 10 - 500 nm, or in the range of about 10 - 50 nm, or in the range of about 10 - 20 nm.

[0018] In one embodiment, the layer has a pore volume fraction of greater than 25%.

[0019] In one embodiment, the composite layer comprises inorganic particles and polymer binder in a weight ratio of about 95:5 to about 35:65 inorganic particles: polymer, or the composite layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 65:35 to about 45:55.

[0020] In one embodiment, the polymer comprises a polymer which is electrochemically compatible with Li-ion cells.

[0021] In one embodiment, the polymer is selected from the group of latex polymers and polyvinylidene fluoride-based polymers.

[0022] In one embodiment, the inorganic material is selected from the group consisting of silica, alumina, natural and synthetic zeolites and other electrochemically stable inorganic particles of appropriate particle size, and is for example, fumed silica.

[0023] In one embodiment, the separator layer has a total thickness in the range of about 2 μm to about 40 μm , or a total thickness in the range of about 10 μm to about 20 μm .

[0024] In one embodiment, an electrode layer is disposed on upper and lower surfaces of the current collector and a separator electrode is disposed on both electrode layers.

[0025] In one embodiment, the separator layer is substantially free of cracks or defects.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0026] In another aspect, a method of preparing a electrode/separator assembly for an electrochemical cell includes providing a porous composite electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; providing a coating solution, said coating solution comprising a polymer, solvent system for said polymer, and inorganic particles dispersed in said solvent, wherein said solvent system is selected to have at least some solubility for the binder of the electrode layer; coating a surface of said electrode layer with a layer of said coating solution, wherein the coating solution penetrates a fraction of the thickness of the electrode layer and dissolves a portion of the binder; and removing the solvent from said coating solution layer to deposit a porous separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in the polymer and having a pore volume fraction of at least 25% and to form a solvent weld at an interface between said porous electrode layer and said porous separator layer.

[0027] In one embodiment, the method further comprises curing said polymer.

[0028] In one embodiment, curing comprises heat treating the assembly.

[0029] In one embodiment, the weight ratio of inorganic particles and polymer in the coating solution is about 95:5 to about 35:65.

[0030] In one embodiment, the weight ratio of inorganic particles and polymer in the coating solution is about 65:35 to about 45:55.

[0031] In one embodiment, the solvent system is a mixture of solvents and the solvents include a first liquid that is a solvent for the binder and a second liquid that is a poorer solvent for the binder than the first liquid and the proportion of first and second liquids is selected to limit the dissolution of the binder during the coating step.

[0032] In one embodiment, the solvent system is a mixture of solvents and the solvents include a first liquid that is a solvent for the binder and a second liquid that increases the viscosity of the coating solution and the proportion of first and second liquids is selected to reduce the penetration of the coating solution into the thickness of the electrode layer.

[0033] In one embodiment, the solvent system comprises N-methyl pyrrolidone, or the solvent system comprises a mixture of N-methyl pyrrolidone and a diluting solvent selected from the group consisting of acetone, propyl acetate, methyl ethyl ketone and ethyl acetate.

[0034] In one embodiment the coating solution penetrates up to 90% of the thickness of the electrode layer, or up to 50% of the thickness of the electrode layer, or up to 25% of the thickness of the electrode layer, or up to 10% of the thickness of the electrode layer.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0035] In one embodiment, coating is carried out by a technique selected from the group consisting of spray coating, doctor blading, slot die coating, gravure coating, ink jet printing, spin coating and screen printing.

[0036] In one embodiment, spray coating the surface of said electrode comprises spray coating a plurality of layers of said coating solution onto said surface of said electrode.

[0037] In one embodiment, the method further includes drying the coated layer between each spray coating step.

[0038] In one embodiment, removing said solvent comprises evaporating said solvent, or extracting said solvent with a material which is a non-solvent for said polymer.

[0039] In another aspect, a method of preparing a defect-free separator membrane is provided, where defects are defined as discontinuities which short the cell or permit unacceptably high leakage currents for an electrochemical cell, or otherwise reduce performance in cycling and pulsing the cell currents. The method includes providing a coating solution, said coating solution comprising a polymer having a melting temperature, a solvent for said polymer, and an inorganic material dispersed in said solvent; providing a support; coating a surface of said support with a plurality of layers of said coating solution with drying by heat after each deposition, each said layer depositing a portion of the final thickness; and subjecting the membrane with the desired thickness to a stress-relieving treatment, whereby a porous body comprised of said polymer and said inorganic is deposited on said surface of said electrode, said body comprising being substantially free of cracks and other defects.

[0040] In one embodiment, the method further removing the solvent from said layer prior to the step of stress-relieving treatment.

[0041] In one embodiment, the stress-relieving treatment comprises heating the layer to soften the polymer.

[0042] In another aspect a laminate electrochemical cell includes a stack of layers arranged to provides a positive electrode layer/separator layer/negative electrode layer/separator layer repeat unit, where the positive electrode layer comprises a porous composite positive electrode layer adhered to both sides of a positive current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; the negative electrode layer comprises a porous composite negative electrode layer adhered to a both sides of a negative current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

a binder; the separator layer comprises a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores, wherein each separator layer is bonded to an adjacent electrode layer through a solvent weld at an interface between the separator layer and the electrode layer.

[0043] In one embodiment, the separator layers comprise about 40-65 wt% polymer.

[0044] In one embodiment, the separator layer has a pore volume fraction of at least 25%.

[0045] In one embodiment, the conductivity of the cell is greater than 20 MΩ.

[0046] In one embodiment, the cell further comprises an electrolyte.

[0047] In one embodiment, the separator layer has a total thickness in the range of about 2 μm to about 40 μm.

[0048] In one embodiment, the inorganic particles of the separator layer are substantially monodisperse and have a particle size has a value in the range of about 10 - 500 nm, or in the range of about 10 - 50 nm.

[0049] In one embodiment, the separator has a pore size distribution and the pore size has a value in the range of 5-500 nm.

[0050] In one embodiment, the separator layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 65:35 to about 45:55.

[0051] In another aspect, a method of making a laminate electrochemical cell includes providing stacked cell units comprising a plurality of positive electrode layer/separator layer/negative electrode layer/separator layer repeat units, where the positive electrode layer comprises a porous composite positive electrode layer adhered to both sides of a positive current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; the negative electrode layer comprises a porous composite negative electrode layer adhered to a both sides of a negative current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; the separator layer comprises a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores; and applying heat and/or pressure to the stacked cell units to soften the binder and polymer of the electrode and separator layers and fuse adjacent separator and electrode layers to form a solvent weld.

[0052] In one embodiment, the separator layer is wetted with a solvent prior to application of heat and/or pressure.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

[0053] The invention is described with reference to the figures listed below, which are presented for the purpose of illustration only and are not intended to be limiting of the invention.

[0054] Figure 1 is a schematic illustration of an electrochemical cell including a porous separator according to one or more embodiments of the invention.

[0055] Figure 2 flow diagram of the spray coating process used in one or more embodiments to prepare a separator membrane.

[0056] Figures 3A-C are photomicrographs of porous separator coatings of several thicknesses that have been prepared by single or multiple pass spray coating methods.

[0057] Figure 4 is a photomicrograph of a spray coated separator film according to one or more embodiments demonstrating a pore size distribution which is both nanoscale and bimodal.

[0058] Figure 5 is a plot of % first discharge at different discharge rates (C/10 – 300C) for full discharge of a test sample and a comparison sample using a pouch cell having either the composite separator coating or a free standing separator film, wherein this separator film is specially designed at high cost for high power, according to one or more embodiments of the invention.

[0059] Figure 6 is a plot of % third discharge vs. cycle at high charge and discharge rates for a test sample and a comparison sample using a prismatic cell according to one or more embodiments of the invention.

[0060] Figure 7 is a plot of discharge capacity (mAh) vs. discharge C-rate for pouch test cells and comparison cells having commercially available separator membranes.

[0061] Figure 8 is a plot showing pore size distribution for a porous composite membrane separator according to one or more embodiments.

[0062] Figure 9 is a schematic cross-sectional illustration of a stacked electrochemical cell according to one or more embodiments of the invention.

[0063] Figure 10 is a plot of discharge capacity vs. C-rate for prismatic cells all having composite separators, in which case one composite separator has significant cracking in comparison to the others.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0064] Figure 11 is a plot of % initial discharge capacity vs. cycle for laminated and unlaminated cells.

DETAILED DESCRIPTION

[0065] A porous composite membrane having simplified fabrication, improved safety, and enhanced operational performance is described. The porous composite membrane can be used as a separator membrane in an electrochemical device such as a battery, for example, a secondary Li ion battery. The separator can be formed with strong adhesion to the electrode layer, while maintaining the integrity of the electrode/current collector assembly. This is an attractive feature as many solvent-applied systems (as will be discussed in greater detail below) tend to delaminate the electrode from the underlying current collector. In addition, the separator membrane can be prepared over a range of porosity, while providing adequate ionic conductivity and mechanical strength.

[0066] Reference is made to Figure 1, which illustrates an exemplary electrochemical cell 10 including a cathode active layer 11, a cathode substrate or current collector 12, an anode active layer 13 and an anode substrate or current collector 14. The cathode and/or the anode active layer typically include a porous particulate composite including an electrode active material, a conductive additive and a polymer binder. A porous composite separator 15 separates the electrode layers. A liquid electrolyte permeates the porous separator membrane. The current collector is in contact with its respective electrode layer to permit current flow during charge and discharge cycles of the electrochemical cell. The cells may be stacked or wound together to form a prismatic or spirally wound battery. In such instances, the electrode may be coated on both sides with an electroactive layer.

