

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6270718号
(P6270718)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 2/16 M
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 10/0565

請求項の数 21 (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-520250 (P2014-520250)	(73) 特許権者	508032284
(86) (22) 出願日	平成24年7月10日 (2012.7.10)		カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
(65) 公表番号	特表2014-528139 (P2014-528139A)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 91125, パサデナ, イースト・カリフォルニア・ブールヴァード 1200, エムシー 6-32
(43) 公表日	平成26年10月23日 (2014.10.23)	(74) 代理人	100147485
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/046067		弁理士 杉村 憲司
(87) 国際公開番号	W02013/009750	(74) 代理人	100161148
(87) 国際公開日	平成25年1月17日 (2013.1.17)		弁理士 福尾 誠
審査請求日	平成27年7月8日 (2015.7.8)	(74) 代理人	100192924
(31) 優先権主張番号	61/506,489		弁理士 石井 裕充
(32) 優先日	平成23年7月11日 (2011.7.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/622,371		
(32) 優先日	平成24年4月10日 (2012.4.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学システム用のセパレータシステムおよび電気化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気化学システム用のセパレータシステムであって、

第1高機械強度層であり、該第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、

第2高機械強度層であり、該第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、前記第2パターンは、(a)前記第1高機械強度層から前記第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第1高機械強度層の前記開口と前記第2高機械強度層の前記開口との重なりがないように前記第1パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(b)前記第1高機械強度層から前記第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第1高機械強度層の前記開口と前記第2高機械強度層の前記開口との重なりが0%より大きく20%以下であるように前記第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層と

を備え、前記第1高機械強度層及び前記第2高機械強度層は、前記第1高機械強度層及び前記第2高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを前記第1高機械強度層及び前記第2高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされ、

前記第1高機械強度層及び前記第2高機械強度層は、独立して、5MPa~1000GPaの範囲で選択される降伏強度を有し、

前記第1高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも1つの方向の長さは、200µm以上であり、

前記第 2 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、200 μm 以上である、セパレータシステム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記 (b) における、前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる前記軸に沿った前記第 1 パターンおよび前記第 2 パターンの前記開口の重なりは、10% 以下であるセパレータシステム。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記 (b) における、前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる前記軸に沿った前記第 1 パターンおよび前記第 2 パターンの前記開口の重なりは、0% ~ 5% の範囲から選択されるセパレータシステム。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記 (b) における、前記第 1 パターンは第 1 ピッチ及び開口間隔を有する第 1 周期開口パターンであり、前記第 2 パターンは該第 1 ピッチ及び開口間隔を有し、かつ該第 1 周期開口パターンの開口の位置からオフセットした第 2 周期開口パターンである、セパレータシステム。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層の少なくとも 1 つの片側に設けた 1 つ又は複数の低イオン抵抗層をさらに備え、

20

前記低イオン抵抗層は、20 cm^2 以下のイオン抵抗を有する、セパレータシステム。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のセパレータシステムにおいて、前記複数の低イオン抵抗層の少なくとも 1 つは、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層に堆積させた堆積層であり、前記複数の低イオン抵抗層の少なくとも 1 つは、電気化学セルの電極に堆積させた堆積層であるセパレータシステム。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のセパレータシステムにおいて、前記 1 つ又は複数の低イオン抵抗層は、前記第 1 高機械強度層と前記第 2 高機械強度層との間に設けたスペーサを備え、該スペーサは、前記第 1 高機械強度層と前記第 2 高機械強度層とを 10 nm ~ 1000 μm の範囲から選択される選択距離だけ分離するセパレータシステム。

30

【請求項 8】

請求項 5 に記載のセパレータシステムにおいて、前記 1 つ又は複数の低イオン抵抗層は、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層の少なくとも 1 つと接触するか、又は、電気化学セルの少なくとも 1 つの電極と接触する 1 つ又は複数のフレーム層を含むセパレータシステム。

【請求項 9】

請求項 5 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層、前記第 2 高機械強度層および前記複数の低イオン抵抗層の少なくとも 1 つの片側に設けた、1 つ又は複数の化学障壁層をさらに備え、前記 1 つ又は複数の化学障壁層は、固体電解質又は固体ポリマー電解質を含み、前記 1 つ又は複数の化学障壁層は独立して、当該 1 つ又は複数の化学障壁層を通して電気化学セルの正電極又は負電極への望ましくない化学成分の輸送を防止するセパレータシステム。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載のセパレータシステムにおいて、該セパレータシステムは、負電極及び正電極を有する電気化学セルのコンポーネントであり、前記 1 つ又は複数の化学障壁層は、イオン伝導性保護膜を含み、該イオン伝導性保護膜は、前記正電極と接触した第 1 電解質と前記負電極と接触した第 2 電解質との間の障壁を提供し、前記イオン伝導性保護膜は、前記負電極と前記第 1 電解質との間の接触を防止するセパレータシステム。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、第 3 高機械強度層であり、当該第 3 高機械強度層を貫通して第 3 パターンで設けた複数の開口を有する第 3 高機械強度層をさらに備え、前記第 3 高機械強度層は、前記第 1 高機械強度層と前記第 2 高機械強度層との間に位置決めされ、前記第 3 パターンは、前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 パターン又は前記第 2 パターンの前記開口と前記第 3 パターンの前記開口との重なりが 20% 以下であるように、前記第 1 パターン又は前記第 2 パターンに対してオフセット配列を有するセパレータシステム。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のセパレータシステムにおいて、第 4 高機械強度層であり、該第 4 高機械強度層を貫通して第 4 パターンで設けた複数の開口を有する第 4 高機械強度層をさらに備え、前記第 4 高機械強度層は、前記第 1 高機械強度層と前記第 2 高機械強度層との間に位置決めされ、前記第 4 パターンは、前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 4 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 パターン、前記第 2 パターン、又は前記第 3 パターンの前記開口と前記第 4 パターンの前記開口との重なりが 20% 以下であるように、前記第 1 パターン、前記第 2 パターン、又は前記第 3 パターンに対してオフセット配列を有するセパレータシステム。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、開口の前記第 1 パターン及び前記第 2 パターンは、30% 以上の前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層の多孔度を提供するセパレータシステム。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層は独立して、5 μ m ~ 1 mm の範囲で選択される平均厚を有するセパレータシステム。

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層は独立して、500 MPa ~ 500 GPa の範囲で選択されるヤング率を有するセパレータシステム。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層は独立して、10 N/cm ~ 1000 N/cm の範囲で選択される衝撃強度、および 50 MPa ~ 2 GPa の範囲で選択される引張強度を有する、セパレータシステム。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層は独立して、エルメンドルフ引裂強度 0.005 N ~ 10 N の範囲で選択される引裂強度およびグレース引裂強度 10 N ~ 500 N の範囲で選択される初期引裂強度を有し、

前記初期引裂強度は、最初に引き裂きが形成されるとき引き裂きに対する抵抗を指し

、前記引裂強度は、引き裂きが形成された後に、引き裂きを拡張するとき引き裂きに対する抵抗を指す、セパレータシステム。

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載のセパレータシステムにおいて、前記第 1 高機械強度層および前記第 2 高機械強度層は独立して、金属、合金、セラミック、ポリアクリル酸 (PAA)、架橋ポリエチレン (PEX、XLPE)、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET、PETE)、ポリフェニルエーテル (PPE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリプロピレン (PP)、ポリブチレン (PB)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリアミド (PA)、ポリ

10

20

30

40

50

イミド (P I)、ポリカーボネート (P C)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリスチレン (P S)、ポリウレタン (P U)、ポリエステル (P E)、アクリロニトリルブタジエンスチレン (A B S)、ポリ (メチルメタクリレート) (P M M A)、ポリオキシメチレン (P O M)、ポリスルホン (P E S)、スチレン - アクリロニトリル (S A N)、エチレン酢酸ビニル (E V A)、スチレン無水マレイン酸 (S M A)、P V D F (ポリフッ化ビニル)、P E O - P V D F (P E O と P V D F の混合物)、L I P O N (lithium phosphorus oxynitride)、L I S I C O N (Lithium Super Ionic CONductor)、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド五水和物 (C H ₃)₄ N O H · 5 H ₂ O、ポリ (エチレンオキシド) (P E O)、エピクロヒドリン及びエチレンオキシド P (E C H - c o - E O) 及びポリ (ビニルアルコール) のコポリマー、P E O - P V A - ガラス繊維ポリマー電解質、硫化亜鉛、二酸化ケイ素、P V A 及び P S A、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、アクリルポリエチレングリコール、アクリルポリプロピレングリコール、アルキルポリブチレングリコール、又は P V A 材料、及びそれらの組み合わせから選択される 1 つ又は複数の材料を含むセパレータシステム。

10

【請求項 19】

負電極と、

正電極と、

前記正電極と前記負電極との間に設けた第 1 電解質と、

前記第 1 電解質と接触して前記負電極と前記正電極との間に設けたセパレータシステムとを備えた電気化学セルであって、

20

前記セパレータシステムは、前記第 1 電解質のイオンを前記正電極と前記負電極との間で輸送可能であるよう位置決めされ、

前記セパレータシステムは、

(i) 第 1 高機械強度層であり、該第 1 高機械強度層を貫通して第 1 パターンで設けた複数の開口を有する第 1 高機械強度層と、

(i i) 第 2 高機械強度層であり、該第 2 高機械強度層を貫通して第 2 パターンで設けた複数の開口を有し、前記第 2 パターンは、(a) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口との重なりがないように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(b) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口との重なりが 0 % より大きく 20 % 以下であるように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有する、第 2 高機械強度層と

30

を備え、前記第 1 高機械強度層及び前記第 2 高機械強度層は、前記第 1 電解質のイオンを前記第 1 高機械強度層及び前記第 2 高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされ、

前記第 1 高機械強度層及び前記第 2 高機械強度層は、独立して、5 M P a ~ 1 0 0 0 G P a の範囲で選択される降伏強度を有し、

前記第 1 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、2 0 0 μ m 以上であり、

40

前記第 2 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、2 0 0 μ m 以上である、電気化学セル。

【請求項 20】

電気化学システム用のセパレータシステムであって、

第 1 高機械強度層であり、該第 1 高機械強度層を貫通して第 1 パターンで設けた複数の開口を有する第 1 高機械強度層と、

第 2 高機械強度層であり、該第 2 高機械強度層を貫通して第 2 パターンで設けた複数の開口を有し、前記第 2 パターンは、(a) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層

50

の前記開口との重なりがないように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(b) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口との重なりが 0 % より大きく 4 0 % 以下であるように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有する第 2 高機械強度層と、

第 3 高機械強度層であり、該第 3 高機械強度層を貫通して第 3 パターンで設けた複数の開口を有し、前記第 3 パターンは、(c) 前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口と前記第 3 高機械強度層の開口との重なりがないように前記第 1 パターン及び前記第 2 パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(d) 前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と、前記第 2 高機械強度層の前記開口と、前記第 3 高機械強度層の前記開口との重なりが 0 % より大きく 2 0 % 以下であるように前記第 1 パターン及び前記第 2 パターンに対してオフセット配列を有する、第 3 高機械強度層と

を備え、前記第 1 高機械強度層、前記第 2 高機械強度層、及び前記第 3 高機械強度層は、前記第 1 高機械強度層、前記第 2 高機械強度層、及び前記第 3 高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを前記第 1 高機械強度層、前記第 2 高機械強度層、及び前記第 3 高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされ、

前記第 1 高機械強度層、前記第 2 高機械強度層及び前記第 3 高機械強度層は、独立して、5 M P a ~ 1 0 0 0 G P a の範囲で選択される降伏強度を有し、

前記第 1 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、2 0 0 μ m 以上であり、

前記第 2 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、2 0 0 μ m 以上であり、

前記第 3 高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも 1 つの方向の長さは、2 0 0 μ m 以上である、セパレータシステム。

【請求項 2 1】

電気化学システム用のセパレータシステムであって、

第 1 高機械強度層であり、該第 1 高機械強度層を貫通して第 1 パターンで設けた複数の開口を有する第 1 高機械強度層と、

第 2 高機械強度層であり、該第 2 高機械強度層を貫通して第 2 パターンで設けた複数の開口を有し、前記第 2 パターンは、(a) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口との重なりがないように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(b) 前記第 1 高機械強度層から前記第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口との重なりが 0 % より大きく 5 0 % 以下であるように前記第 1 パターンに対してオフセット配列を有する、第 2 高機械強度層と、

第 3 高機械強度層であり、該第 3 高機械強度層を貫通して第 3 パターンで設けた複数の開口を有し、前記第 3 パターンは、(c) 前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と前記第 2 高機械強度層の前記開口と前記第 3 高機械強度層の開口との重なりがないように前記第 1 パターン及び前記第 2 パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(d) 前記第 1 高機械強度層又は前記第 2 高機械強度層から前記第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第 1 高機械強度層の前記開口と、前記第 2 高機械強度層の前記開口と、前記第 3 高機械強度層の前記開口との重なりが 0 % より大きく 3 0 % 以下であるように第 1 パターン及び第 2 パターンに対してオフセット配列を有する、第 3 高機械強度層と、

第 4 高機械強度層であり、該第 4 高機械強度層を貫通して第 4 パターンで設けた複数の

10

20

30

40

50

開口を有し、前記第4パターンは、(e)前記第1高機械強度層又は前記第2高機械強度層から前記第4高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第1高機械強度層の前記開口と前記第2高機械強度層の前記開口と前記第3高機械強度層の開口と前記第4高機械強度層との重なりがないように前記第1パターン、前記第2パターン、及び第3パターンに対してオフセット配列を有するか、又は、(f)前記第1高機械強度層又は前記第2高機械強度層から前記第4高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った前記第1高機械強度層の前記開口と、前記第2高機械強度層の前記開口と、前記第3高機械強度層の前記開口と、前記第4高機械強度層の前記開口との重なりが0%より大きく20%以下であるように前記第1パターン、前記第2パターン、及び前記第3パターンに対してオフセット配列を有する、第4高機械強度層と