[0067] As used herein, "cathode" and "positive electrode" are used interchangeably. Also as used herein, "anode" and "negative electrode" are used interchangeably.

[0068] Also, as used herein, "particle size" refers to the aggregate particle size. Aggregate particle refers to branched chains of fused primary particles. Aggregate particle size refers to the average maximum dimension of the aggregate particles and not the primary particles making up the aggregate particle. Aggregates are further distinguished from agglomerates, which are loose associations of aggregates that can be readily dispersed.

[0069] By "nanoscale," it is meant less than 500 nm, and preferably less than 100 nm.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0070] The cathode layer 11 may be a porous composite particulate layer. The cathode active material may be a conventional cathode active material for a lithium ion secondary battery, such as a lithium-transition metal-phosphate compound, LiCoO_2 , LiNiO_2 or LiMn_2O_4 and, the like. The lithium-transition metal-phosphate compound may be optionally doped with a metal, metalloid, or halogen. The positive electroactive material can be an olivine structure compound LiMPO_4 , where M is one or more of V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni, in which the compound is optionally doped at the Li, M or O-sites. Deficiencies at the Li-site are compensated by the addition of a metal or metalloid, and deficiencies at the O-site are compensated by the addition of a halogen.

[0071] The positive electrode containing the positive electroactive material has a specific surface area of the electrode measured using the nitrogen adsorption Brunauer-Emmett-Teller (BET) method after the densification or calendaring step that is greater than $10 \text{ m}^2/\text{g}$ or greater than $20 \text{ m}^2/\text{g}$. In some embodiments the cathode active material includes a powder or particulates with a specific surface area of greater than $10 \text{ m}^2/\text{g}$, or greater than $15 \text{ m}^2/\text{g}$, or greater than $20 \text{ m}^2/\text{g}$, or even greater than $30 \text{ m}^2/\text{g}$. A positive electrode can have a thickness of less than $125 \text{ }\mu\text{m}$, e.g., between about $50 \text{ }\mu\text{m}$ to $125 \text{ }\mu\text{m}$, or between about $80 \mu\text{m}$ to $100 \text{ }\mu\text{m}$ on each side of the current collector, and a pore volume fraction between about 40 and 70 vol. %. The active material is typically loaded at about $10\text{-}20 \text{ mg}/\text{cm}^2$, and typically about $11\text{-}15 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

[0072] The anode layer 13 may also be a porous composite particulate layer. In one embodiment, the negative active material is a carbonaceous material or a lithium intercalation compound. An example here would be lithium titanate as used in Figures 5 and 6. The carbonaceous material may be non-graphitic or graphitic. A graphitized natural or synthetic carbon can serve as the negative active material. Although non-graphitic carbon materials or graphite carbon materials may be employed, graphitic materials, such as natural graphite, spheroidal natural graphite, mesocarbon microbeads and carbon fibers, such as mesophase carbon fibers, are preferably used. The carbonaceous material has a numerical particle size (measured by a laser scattering method) that is smaller than about $25 \text{ }\mu\text{m}$, or smaller than about $15 \text{ }\mu\text{m}$, or smaller than about $10 \text{ }\mu\text{m}$, or even less than or equal to about $6 \text{ }\mu\text{m}$.

[0073] In some embodiments, the negative active material consists of powder or particulates with a specific surface area measured using the nitrogen adsorption Brunauer-

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Emmett-Teller (BET) method to be greater than about 2 m²/g, or 4 m²/g, or even about 6 m²/g. The negative electrode can have a thickness of less than 75 μm, e.g., between about 20 μm to 65 μm, or between about 40 μm to 55 μm on both sides of the current collector, and a pore volume fraction between about 20 and 40 vol. %. The active material is typically loaded at about 5-20 mg/cm², or about 4-5 mg/cm².

[0074] The electroactive material, conductive additive and binder are combined to provide a porous composite electrode layer that permits rapid lithium diffusion throughout the layer. The conductive additive such as carbon or a metallic phase is included in order to improve its electrochemical stability, reversible storage capacity, or rate capability. Exemplary conductive additives include carbon black, acetylene black, vapor grown carbon fiber ("VGCF") and fullerenic carbon nanotubes. Conductive additives are present in a range of about 1%-5% by weight of the total solid composition of the electrode. The binder used in the electrode may be any suitable binder used as binders for non-aqueous electrolyte cells. Exemplary materials include a polyvinylidene fluoride (PVDF)-based polymers, such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its co- and terpolymers with hexafluoroethylene, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, poly(vinyl fluoride), polytetraethylene (PTFE), ethylene-tetrafluoroethylene copolymers (ETFE), polybutadiene, cyanoethyl cellulose, carboxymethyl cellulose and its blends with styrene-butadiene rubber, polyacrylonitrile, ethylene propylene diene terpolymers (EPDM), styrene-butadiene rubbers (SBR), polyimides, ethylene-vinyl acetate copolymers.

[0075] The cathode and/or anode electrode layers can be manufactured by applying a semi-liquid paste containing the appropriate electroactive compound and conductive additive homogeneously dispersed in a solution of a polymer binder in an appropriate casting solvent to both sides of a current collector foil or grid and drying the applied positive electrode composition. A metallic substrate such as aluminum foil or expanded metal grid is used as the current collector. To improve the adhesion of the active layer to the current collector, an adhesion layer, e.g., thin carbon polymer intercoating, may be applied. The dried layers are calendared to provide layers of uniform thickness and density.

[0076] Separator membrane 15 is a porous composite material including inorganic filler (or ceramic) particles and polymer. The separator is formed from a highly uniform distribution of inorganic filler material and polymer, that is, there is no discernible unevenness in the distribution of polymer and an inorganic filler material throughout the

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

membrane. There are substantially no regions of the membrane having discernible regions of predominantly polymer or ceramic material. This highly uniform distribution is observable even under high magnifications typical of SEM microscopy. The separation materials should be electronically insulation when used in an electrochemical cell.

[0077] A separator membrane for an electrochemical cell may be formed directly onto an electrode by utilizing a coating solution comprised of a polymer, a solvent system for the polymer and a ceramic material dispersed in the solvent. Application of the separator membrane components from a solution onto the electrode layer provides a durable bond between the two layers. The separator precursor solution is coated onto a surface of an electrode so as to form a liquid layer. The solvent is removed from this layer leaving a porous solid body comprised of the polymer and the ceramic material. Finally this polymer is cured by heating for a period of time to a temperature greater than the polymer melt temperature (T_m) or glass transition temperature (T_g). As a result, the separator membrane is directly bonded to the surface of the electrode, so that the membrane has unusually good adhesion to the electrode active layer. This excellent adhesion improves performance by reducing interfacial resistance between the electrodes and the separator membrane.

[0078] Improved adhesion may arise from the solubility of the electrode binder in the solvent system used for putting down the porous separator membrane. The solvent solubilizes the binder of the underlying electrode layer so that the binder swells and mixes with the deposited porous composite. In other embodiments, the polymer in the porous composite can anneal at elevated temperatures, which can lead to the melting and fusing of the polymer content of the separator membrane layer with the underlying electrode layer. The adhesion of the separator membrane to the adjacent porous composite electrode layer in this manner can be referred to as "solvent welding." In solvent welding, a solvent common to the binders in both the electroactive and separator membrane layers dissolve the polymers, causing them to co-mingle in solution. Upon solvent removal, the polymers are redeposited to bond more effectively the particles from both layers. In other embodiments, the binders experience melting or softening in a similar temperature regime, so that the two polymer binders co-mingle by softening rather than dissolving.

[0079] The separator membrane can be applied to any substrate. It can be applied at the desired total thickness to one electrode, or both the anode and the cathode may be coated with a porous composite layer, of the same or different composition and thicknesses. The

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

separator membrane can have a thickness in the range of 2-40 μm . In those instances where both the cathode and anode are coated with a porous composite layer, the amount deposited from each layer can be reduced. For example, where it is desired to form a composite separator of about 20 μm , both the cathode and the anode can be coated to form a layer thickness that is substantially half the desired amount. It is desirable to have the separator layer to be as thin as possible, as this increases ionic conductivity and increases capacity in the cell. In order to improve conductivity, the porosity of the cell is desirably high. However, porosity should not result at the expense of mechanical strength. Composites that have uniform, interconnected porosity on a nanoscale, e.g., less than about 500 nm, can provide both ionic conductivity and mechanical strength.

[0080] In some embodiments the ceramic particles have a specific surface area of greater than 50-200 m^2/g . In one or more embodiments, the ceramic particles have a substantially uniform particle size, e.g., are monodisperse, and the particle size is less than 1 μm . In one or more embodiments, the particle size is in the range of about 10 nm – 500 nm, or 10 nm – 200 nm, or about 10 – 20 nm.

[0081] In one or more embodiments, the organic particles form a continuous layer in combination with the polymer to provide a monomodal pore size distribution. The polymer binds together the free flowing separate particles of inorganic material and the particles are distributed well in the polymer. The polymer appears to be mixed intimately with the inorganic component to create a continuous structure. In one or more embodiments, the polymer forms a substantially continuous coating around the ceramic particles, resulting in a structure which appears to have one primary building block (no phase or materials separation), rather than regions of inorganic particulate and regions of polymer, when observed at high resolution, for example with an SEM. The pore size is in the range of about 5 nm – 500 nm. The total pore volume is sufficient to provide the desired level of ionic conductivity and is typically at least 25%, but can be great than 50%, or greater than 75%, and even up to 90% in some instances. Exemplary porosity measurements of compositions containing a range of fumed silica (balance PVDF) are found in Table 1.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Table 1: Total % Porosity vs. Composition

% Filler (fumed silica)	Total % Porosity
35	47
45	56
65	75

[0082] In one or more embodiments, the organic particles form a continuous layer in combination with the polymer to provide an (at least) bimodal nanoscale pore size. In one or more embodiments, the separator membrane includes a narrow pore size distribution having a value in the range of about 5-100 nm, or 5-50 nm, or 5-10 nm, and spanning a range of about 5-10 nm. This narrow pore size distribution is believed to arise from the substantially uniform packing of substantially monodisperse nanoscale ceramic particles. In one or more embodiments, the separator membrane layer includes a second, larger nanoscale pore size randomly distributed in the layer and a second smaller nanoscale pore size substantially uniformly distributed in this same layer. The larger pore sizes that are larger than the first nanoscale pore size can have a value of about 100-500 nm or about 100-200 nm, and spanning a range of about 5-25 nm.

[0083] While not wanting to be bound to any particular mode of operation, it is believed that the smaller pores arise from the formation of aggregates, e.g., tetragonal aggregates, in the coating solution slurry formation, which disrupt the otherwise uniform coating deposition of the nanoscale ceramic particles. In one or more embodiments, there may be a pore size distribution that is intermediate to the smallest and largest pore sizes. By way of example, in the intermediate pore size distribution can be in the range of about 10-400 nm.

[0084] Figure 4 is a SEM photomicrograph of a porous separator prepared according to one or more embodiments of the present invention. Under high magnification, the composite layer exhibits a pore size distribution based in a single type of polymer/inorganic primary unit as is seen in the photomicrograph in Figure 4, which is believed to be unique. The pore size distribution appears bimodal, with relatively larger pores **400** (typically ca. 100 nm-200 nm, but less than one micron) distributed randomly throughout the layer over a background pore size **410** that is of a finer nanoporous texture (ca. 10 nm). A highly uniform mixing of polymer with ceramic particles is formed, such that distinct regions which are only polymer or only ceramic are not found, or are quite scarce. Pore size and pore size distribution may be

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

determined using conventional methods. By way of example, pore size may be determined using thermoporometry by differential scanning calorimeter, mercury porosimetry, liquid displacement methods and gas sorption techniques. Porosimetry is a technique used to determine as pore diameter, total pore volume, surface area, and density. The technique involves the intrusion of a non-wetting liquid (often mercury) at high pressure into a material through the use of a porosimeter. The pore size can be determined based on the external pressure needed to force the liquid into a pore against the opposing force of the liquid's surface tension. This technique is used to determine the pore size of separator membranes in the examples below.

[0085] There are a number of materials which may be used in the preparation of porous separator membranes. The polymer is selected from those polymers which are compatible with the chemistry of a particular battery system. The polymer should be electrically insulating, should have low solubility in electrolyte solvents and be chemically and electrochemically stable in the cell. The polymer may be a single polymer or a mixture of polymers. Exemplary materials include a polyvinylidene fluoride (PVDF)-based polymers, such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its co- and terpolymers with hexafluoroethylene, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, poly(vinyl fluoride), polytetraethylene (PTFE), ethylene-tetrafluoroethylene copolymers (ETFE), polybutadiene, cyanoethyl cellulose, carboxymethyl cellulose and its blends with styrene-butadiene rubber, polyacrylonitrile, ethylene propylene diene terpolymers (EPDM), styrene-butadiene rubbers (SBR), polyimides, ethylene-vinyl acetate copolymers. One group of polymers having utility in lithium and lithium ion battery systems, as well as other battery systems, includes fluorinated polymers and latex polymers such as styrene butadiene and other styrene-based polymers. Latex polymer systems tend to form polymer suspensions and may not be solubilized in the liquid carrier. Polyvinylidene fluoride polymer compositions including polyvinylidene fluoride copolymers and terpolymers are one group of polymers having specific utility. There are a variety of such materials known and available in the art, and such materials may comprise essentially homogeneous PVDF as well as blends and copolymers. One particular material is a PVDF material sold under the trademark Kureha 7208. Other equivalent and similar materials may likewise be employed. See, for examples, the materials discussed above for the preparation of the anode and cathode active layers.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0086] The inorganic component may be selected from a variety of natural and artificial materials that are compatible with the particular battery systems and chemistry in which the membranes are to be incorporated. Mixtures of two or more suitable inorganic components are contemplated. The inorganic component may be a ceramic material. One particular group of ceramic materials comprises silica, with fumed silica being one specific form of silica which may be employed. Fumed silica is a high surface area, generally high purity silica material. Fumed silica is generally hydrophilic and can be wetted easily by most electrolyte solvents and many polar polymers. A material which has been used in one or more embodiments has a surface area of approximately 200 m²/g. The particles are very small and typically are less than 500 nm in diameter, or less than 200 nm in diameter, and more typically about 10-20 nm. In one or more embodiments, the ceramic material is fumed silica having a narrow particle size distribution and a substantially spherical shape. Fumed silica can be prepared in a carefully controlled reaction of silicon tetrachloride (SiCl₄) that results in a highly controllable and narrow particle size distribution. In one embodiment, a fumed silica having a particle size of about 14 nm may be employed.

[0087] Other silicon compounds may be utilized as a ceramic component of the membranes, such as for example, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), which in the context of this disclosure is considered to be a ceramic material. Other ceramic materials include natural and synthetic zeolites, alumina, titania and the like. In addition, other electrochemically stable inorganic particles of appropriate size can be used, e.g., MgO, CaCO₃ and other metal carbonates, zirconia, silicon phosphates and silicates. The ceramic materials may be used either singly or in combination, with uniform or mixed sizes and shapes as well.

[0088] The proportions of polymer and inorganic materials may vary over a relatively wide range. In some instances, the ratio of ceramic to polymer may range, on a weight basis, from 95:5 to 35:65. In some instances, the ratio of ceramic to polymer may range, on a weight basis, from 65:35 to 45:55. In one specific instance, the membrane will comprise, on a weight basis, approximately 65% fumed silica and 35% PVDF. In one or more embodiments, the solids load of the coating solution is about 1 wt% to about 20 wt%, or about 3 wt% to about 10 wt%.

[0089] The presence of a significant amount of organic polymer component is distinguishable from prior art compositions, which are even more predominantly inorganic

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

(>90:10) and which typically use significantly larger particle size ceramic materials. Without being bound to any particular mode of operation, it is hypothesized that the polymer organic provides flexibility and mechanical strength, without impeding the porosity provided by the packing of the substantially spherical particles of the inorganic filler material. Higher polymer levels also promote the fusion bonding of adjacent porous layers in an electrochemical cell prepared using the porous separator membrane.

[0090] The solvent system used in the preparation of the coating solution may comprise any solvent system in which at least one component of the coating solution is capable of dissolving the polymer component. Suitable second or further components may be used; if not capable of dissolving the polymer, the additional components are highly miscible with the first solvent. Preferably, the solvents are relatively easy to remove during subsequent processing steps. One solvent which has been found to have utility in connection with PVDF-based membranes includes N-methyl pyrrolidinone (NMP), and the NMP may be blended with another solvent such as acetone, ethyl acetate, and propyl acetate for example, to obtain the appropriate slurry rheology. By way of example, solvents of different boiling points may be used to control solvent evaporation rates and thus film stresses which are generated during drying of the liquid slurry. One specific solvent mixture which was utilized in one implementation of the present invention comprised, on a volume basis, a 30:70 NMP/acetone mixture. Others include 30% NMP with 70% of propyl acetate, methyl ethyl ketone (MEK), or ethyl acetate. The composite slurry is a relatively homogeneous suspension which is relatively stable in the absence of shear.

[0091] In one or more embodiments, the solvent system is selected to provide robust adherence of the separator membrane to adjacent electrode layer(s) without undesirable delamination of the electrode layer from the current collector. When the electrode layer is deposited, the surface of the current collector may be treated to promote electrode adhesion. In addition, the polymer binder promotes adhesion of the electrode particles to the current collector surface. However, if the solvating properties of the solvent system used to cast the separator membrane are too strong or the permeability of the solvent system into the electrode layer is too high, it may completely or significantly dissolve the binder of the electrode layer and thereby delaminate the electrode layer from the current collector. The effects of delamination can be quite dramatic and it can render the electrode/separator membrane assembly unusable.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0092] Thus, according to one or more embodiments, the solvent system is selected to provide limited solubility of the binder in the electrode layer. This may be accomplished by appropriate selection of the polymer and solvent system in the casting solution for the separator membrane so that the solvent system has good solubility for the separator polymer, but lesser solubility for the binder of the electrode layer. In one or more embodiments this may be achieved by providing a solvent system that limits the amount of solvent present that would solubilize the electrode binder. By way of example, the solvent is blended with a second solvent having lower solubility for the binder. In one or more embodiments, less than 50 vol%, or less than 30 vol%, of the solvent system is a binder soluble solvent.