10

を備え、前記第1高機械強度層、前記第2高機械強度層、前記第3高機械強度層、及び前記第4高機械強度層は、前記第1高機械強度層、前記第2高機械強度層、前記第3高機械強度層、及び前記第4高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを前記第1高機械強度層、前記第2高機械強度層、前記第3高機械強度層、及び前記第4高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされ、

前記第1高機械強度層、前記第2高機械強度層、前記第3高機械強度層及び前記第4高機械強度層は、独立して、5MPa~1000GPaの範囲で選択される降伏強度を有し、

前記第1高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも1つの方向の長さは、200µm以上であり、

20

前記第2高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも1つの方向の長さは、200µm以上であり、

前記第3高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも1つの方向の長さは、200µm以上であり、

前記第4高機械強度層の開口の、前記軸に垂直な少なくとも1つの方向の長さは、200µm以上である、セパレータシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学システムの新規セパレータに関する。

30

【0002】

[関連出願の相互参照]

本願は、2011年7月11日付けで出願された米国仮出願第61/506,489号及び2012年4月10日付けで出願された米国仮出願第61/622,371号の利益及び優先権を主張し、上記出願それぞれの全体を参照により本明細書に援用する。

【背景技術】

【0003】

過去数十年にわたり、電気化学蓄電・変換装置は革命的な進歩を遂げ、携帯用電子装置、航空機及び宇宙機技術、乗用車、及び生体計測を含むさまざまな分野でのこれらのシステムの能力を広げてきた。最新の電気化学蓄電・変換装置は、広範囲の適用要件及び動作環境との適合性を提供するように特別に設計された設計及び性能属性を有する。例えば、植え込み型医療装置用の非常に低い自己放電率及び高い放電信頼性を示す高エネルギー密度電池から、広範囲の携帯用電子装置用の長い実行時間を提供する安価な軽量充電式電池、そして短期間に極めて高い放電率を提供することが可能な軍事及び航空宇宙用途用の高容量電池にわたる、高度電気化学蓄電システムが開発されてきた。

40

【0004】

この多様な高度電子機械蓄電・変換システムの開発及び幅広い採用にもかかわらず、これらのシステムの機能性を拡張するための研究を促進することにより、さらに広範囲の装置用途を可能にする必要に迫られている。例えば、高出力携帯用電子製品に対する需要の大きな伸びから、より高いエネルギー密度を提供する安全で軽量の一次電池及び二次電池

50

の開発が大きな関心を生んでいる。さらに、家庭用電化製品及び計器の分野における小型化に対する需要が、高性能電池のサイズ、質量、及びフォームファクタを低減するための新規設計及び材料戦略の研究を促進し続けている。さらに、電気自動車及び航空宇宙工学の分野の継続的な発展も、有効範囲の動作環境で良好な装置性能を可能にする機械的に堅牢な、高信頼性の、高エネルギー密度及び高パワー密度の電池の必要性を生んでいる。

【0005】

電気化学蓄電・変換技術における最近の多くの進歩は、電池コンポーネントの新たな材料の発見及び組み込みに直接起因する。例えば、リチウム電池技術は、少なくとも一部はこれらのシステムの新規電極及び電解質材料の発見に起因して、急速な発展を続けている。リチウム元素は、電気化学セルでのその使用を魅力的にする独特な特性の組み合わせを有する。第1に、これは、周期表において最も軽い金属であり、原子質量6.94 AMUを有する。第2に、リチウムは、非常に低い電気化学酸化/還元電位(すなわち、NHE(標準水素電極)に対して-3.045 V)を有する。この独特な特性の組み合わせにより、リチウム系電気化学セルは非常に大きな比容量を有することができる。最新のリチウムイオン二次電池は、優れた充放電特性をもたらし、したがって携帯電話及びポータブルコンピュータ等の携帯用電子装置の電源としても幅広く採用されている。全体を参照により本明細書に援用する特許文献1、特許文献2、特許文献3、及び非特許文献1は、リチウム電池システム及びリチウムイオン電池システムを対象としたものである。

10

【0006】

電極物質、電解質組成物、及び装置の幾何学的形状の進歩は、Li系電気化学システムのさらなる開発を支援し続けている。例えば、2012年3月29日付けで公開された特許文献4及び2012年3月15日付けで公開された特許文献5は、リチウム電池を含む電気化学システムの3次元電極アレイ構造を開示している。

20

【0007】

実質的な進歩にもかかわらず、Li系電気化学システムの継続的な開発に関連して現実的な課題が残る。例えば、重要な問題は、一次及び二次リチウム及びリチウムイオン電池におけるデンドライト形成に関するものである。多くの電解質中でのLi析出はデンドライト傾向が強く、それによりこれらのシステムには短絡、機械的破損、及び熱暴走を含む問題が起こりやすいことが、概して知られている。デンドライト形成に関する安全上の懸念が、目下、充電式システムにおける金属Liアノードの実装を妨げる障壁となっている。特に二次電池に関連して、デンドライト形成に関連した安全性に取り組むために、非リチウムアノードとデンドライト形成に関連した問題をリアルタイムで監視可能な内部安全システムとの開発を含む多くの戦略が追求されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6,852,446号明細書

【特許文献2】米国特許第6,306,540号明細書

【特許文献3】米国特許第6,489,055号明細書

【特許文献4】米国出願公開第2012/0077095号明細書

【特許文献5】国際特許出願公開第2012/034042号明細書

40

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】“Lithium Batteries Science and Technology” edited by Gholam-Abbas Nazri and Gianfranco Pistoia, Kluwer Academic Publishers, 2004

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

上記から概して認識されるように、一定範囲の用途に有用な電気化学特性を示すリチウム系電気化学システムが目下必要とされている。具体的には、一次リチウム系電池及び二次リチウム系電池の両方で良好な電気化学性能及び高い多用性を可能にするリチウム電気化学システムが必要である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

一態様では、本発明は、一定範囲の電気化学蓄電・変換用途に有用な電子特性、機械特性、及び化学特性を提供する電気化学システム用のセパレータシステムを提供する。いくつかの実施形態のセパレータシステムは、例えば、電気化学セルの壊損の防止に有用であり且つサイクル寿命及びエネルギー及び電力等の性能を高めるのに有用な、構造的、物理的、及び静電的特質を提供する。一連の例は、リチウム系電池、アルカリ系電池、亜鉛系電池、及び鉛系電池等の金属系電池におけるデンドライト形成を管理及び制御するセパレータである。一実施形態では、例えば、本発明のセパレータシステムは、優れたイオン輸送特性を支援すると同時にデンドライトが引き起こす機械的破損、電子的内部短絡及び/又は熱暴走を防止するのに有効な障壁を提供する、多層で多孔質の幾何学的形状を有する。別の一連の例は、複数の多孔質/有孔層と不透過性だがイオン選択性の導電膜とからなる多層セパレータであり、多孔質層がデンドライト短絡故障及び/又は熱暴走等の内部短絡故障を防止するのに有効な障壁を提供し、膜層がアノードに隣接した電解質をカソードに隣接した電解質から分離するのに有効な障壁を提供して、電極及びそれらの表面及びそれらの電解質の汚染を防止することで、エネルギー、パワー、及びライフサイクル等のセルの性能を高めることができる。これは、金属空気及びフロー電池及び半固体電池で特に有用であり、いくつかの例は、リチウム-空気セル、リチウム水セル、及び亜鉛-空気セルである。

【0012】

一実施形態では、本発明は、電気化学システム用のセパレータシステムであって、(i)第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(ii)第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層とを備え、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、第1高機械強度層及び第2高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層及び第2高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされる、セパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、相互に直接物理的に接触していない。この態様の実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりは、10%以下である。一実施形態では、例えば、本発明のセパレータシステムは、第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に、任意に第1高機械強度層又は第2高機械強度層又はこれら両方に接触して設けた1つ又は複数の電解質をさらに備え、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、イオン伝動性であり、電気化学システムの電解質の輸送を任意に可能にする。

【0013】

一実施形態では、本発明は、電気化学システム用のセパレータシステムであって、(i)第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(ii)第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層と、(iii)第3高機械強度層であり、第3高機械強度層を貫通して第1パターンと同じ空間的開口配置を有する第3パターンで設けた複数の開口を有

10

20

30

40

50

する第3高機械強度層とを備え、第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされるセパレータシステムを提供する。この態様の一実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりは、10%以下である。この説明を通して用いられる場合、「同じ空間的開口配置」は、2つ以上の高機械強度層の開口が高機械強度層間に垂直に延びる軸に沿って配列されるようにしたこれらの位置を指す。一実施形態では、例えば、「同じ空間的開口配置」は、2つ以上の高機械強度層の開口が高機械強度層間に垂直に延びる軸に沿って90%以上重なるようにしたこれらの位置を指す。

10

【0014】

一実施形態では、本発明は、電気化学システム用のセパレータシステムであって、(i)第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(ii)第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層と、(iii)第3高機械強度層であり、第3高機械強度層を貫通して第1パターンと同じ空間的開口配置を有する第3パターンで設けた複数の開口を有する第3高機械強度層と、(iv)第4高機械強度層であり、第4高機械強度層を貫通して第2パターンと同じ空間的開口配置を有する第4パターンで設けた複数の開口を有する第4高機械強度層とを備え、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされるセパレータシステムを提供する。この態様の一実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりは、10%以下である。

20

【0015】

一実施形態では、本発明は、電気化学システム用のセパレータシステムであって、(i)第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(ii)第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが40%以下であるように第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層と、(iii)第3高機械強度層であり、第3高機械強度層を貫通して第3パターンで設けた複数の開口を有し、第3パターンは、第1層又は第2層から第3層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と、第2高機械強度層の開口と、第3高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第1パターン及び第2パターンに対してオフセット配列を有する第3高機械強度層とを備え、第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされるセパレータシステムを提供する。この態様の一実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりは、20%以下であり、第1高機械強度層又は第2高機械強度層から第3高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と、第2高機械強度層の開口と、第3高機械強度層の開口との重なりは、10%以下である。

30

40

【0016】

50

一実施形態では、本発明は、電気化学システム用のセパレータシステムであって、(i) 第 1 高機械強度層であり、第 1 高機械強度層を貫通して第 1 パターンで設けた複数の開口を有する第 1 高機械強度層と、(i i) 第 2 高機械強度層であり、第 2 高機械強度層を貫通して第 2 パターンで設けた複数の開口を有し、第 2 パターンは、第 1 高機械強度層から第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と第 2 高機械強度層の開口との重なりが 5 0 % 以下であるように第 1 パターンに対してオフセット配列を有する第 2 高機械強度層と、(i i i) 第 3 高機械強度層であり、第 3 高機械強度層を貫通して第 3 パターンで設けた複数の開口を有し、第 3 パターンは、第 1 高機械強度層又は第 2 高機械強度層から第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と、第 2 高機械強度層の開口と、第 3 高機械強度層の開口との重なりが 3 0 % 以下であるように第 1 パターン及び第 2 パターンに対してオフセット配列を有する第 3 高機械強度層と、(i v) 第 4 高機械強度層であり、第 4 高機械強度層を貫通して第 4 パターンで設けた複数の開口を有し、第 4 パターンは、第 1 高機械強度層又は第 2 高機械強度層から第 4 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と、第 2 高機械強度層の開口と、第 3 高機械強度層の開口と、第 4 高機械強度層の開口との重なりが 2 0 % 以下であるように第 1 パターン、第 2 パターン、及び第 3 パターンに対してオフセット配列を有する第 4 高機械強度層とを備え、第 1 高機械強度層、第 2 高機械強度層、第 3 高機械強度層、及び第 4 高機械強度層は、第 1 高機械強度層、第 2 高機械強度層、第 3 高機械強度層、及び第 4 高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第 1 高機械強度層、第 2 高機械強度層、第 3 高機械強度層、及び第 4 高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされるセパレータシステムを提供する。この態様の一実施形態では、第 1 高機械強度層から第 2 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と第 2 高機械強度層の開口との重なりは、3 0 % 以下であり、第 1 パターン及び第 2 パターンに対するオフセット配列は、第 1 高機械強度層又は第 2 高機械強度層から第 3 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と、第 2 高機械強度層の開口と、第 3 高機械強度層の開口との重なりが、2 0 % 以下であるようにし、第 1 パターン、第 2 パターン、及び第 3 パターンに対してオフセット配列は、第 1 高機械強度層又は第 2 高機械強度層から第 4 高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第 1 高機械強度層の開口と、第 2 高機械強度層の開口と、第 3 高機械強度層の開口と、第 4 高機械強度層の開口との重なりが、1 0 % 以下であるようにする。

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態では、例えば、第 2 高機械強度層を第 1 高機械強度層と第 3 高機械強度層との間に設ける。いくつかの実施形態では、例えば、第 1 高機械強度層を第 2 高機械強度層と第 4 高機械強度層との間に設けるか、又は第 3 高機械強度層を第 2 高機械強度層と第 4 高機械強度層との間に設ける。一実施形態では、第 1 機械強度層及び第 2 機械強度層を物理的に接触して設けないか、又は第 1 機械強度層、第 2 機械強度層、及び第 3 機械強度層を物理的に接触させて設けないか、又は第 1 機械強度層、第 2 機械強度層、第 3 機械強度層、及び第 4 機械強度層を物理的に接触して設けない。