[0093] In other embodiments, the same polymer is used for the electrode and the separator layers. That means that the solvent has the same solubilizing effect on both materials. The solvent system can be adjusted in other ways to prevent delamination of the electrode layer from the electrode. In other embodiments, the viscosity of the solvent system is adjusted to prevent or reduce the level of penetration of the casting solution into the electrode layer. In one or more embodiments, the casting solution remains at the interface with electrode layer and does not penetrate substantially into the electrode layer. By way of example, it does not penetrate more than 90%, or more than 75%, or more than 50% or more than 25% or more than 10% of the thickness of the electrode layer.

[0094] Methods of controlling solution viscosity (and thereby solution penetration) include controlling the solids content of the coating solution. When working with a comma coater, a type of roll coating, low solids content coating solutions can lead to delamination. By increasing the percent solids, and thus the viscosity, delamination can be prevented. For an exemplary fumed silica/PVDF/NMP/acetone system as described herein, 5.5% solids lead to delamination, 8% solids had less delamination, whereas 9% solids had no delamination.

[0095] The viscosity of the casting solution can also be adjusted by selection of solvents of differing viscosities.

[0096] When working with a spray coating system it may not be possible to increase viscosity to a level that would prevent penetration since the ability to spray a quality mist is related to the viscosity. One solution is to reduce the amount of liquid deposited in any given time, since for a given slurry formulation the more liquid that is deposited, the more likely it is to cause delamination. To address delamination in a spray coating system, the number of

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

passes between drying steps is adjusted. In one or more embodiments, multipass deposition of thin layers of the coating solution is employed to reduce delamination.

[0097] The inorganic material and polymer are combined in the solvent system to form a uniform distribution of inorganic particles in the dissolved polymer/solvent system. The highly uniform distribution of polymer and inorganic material in the coating solution provides a highly uniform distribution of polymer and inorganic materials in the resultant membrane. By blending a poorer solvent into the strong solvent in the coating solution, a suspension of polymer and inorganic filler is created. This suspension helps assure an intimate mixture of the two solids and prevents particulate separation/segregation during the drying step. Figure 4 is a scanning electron microphotograph (SEM) of a separator according to one or more embodiments that illustrates the uniform distribution of organic polymer and particulate inorganic components.

[0098] A coating method is described with reference to Figure 2. In step 200, the coating solution is prepared including a solvent, solvent-soluble or solvent-miscible polymer and inorganic particles. In one or more embodiments, the polymer, liquid solvents and inorganic ingredients are mixed under low shear for an initial period until ingredients are fully wetted and/or dissolved. In a preferred method the polymer and inorganic are first mixed in NMP so that a high level of dispersion is achieved. Next, the second solvent is added, and this mixture can then be subjected to a high shear mixture until a desired rheology is obtained. A desirable slurry does not contain large agglomerates and does not quickly phase segregate to separate regions of polymer and inorganic materials upon standing but instead remains well dispersed. Without being bound by any mode or theory of operation, it is believed that the solution rheology provides an indication of distribution of particle sizes and agglomeration behavior as well as total particle concentrations. More complex and asymmetric shapes and a larger number of particles tend to increase the viscosity of a solution. Such slurry properties may play a role in the final structure of the layer.

[0099] The coating solution is then coated onto at least one surface of an electrode material, as is indicated in step 220. The thickness of the layer coated onto the electrode will depend upon the particular composition of the coating solution and the final thickness desired in the electrochemical cell. Other coating techniques may be employed according to one or more embodiments of the invention, so long as they are susceptible to depositing a composition including a mixed ceramic and particle composition. Exemplary techniques

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

includes doctor blading, roll coating, slot die coating, ink jet printing, spin coating, gravure coating and screen printing, or other coating methods. Coating is typically carried out under conditions that provide for solvent welding between the separator membrane layer and the adjacent electrode layer.

[0100] In one or more embodiments, coating may be accomplished by spraying one or more coats of the applicator coating solution thereonto. By way of example, the separator layer may be applied in about 3 to 5 coating steps, each coating step applying about 1/3 to 1/5 of the total separator layer thickness. As noted above, multipass deposition reduces solvent penetration into the electrode porous layer and can help reduce delamination. It has been surprisingly found that the application of the separator layer in multiple steps significantly reduces the number of defects formed in the final layer. Defects are defined as large pores having dimensions greater than one micron, or cracks in the film. The deposition steps need not apply layers of similar thickness. Thus, a first coating step can deposit a layer of a first thickness and a second step can deposit a layer of a second, different thickness.

[0101] Following the coating, step 230 illustrates that the solvent is removed from the coating mixture to leave a solid porous body of polymer/ceramic particles on the electrode. The solvent may be removed by evaporation, and this evaporation may be fostered by use of heating and/or low pressure conditions. In some instances, the solvent may be extracted by the use of an extraction solvent which is a non-solvent for the polymer. Such techniques are known in the art. In one or more embodiments, the solvent optionally may be removed after each spray coating step, so that multiple solvent removal steps may be conducted when multiple spray coating steps are used.

[0102] In one or more embodiments, the polymer is a thermoplastic and has a glass transition temperature (T_g) and may or may not have a melt temperature (T_m). In one or more embodiments, after coating a coating onto the support, the layer is subjected to a treatment selected to reduce the stress in the layer by curing the layer. The polymers may be cured by treatment above their glass transition or melting temperature so as to modify or enhance its physical properties (step 240). Curing may be accomplished by heating, as is known in the art. The drying step and the curing step may or may not be carried out in serial steps. In the case of thermoplastic polymers, such as PVDF, curing is accomplished by heating the composite beyond the host polymer T_m and then allowing it to cool down. In other

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

embodiments, the layer is heated at or above the glass transition temperature of the polymer binder.

[0103] It is believed that the multistep coating approach leads to fewer large cracks in the separator film. While not being bound by any particular mode or theory of operation, the second coating may fill the crevices created in the initial coating to heal any defects of cracks. The advantages of the multistep coating method are illustrated by comparison of fumed silica/PVDF coatings that have been prepared using a single vs. multiple coatings. Photomicrographs of porous separator coatings of varying thicknesses that have been prepared by single or multiple pass spray coating methods are shown (Figures 3A, 3B, 3C). The layers were dried using the same heating/curing method of drying at 80°C under vacuum followed by curing at 200°C for 15 min. The film shown in Fig. 3A is 5 μm thick and deposited in a single step; the film shown in Fig. 3B is 17 μm thick and deposited in three steps; and the film shown in Fig. 3C is 13 μm thick and deposited in a single step. Only, the film in Fig. 3B that was deposited using three passes is without cracks, even under high magnification. Cracking has been shown to reduce the performance of the electrochemical cell. See, Example 7.

[0104] The result of the foregoing process is the deposition onto an electrode (or other suitable substrate) of a layer of separator layer comprised of polymer and ceramic particulate material that are intimately combined and nanoporous. The process can be used to apply a porous separator membrane onto a supporting substrate such as an electrode. These membrane coatings have been found to be durable and highly adherent. The membrane coated electrode may then be incorporated into battery cells, and the cell may include coatings on either or both of the anode and cathode electrodes. The electrode can be processed into a battery, e.g., by assembly the current collector, positive electrode, separator membrane, negative electrode and current collector layers into a laminate structure and then bending or rolling the laminate structure into the appropriate form. In one or more embodiments, a nonaqueous electrolyte is used and includes an appropriate lithium salt dissolved in a nonaqueous solvent. The electrolyte may be infused into a porous separator that spaces apart the positive and negative electrodes. In one or more embodiments, a microporous electronically insulating separator is used.

[0105] Numerous organic solvents have been proposed as the components of Li-ion battery electrolytes, notably a family of cyclic carbonate esters such as ethylene carbonate,

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

propylene carbonate, butylene carbonate, and their chlorinated or fluorinated derivatives, and a family of acyclic dialkyl carbonate esters, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, dipropyl carbonate, methyl propyl carbonate, ethyl propyl carbonate, dibutyl carbonate, butylmethyl carbonate, butylethyl carbonate and butylpropyl carbonate. Other solvents proposed as components of Li-ion battery electrolyte solutions include γ -BL, dimethoxyethane, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, diethyl ether, sulfolane, methylsulfolane, acetonitrile, propionitrile, ethyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate and the like. These nonaqueous solvents are typically used as multicomponent mixtures.

[0106] A solid or gel electrolyte may also be employed. The electrolyte may be an inorganic solid electrolyte, e.g., LiN or LiI, or a high molecular weight solid electrolyte, such as a gel, provided that the materials exhibit lithium conductivity. Exemplary high molecular weight compounds include poly(ethylene oxide), poly(methacrylate) ester based compounds, or an acrylate-based polymer, and the like.

[0107] As the lithium salt, at least one compound from among LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ and the like are used. The lithium salt is at a concentration from 0.5 to 1.5 M, or about 1.3 M.

[0108] In other embodiments, the process can be used to apply a porous separator membrane onto a sacrificial support, such as a polymer film. The resultant membrane can be transferred to an electrode or other element. The porous composite layer is not required to be formed directly onto the electrode, but can be formed on other surfaces. For example, the separator can also be prepared on a sacrificial support, e.g., a polymer sheet, which is used to transfer the separator onto an electrode. This transfer is done in a manner which insures excellent adhesion to the electrode substrate. Additional manufacturing steps can be avoided by applying the separator directly on the electrode surface.

[0109] In one or more embodiments, one or more cell assemblies can be combined into an integral body that has high degree of connectivity and low resistance. It has been surprisingly discovered that stacked electrode layers can be laminated under heat and pressure without significant loss of porosity, cracking or other defect formations. Conventional understanding would predict that the forces needed to fuse or laminate the electrode layers would degrade the porous layers leading to short circuiting and reduced conductivity (higher resistance).

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0110] Applicants have surprisingly discovered that robust laminated cells can be obtained without such detrimental effects. While not being bound by any particular mode or theory of operation, a higher polymer content in the porous separator may provide sufficient material resilience to allow the stacked cells to be laminated without cracking or significant densification. In one or more embodiments, the separator layer may include about 40-65 wt% polymer.

[0111] To prepare a laminate electro chemical cell, electrode-coated current collectors and separator membranes can then be stacked to provide a stacked assembly 90 as illustrated in Figure 9, in which like elements are similarly numbered. Thus a current collector 14 having anode layers 13 on both sides can have a separator layer 15 deposited on one side as described herein. Current collector 12 having cathode layers 11 on both sides can also have a separator layer 15 deposited on one side as described herein. The stacked assembly may be reassembled using various components. The stack may include a cathode/separator membrane assembly, which can then be stacked with anode layers to form the stacked assembly. In other embodiments, an anode/separator assembly is combined with cathode layers to form the stacked assembly. In still other embodiments, cathode/separator membrane assemblies and anode/separator assemblies are used. In this case, the separator membrane layer thickness is adjusted (thinner) to accommodate the separator membrane from both the anode and cathode assemblies. Any number of cathode and anode layers may be included in the stack, although they are typically matched (or may contain an extra of either of the cathode or anode layer). In one or more embodiments, at least 2, at least 5, at least 10 or at least 20 cathode/separator/anode separator repeat units are used in the stacked cell.

[0112] The stacked assembly can be heated at or above the T_g or at or above the T_m of the binder and polymer of the assembly under pressure, e.g., in the direction shown by the arrows in Fig. 9. Upon cooling, the assembly is robustly laminated and has formed a single continuous monolithic cell which demonstrates significantly reduced resistivity due to the solvent welding and fusion between the composite separator layers accomplished by the laminating process. In one or more embodiments, a small amount of solvent is sprayed onto the porous separator surfaces prior to application of pressure and temperature. The additional solvent can help in the solvation and softening of the polymer/binder. The lamination is considered to be effective when peeling laminated electrodes apart reveals the metal foils,

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

which means that the weakest link is the electrode/current collector – not the separator/separator interface.

Table 2A. Exemplary Laminating Conditions

Porous separator composition (Ratio is fumed silica:PVDF)	Temperature (°C)	Pressure (psi)	Time (min)
Dry 65:35	160	500	3
NMP Wetted 65:35	140	500	3
Dry 45:55	140	500	2

[0113] The laminated electrodes are electronically robust and no electrical short is formed upon lamination, as determined by a high resistance reading, e.g., > 20 MΩ, between the laminated anode and cathode with a multimeter. The pores of both the porous separator and the porous electrode substrate also desirably retain their shape and or size when pressure/temperature are applied. Maintenance is estimated by measuring the thickness of the electrode stack before and after laminating. In one or more embodiments, the reduction in thickness (reduction in porosity) is less than about 10%. The reduction in thickness and resistance reading for exemplary laminated cells are shown in Table 2B.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Table 2B. Thickness and Resistance Measurements for Exemplary Laminated Cells

NCS type	Cell no.	Lamination condition	% loss in thickness	Multimeter
65:35	1	Temp : 160 °C Press: 500 psi Time: 5min	8.13	> 20 MΩ
	2		8.22	6.4 kΩ
	3		7.86	> 20 MΩ
45:55	1	Temp : 140 °C Press: 500 psi Time: 3 min	5.50	> 20 MΩ
	2		5.39	> 20 MΩ
	3		5.61	> 20 MΩ

[0114] Table 2B illustrates cell properties for two different laminated cells having different porous separator compositions (65 wt% fumed silica vs. 45 wt% fumed silica) and obtained under different laminating conditions. As can be seen, the % loss in thickness (which correlates to densification) is very low. In addition, all of the cells had at least 20 megaohm resistance, indicating that the cells integrity is maintained and no short circuit has occurred.

[0115] Figure 11 is plot of % initial discharge capacity vs. cycle number of laminated and unlaminated cells. Both cells include multiple porous separators having 65 wt% fumed silica and 35 wt% PVDF in a stacked electrode. Both curves show very little capacity loss over many cycles. In fact, the laminated cell appeared to show a slight advantage in retaining discharge capacity (the upticks in the curve can be disregarded as artifacts), indicating that the electrochemical and mechanical integrity of the cell is maintained after laminating.

[0116] A porous separator is formed having desirable mechanical, electrochemical and safety features. By way of example, an inorganic/organic composite separator according to one or more embodiments that is aggressively cycled (+10C/-10C) shows little Li plating on the anode of the cycled cell. In comparison, a cell made using standard separator membrane shows significant Li plating on the anode under similar conditions. Without being bound by

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

any theory of operation, it is hypothesized that the unique nano-structure of a porous composite separator according to one or more embodiments positively influences charge distribution and mass transport thereby reducing lithium plating.

[0117] The specific properties of the membrane in terms of composition, thickness, physical properties and the like will depend upon particular battery systems in which the membranes are to be incorporated. Further illustration is provided in the following examples, which are presented for the purpose of illustration only and are not intended to be limiting of the invention.

Example 1. Preparation of a Porous Separator

[0118] Membranes for lithium-ion cells were prepared from a 65:35 mixture of fumed silica and PVDF. Membranes were prepared from Kureha 7208 PVDF NMP solution and fumed silica with a surface area of approximately 200 m²/g. The ratio of silica to polymer was 65:35 on a weight basis, and a 7% loading of these solids was slurried in a 30:70 (volume/volume) mixture of NMP and acetone. This slurry was prepared by first thoroughly mixing the silica into the PVDF/NMP solution using an orbital mixer at a low speed until highly dispersed, and then slowly adding the acetone to this dispersion mixing first at low speed and then at very high speeds until a stable suspension is formed. This is then loaded into a HVLP spray gun.

[0119] This coating composition was applied to either a body of anode or cathode material intended for use in a lithium-ion cell. The dry thickness of the application was approximately 20 microns and it was applied in 3 to 5 separate coats, with drying at 80°C in vacuum between each coating. For example, to create a 20 μm separator using three separate coating steps, each having an equal dry thicknesses of approximately 7 microns, the electrodes were sprayed three times so that a wet thickness of ~ 100 μm was deposited. (Evaporation of the solvents during the drying process reduced the thickness of each layer from 100 μm to ~ 7 μm.)

[0120] After each coating, the electrode was vacuum dried at 80°C for 1 hour and then finally cured at 200°C for 15-60 minutes in air at ambient pressure after the last coating is applied. The resulting electrode/separator membrane structures were employed in a variety of cell architectures including coin cells, pouch cells, and stacked prismatic cells.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0121] These coated electrodes were found to function very well. In particular, 350 mAh prismatic cells incorporating the foregoing separator were shown to function very well in both limited cycle life performance tests compared to cells using conventional membrane separators. Cells utilizing the foregoing separators show comparable cycle life relative to conventional membrane separator cells. In smaller capacity laboratory cells incorporating the foregoing separator it was observed that substantially higher power could be obtained than in similar cells made incorporating a conventional membrane separator.

Example 2. Measurement of Leakage Current.

[0122] Leakage current is a figure of merit in predicting cell shelf-life.

[0123] A porous membrane prepared substantially as described in Example 1 was prepared with the following modifications. The silica separator was laid down in either one or two passes onto a lithium iron phosphate based cathode. In the former, the process protocol is to spray, dry, and then cure the layer. In the latter, then the protocol is to follow the spray/dry/spray/dry/cure technique.

[0124] Cells were prepared with Li metal anodes in a single layer pouch format by placing the coated cathode made of a lithium iron phosphate material (LFP) directly adjacent to a counter electrode of Li metal in a pouch container that is sealed on three sides, filling the cell with electrolyte and then sealing the fourth side so that the interior is totally isolated from the external environment. The cells were cycled three times (+C/2, -C/5) before being charged to 3.0V and left at open circuit. The current was monitored for three days and then extrapolated to full discharge to give the values seen here. Table 3 shows the leakage current measured for a variety of cell types in which the total separator thickness and number of coatings were varied. The average leakage current (and resultant time to discharge) were lower (and longer) for cells in which the porous silica layer was deposited in two steps. The leakage current for sprayed-on silica membranes were comparable to comparison cells made with commercially available Celgard 2325 and Gore Excellerator separators. While comparison cells demonstrated longer time to discharge than any of the test cells 2A-2D, test cells 2A and 2B demonstrated lower average leakage currents (0.97 μ A vs. 1.09-1.26 μ A).