【 0 0 1 8 】

この態様のいくつかのセパレータは、例えば、電気化学システムにおけるデンドライト形成を管理する多層構造を提供し、複数のセパレータ層（例えば、第 1 高機械強度層、第 2 高機械強度層、第 3 高機械強度層、第 4 高機械強度層等）が、正電極と負電極との間のデンドライト成長が動力学的及び / 又は熱力学的に不利であるようなイオン伝導率を正電極と負電極との間で確立するマイクロチャネル又はナノチャネル等の complementary な開口パターンを有する。この態様のいくつかのセパレータは、例えば、正電極と負電極との間のデンドライト成長をもたらず直接的な直線経路を防止する多層の幾何学的形状及び物理特性を有する障壁を提供し、これは、正電極と負電極との間のイオン輸送用の経路（単数又は複数）のみがデンドライト成長にとって動力学的及び / 又は熱力学的に不利な曲線軌道を必要とする、多層構造を提供することによって得られる。一実施形態では、第 1 高機械強度層、第 2 高機械強度層、第 3 高機械強度層、及び / 又は第

10

20

30

40

50

4高機械強度層は、平面状であり、例えば相互に対して実質的に平行な向きで設けられ、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び/又は第4高機械強度層の平面は、平行面に設けられる。一実施形態では、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び/又は第4高機械強度層は、中空円筒構造であり、例えば実質的に同心状の向きで設けられ、円筒形の第1層及び第2層の曲面が、同心状の向きで設けられる。本明細書で用いられる場合、同心状の向きから垂直に延びる軸は、中心軸に対して垂直であり中心軸から半径方向に延びる。

【0019】

本発明のいくつかのセパレータシステムの多層の幾何学的形状は、第1層から第2層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口との選択的な重なりを提供するオフセット配列を提供する。本発明のこの態様は、有用なイオン輸送特性を利用すると同時に、電気化学セルの正電極と負電極との間のデンドライト形成を防止するのに有用である。いくつかの実施形態では、用語「オフセット」は、セパレータの1つの高機械強度層の開口が、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸等の1つの層から別の層まで延びる軸に沿った別の高機械強度層の開口の位置に対してオフセットしている構成を指す。いくつかの実施形態では、用語「オフセット」は、第1高機械強度層の開口が第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿って第2高機械強度層の開口に完全には重畳可能でないように、第1高機械強度層の第1パターンの開口が第2高機械強度層の第2パターンの開口の位置に対してオフセットするような、高機械強度層の開口パターンの相対的構成を指す。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、ナノ多孔質及び/又は微多孔質であり、第1高機械強度層の開口が第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿って第2高機械強度層の開口に全く重畳可能でないように配列される。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの2つ以上の開口の重なりは、10%以下であり、場合によってはいくつかの用途で1%以下である。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの2つ以上の開口の重なりは、0%~5%の範囲から選択され、場合によってはいくつかの用途で0%~1%の範囲から選択される。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの2つ以上の開口の重なりは、0に等しく、例えば正確に0に等しい。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、及び第3パターンの開口の重なりは、10%以下である。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、及び第3パターンの開口の重なりは、0%~5%の範囲から選択される。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの開口の重なりは、10%以下である。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの開口の重なりは、0%~5%の範囲から選択される。

【0020】

一実施形態では、例えば、第1パターン、第2パターン、第3パターン、及び第4パターンの2つ以上は、実質的にコンプリメンタリなパターンを含む。一実施形態では、例えば、実質的にコンプリメンタリなパターンは、相互の実質的なネガ画像に対応する。本明細書で用いられる場合、コンプリメンタリなパターンは、高機械強度層の1つのパターンの開口と1つ又は複数の他のパターンの1つ又は複数の他の高機械強度層の開口との相対位置が、電気化学セルの正電極と負電極との間のデンドライト成長を防止するよう選択される構成を指す。一実施形態では、例えば、第1パターン及び第2パターンの実質的にコ

10

20

30

40

50

ンプリメンタリなパターンは、例えば、相互のネガ画像であり、第1パターンの開口の位置が開口を有しない第2層の領域に対応する。本発明のコンプリメンタリなパターンの例として、第1層は、チェス盤の黒マスに相当する開口パターンを特徴とし、第2層は、チェス盤の赤マスに相当する開口パターンを特徴とし得る。本発明のコンプリメンタリなパターンの例として、第1高機械強度層は、第1ピッチ及び開口間隔を特徴とする第1周期開口パターンを有し、第2高機械強度層は、同じピッチ及び開口間隔を特徴とするが第1パターンの開口の位置からオフセット又は平行移動した第2周期開口パターンを有することで、第1高機械強度層の開口が第1高機械強度層及び第2高機械強度層から垂直に延びる軸に沿って第2高機械強度層の開口に重畳可能でないようにする。

【0021】

一実施形態では、3つ以上の高機械強度層を有するセパレータシステムは、同一のパターン（すなわち、非コンプリメンタリパターン）を有するいくつかの高機械強度層を含み得るが、これは、コンプリメンタリなパターンを有する少なくとも1つの層が同一のパターンを有する高機械強度層間に位置決めされる場合に限る。例えば、セパレータシステムは、パターンAを有する1つ又は複数の高機械強度層及びパターンBを有する1つ又は複数の高機械強度層を特徴とすることができ、A及びBは、ABAの反復配列に従って配置されたコンプリメンタリなパターンであり、4つ以上の高機械強度層を含む多層系では、より長い配列、例えばABABABが可能である。

【0022】

別の実施形態では、3つ以上の高機械強度層を有するセパレータシステムは、コンプリメンタリなパターンを有する高機械強度層のみを含み得る。例えば、セパレータシステムは、パターンAを有する1つ又は複数の高機械強度層、パターンBを有する1つ又は複数の高機械強度層、及びパターンCを有する1つ又は複数の高機械強度層を特徴とすることができ、A、B、及びCは、ABCの反復配列に従って配置されて他の2つのパターンとそれぞれがコンプリメンタリなパターンであり、4つ以上の高機械強度層を含む多層系ではより長い配列（例えば、ABCABC）及び変化をつけた配列（例えば、ABCBA、ABCA）が可能である。

【0023】

別の態様では、本発明は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層の少なくとも1つの片側に設けた1つ又は複数の高イオン抵抗層をさらに備えたセパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の高イオン抵抗層のそれぞれが、例えば電気化学セルの電解質用の貯溜槽（reservoir）を提供する電解質含有貯溜槽である。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の高イオン抵抗層はそれぞれ独立して、 20 cm^2 以下、好ましくはいくつかの実施形態では 2 cm^2 以下、好ましくはいくつかの実施形態では 1 cm^2 以下のイオン抵抗を有する。一実施形態では、例えば、上記1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つは、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層の少なくとも2つの間に設けた電解質用の空間を提供する圧力緩衝器である。

【0024】

一実施形態では、例えば、高機械強度層の少なくとも1つ及び1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つは、高機械強度層及び1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つに堆積させた堆積貯溜槽である。一実施形態では、例えば、高機械強度層及び1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つは、電気化学セルの電極に堆積させた堆積層、例えば、電気化学セルの電解質に向けた正電極又は負電極の表面に直接堆積させた層である。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つ、場合によっては全部が、圧力、熱、又は化学的接着により、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの少なくとも片側に接着される。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の高イオン抵抗層の少なくとも1つ、場合によっては全部が、ポリマー樹脂により、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機

10

20

30

40

50

械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの少なくとも片側に接着される。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層の少なくとも1つ、場合によっては全部が、微多孔質材料、織材、又は不織材を含む。

【0025】

一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層の少なくとも1つ、場合によっては全部が、セラミック若しくはガラス電解質、ポリマー電解質、又は別の固体電解質を含む。一実施形態では、例えば、低イオン抵抗層は、L I S I C O N若しくはL I P O N等のガラス電解質、又はP E O等のポリマー電解質を含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層の少なくとも1つ、場合によっては全部が、有孔セラミックセパレータ、多孔質セラミックセパレータ、有孔ガラスセパレータ、多孔質ガラスセパレータ、又は有孔金属、又は有孔合金セパレータ、又は有孔ゴム、又はゴムメッシュ、又は金属メッシュ、又は合金メッシュを含む。

10

【0026】

一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層の少なくとも1つは、リング又は中央開口を有するフレーム、例えば、電気化学セルに機械的支持構造、電解質貯溜槽構造、及び/又はスペーサ構造を設けるリング又はフレーム構造を含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層の少なくとも1つと接触した1つ又は複数のフレーム層を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層を第1フレーム層と第2フレーム層との間に設け、第2高機械強度層を第3フレーム層と第4フレーム層との間に設けるか、又は第1高機械強度層を第1フレーム層と第2フレーム層との間に設け、第2高機械強度層を第2フレーム層と第3フレーム層との間に設ける。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層は、電気化学セルの正電極及び/又は負電極等の電気化学システムの電極の少なくとも1つと物理的に接触した1つ又は複数のフレーム層を含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層は、第1層と第2層との間に設けたスペーサを備え、スペーサは、第1層と第2層とを10nm~1000µmの範囲から選択される、場合によってはいくつかの用途で1µm~1000µmの範囲から選択される選択距離だけ分離する。一実施形態では、例えば、この態様のスペーサは、第1高機械強度層と第2高機械強度層との間の選択距離を定めるリング、多孔質壁コンポーネントを有するフレーム構造、材料層、又は別個の材料要素配置を含む。

20

30

【0027】

一実施形態では、例えば、低イオン抵抗層のそれぞれ、場合によっては全部が独立して、ポリマー、セラミック、木材、ガラス、鉱物、金属、合金、織材、不織材、セルロース、木繊維、海绵体、又はそれらの組み合わせである。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層はそれぞれ独立して、50%以上の、好ましくはいくつかの用途で70%を超える、好ましくはいくつかの用途で90%を超える多孔度を有する。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の低イオン抵抗層はそれぞれ独立して、50%~95%の範囲から選択される多孔度、好ましくはいくつかの用途で70%~95%の範囲から選択される多孔度を有する。

【0028】

一実施形態では、例えば、高機械強度層の1つの少なくとも片側は、濡れ性、例えば電気化学セルの電解質に対する濡れ性を有する。一実施形態では、例えば、セパレータ構成は、高機械強度層の濡れ性のある面が低イオン抵抗層を間に設けずに別の高機械強度層に隣接して配置されることを特徴とする。一実施形態では、例えば、セパレータ構成は、高機械強度層の濡れ性のある面が低イオン抵抗層を間に設けずに電極に隣接して配置されることを特徴とする。一実施形態では、例えば、セパレータは、別の低イオン抵抗層又は高機械強度層に塗布した、又は電気化学システムの正電極又は負電極等の化学セルの電極に塗布した、1つ又は複数の低イオン抵抗層又は高機械強度層を含む。

40

【0029】

別の態様では、本発明は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、

50

第4高機械強度層、又は1つ又は複数の低イオン抵抗層の少なくとも1つの片側に設けた、1つ又は複数の化学障壁層をさらに備えるセパレータを提供する。1つ又は複数の化学障壁を有するセパレータは、正電極及び負電極を異なる電解質に接触して設けた電気化学システムで有用であり、したがって化学障壁(単数又は複数)は、電荷担体の輸送を可能にする電解質の輸送は防止する。かかる構成では、化学障壁は、電極を劣化から保護すること及び/又は電気化学セルの正電極及び負電極で異なる電解質の使用を可能にすることに有用である。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の化学障壁層は独立して、1つ又は複数の化学障壁層を通して電気化学セルの正電極又は負電極への望ましくない化学成分の輸送を防止する。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の化学障壁層は、1つ又は複数の化学障壁層を通して電気化学セルの正電極又は負電極への電解質溶媒の輸送を防止する。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の化学障壁層は、電気化学セルの電極の少なくとも片側に配置した固体電解質又は固体ポリマー電解質を含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の化学障壁層は、L I S I C O N若しくはN A S I C O Nからの固体電解質、又はポリエチレンオキシド(P E O)を含むポリマー電解質を含む。

10

【0030】

一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、負電極及び正電極を有する電気化学セルのコンポーネントであり、1つ又は複数の化学障壁層は、イオン伝導性保護膜を含み、保護膜は、正電極と接触した第1電解質と負電極と接触した第2電解質との間の障壁を提供し、イオン伝導性保護膜は、負電極と第1電解質との間の接触を防止する。一実施形態では、例えば、負電極はリチウム金属電極であり、イオン伝導性保護膜は、リチウムイオン電荷担体を通し、リチウム金属電極と第1電解質との間の接触を防止する。

20

【0031】

一実施形態では、例えば、イオン伝導性保護膜は、ガラス質又は非晶質活性金属イオン伝導体、セラミック活性金属イオン伝導体、及びガラスセラミック活性金属イオン伝導体からなる群から選択される材料を含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数の化学障壁層は、保護膜の表面と正電極又は負電極との間に配置した固体ポリマー電解質をさらに含む。一実施形態では、例えば、高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層の少なくとも1つは、高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層の少なくとも1つに堆積させた堆積層である。一実施形態では、例えば、高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層の少なくとも1つは、電気化学セルの電極に堆積させた堆積層である。一実施形態では、例えば、セパレータは、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層、1つ又は複数の化学障壁層の少なくとも2つの組み合わせを、低イオン抵抗層を一切伴わずに備える。

30

【0032】

一態様では、セパレータは、第3高機械強度層であり、第3高機械強度層を貫通して第3パターンで設けた複数の開口を有する第3高機械強度層をさらに備え、第3高機械強度層は、第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に位置決めされ、第3パターンは、第1高機械強度層又は第2高機械強度層から第3高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン又は第2パターンの開口と第3パターンの開口との重なりが20%以下であるように、第1パターン又は第2パターンに対してオフセット配列を有する。一態様では、セパレータは、第4高機械強度層であり、第4高機械強度層を貫通して第4パターンで設けた複数の開口を有する第4高機械強度層をさらに備え、第4高機械強度層は、第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に位置決めされ、第4パターンは、第1高機械強度層又は第2高機械強度層から上記第4高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターン、第2パターン、又は第3パターンの開口と第4パターンの開口との重なりが20%以下であるように、第1パターン、第2パターン、又は第3パターンに対してオフセット配列を有する。

40

【0033】

本発明の多層セパレータシステムの層は、特定の用途に有用な機械特性を提供するよう

50

構成され、多種多様な機構及び装置構成を介して取り付けられ得る。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層、又はそれらの組み合わせの少なくとも一部、場合によっては全部が、圧力、加熱、接着剤塗布、化学接着材、プラズマ処理、又はそれらの任意の組み合わせにより相互に少なくとも部分的に取り付けられる。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層、又はそれらの組み合わせの少なくとも一部、場合によっては全部が、接着剤、エポキシ、セメント、PTFE、固体電解質、ゲル電解質、ポリマー電解質、シリコン接着剤、アクリル接着剤、シアノアクリレート、スタイキャスト1266、デルタボンド151、PVDF、PVA、LIPON、LISICON、PE-PP-PVDF、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物 $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ 、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、エピクロヒドリン及びエチレンオキシドP(ECH-co-EO)及びポリ(ビニルアルコール)のコポリマー、ガラス繊維ポリマー電解質、硫化亜鉛、二酸化シリコン、カプトンテープ、ポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド、又はコポリマー、PVDF-co-HFP、 Bi_2O_3 、フッ素非含有バインダ又は芳香族バインダ、ポリアクリル酸リチウム、又はそれらの組み合わせにより相互に少なくとも部分的に取り付けられる。

【0034】

一実施形態では、本発明は、1つ又は複数の固体電解質層をさらに備えたセパレータシステムを提供し、上記1つ又は複数の固体電解質層は、例えば水分子、 CO_2 、 O_2 、又は空気が上記セパレータシステムを通して輸送されるのを防止し、LISICON又はNASICONを含む。

【0035】

一態様では、本発明のセパレータは、電気化学セルの電解質等の1つ又は複数の電解質をさらに備え、これは、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層、又はそれらの任意の組み合わせの少なくとも一部と任意に物理的に接触する。一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極及び負電極を有する電気化学セルのコンポーネントであり、セパレータは、正電極と負電極との間に設けた電解質をさらに備え、電解質は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかと接触する。一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極及び負電極を有する電気化学セルのコンポーネントであり、セパレータは、正電極と負電極との間に設けた第1電解質及び第2電解質をさらに備え、第1電解質は、第2電解質とは異なる組成を有し、第1電解質は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかと接触し、第2電解質は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかと接触し、その場合に、不透過性のイオン伝導性層が間にあることにより、又は親水性若しくは疎水性の挙動又は密度等の異なる化学的性質及び物理的性質により、第1電解質と第2電解質とは相互に混ざり合わない。

【0036】

第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層等のセパレータシステムのコンポーネントの物理特性、化学特性、及び電子特性の選択は、高い電気抵抗、高いイオン伝導率、及び有用な機械的特質の組み合わせ等、電気化学セルにおける用途に有用な正味のセパレータ特性を提供するよう選択される。

【0037】

一実施形態では、例えば、第1開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第1高機械強度層の第1多孔度を提供し、且つ/又は第2開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第2高機械強度層の第2多孔度を提供する。一実施形態では、例えば、第1開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第1高機械強度層の第1多孔度を提供し、又

10

20

30

40

50

は第2開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第2高機械強度層の第2多孔度を提供し、又は第3開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第3高機械強度層の第3多孔度を提供し、又は第4開口パターンは、30%以上の、好ましくはいくつかの用途で40%を超える第4高機械強度層の第4多孔度を提供する。一実施形態では、例えば、第1開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第1高機械強度層の多孔度を提供し、第2開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第2高機械強度層の多孔度を提供する。一実施形態では、例えば、第1開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第1高機械強度層の多孔度を提供し、又は第2開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第2高機械強度層の多孔度を提供し、又は第3開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第3高機械強度層の多孔度を提供し、又は第4開口パターンは、30%~70%、好ましくはいくつかの用途で40%~70%の範囲から選択される第4高機械強度層の多孔度を提供する。

10

【0038】

高機械強度層の開口の一定範囲の幾何学的形状、形状、向き、及びパターンが、本発明のセパレータで有用である。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、又は第4高機械強度層のいずれかの開口は独立して、円形、平行四辺形、矩形、正方形、三角形、楕円形、四角形、五角形、六角形、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される断面形状を有する。一実施形態では、例えば、高機械強度層の開口は、20 μ m以上、場合によってはいくつかの実施形態では50 μ m以上、場合によってはいくつかの実施形態で200 μ m以上、場合によってはいくつかの実施形態で500 μ m以上の少なくとも1つの横寸法（例えば、長さ、幅、直径等）を有する。一実施形態では、例えば、高機械強度層の開口は、1 μ m~1mm、場合によってはいくつかの用途で200 μ m~1mmの少なくとも1つの横寸法を有する。一実施形態では、例えば、高機械強度層の開口は、200 μ m以下、場合によってはいくつかの用途で10 μ m以下、場合によってはいくつかの用途で1 μ m以下の少なくとも1つの横寸法を有する。一実施形態では、例えば、第1パターン、第2パターン、第3パターン、又は第4パターンのいずれかは独立して、対称開口パターン又は非対称開口パターンである。一実施形態では、例えば、第1パターン、第2パターン、第3パターン、又は第4パターンのいずれかは独立して、無作為ではない開口パターンを含む。

20

30

【0039】

一実施形態では、例えば、第1開口パターン、第2開口パターン、第3開口パターン、又は第4開口パターンのいずれかは独立して、レーザ切断、リソグラフィ、エッチング、鋳造、穿孔、成形、打ち抜き、パターンニング、塗布、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるプロセスにより形成される。

【0040】

一実施形態では、第1高機械強度層、及び/又は第2高機械強度層、及び/又は第3高機械強度層、及び/又は第4高機械強度層は、非導電性であり、例えば、これらの層の1つ又は複数は、電気化学セル等の電気化学システムの正電極と負電極との間の直接電気接触を防止するために電気絶縁材料を含む。電気絶縁性の高機械強度層は、カプトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、繊維状セルローズ、及び/又はPE及びPPコーティング等の電気絶縁体で塗布した金属層等の、一定範囲の電気絶縁材料を含み得る。一実施形態では、第1高機械強度層、及び/又は第2高機械強度層、及び/又は第3高機械強度層、及び/又は第4高機械強度層の少なくとも1つは、例えば導電性であり、これらの層の1つ又は複数は、電気絶縁材料を含み、これらの層の1つ又は複数は、導電性材料を含む。第1高機械強度層、及び/又は第2高機械強度層、及び/又は第3高機械強度層、及び/又は第4高機械強度層は、形状記憶ポリマー等の形状記憶特性を特徴とする材料、又は超弾性の特性を特徴とする材料を含む。

40

50

【 0 0 4 1 】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、相互に完全に物理的に接触せず、例えば、電解質にイオン輸送をさせるために第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に少なくともある程度の空間がある構成で設けられ、例えば、第1高機械強度層及び第2高機械強度層がいくつかの点で物理的に取り付けられるがいくつかの他の点では間に空間を有するように相互に接触した粗面を有することにより設けられる。一実施形態では、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、物理的に接触しない。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、20 nm ~ 2 mmの範囲から選択される距離だけ分離される。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層又は第2高機械強度層は、20 nm ~ 2 mmの範囲から選択される距離だけ第3高機械強度層又は第4高機械強度層から分離される。

10

【 0 0 4 2 】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層のいずれか、場合によっては全部が独立して、10 nm ~ 1 mmの範囲で選択される、場合によってはいくつかの用途で1 µm ~ 500 µmの範囲で選択される、場合によってはいくつかの用途で10 nm ~ 50 µmの範囲で選択される平均厚を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層のいずれか、場合によっては全部が独立して、5 µm ~ 1 mmの範囲で選択される、場合によってはいくつかの用途で25 µm ~ 5 mmの範囲で選択される、場合によってはいくつかの用途で100 µm ~ 2 mmの範囲で選択される、場合によってはいくつかの用途で500 µm ~ 1 mmの範囲で選択される平均厚を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層のいずれか、場合によっては全部が独立して、10 nm ~ 2 µmの範囲で選択される、又は2 µm ~ 50 µmの範囲で選択される平均厚を有する。

20

【 0 0 4 3 】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、500 MPa ~ 5000 GPaの範囲で選択されるヤング率を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、5 MPa ~ 1000 GPaの範囲で選択される降伏強度を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、0.005 N ~ 10 Nの範囲で選択される引裂強度、好ましくはいくつかの用途で0.01 Nを超える引裂強度を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、10 N ~ 500 Nの範囲で選択される初期引裂強度、好ましくはいくつかの用途で50 Nを超える初期引裂強度を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、50 MPa ~ 2 GPaの範囲で選択される引張強度を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、10 N cm ~ 1000 N cmの範囲で選択される衝撃強度を有する。

30

40

【 0 0 4 4 】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、平行構成で設けた平面層を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、同心状構成で設けた中空円筒層を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械

50

強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層のいずれか、場合によっては全部が、耐薬品性材料を含む。一実施形態では、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、1つ又は複数の低イオン抵抗層、及び1つ又は複数の化学障壁層は独立して、それに接触して設けた電解質と化学的に適合性があり、且つ/又は独立して、それに接触して設けた電極と化学的に適合性がある。

【0045】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、100以上の融点を有する材料を含む。一実施形態では、例えば、高機械強度層の少なくとも2つは、少なくとも30の差を有する異なる溶融温度を有し、場合によっては、高機械強度層の溶融温度の差は、層の1つを溶融させることにより電気化学セルの2つの電極間のイオン経路が閉じる遮断機構を提供するか、又は代替的に、高機械強度層の溶融温度の差は、層の1つを溶融させることにより電気化学セルの2つの電極間のイオン経路が閉じる遮断機構を提供しない。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、50ppm以下の熱膨張率を有する材料を含む。

【0046】

本発明のセパレータシステムの第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層は、電気化学セルのタイプ等の特定の用途向けに選択された一定範囲の材料を含み得る。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層は独立して、耐薬品性材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層は独立して、熱的に安定な材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、ポリマー、金属、合金、セラミック、木材、ガラス、半導体、織材、及び不織材からなる群から選択される1つ又は複数の材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、50以上の誘電率を有する材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、導電材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、ゲル電解質、固体電解質、及びポリマー電解質からなる群から選択される1つ又は複数の材料を含む。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれか、場合によっては全部が独立して、ポリアクリル酸(PAA)、架橋ポリエチレン(PEX、XLPE)、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET、PETE)、ポリフェニルエーテル(PPE)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリ乳酸(PLA)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン(PB)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリカーボネート(PC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリスチレン(PS)、ポリウレタン(PU)、ポリエステル(PE)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリスルホン(PES)、スチレン-アクリロニトリル(SAN)、エチレン酢酸ビニル(EVA)、スチレン無水マレイン酸(SMA)、PVDF、PEO、PVDF、LIPON、PVDF、LISICON、PVDF、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物(CH₃)₄NOH・5H₂O、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、エピクロヒドリン及びエチレンオキシドP(ECH-co-EO)及びポリ(ビニルアルコール)のコポリマー、PEO-PVA-ガラス繊維ポリマー電解質、硫化亜鉛、二酸化ケイ素、PVA及びPSA、PVA/V6/PSS、PVAN

10

20

30

40

50

6 (P S S + P A A) 、 V 6 / P V A (P S S + P A A) 、 P V M P S S + P A A (3 5 %)) / (P S S + P A A (3 5 %)) 、 (P S S + P A A (3 5 %)) / P V A / (P S S + P A A (3 5 %)) 、 又 は (P S S + P A A (3 5 %)) / (P V A (1 0 %) + P S S (2 0 %) 対 P V A)) / (P S S + P A A (3 5 %)) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、アクリルポリエチレングリコール、アクリルポリプロピレングリコール、アルキルポリブチレングリコール、そのコポリマー、PEO材料、又はPVA材料、及びそれらの組み合わせから選択される1つ又は複数の材料を含む。

【 0 0 4 7 】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの表面は、電解質に対する濡れ性を有する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの表面に、電解質に対して濡れ性のあるコーティングを塗布する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの表面の少なくとも一部に、任意に表面の10%未満を覆う接着剤コーティングを塗布する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの表面の少なくとも一部に、5 μ m未満の厚さを有する接着剤コーティングを塗布する。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの少なくとも1つの表面は、1nm~100nmの範囲から選択されるrms(二乗平均)を特徴とする表面粗さ等の表面粗さを有し、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、又は第4高機械強度層の少なくとも一部の間電解質用の空間を提供する。一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極及び負電極を有する電気化学セルにおけるコンポーネントであり、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかの少なくとも1つの表面は、1nm~1000nmの範囲から選択されるrmsを特徴とする表面粗さ等の表面粗さを有し、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、又は第4高機械強度層と電気化学セルの正電極又は負電極との間に電解質用の空間を提供する。一実施形態では、例えば、表面粗さは、高機械強度層の2つの少なくとも一部間に、又は高機械強度層の少なくとも一部と正電極又は負電極との間に、5nm~5マイクロメートルの範囲から選択される距離を提供する。