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Table 3. Leakage Current for a variety of separator types and manufacturers in LFP half cells and LFP/LTO cells

Cell	(+)	(-)	Separator	Total thickness (μ)	Number of applications to achieve thickness	Average Leakage Current (μ A)	Time to discharge cell, (hours)
2A	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF(65:35)	34	2	0.93	4334
2B	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65:35)	41	2	1.02	3733
<i>Avg.</i>						0.97	4033
2C	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65/35)	22	1	37.46	122
2D	LFP	Li	Aldrich Si-PVDF (65/35)	27	1	16.87	279
<i>Avg.</i>	LFP	Li				27.17	201
<i>Avg.</i>				384.94	1780	1.26	3981
Comparison							
2E	LFP	Li	Gore excellerator	30	NA	1.26	3981
2F	LFP	Li	Gore excellerator	30	NA	1.03	4842
<i>Avg.</i>						1.14	4412
2G	LFP	Li	Celgard 2325	25	NA	1.13	4354
2H	LFP	Li	Celgard 2325	25	NA	1.05	4767
<i>Avg.</i>						1.09	4560

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Example 3. Evaluation of Cell Life Cycle.

[0125] Cell power is an important figure of merit. The impact of separator choice on cell power is estimated by comparing cells which are the same with exception of separator – this has been done using a pouch cell including a cathode comprising a lithium iron phosphate containing electroactive material (“M1”) and an anode comprising a lithium titanate (“LTO”).

[0126] A porous membrane prepared substantially as described in Example 1 was prepared with the following modifications. The silica separator was prepared as follows. electrodes (2cm x 2cm) of M1 and LTO were each coated with about 2-5 coats of silica separator as previously described. These electrodes were then placed in a polymeric pouch, flooded with mixed carbonate/LiPF₆ electrolyte appropriate for a lithium ion battery and sealed to the outside environment. Similarly, 2cm x 2cm electrodes of LTO and M1 were prepared and sealed into a similar pouch separated by a polyolefin membrane. In all respects, save the separator, these two cells are identical.

[0127] Cells were prepared with LTO anodes in a single layer pouch format substantially as described in Example 2.

[0128] Comparison cells were prepared as described above, except that the separator was a porous polyfluorinated polymer membrane available from Gore, Inc. under the trade name Gore Excellerator having a thickness of approximately 23 μm

[0129] The cells were cycled through charge/discharge cycles at increasing charge rates (1/10C, 1C, 3C, 5.7, 10C, 1/10 C, 5C, 100C, 200C and 300C). Cycling at each charge rate was carried out for about 3-10 cycles. The cell performance was monitored by plotting the percent of first discharge at each cycle for both the test cell and the comparison cell. As is shown in Figure 5, the test cell using the polymer ceramic having a nanocomposite separator performed as well as the comparison cell having a Gore Excellerator separator up to 50C and then exceeded cell performance of conventional standard separator at charge rates above 50 C.

Example 4. Evaluation of Cell Life Cycle.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

[0130] Cell life cycle performance for a prismatic cell was investigated. Power value is estimated by comparing cells which are the same with exception of separator – this has been done with prismatic cells.

[0131] Cells were prepared with LTO anodes in a prismatic cell format by alternately stacking about 13 anodes with about 12 cathodes. Those cells constructed using the nanocomposite separator were made with the electrodes in direct contact with each other and a layer of polyolefin membrane wrapped around the entire stack before being impregnated with electrolyte and vacuum sealed in a pouch and run through a formation process. After the formation cycles, the pouch was vented, resealed and tested. In the case of the polyolefin separated cell, the anode and cathode was separated from one another by accordion folding the membrane around the two electrodes. In all other respects the two cells were prepared identically.

[0132] Comparison cells were prepared as described above, except that the separator was a porous polyfluorinated polymer membrane available from Gore, Inc. under the trade name Gore Excellerator having a thickness of approximately 23 μm .

[0133] The cells were cycled through charge/discharge cycles at +3C/-8.7C for up to 4000 cycles and cell performance was monitored by plotting the percent of third discharge at each cycle for both the test cell and the comparison cell. As is shown in Figure 6, the test cell performed as well as the comparison cell.

Example 5. Evaluation of Cell Life Cycle.

[0134] Power is estimated by comparing the capacity vs. rate for cells which are the same with exception of separator – this has been done with pouch cells having a graphite anode.

[0135] A porous membrane prepared substantially as described in Example 1 was prepared using the method in which final thickness is achieved by three separate spray coat/dry steps.

[0136] Cells were prepared with graphite anodes in a single layer pouch format substantially as described in Example 2 with the exception that a graphite composite anode was used instead of an LTO composite anode.

[0137] Comparison pouch cells (Comparison Cell #1) were prepared as described above, except that the separator was a porous polymer membrane available from Celgard Corporation under the trademark Celgard 2320. The separator was made from porous

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

polyolefins and had a thickness of approximately 20 microns. Another comparison cell (Comparison Cell #2) was prepared using a porous separator available from Degussa, Inc. under the trade name Separion S240P25 having a thickness of approximately 25 μm .

[0138] The cells were cycled through charge/discharge cycles at increasing discharge rates (0.1C-500C) and each charge rate was carried out for about 3-10 cycles. The cell performance was monitored by plotting discharge capacity (mAh), discharge C-rate for both the test cell and the comparison cells. As is shown in Figure 7, the test cell performed as well as the comparison cells over a range of discharge rates.

Example 6. Determination of Pore Size Distribution

[0139] Pore size distribution was obtained using mercury intrusion analysis. The samples were uncoated cathode, cathode coated with separator of 65-wt% fumed silica, and cathode coated with 45-wt% fumed silica. The material for analysis was obtained by removing it from the current collector by carefully bending the samples over a razor blade and pulling the blade along the back side of the samples while maintaining tension. This motion results in dislodging of the coating on the front of the sample and it will come off of the current collector without contacting that side. The dislodged samples were relatively large flakes – not powder. The pore size distribution was determined using standard procedures with these flakes with an AutoPore Mercury Porosimeter.

[0140] Results are shown in Figure 8. Because the separator samples also included cathode material, the pore size distribution for the cathode subtracted out from the separator samples, leaving, in the case of the 45-wt% fumed silica sample, with negative peaks. Pore sizes of 25 nm, 50 nm and 100 nm are clearly observed for separator of 65-wt% fumed silica sample. Pore sizes of 40 nm and 120 nm are clearly observed for separator of 45-wt% fumed silica sample. Thus, bimodal and multimodal pore size distribution is observed.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

Example 7. Effect of Separator Cracks on Discharge Capacity

[0141] Cells were prepared using a fumed silica/PVDF system with different compositions and properties as set forth in Table 4 and are generally prepared as described above.

Table 4 Composition of Test Cells

Cell Name	Fumed Silica (wt%)	PVDF (wt %)	Location of separator layer	comments
NCS Build 8	65	35	20 μm deposited on cathode/0 on anode	
NCS Build 9	45	55	20 μm deposited on cathode/0 on anode	
NCS Build 10	45	55	20 μm deposited on cathode/0 on anode	Cracks intentionally introduced
Wide				Standard polyolefin

[0142] In this table cells having a porous separator of varying compositions, without cracks and one which was used with deliberate cracks (build 10 in black). As well, the performance of a cell with a standard polyolefin separator was evaluated— this separator is made by Wide and the cell is simply called “Wide”.

[0143] Figure 10 is a the plot of capacity vs. C-Rate for the cells listed above in Table 4. An initial observation is that cells having high porosity separators (Build 8 and 9) have capacities that are comparable to commercially available porous polyolefin separators. NCS Build 10 was prepared from a high porosity separator that was deliberately treated to induce cracking. The reduced performance clearly shows that elimination of cracks is critical to high performance.

Example 8. Conductivity Measurements.

[0144] Conductivity was measured using Li-Ion cells with the described separators and composite electrodes having PVDF binders as shown in Table 5. The anode was an MCMB graphitic carbon and the cathode was based on lithium iron phosphate. Electrolyte was a mixtures of carbonates and LiPF_6 salt. Cells impedance was measured when the cell voltage was >2.8 Volts open circuit. The complex impedance was measured over the frequency range of 0.01 Hz to 100,000 Hz using a Solartron Frequency generator and analyzer. The sinusoidal voltage was 5mV peak to peak. The resistance is that value when capacitance is at a minimum at low frequencies – which is where the plot crosses the x-axis in a plot of

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

imaginary vs. real impedance. These resistance values are converted into bulk conductivity based on the electrode cross-section and separator thickness.

Table 5. Conductivity Measurements of Exemplary Li-Cells.

SAMPLE	CONDUCTIVITY (mS/cm) at 20 μ
Commercial Polyolefin Separator of 20 microns thickness and 45% porosity	0.55
NCS 65:35	0.50
NCS 45:55	0.30

[0145] These results indicate that the conductivity of the porous separator will vary with composition. In the present example, porous separators having a higher fumed silica content (65-wt%) had conductivity measurements that were comparable to commercial polyolefin separators. Reducing the inorganic particle content of the separator to 45-wt% resulted in a reduction in cell conductivity.

Example 9. Adhesion Testing

[0146] The relative adhesive strength of the porous separator to the electrode layer and the electrode layer are determined according to the following test.

[0147] TAPE TEST: Ordinary scotch tape is placed on the top of the substrate and secured by pressing with your finger – this turns the tape from translucent to clear. One edge is kept free of the substrate. This free edge is pulled away from the substrate with a fast motion.

[0148] PASS SEPARATOR ADHESION: The separator/electrode assembly is removed from the film substrate – leaving behind the metallic film substrate (current collector). This occurs because the separator/electrode interface is stronger than that of the electrode/current collector. This is the typical result.

[0149] FAIL SEPARATOR ADHESION: The electrode is revealed as dark region and the tape has the white deposit (separator is white). This has not yet occurred for any of the

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

porous separator/electrode assemblies tested, indicating that there is a secure and robust bond between the porous separator and the porous electrode layer.

[0150] MANDREL TEST: A mandrel of 2 mm diameter is suspended at its ends on two mounting bars so that the majority of the center section is not constrained by the support structure. The film of appropriate length (this is approximately twice the length of the distance from the bar to the table on which it stands) is draped over the bar. Next it is rolled from one end to the other ten times with a force which pulls the film tightly across the bar – this is done by hand – the two ends are held in two hands. After ten pulls back/forth the test is complete. FAIL: particles of coating freely fall off the electrode PASS: Particles of film have not freely fallen from the electrode, and so it is next examined under light microscope at about 100X and there is not significant cracking. This experiment is used to test the adhesion of a film to a substrate – most notably it is used to test if the active material is able to maintain adhesion to the current collector in both extension and compression similar to what is encountered in a wound cylindrical cell

[0151] The foregoing illustrates one specific embodiment of this invention. Other modifications and variations of the invention will be readily apparent to those of skill in the art in view of the teaching presented herein. The foregoing is intended as an illustration, but not a limitation, upon the practice of the invention. It is the following claims, including all equivalents, which define the scope of the invention.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

CLAIMS

1. A separator for an electrochemical cell, comprising:

a porous composite layer adhered on a porous support, the composite layer comprising:

electrochemically stable inorganic particles having a particle size less than 1 μm in an electrochemically stable polymer matrix, said layer having at least a bimodal pore distribution, wherein the first, smaller sized pores are substantially uniformly distributed in the layer, and one or more larger pore sizes are randomly distributed in the layer, wherein the dimension of the pores are nanoscale.
2. The separator of claim 1, wherein first smaller pore size is in the range of about 5-100 nm.
3. The separator of claim 1, wherein larger pore size is in the range of about 100-500 nm.
4. The separator of claim 1, wherein larger pore size is in the range of about 100-200 nm.
5. The separator of claim 1, wherein the particles are substantially monodisperse and have a particle size in the range of about 10 - 500 nm.
6. The separator of claim 1, wherein the particles are substantially monodisperse and have a particle size in the range of about 10 - 50 nm.
7. The separator of claim 1, wherein the particles are substantially monodisperse and have a particle size in the range of about 10 - 20 nm.
8. The separator of claim 1, wherein the layer has a pore volume fraction of greater than 25%.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

9. The separator of claim 1, wherein the composite layer comprises inorganic particles and polymer binder in a weight ratio of about 95:5 to about 35:65 inorganic particles: polymer.
10. The separator of claim 1, wherein the composite layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 65:35 to about 45:55.
11. The separator of claim 1, wherein the polymer comprises a polymer which is electrochemically compatible with Li-ion cells.
12. The separator of claim 1, wherein the polymer is selected from the group of latex polymers and polyvinylidene fluoride-based polymers.
13. The separator of claim 1, wherein said inorganic material is selected from the group consisting of silica, alumina, natural and synthetic zeolites and other electrochemically stable inorganic particles of appropriate particle size.
14. The separator of claim 13, wherein said silica comprises fumed silica.
15. The separator of claim 1, wherein the layer has a total thickness in the range of about 2 μm to about 40 μm .
16. The separator of claim 1, wherein the layer has a total thickness in the range of about 10 μm to about 20 μm .
17. The separator of claim 1, wherein the support comprises an electrode.
18. The separator of claim 1, wherein the support comprises a polymer sheet.
19. The separator of claim 1, wherein the layer is substantially free of cracks or defects.
20. An electrode/separator assembly for use in an electrochemical cell, comprising:
 - a current collector;
 - a porous composite electrode layer adhered to the current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; and

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores and having a pore volume fraction of at least 25%, wherein the separator layer is secured to the electrode layer by a solvent weld at the interface between the two layers, said weld comprising a mixture of the binder and the polymer.

21. The electrode/separator of claim 20, wherein the separator layer has a total thickness in the range of about 2 μm to about 40 μm .
22. The electrode/separator assembly of claim 20, wherein an electrode layer is disposed on upper and lower surfaces of the current collector and a separator electrode is disposed on both electrode layers.
23. The electrode/separator assembly of claim 22, wherein each separator layer has a thickness in the range of about 10 μm to about 20 μm .
24. The electrode/separator assembly of claim 20, wherein the inorganic particles of the separator layer are substantially monodisperse and have a particle size has a value in the range of about 10 - 500 nm.
25. The electrode/separator assembly of claim 20, wherein the inorganic particles of the separator layer are substantially monodisperse and have a particle size has a value in the range of about 10 - 50 nm.
26. The electrode/separator of claim 20, wherein the separator has a monomodal pore size distribution and the pore size has a value in the range of 5-500 nm.
27. The electrode/separator of claim 20, wherein the separator layer has at least a bimodal pore distribution.
28. The electrode/separator of claim 27, wherein a first, smaller pore size is in the range of about 5-100 nm.
29. The electrode/separator of claim 27, wherein a first, smaller pore size is in the range of about 10-100 nm.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

30. The electrode/separator of claim 27, wherein a second, larger pore size is in the range of about 100-500 nm.
31. The electrode/separator of claim 27, wherein a second, larger pore size is in the range of about 100-200 nm.
32. The electrode/separator of claim 20, wherein the separator layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 95:5 to about 35:65.
33. The electrode/separator of claim 20, wherein the separator layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 65:35 to about 45:55.
34. The electrode/separator of claim 20, wherein the polymer comprises a polymer which is electrochemically compatible with Li-ion cells.
35. The electrode/separator of claim 20, wherein the polymer comprises a polyvinylidene fluoride-based polymer.
36. The electrode/separator of claim 20, wherein said inorganic material is selected from the group consisting of silica, alumina, natural and synthetic zeolites and other electrochemically stable inorganic particles of the appropriate particle size.
37. The electrode/separator of claim 36, wherein said silica comprises fumed silica.
38. A method of preparing a electrode/separator assembly for an electrochemical cell, said method comprising:
- providing a porous composite electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder;
 - providing a coating solution, said coating solution comprising a polymer, solvent system for said polymer, and inorganic particles dispersed in said solvent, wherein said solvent system is selected to have at least some solubility for the binder of the electrode layer;

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

coating a surface of said electrode layer with a layer of said coating solution, wherein the coating solution penetrates a fraction of the thickness of the electrode layer and dissolves a portion of the binder; and

removing the solvent from said coating solution layer to deposit a porous separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in the polymer and having a pore volume fraction of at least 25% and to form a solvent weld at an interface between said porous electrode layer and said porous separator layer.

39. The method of claim 38, further comprising curing said polymer.
40. The method of claim 39, wherein said curing comprises heat treating the assembly.
41. The method of claim 38, wherein the weight ratio of inorganic particles and polymer in the coating solution is about 95:5 to about 35:65.
42. The method of claim 38, wherein the weight ratio of inorganic particles and polymer in the coating solution is about 65:35 to about 45:55.
43. The method of claim 38, wherein the solvent system is a mixture of solvents and the solvents include a first liquid that is a solvent for the binder and a second liquid that is a poorer solvent for the binder than the first liquid and the proportion of first and second liquids is selected to limit the dissolution of the binder during the coating step.
44. The method of claim 39, wherein the solvent system is a mixture of solvents and the solvents include a first liquid that is a solvent for the binder and a second liquid that increases the viscosity of the coating solution and the proportion of first and second liquids is selected to reduce the penetration of the coating solution into the thickness of the electrode layer.
45. The method of claim 38, wherein said solvent system comprises N-methyl pyrrolidone.
46. The method of claim 38, wherein said solvent system comprises a mixture of N-methyl pyrrolidone and a diluting solvent selected from the group consisting of acetone, propyl acetate, methyl ethyl ketone and ethyl acetate.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

47. The method of claim 38, wherein the coating solution penetrates up to 90% of the thickness of the electrode layer.
48. The method of claim 38, wherein the coating solution penetrates up to 50% of the thickness of the electrode layer.
49. The method of claim 38, wherein the coating solution penetrates up to 25% of the thickness of the electrode layer.
50. The method of claim 38, wherein the coating solution penetrates up to 10% of the thickness of the electrode layer.
51. The method of claim 38, wherein coating is carried out by a technique selected from the group consisting of spray coating, doctor blading, slot die coating, gravure coating, ink jet printing, spin coating and screen printing.
52. The method of claim 38, wherein spray coating the surface of said electrode comprises spray coating a plurality of layers of said coating solution onto said surface of said electrode.
53. The method of claims 52, further comprising drying the coated layer between each spray coating step.
54. The method of claim 38, wherein removing said solvent comprises evaporating said solvent.
55. The method of claim 38, wherein removing said solvent comprises extracting said solvent with a material which is a non-solvent for said polymer.
56. A method of preparing a defect-free separator membrane where defects are defined as discontinuities which short the cell or permit unacceptably high leakage currents for an electrochemical cell, or otherwise reduce performance in cycling and pulsing the cell currents, said method comprising:

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

providing a coating solution, said coating solution comprising a polymer having a melting temperature, a solvent for said polymer, and an inorganic material dispersed in said solvent;

providing a support;

coating a surface of said support with a plurality of layers of said coating solution with drying by heat after each deposition, each said layer depositing a portion of the final thickness; and

subjecting the membrane with the desired thickness to a stress-relieving treatment, whereby a porous body comprised of said polymer and said inorganic is deposited on said surface of said electrode, said body comprising being substantially free of cracks and other defects.