【 0 0 4 8 】

一態様では、本発明は、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレイム層、スペーサ、化学障壁層の少なくともいくつか、又はそれらの任意の組み合わせが、高い表面エネルギー、好ましくはいくつかの用途で10mJ/m²以上の表面エネルギーを有するセパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、これらのコンポーネントのいずれかの表面エネルギーは、電解質に対する層の濡れ性を向上させる。一実施形態では、例えば、これらのコンポーネントのいずれかの表面エネルギーは、相互又は電気化学セルの電極に対する層の取り付けに役立つ。

【 0 0 4 9 】

一態様では、セパレータは、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかに設けた1つ又は複数のコーティングをさらに備える。一実施形態では、例えば、1つ又は複数のコーティングは独立して、1つ又は複数の非導電性コーティングを含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数のコーティングは独立して、1つ又は複数の疎水性コーティング及び/又は親水性コーティングを含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数のコーティングは独立して、ポリエチレングリコールを含む。一実施形態では、例えば、1つ又は複数のコーティングは、電気化学セルの正電極から負電極への物質輸送を防止する。一実施形態では、例えば、1つ又は複数のコーティングは独立して、10nm~2 μ mの範囲から選択される厚さを有する。一実施形態で

は、例えば、セパレータは、硫黄系カソードを有する電気化学セル用であり、1つ又は複数のコーティングは、疎水性のポリスルフィドを弾いて電気化学セルの性能及びサイクル寿命を向上させる。一実施形態では、疎水性又は親水性コーティングを、硫黄系カソードLi電池に設ける。最新の硫黄系カソードLi電池の問題は、電気化学反応が電解質において分解し、したがって電解質を通して硫黄電極からLi電極への材料(媒介ポリスルフィド)の通過に起因した著しい容量損失があり得ることである。この問題を防止するために、特定の実施形態のセパレータには、疎水性のポリスルフィドを弾くことで材料通過及び容量損失を妨げるポリエチレングリコール材料(親水性)を塗布する。本発明の実施形態におけるコーティングの使用は、いわば、例えばリチウム-空気及びリチウム水電気化学セルにおけるセパレータの疎水性コーティングにより、Liアノードを水分から保護するのにも有用である。

10

【0050】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層のいずれかは独立して、Al、Ni、Cu、及びステンレス鋼からなる群から任意に選択される金属層である。一実施形態では、例えば、コーティングは、PTFE、PE、PP、PVC、又はポリイミドを任意に含む非導電性コーティングである。

【0051】

本発明は、一定範囲の電気化学システムで有用なセパレータシステムを含む。一実施形態では、例えば、本発明は、一次電気化学セル又は二次電気化学セル用のセパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、リチウム電池、アルカリ電池、亜鉛電池、又は鉛蓄電池用のセパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、リチウム金属-空気電池、リチウムイオン電池、リチウム空気電池、Fe-空気電池、Al-空気電池、又は亜鉛-空気電池用のセパレータシステムを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、燃料電池、フロー電池システム、半固体電池、3D電池、ナノ電池、マイクロ電池、又は電気化学キャパシタ用のセパレータシステムを提供する。

20

【0052】

別の態様では、本発明は、(i)負電極と、(ii)正電極と、(iii)正電極と負電極との間に設けた第1電解質と、(iv)電解質と接触して負電極と正電極との間に設けた本発明のセパレータシステムとを備えた電気化学セルであって、セパレータシステムは、電解質のイオンを正電極と負電極との間で輸送可能であるよう位置決めされる電気化学セルを提供する。一態様では、セパレータシステムは、正電極と負電極との間の電気接触を防止する。当業者には理解されるように、本明細書に記載のセパレータシステムのいずれを電気化学セル等の本発明の電気化学システムに用いてもよい。

30

【0053】

一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極及び負電極と物理的に接触して設けられる。一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極と負電極との間に $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の、場合によってはいくつかの用途で好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ を超えるイオン伝導率を提供する。一実施形態では、例えば、セパレータシステムは、正電極から負電極まで $0.5 \text{ cm}^2 \sim 25 \text{ cm}^2$ の範囲で選択される、好ましくはいくつかの用途で 5 cm^2 未満の正味イオン抵抗を提供する。

40

【0054】

一実施形態では、電気化学セルは、正電極と負電極との間に設けた化学障壁層をさらに備え、電気化学セルは、正電極と負電極との間に設けた第2電解質をさらに備え、化学障壁層は、第1電解質と第2電解質との混合を防止する。

【0055】

一実施形態では、例えば、高機械強度層のオフセット配列は、正電極と負電極との間に直接的な直線経路を提供しない。一実施形態では、例えば、オフセット配列は、製造欠陥、外的物体、又は、正電極又は負電極上のデンドライト形成による正電極と負電極との間の電気接触を介した短絡を防止する。この態様の実施形態は、例えば、デンドライト形成

50

から生じる正電極から負電極への電氣的短絡又は熱暴走問題を最小化又は防止するのに有益である。この態様の実施形態は、例えば、サイクル充電強化及び/又は高い放電率性能が可能な電気化学セルを提供するのに有用である。

【0056】

一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層の少なくとも1つ、又はそれらの任意の組み合わせは、圧力、加熱、接着剤塗布、化学接着材、プラズマ処理により、又は1つの層若しくは電極への別の層の堆積又は塗布、若しくはそれらの任意の組み合わせにより、正電極又は負電極に少なくとも部分的に取り付けられる。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層の少なくとも1つ、又はそれらの任意の組み合わせは、接着剤、エポキシ、セメント、テフロンコーティング、固体電解質、ゲル電解質、又はポリマー電解質により、正電極又は負電極に少なくとも部分的に取り付けられる。一実施形態では、例えば、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、第4高機械強度層、低イオン抵抗層、フレーム層、スペーサ、化学障壁層の少なくとも1つ、又はそれらの任意の組み合わせは、正電極又は負電極の表面に堆積させたコーティングを含む。

10

【0057】

一実施形態では、例えば、本発明は、少なくとも300サイクル、好ましくはいくつかの用途で少なくとも500サイクルのサイクル容量を有する本セパレータシステムを組み込んだ電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、C/5以上の放電率で100mAh g⁻¹以上の比容量を有する本セパレータシステムを組み込んだ電気化学セルを提供する。

20

【0058】

本発明の電気化学セル及びセパレータシステムは、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、非プロトン性電解質、水性電解質、及び非水電解質を含む、一定範囲の電解質と適合性がある。一実施形態では、例えば、電解質は、固体電荷保持媒体又はゲル電極を含む。一実施形態では、例えば、電解質は高分子媒体を含む。一実施形態では、例えば、電解質は、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素含有コポリマー、ポリアクリロニトリル、及びそれらの任意の組み合わせを含む。

30

【0059】

一実施形態では、例えば、電解質は、1つ又は複数の非水溶媒中に少なくとも部分的に溶解したアルカリ金属塩を含む。一実施形態では、例えば、電解質は、溶媒及び支持塩を含み、溶媒は、有機カーボネート、エーテル、エステル、ホルメート、ラクトン、スルホン、スルホラン、1,3-ジオキソラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、メチルジフルオロアセタート、エチルジフルオロアセタート、ジメトキシエタン、ジグライム(bis(2-メトキシエチル)エーテル)、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、2MeTHF、1,2-DME、又はより大きなグライム類、スルホラン、ギ酸メチル、酢酸メチル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、支持塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiSO₃CF₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、それらの任意の組み合わせからなる群から選択される。一実施形態では、例えば、電解質は、PVdF、PVdF-HFPコポリマー、PAN、及びPEO、及びそれらの混合物から選択されるゴルフニング剤、EC、PC、DEC、DMC、EMC、THE、2MeTHF、1,2-DME、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される可塑剤、並びにLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiSO₃CF₃、LiN(CF₃SO₂)₂、及びLiN(SO₂C₂F₅)₂からなる群から選択されるLi塩を含む。

40

【0060】

50

一態様では、本発明は、正電極を含む第1側に第1電解質と、負電極を含む第2側に第2電解質とを有する電気化学セルを提供し、第1電解質は、第2電解質とは異なる組成を有し、電気化学セルは、正電極と負電極との間に位置決めしたイオン伝導性保護膜を含む1つ又は複数の化学障壁層をさらに備える。この態様の一実施形態では、第1電解質は水性電解質であり、第2電解質は非プロトン性電解質である。この態様の一実施形態では、第1電解質及び第2電解質の少なくとも一方は固体電解質である。

【0061】

本発明の電気化学セル及びセパレータシステムは、一定範囲の組成、フォームファクタ、及び装置の幾何学的形状を有する電極と適合性がある。一実施形態では、例えば、負電極、正電極、又は両方が、マイクロサイズ材料又はナノサイズ材料を含む。本明細書で用いられる場合、ナノサイズは、1nm~1000nmの範囲で選択される少なくとも1つの物理的寸法（例えば、長さ、高さ、幅、直径等）を有する粒子又は薄膜等の構造を指す。本明細書で用いられる場合、マイクロサイズは、1 μ m~1000 μ mの範囲で選択される少なくとも1つの物理的寸法（例えば、長さ、高さ、幅、直径等）を有する粒子又は薄膜等の構造を指す。一実施形態では、例えば、負電極又は正電極は、活正電極粒子及び伝導性粒子の混合物等の粉体の形態である。一実施形態では、例えば、負電極又は正電極は薄膜の形態である。一実施形態では、例えば、本発明は、正電極又は負電極の少なくとも一方が溶媒和リチウム又は溶媒和リチウム合金等の溶媒和金属の形態である、電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、正電極又は負電極の少なくとも一方が熔融金属の形態である電気化学セルを提供する。

【0062】

一実施形態では、例えば、本発明は、負電極が、リチウム、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、鉛、ゲルマニウム、マグネシウム、カドミウム、ビスマス、インジウム、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、ニッケル、マンガン、銅、ナトリウム遷移金属リン酸塩、ナトリウム混合金属リン酸塩、 $Li_4/3Ti_5/3O_4$ 、黒鉛、スズの合金、コバルト、炭素、 $LiVO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4/3Ti_5/3O_4$ 、 TiO_2 、 WO_2 、及び MoO_2 からなる群から選択される材料を含む、電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、正電極が、黒鉛、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiVO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 TiO_2 、 WO_2 、及び MoO_2 からなる群から選択される材料を含む、電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、正電極が、(i) Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、及び $LiFePO_4$ からなる群から選択されるリチウム化金属酸化物系カソードと、(ii) $Ag_xV_2O_5$ 、 $Cu_xV_2O_5$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 CuO 、 Ag_2CrO_4 、及び MoO_3 からなる群から選択され、xが0~2の範囲である非リチウム化金属酸化物系カソードと、(iii) FeS_2 、 TiS_2 、 FeS 、及び CuS からなる群から選択されるリチウム化金属酸化物系カソードと、(iv) 硫黄元素、ポリスルフィド類、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される活性硫黄カソードと、(v) 水等の水性の電気化学的に活性な成分、又は過酸化物、過酸化水素、 O_2 、 SO_2 、及び NO_2 等の気体状、液体状、及び固体状の酸化剤及びそれらの組み合わせからなる群から選択される水溶性酸化剤を含む、PEO/炭素/金属酸化物型カソード構造であり、水溶性固体酸化剤は、 $NaNO_2$ 、 KNO_2 、 Na_2SO_3 、及び K_2SO_3 からなる群から選択され、カソード構造の導電性コンポーネントは、ニッケル等の多孔質触媒担体であり、上記カソード構造の電気化学的に活性な材料は空気を含む、PEO/炭素/金属酸化物型カソード構造と、からなる群から選択される材料を含む電気化学セルを提供する。

【 0 0 6 3 】

本発明の電気化学セルは、一次電気化学セル及び二次電気化学セルを含む。一実施形態では、例えば、本発明は、リチウム電池、アルカリ電池、亜鉛電池、鉛蓄電池、リチウム金属 - 空気電池、リチウムイオン電池、リチウム空気電池、F e - 空気電池、A l - 空気電池、又は亜鉛 - 空気電池を含む電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、燃料電池、フロー電池システム、半固体電池、3 D 電池、ナノ電池、マイクロ電池、又は電気化学キャパシタを含む電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、薄膜電池を含む電気化学セルを提供する。一実施形態では、例えば、本発明は、アルカリ金属イオン電池である電気化学セルを提供する。

【 0 0 6 4 】

一実施形態では、例えば、本発明は、1つ又は複数のリチウムイオン電気化学セル等の1つ又は複数の電気化学セルを備えた電池パックを提供する。当業者には理解されるように、本発明のセパレータシステム及び電気化学セルのいずれを本発明のアルカリ金属燃料電池に用いてもよい。

【 0 0 6 5 】

一態様では、本発明は、アルカリ金属燃料電池であって、(i) 固体アルカリ金属及び溶媒中に溶解したアルカリ金属を燃料として含む再生可能なアノードと、(i i) 固定の電子伝導性コンポーネント、アルカリ金属のイオン用の電解質を含むイオン伝導性コンポーネント、及び電池の動作環境から得られる流体酸化剤を含むカソード構造と、(i i i) アノード及びカソード構造間に設けた本発明のセパレータシステムとを備えた、アルカリ金属燃料電池を提供する。当業者には理解されるように、本明細書に記載のセパレータシステムのいずれを本発明のアルカリ金属燃料電池に用いてもよい。