57. The method of claim 56, further comprising:

removing the solvent from said layer prior to the step of stress-relieving treatment.

58. The method of claim 56, wherein the stress-relieving treatment comprises heating the layer to soften the polymer.

59. An electrode which includes the separator membrane of claim 1.

60. A battery which includes the electrode of claim 20.

61. The battery of claim 60, wherein said battery is a lithium ion battery.

62. A laminate electrochemical cell, comprising:

a stack of layers arranged to provides a positive electrode layer/separator layer/negative electrode layer/separator layer repeat unit, where:

the positive electrode layer comprises a porous composite positive electrode layer adhered to both sides of a positive current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder;

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

the negative electrode layer comprises a porous composite negative electrode layer adhered to a both sides of a negative current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder;

the separator layer comprises a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores,

wherein each separator layer is bonded to an adjacent electrode layer through a solvent weld at an interface between the separator layer and the electrode layer.

63. The laminate of claim 62, wherein the separator layers comprise about 40-65 wt% polymer.
64. The laminate of claim 62, wherein the separator layer has a pore volume fraction of at least 25%.
65. The laminate of claim 62, wherein the conductivity of the cell is greater than 20 M Ω .
66. The laminate of claim 62, wherein the cell further comprises an electrolyte.
67. The laminate of claim 62, wherein the separator layer has a total thickness in the range of about 2 μ m to about 40 μ m.
68. The laminate of claim 62, wherein the inorganic particles of the separator layer are substantially monodisperse and have a particle size has a value in the range of about 10 - 500 nm.
69. The laminate of claim 62, wherein the inorganic particles of the separator layer are substantially monodisperse and have a particle size has a value in the range of about 10 - 50 nm.
70. The laminate of claim 62, wherein the separator has a pore size distribution and the pore size has a value in the range of 5-500 nm.
71. The laminate of claim 62, wherein the separator layer comprises inorganic particles and polymer in a weight ratio of about 65:35 to about 45:55.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

72. A method of making a laminate electrochemical cell, comprising:

providing stacked cell units comprising a plurality of positive electrode layer/separator layer/negative electrode layer/separator layer repeat units, where:

the positive electrode layer comprises a porous composite positive electrode layer adhered to both sides of a positive current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder;

the negative electrode layer comprises a porous composite negative electrode layer adhered to a both sides of a negative current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder;

the separator layer comprises a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores; and

applying heat and/or pressure to the stacked cell units to soften the binder and polymer of the electrode and separator layers and fuse adjacent separator and electrode layers to form a solvent weld.

73. The method of claim 72, wherein the separator layer is wetted with a solvent prior to application of heat and/or pressure.

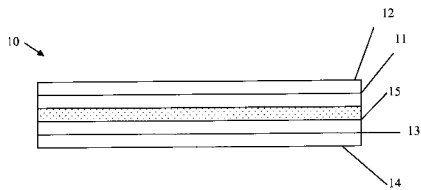
Abstract: An electrode/separator assembly for use in an electrochemical cell includes a current collector; a porous composite electrode layer adhered to the current collector, said electrode layer comprising at least electroactive particles and a binder; and a porous composite separator layer comprising inorganic particles substantially uniformly distributed in a polymer matrix to form nanopores and having a pore volume fraction of at least 25%, wherein the separator layer is secured to the electrode layer by a solvent weld at the interface between the two layers, said weld comprising a mixture of the binder and the polymer. Methods of making and using the assembly are also described.

WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

1/11

FIGURE 1

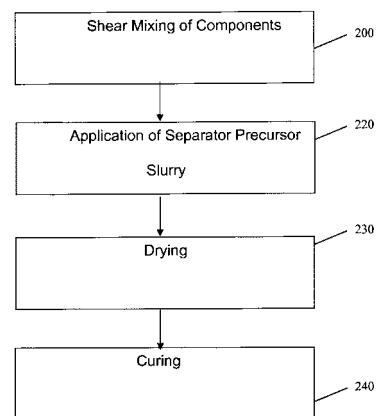


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

2/11

FIGURE 2

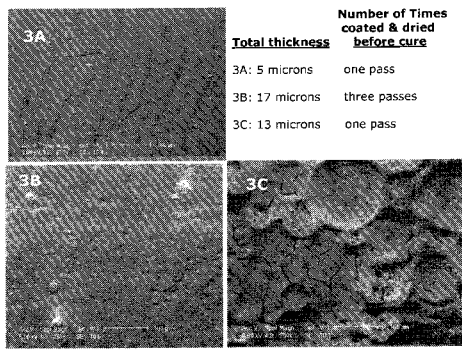


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

3/11

FIGURE 3

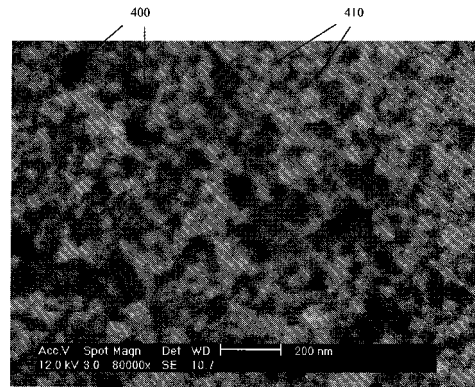


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

4/11

FIGURE 4

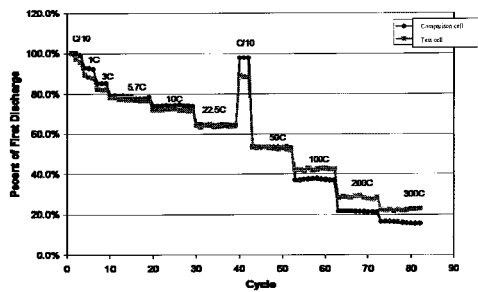


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

5/11

FIGURE 5

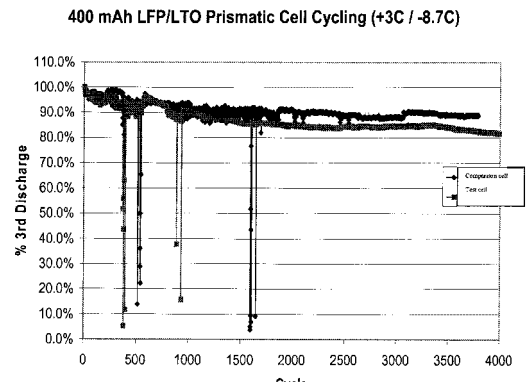


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

6/11

FIGURE 6

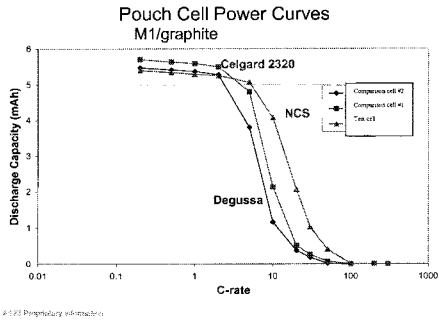


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

7/11

FIGURE 7

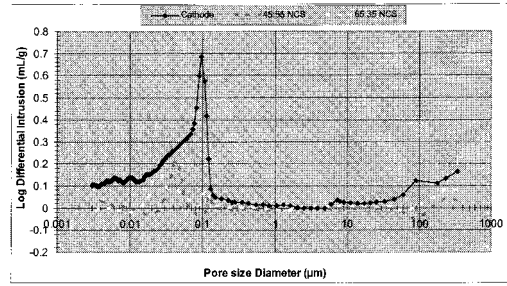


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

8/11

FIGURE 8

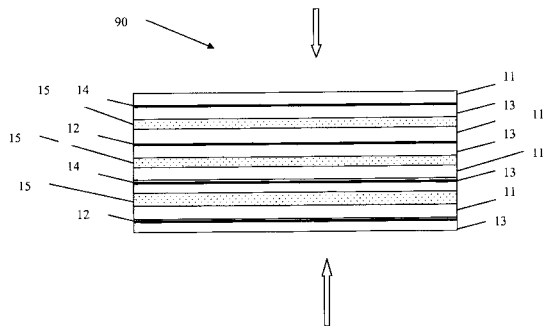


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

9/11

FIGURE 9

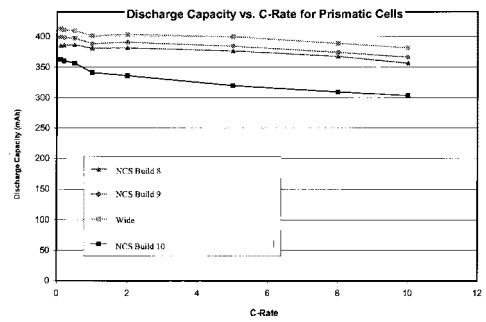


WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

10/11

FIGURE 10



WO 2009/026467

PCT/US2008/073924

11/11

FIGURE 11

Laminated cell cycle life