【 0 0 6 6 】

一態様では、本発明は、電気化学セルを作製する方法であって、(i) 負電極を設けるステップと、(i i) 正電極を設けるステップと、(i i i) 正電極と負電極との間に電解質を設けるステップと、(i v) 正電極と負電極との間に位置決めしたセパレータシステムを設けるステップであり、セパレータシステムは、(i) 第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(i i) 第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層とを備え、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、第1高機械強度層及び第2高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層及び第2高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされる、セパレータシステムを設けるステップとを含む方法を提供する。一実施形態では、セパレータシステムは、電解質と少なくとも部分的に物理的に接触する。一実施形態では、本方法は、正電極と負電極との間にイオン伝導性化学障壁を設けるステップをさらに含み、イオン伝導性化学障壁は、正電極と接触した第1電解質を負電極と接触した第2電解質から分離し、第1電解質は第2電解質とは異なる組成を有し、イオン伝導性化学障壁は、第1電解質と第2電解質との混合を防止する。当業者には概して理解されるように、本セパレータシステムと、本明細書に記載のコンポーネント、材料、及び特性の特定の実施形態及び組み合わせの全てを含む本発明のシステムとのいずれを、本電気化学セルを作製する方法で用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

一態様では、本発明は、電流を発生させる方法であって、(i) 電気化学セルを設けるステップであり、電気化学セルは、(1) 第1高機械強度層であり、第1高機械強度層を貫通して第1パターンで設けた複数の開口を有する第1高機械強度層と、(2) 第2高機械強度層であり、第2高機械強度層を貫通して第2パターンで設けた複数の開口を有し、第2パターンは、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1高機械強度層の開口と第2高機械強度層の開口との重なりが20%以下であるように第

10

20

30

40

50

1パターンに対してオフセット配列を有する第2高機械強度層とを備え、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は、第1高機械強度層及び第2高機械強度層に接触して設けた電解質のイオンを第1高機械強度層及び第2高機械強度層を通して輸送可能であるように位置決めされる、電気化学セルを設けるステップと、(i i) 電気化学セルを放電させるステップとを含む方法を提供する。一実施形態では、この態様の方法は、電気化学セルを充電するステップをさらに含む。一実施形態では、この態様の方法は、電気化学セルを複数の充電及び放電サイクルでサイクル充電するステップをさらに含む。当業者には概して理解されるように、本セパレータシステムと、本明細書に記載のコンポーネント、材料、及び特性の特定の実施形態及び組み合わせの全てを含む本発明のシステムとのいずれを、本電流を発生させる方法で用いてもよい。

10

【0068】

理論に束縛されることを望むものではないが、本発明に関する基本原理又は機構の概要又は理解に関して、本明細書で説明され得る。説明又は仮説の最終的な正確さに関係なく、本発明の実施形態は有効且つ有用であることが認識される。

【図面の簡単な説明】**【0069】**

【図1】コンプリメンタリな開口パターンを有する平行な第1高機械強度層及び第2高機械強度層を備えた電気化学システム用の多層セパレータシステムであり、第2開口パターンが、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口との重なりがないように第1パターンに対してオフセット配列を有する多層セパレータシステムの側面斜視図を提供する。

20

【図2】コンプリメンタリな開口パターンを有する平行な第1高機械強度層及び第2高機械強度層を備えた電気化学システム用の多層セパレータシステムであり、第2開口パターンが、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口とに選択範囲の重なり、例えばセパレータシステムにおけるデンドライト成長を最小化又は回避する選択範囲の重なりがあるように第1パターンに対してオフセット配列を有する多層セパレータシステムの側面斜視図を提供する。

【図3】電解質含有層により分離されたパターン化した第1高機械強度層及び第2高機械強度層を有する、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。

【図4】電解質含有層により分離されたパターン化した第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層を有する本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。

30

【図5】電解質含有層により分離された第1高機械強度層及び第2高機械強度層の開口及び中実領域の向きを示す、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。

【図6】電解質含有層により分離されたパターン化した第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層の開口及び中実領域の向きを示す、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。

【図7】コンプリメンタリなパターン開口を有する2つのパターン化した高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明のリチウム電池の断面図を提供する概略図を提供する。

40

【図8】コンプリメンタリなパターン開口を有する4つのパターン化した高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明のリチウム電池の断面図を提供する概略図を提供する。

【図9】コンプリメンタリなパターン開口を有する3つのパターン化した高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明の電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10A】リチウム金属アノードと、カソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する3つの高機械強度層、2つの低イオン抵抗層、2つの電解質含有空隙、及びフレームコンポーネントを備えたセパレータシステムとを備えた、本発明の電気化学セルの断面

50

図を提供する概略図を提供する。

【図10B】保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li - 空気電池、Li - 水電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（Li⁺等）を通すが水、空気、CO₂、汚染物、及び電気化学セルの性能を低下させる材料に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10C】保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li - 空気電池、Li - 水電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（Li⁺等）を通すが水、空気、CO₂、汚染物、及び電気化学セルの性能を低下させる材料に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10D】保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li - 硫黄電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（Li⁺等）を通すが電気化学セルの性能を低下させるカソードとアノードとの間の粒子通過に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

10

【図10E】セパレータを有する電気化学セルであり、アノードに隣接したセパレータの伝導側が、例えば、デンドライト成長を停止させ、モス状堆積等でのアノード損失を低減し、且つサイクル充電時にカソード物質がアノードへ移ってアノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるのを防ぐことにより、アノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10F】セパレータを有する電気化学セルであり、有孔セパレータ板及び多孔質層が、電極間の電気絶縁を提供するが流体電解質（水性又は非プロトン性）を介した電極間のイオン接続を提供することによりセパレータとして働く、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

20

【図10G】セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10H】セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の超弾性及び/又は形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10I】セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の超弾性及び/又は形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

30

【図10J】セパレータを有する電気化学セルであり、セパレータの伝導側が、アノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるサイクル充電時のケイ素の大きな変形等におけるアノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図10K】セパレータを有する電気化学セルであり、アノードに隣接したセパレータの伝導側が、アノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるサイクル充電時のケイ素の大きな変形等におけるアノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。

【図11A】本発明のいくつかのセパレータシステムの多孔質パターン層の設計の例を提供する。

40

【図11B】本発明のいくつかのセパレータシステムの多孔質パターン層の設計の例を提供する。

【図12】本発明のセパレータシステムを含む電気化学セルの断面図の概略図を示す。

【図13】本発明の電気化学システムにおけるデンドライト成長の潜在的軌道を示す概略図を提供する。

【図14】パネルA～Mで、本発明のセパレータシステムのパターン化した高機械強度層で有用なコンプリメンタリな開口パターン¹の例を提供する。

【図15】(A) 125ミクロンの全厚を有する本発明の多層セパレータシステム及び(B) 25ミクロンの厚さを有するCelgardセパレータを有する電気化学セルのサイ

50

クル数の関数としての、充電容量及び放電容量 (mAh/g) のプロットを提供する。

【図16】(B、線2及び3)従来のセパレータを有する電気化学セルと比較した、(A、線1、5、及び6)本発明の多層セパレータシステム、Li金属アノード、及びLiCoO₂カソードを有する電気化学セルのサイクル数の関数としての充電容量及び放電容量 (mAh/g) のプロットを提供する。

【図17】(線F及びD)2つのCelgard層間に有孔カプトンを設けて作製した参照電極及び(線H及びI)25ミクロンの厚さを有するCelgardセパレータと比較した、(線A、B、及びC)本発明の多層セパレータシステム、Li金属アノード、及びLiCoO₂カソードを有する電気化学セルのサイクル数の関数としての充電容量及び放電容量 (mAh/g) のプロットを提供する。

【図18】コンプリメンタリな開口パターンを有する3つの高機械強度層を備えた多層セパレータを有する本発明の電気化学セルを示す概略図を提供する。

【図19】図18に示す多層セパレータを通過するLi⁺イオンの軌道を示す概略図を提供する。

【図20】2つの対称的な(5/9)インチリチウムチップからの定電流リチウムストリッピングに関するサイクル時間(時)に対するセル電圧(V対Li)のプロットを提供する。

【図21】電流[ミリアンペア]対時間[時]及び電圧[V]対時間[時]のプロットを提供する。

【図22】Li-金属、LiFePO₄カソードで作製したCR2032セルでの時間[秒]の関数としての電流[A](上)及び電圧[V](下)のプロットを提供する。

【図23】一実施形態のセパレータシステムで有用な有孔層の写真を提供する。

【図24】一実施形態のセパレータシステムで有用な有孔層の写真を提供する。

【図25】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【図26】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【図27】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【図28】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【図29】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【図30】一実施形態のセパレータで有用な有孔層の写真を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0070】

概して、本明細書で用いる用語及び句は、当業者に既知の標準的な教科書、雑誌文献、及び文脈を参照して見ることができる、当該技術分野において認知されている意味を有する。以下の定義は、本発明に関する特定の用途を明確化するために提供される。

【0071】

図面を参照すると、同様の符号は、同様の符号は同様の要素を示し、2つ以上の図面に現れる同じ番号は同じ要素を指す。さらに、下記では以下の定義が適用される。

【0072】

用語「電気化学セル」は、化学エネルギーを電気エネルギーに、又は電気エネルギーを化学エネルギーに変換する装置及び/又は装置コンポーネントを指す。電気化学セルは、2つ以上の電極(例えば、正電極及び負電極)及び電解質を有し、電極表面で生じる電極反応は、電荷移動プロセスをもたらす。電気化学セルとして、限定はされないが、一次電池、二次電池、及び電解システムが挙げられる。特定の実施形態では、電気化学セルという用語は、燃料電池、スーパーキャパシタ、キャパシタ、フロー電池、金属-空気電池、及び半固体電池を含む。一般的なセル及び/又は電池構成は、当該技術分野で既知であり、例えば、米国特許第6,489,055号、第4,052,539号、第6,306,540号、Seele and Dahn J. Electrochem. Soc. 147(3)892-898(2000)を参照されたい。

【0073】

用語「容量」は、電池等の電気化学セルが保持できる総電荷量を指す電気化学セルの特

10

20

30

40

50

微である。容量は、通常はアンペア時の単位で表す。用語「比容量」は、単位重量あたりの電池等の電気化学セルの容量出力を指す。比容量は、通常はアンペア時 kg^{-1} の単位で表す。

【0074】

用語「放電率」は、電気化学セルが放電される電流に関する。放電率は、アンペア単位で表すことができる。代替的に、放電率は、電気化学セルの定格容量に正規化して $C / (Xt)$ として表すことができ、式中、 C は電気化学セルの容量であり、 X は変数であり、 t は本明細書で用いられる場合は1時間に等しい指定の時間単位である。

【0075】

「電流密度」は、単位電極面積あたりに流れる電流を指す。

10

【0076】

電極は、イオン及び電子を電解質と交換する導体と外部回路とを指す。「正電極」及び「カソード」は、本明細書では同義に用いられ、電気化学セルにおいて高い電極電位（すなわち、負電極よりも高い）を有する電極を指す。「負電極」及び「アノード」は、本明細書では同義に用いられ、電気化学セルにおいて低い電極電位（すなわち、正電極よりも低い）を有する電極を指す。カソード還元は、化学種の電子（単数又は複数）の獲得を指し、アノード酸化は、化学種の電子（単数又は複数）の損失を指す。本電気化学セルの正電極及び負電極は、アセチレンブラック、カーボンブラック、粉末状黒鉛、コークス、炭素繊維、グラフェン、及び金属粉末等の導電性希釈剤をさらに備えることができ、且つ/又はポリマーバインダ等のバインダをさらに備えることができる。いくつかの実施形態で正電極に有用なバインダは、ポリフッ化ビニル（PVDF）等のフルオロポリマーを含む。本発明の正電極及び負電極は、電気化学及び電池科学の分野で既知の一定範囲の有用な構成及びフォームファクタで設けることができ、これには、薄膜電極構成等の薄い電極設計が含まれる。電極は、本明細書に開示し且つ当該技術分野で既知のように、例えば、米国特許第4,052,539号、第6,306,540号、及び第6,852,446号に例えば開示されているように製造される。いくつかの実施形態では、電極は、電極物質のスラリー、導電性の不活性材料、バインダ、及び液体キャリアを電極集電体に堆積させてから、キャリアを蒸発させて緻密体を集電体と電気接触させることにより、通常は作製される。

20

【0077】

「電極電位」は、種々の酸化（原子価）状態で化学種が参照電極内に又はこれと接触して存在することによる、この電極に対して通常測定される電圧を指す。

30

【0078】

「電解質」は、固体状態、液体状態（最も一般的）、又はより頻度は低いがガス（例えば、プラズマ）であり得るイオン伝導体を指す。

【0079】

「標準電極電位」(E°) は、溶質の濃度が1M、ガス圧が1atm、温度が25である場合の電極電位を指す。本明細書で用いられる場合、標準電極電位は、標準水素電極に対して測定される。

【0080】

「活物質」は、電気化学セルにエネルギーを蓄積及び/又は伝達する電気化学反応に関与する電極における材料を指す。

40

【0081】

「カチオン」は、正に帯電したイオンを指し、「アニオン」は、負に帯電したイオンを指す。

【0082】

「電気接触」及び「電気連通」は、電流が物体から物体へ効率的に流れるような1つ又は複数の物体の配置を指す。例えば、いくつかの実施形態では、両者間の電気抵抗が100未満である2つの物体が、相互に電気連通していると考えられる。電気接触は、外部の装置又は回路との電気連通、例えば電気相互接続を確立するのに用いる装置又は物体の

50

コンポーネントも指し得る。「電気連通」は、電子移動の形態等での相互間の電荷移動が可能な2つ以上の材料及び/又は構造の能力を指す。いくつかの実施形態では、電気連通したコンポーネントは、直接的に電気連通しており、電子信号又は電荷担体がコンポーネントからコンポーネントへ直接移送される。いくつかの実施形態では、電気連通したコンポーネントは、間接的に電気連通しており、電子信号又は電荷担体が、コンポーネントを分離する回路素子等の1つ又は複数の中間構造を介してコンポーネントからコンポーネントへ間接的に移送される。

【0083】

「熱接触」及び「熱連通」は、同義に用いられ、集電体又は伝熱棒及びヒートシンク又は熱源等の要素又は材料が熱的に分離又は熱的に絶縁された場合よりも2つの要素間で熱が効率的に伝達されるような、それらの向き又は位置を指す。要素又は材料は、熱的に分離又は熱的に絶縁された場合よりも急速に両者間に熱が輸送される場合に、熱連通又は熱接触していると考えられる。熱連通又は熱接触した2つの要素は、熱平衡又は熱的定常状態に達することができ、いくつかの実施形態では、常に相互に対して熱平衡又は熱的定常状態にあると考えられ得る。いくつかの実施形態では、相互に熱連通した要素は、熱伝導材料又は中間熱伝導材料若しくは装置コンポーネントにより相互に分離される。いくつかの実施形態では、相互に熱連通した要素は、1 μm 以下の距離だけ分離される。いくつかの実施形態では、相互に熱連通した要素は、物理的に接触して設けられる。

【0084】

「高機械強度」は、例えば二次電気化学セルの充放電サイクル中に電気化学セルの正電極と負電極との間のデンドライト成長を防止するのに十分な機械的強度を有する、第1高機械強度層、第2高機械強度層、第3高機械強度層、及び第4高機械強度層等の本発明のセパレータシステムのコンポーネントの特性を指す。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、電極間のデンドライト成長に起因した貫通を防止するのに十分な機械的強度を有する。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、電気化学セルの正電極と負電極との間のデンドライト成長に起因した両電極間の短絡を防止するのに十分な機械的強度を有する。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、500 MPa以上のヤング率、場合によってはいくつかの用途で1 GPa以上のヤング率、場合によってはいくつかの用途で10 GPa以上のヤング率、場合によってはいくつかの用途で100 GPa以上のヤング率を特徴とする。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、5 MPa以上の降伏強度、場合によってはいくつかの用途で50 MPa以上の降伏強度、場合によってはいくつかの用途で100 MPa以上の降伏強度、場合によってはいくつかの用途で500 MPa以上の降伏強度を特徴とする。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、0.005 N以上の引裂強度、場合によってはいくつかの用途で0.05 N以上の引裂強度、0.5 N以上の引裂強度、1 N以上の引裂強度を特徴とする。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、10 N以上の初期引裂強度、場合によってはいくつかの用途で100以上の初期引裂強度を特徴とする。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、50 MPa以上の引張強度、場合によってはいくつかの用途で100 MPa以上の引張強度、場合によってはいくつかの用途で500 MPa以上の引張強度、場合によってはいくつかの用途で1 GPa以上の引張強度を特徴とする。一実施形態では、例えば、高機械強度層は、10 Ncm以上の衝撃強度、場合によってはいくつかの用途で50 Ncm以上の衝撃強度、場合によってはいくつかの用途で100 Ncm以上の衝撃強度、場合によってはいくつかの用途で500 Ncm以上の衝撃強度を特徴とする。

【0085】

「耐薬品性」は、電気化学セル等の電気化学システムの作動環境において引張保持率及び伸び保持率が少なくとも90%である、本発明のセパレータ及び電気化学システムの層等のコンポーネントの特性を指す。

【0086】

「熱的に安定」は、融点が100を超え、好ましくはいくつかの実施形態で300を超え、場合によっては熱膨張率が50 ppm/未満である、本発明のセパレータ及び

10

20

30

40

50

電気化学システムの層等のコンポーネントの特性を指す。一実施形態では、「熱的に安定」は、電気化学セルの性能を大幅に低下させる温度と共にサイズ又は形状の変化を起こさずに充電式電気化学セルで実施できるような、セパレータシステムのコンポーネントの特性を指す。

【0087】

「多孔度」は、開口、チャネル、空隙等の孔に対応する高機械強度層等の材料又はコンポーネントの量を指す。多孔度は、高機械強度層等の材料、構造、又は装置コンポーネントが占める総体積に対する、孔、チャネル、空隙等の孔に対応する材料、構造、又は装置コンポーネントの体積の割合として表すことができる。

【0088】

図1は、コンプリメンタリな開口パターンを有する平行な第1高機械強度層及び第2高機械強度層を備えた電気化学システム用の多層セパレータシステム100(1)であり、第2開口パターンが、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口との重なりがないように第1パターンに対してオフセット配列を有する多層セパレータシステム100(1)の側面斜視図を提供する。図1に示すように、多層セパレータシステム100(1)は、複数の開口、例えば104(1)及び104(4)を備えた第1パターンを有する第1高機械強度層102(1)と、第2の複数の開口、例えば104(2)及び104(3)を備えた第2パターンを有する第2高機械強度層102(2)とを備える。第1層及び第2層は、高さH、長さL、及び幅又は厚さW等の平面状の幾何学的形状及び横寸法を特徴とする。図1に示すように、開口104は、第1高機械強度層102(1)又は第2高機械強度層102(2)の厚さを貫通する。各開口104も、高さh、長さl、及び幅又は厚さ(図示せず)等の横寸法を特徴とする。

【0089】

第2高機械強度層102(2)への第1高機械強度層102(1)のパターンの重畳を、第2高機械強度層102(2)上に複数のオフセット破線区域106(1)として概略的に表し、第1高機械強度層102(1)への第2高機械強度層102(2)の重畳を、第1高機械強度層102(1)上に複数のオフセット破線区域106(2)として概略的に表す。図1に示す実施形態では、第1パターン及び第2パターンはチェッカー盤に似ており、例えば、第1パターンが黒マスに相当し、第2パターンがチェッカー盤の赤マスに相当する。しかしながら、当業者には明らかとなるように、第1パターン及び第2パターンが相互に対してオフセット配列を有し、例えば、第1高機械強度層102(1)から第2高機械強度層102(2)まで垂直に延びる軸に沿った開口104の重なりが50%、40%、30%、20%、10%、5%、2%、又は0%以下である限り、ハニカムパターン、最密円パターン、煉瓦パターン、三角形パターン等の他のパターンも可能である。図1に示す実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口との重なりがない。図1に示す矢印108(1)及び108(2)は、第1高機械強度層102(1)から第2高機械強度層(102(2)まで垂直に延びる軸に沿って重ならない開口の領域を示すために設けられる。第1高機械強度層の第1開口パターン及び第2高機械強度層の第2開口パターンのオフセット配列は、例えば、成長するデンドライトを機械的に遮ること及び/又は熱力学的及び/又は動力学的に不利な曲線軌道を伴う経路を必要とすることにより、第1高機械強度層及び第2高機械強度層の組み合わせを通したデンドライト成長を防止する。例えば、デンドライトは、点110(1)で第1高機械強度層102(1)により物理的に遮られるので、矢印Aで示すように第2高機械強度層102(2)の開口104(3)を通過することしかできない。同様に、デンドライトは、点110(2)で第2高機械強度層102(2)により物理的に遮られるので、矢印Bで示すように第1高機械強度層102(1)の開口104(4)を通過することしかできない。

【0090】

図2は、コンプリメンタリな開口パターンを有する平行な第1高機械強度層及び第2高

10

20

30

40

50

機械強度層を備えた電気化学システム用の多層セパレータシステム100(2)であり、第2開口パターンが、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口とに選択範囲の重なりがあるように第1パターンに対してオフセット配列を有する多層セパレータシステム100(2)の側面斜視図を提供する。図2に示すように、多層セパレータシステム100(2)は、複数の開口、例えば104(5)及び104(9)を備えた第1パターンを有する第1高機械強度層102(3)と、第2の複数の開口、例えば104(6)、104(7)、及び104(8)を備えた第2パターンを有する第2高機械強度層102(4)とを備える。第1高機械強度層及び第2高機械強度層102は、高さH、長さL、及び幅又は厚さW等の横寸法を特徴とする。図2に示すように、開口104は、第1高機械強度層102(3)及び第2高機械強度層102(4)の厚さを貫通する。各開口104も、高さh、長さl、及び幅又は厚さ(図示せず)等の横寸法を特徴とする。

10

【0091】

第2高機械強度層102(4)への第1高機械強度層102(3)のパターンの重畳を、第2高機械強度層102(4)上に複数のオフセット破線区域106(3)として概略的に表し、第1高機械強度層102(3)への第2高機械強度層102(4)の重畳を、第1高機械強度層102(3)上に複数のオフセット破線区域106(4)として概略的に表す。図2に示す実施形態では、第1パターン及び第2パターンは、第1高機械強度層102(3)から第2高機械強度層102(4)まで垂直に延びる軸に沿った開口104の選択された重なりがあるように相互に対してオフセット配列を有する。一実施形態では、例えば、選択された重なりは、50%、40%、30%、20%、10%、5%、又は2%以下である。図2に示す実施形態では、第1高機械強度層から第2高機械強度層まで垂直に延びる軸に沿った第1パターンの開口と第2パターンの開口との重なりは、0よりも大きい。図2に示す矢印は、開口の重複領域112と、第1高機械強度層102(3)から第2高機械強度層102(4)まで垂直に延びる軸に沿って重ならない開口の領域とを示すために設けられる。第1高機械強度層の開口パターン及び第2高機械強度層の開口パターンのオフセット配列は、例えば、デンドライト成長を遮ること及び/又は熱力学的及び/又は動力学的に不利な曲線軌道を伴う経路を必要とすることにより、第1高機械強度層及び第2高機械強度層の組み合わせを通したデンドライト成長を防止する。

20

【0092】

本発明は、以下の非限定的な実施例によりさらに理解することができる。

30

【実施例1】

【0093】

電池用、充電式リチウム電池用等の電気化学システム及び化学システム用の、特にLi-金属電池におけるデンドライト短絡を防止するための新規セパレータ

図3は、電解質含有層(層M)により分離されたコンプリメンタリな開口パターンを有する第1高機械強度層及び第2高機械強度層(層R及び層F)を有する、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。図4は、電解質含有層(層M)により分離された第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層(層R及びF)を有する本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。図3及び図4において、層(R)及び層(F)は、例えば電気化学セル等の電気化学システムに組み込んだ場合に、組み合わせて設けるとセパレータシステムにおけるデンドライト成長を防止する開口パターンを有する高機械強度層である。図3及び図4において、電解質含有層(単数又は複数)Mは、層F及びR間に設けられ、いくつかの実施形態では、電解質含有層(単数又は複数)Mは、層F及びRよりも厚いことが好ましい。電気化学システムにおいて、例えば、層(単数又は複数)Mは電解質の貯溜槽として働く。電気化学システムにおいて、例えば、層(単数又は複数)Mはセパレータとして働くことにより、正電極と負電極との間の電氣的且つ/又は物理的接触を防止しつつ正電極と負電極との間のイオン輸送を可能にして、電気化学セルが効率的な充放電特性を得ることができるようになる。一実施形態では、例えば、層Mは、導電性の微多孔膜等の低イオン抵抗層である。一実施

40

50

形態では、例えば、層Mは、ポリエチレン（PE）膜又はポリプロピレン（PP）膜又は両方の組み合わせである。

【0094】

いくつかの実施形態では、高機械強度層F及びRは、電気化学セルの電氣的短絡、熱暴走、及び/又は機械的破損の防止等、セルにおけるデンドライト成長を防止するよう機能する。例として、高機械強度層F及びRは、正電極と負電極との間のデンドライト成長を防止することにより、リチウム金属電池の短絡及び容量損失を防止するよう構成され得る。いくつかの実施形態では、高機械強度層F及びRは、コンプリメンタリな障壁を提供し、障壁のそれぞれが、成長するデンドライトと接触した場合の障壁の貫通又は機械的破損を防止するのに十分な機械的強度を有する。

10

【0095】

いくつかの実施形態では、高機械強度層F及びRに、層の全厚を貫通するコンプリメンタリな開口パターンを設ける。図5は、電解質含有層M等の1つ又は複数の低イオン抵抗層により分離された第1高機械強度層及び第2高機械強度層の開口（点描領域として概略的に示す）及び中実領域（塗りつぶし領域として概略的に示す）を示す、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。図6は、電解質含有層M等の1つ又は複数の低イオン抵抗層により分離された第1高機械強度層、第2高機械強度層、及び第3高機械強度層の開口及び中実領域を示す、本発明の多層セパレータシステムの断面図を示す概略図を提供する。例として、高機械強度層（単数又は複数）Fは、事前選択された第1開口パターン及び中実領域を特徴とし、高機械強度層（単数又は複数）Rは、高機械強度層Fのものとは異なる事前選択された第2開口パターン及び中実領域を特徴とし得る。一実施形態では、例えば、2つのパターンはコンプリメンタリであり、高機械強度層F及びRのそれぞれが、高機械強度層の両側からのイオン及び電解質の輸送を可能にする開口（例えば、貫通孔、ナノ孔、微小孔、チャンネル等）を有するが、多層セパレータシステムの幾何学的形状における高機械強度層F及びRの配列は、例えば上記高機械強度層（単数又は複数）Rから高機械強度層（単数又は複数）Fまで垂直に延びる軸に沿って、高機械強度層Fの開口を高機械強度層Rの中実領域と一致させ、高機械強度層Fの中実領域を高機械強度層Rの孔と一致させる。一実施形態では、例えば、高機械強度層F及びRの開口は、層F及びRを組み合わせ、例えば平行又は同心状の向きで設けた場合に両方の層F及びRの孔を直線が通ることができないように、相互に対してオフセットさせる。この空間配置は、例えば、白マス及び黒マスを有するチェス盤等の周期的パターンを考慮することにより可視化することができ、白マスは開口に相当し、黒マスは高機械強度層の中実領域に相当する。一例では、高機械強度層Fを通常のチェス盤の形式とすることができ、高機械強度層Rが逆のもの、白ブロック（開口に相当）が黒マス（層Fの中実部分）にあり黒ブロック（中実領域に相当）が白マス（層Fの孔）の代わりにある誤ったチェス盤の形式である。このオフセット配列から、多層の幾何学的形状で設けた場合に全部の孔が隣接層の中実領域により遮られる少なくとも2つの高機械強度層が得られる。

20

30

【0096】

高機械強度層F及びR間に低イオン抵抗層M（通常のパレータ）を配置することで、セパレータシステムを貫通する望ましくないデンドライト成長を防止するセパレータシステムが得られる。しかしながら、セルの抵抗に対するセパレータシステムの効果を最小化するために、いくつかの実施形態では、成長するデンドライトを遮るのに十分な機械的強度を提供するのに必要な厚さを少なくとも維持しつつ、高機械強度層F及びRの厚さを最小化することが望ましい。

40

【0097】

一実施形態では、例えば、高機械強度層F及びRは非常に薄く（例えば、厚さ100µm以下、場合によってはいくつかの実施形態では厚さ20µm以下）、したがって場合によっては層Mの前側及び/又は後面の1つ又は複数のコーティングの形態であり得る。高機械強度層F及びRの孔の体積分率及び表面分率は、所与の用途で選択され、いくつかの用途では、表面 - 体積の少なくとも1/4、任意に半分が開口を含み、残りが不透過性の

50

中実領域を含むことが好ましい。一実施形態では、高機械強度層 F 及び R は、電気化学セルの他のコンポーネントと反応せず耐薬品性であり熱的に安定な材料を含む。一実施形態では、高機械強度層 F 及び R は電気絶縁体を含む。

【0098】

リチウム - 金属電池に有用な特定の実施形態では、高機械強度層 F 及び R は、イオン及び電解質の通過を許すが電気化学セルの正電極と負電極との間の電流の直接通過は防止するコンプリメンタリな開口パターンを有する、ポリエチレン膜又はポリプロピレン膜又はテフロン又はそれらの材料の混合物を含む。一実施形態では、例えば、低イオン抵抗層 M は、多孔質ポリエチレン膜又は多孔質ポリプロピレン膜又はそれらの混合物である。一実施形態では、低イオン抵抗層 M は、10 マイクロメートル ~ 200 マイクロメートルの範囲から選択される、好ましくはいくつかの用途で 80 マイクロメートル ~ 120 マイクロメートルに等しい厚さを有し、高機械強度層 F 及び R はそれぞれ独立して、5 マイクロメートル ~ 200 マイクロメートルの範囲から選択される、好ましくはいくつかの用途で 10 マイクロメートル ~ 30 マイクロメートルに等しい厚さを有する。一実施形態では、高機械強度層 L 及び M は、コンプリメンタリな周期的開口パターン及び中実領域を有し、開口及び / 又は中実領域を特徴付ける開口の 1 単位を示す単位セルの 1 つ又は複数の横寸法は、例えば、1 マイクロメートル ~ 1 ミリメートル、好ましくはいくつかの用途で 10 マイクロメートル ~ 30 マイクロメートルの範囲で選択される。開口の単位セルの横寸法のサイズがより小さく、層 M の平均開口サイズの 10 倍ほどの大きさしかないことが、いくつかの実施形態では好ましいが、作製に関して大きな開口に実用上の利点があり得ることが認められるので、開口の物理的寸法の選択には妥協があり得る。

【0099】

当業者には明らかとなるように、セパレータシステムのコンポーネントの組成、物理的寸法（例えば、厚さ）、及び機械的特性（例えば、多孔度）は、電気化学又は化学セルのタイプ及び / 又は用途に応じて変わり得る。一実施形態では、例えば、鉛蓄電池用のセパレータシステムは、リチウム - 金属電池用のセパレータシステムよりも大きな孔サイズを有する、より厚い高機械強度層を用い得る。

【0100】

図 3 及び図 5 に示す上記 R - M - F 及び F - M - R - M - F システムに加えて、他のセパレータの幾何学的形状もいくつかの用途で有用である。例として、本発明は、デンドライト成長を防止するよう選択された開口パターンを有する 3 つ、4 つ、5 つ、6 つ、7 つ、8 つ等の高機械強度層を備えた多層システムを含む。図 4 及び図 6 に示す F - M - R - M - F システムに相当するもの等の 3 つ以上の高機械強度層を有する多層システムは、いくつかの用途で好ましいが、それは、これらが正電極から負電極へのデンドライト成長を効率的に防止するよう構成され得るにもかかわらず、セルに対する付加抵抗が有用な充放電性能を提供するのに十分なほど低く維持されたままであり得るからである。

【0101】

例として、本発明の高エネルギー充電式リチウム電池は、(1) リチウム金属若しくはリチウム合金、又はリチウム金属及び / 又はリチウム合金及び別の材料の混合物を含むアノードと、(2) カソードと、(3) アノードとカソードとの間に配置した本発明のセパレータシステムと、(4) セパレータを介してアノード及びカソードとイオン連通する、場合によっては物理的に接触する 1 つ又は複数の電解質とを備える。一実施形態では、例えば、電解質は、固体、ゲル、又は液体（例えば、流体）である。いくつかの実施形態では、電極は、固体材料又は半固体電池若しくはフロー電池若しくはフローセルで用いられるもの等の半固体粒子（例えば、液体中の小さな固体粒子）である。セパレータシステムの断面幾何学的形状は、矩形、円形、正方形等を含む範囲の形状であり得る。

【0102】

図 7 は、コンプリメンタリなパターン開口を有する 2 つの高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明のリチウム電池の断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、電解質貯溜槽を含む多層セパレータシステムにより分離されたアノード（

例えば、リチウム金属)及びカソードを備える。多層セパレータは、電解質含有セパレータ及び/又はスペーサ等の低イオン抵抗層により分離されたコンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層を備える。さらに、非常に多孔質な媒体が、高機械強度層とアノード及びカソードコンポーネントとの間に設けられる。図7に示すように、高機械強度層は、交互の開口及び中実領域を含むパターンを有する(例えば、図7において、塗りつぶし領域が高機械強度層の中実領域に相当し、点描領域が高機械強度層を貫通する開口に相当する)。図示の実施形態では、高機械強度層は、カソードとアノードとの間のデンドライト成長を防止することが可能なコンプリメンタリな開口パターンを有し、図7に示すように、第1高機械強度層の開放領域(例えば、開口)は、層から垂直に延びる軸に沿った第2高機械強度層の中実領域に対応する。

10

【0103】

図8~図10は、本発明のさらに他の装置構成及び装置コンポーネントを示すリチウム電池の他の実施形態の例を提供する。図8は、コンプリメンタリなパターン開口を有する4つの高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明のリチウム電池の断面図を提供する概略図を提供する。図8に示す装置では、高機械強度層Rをアノードに直接物理的に接触して設け、高機械強度層Fをカソードに直接物理的に接触して設ける。図8に示す実施形態では、2つの層Rは同じ開口パターンを有し、2つの層Fは同じ開口パターンを有する。層R及びFのパターンは共に、カソードからアノードまで垂直に延びる軸に沿ったアノードとカソードとの間の直接的な直線経路をなくすことによりデンドライト成長関連短絡を防止する、コンプリメンタリなパターンを含む。図8に示す実施形態では、高機械強度層Rを、イオンを層Rに通過させてアノード表面と相互作用させるようにアノードと物理的に接触して設け、高機械強度層Fを、イオンを層Fに通過させてカソード表面と相互作用させるようにカソードと物理的に接触して設ける。

20

【0104】

図9は、コンプリメンタリなパターン開口を有する3つの高機械強度層を備えたセパレータシステムを備えた、本発明の電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。図9に示す装置では、非常に多孔質な層(例えば、多孔度80%)を高機械強度層Fとアノードとの間に設け、非常に多孔質な層(例えば多孔度80%)を、高機械強度層Fとカソードとの間に設ける。図9に示す装置では、高機械強度層Rは、高機械強度層Fの開口パターンとコンプリメンタリな開口パターンを有し、多孔質層(例えば、多孔度50%)を、高機械強度層Rと高機械強度層Fとの間に設ける。一実施形態では、例えば、2つの高機械強度層Fは同じ開口パターンを特徴とする。図9に示す実施形態では、2つの層Fは同じ開口パターンを有する。層R及び2つの層Fにおけるパターンは共に、カソードからアノードまで垂直に延びる軸に沿ったアノードとカソードとの間の直接的な直線経路をなくすことによりデンドライト成長関連短絡を防止する、コンプリメンタリなパターンを含む。図9に示す実施形態では、非常に多孔質な層(例えば、多孔度80%)を、イオンをこの多孔質層に通過させてアノード表面と相互作用させるようにアノード表面と物理的に接触させて設け、非常に多孔質な層(例えば、多孔度80%)を、イオンをこの多孔質層に通過させてカソード表面と相互作用させるようにカソード表面と物理的に接触させて設ける。

30

40

【0105】

図10Aは、リチウム金属アノードと、カソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する3つの高機械強度層、2つの低イオン抵抗層、2つの電解質含有空隙、及びフレームコンポーネントを備えたセパレータシステムとを備えた、本発明の電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。いくつかの実施形態では、例えば、フレーム層(単数又は複数)は、多層構成体全体のコンポーネントを物理的に一体化し、取り付け、且つ/又は機械的に支持する手段を提供する。図10に示すリチウム電池では、電解質含有空隙がアノードと開口パターンを有する第1高機械強度層との間に設けられ、電解質含有空隙がカソードと開口パターンを有する第2高機械強度層との間に設けられる。いくつかの実施形態では、例えば、電極と高機械強度層との間の電解質含有空隙の組み込みは、セルの

50

有用な充放電特性を利用するために電極表面積を減らすことを回避するのに有用である。図10Aに示す装置では、高機械強度層Rは、高機械強度層Fの開口パターンとコンプリメンタリな開口パターンを有し、低イオン抵抗層（例えば、多孔度 50%）を、高機械強度層Rと高機械強度層Fとの間に設ける。

【0106】

図10Bは、保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li-空気電池、Li-水電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（ Li^+ 等）を通すが水、空気、 CO_2 、汚染物、及び電気化学セルの性能を低下させる材料に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、リチウムアノード等のアノードと、炭素-水カソード又は炭素-空気カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びLISICON層等の固体電解質層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Bに示す装置では、高機械強度層は、有孔カプトン層等の電気絶縁性でもある任意に耐薬品性で熱的に安定な有孔層である。カプトンを含むコンプリメンタリな高機械強度層の使用が、いくつかの実施形態ではデンドライト成長の防止に有用である。図10Bに示すように、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設ける。図10Bに示すように、LISICON層等の固体電解質層を第3低イオン抵抗層とカソードとの間に設けて、イオンをカソード表面に輸送可能であるようにする。一実施形態では、例えば、固体電解質層は、カソードの表面と物理的に接触して設けられる。いくつかの実施形態では、固体電解質層（例えば、LISICON層）の組み込みは、カソードの保護、例えば、カソード表面及び固体電解質以外の電解質コンポーネント等の電気化学セルのコンポーネントとの望ましくない化学反応からの保護に有用である。いくつかの実施形態では、固体電解質層（例えば、LISICON層）は、第1電解質を有する電気化学セルの第1側を第1電解質とは異なる第2電解質を有する電気化学セルの第2側から分離する化学障壁層を提供する。したがって、この態様の実施形態は、選択されたアノード組成及びカソード組成にそれぞれ特に合わせた2つの別個の電解質を統合する手段を提供し得る。

【0107】

図10Cは、保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li-空気電池、Li-水電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（ Li^+ 等）を通すが水、空気、 CO_2 、汚染物、及び電気化学セルの性能を低下させる材料に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、リチウムアノードと、炭素-水カソード又は炭素-空気カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びLISICON層等の固体電解質層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Cにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10Bに示すものと同様であり、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設け、LISICON層等の固体電解質層を第3低イオン抵抗層とカソードとの間に設けて、イオンをカソード表面に輸送可能であるようにする。しかしながら、図10の電気化学セルでは、高機械強度層は、いくつかの実施形態においてデンドライト成長の防止及びモス状堆積等でのアノード損失の低減に有用であるコンプリメンタリな開口パターンを有する有孔金属層である。図10Bに関連した説明と同様に、固体電解質層（例えば、LISICON層）の組み込みは、カソードの保護、例えば、カソード表面及び固体電解質以外の電解質コンポーネント等の電気化学セルのコンポーネントとの望ましくない化学反応からの保護に有用である

。いくつかの実施形態では、固体電解質層（例えば、L I S I C O N層）は、第1電解質を有する電気化学セルの第1側を第1電解質とは異なる第2電解質を有する電気化学セルの第2側から分離する化学障壁層を提供し、したがって、選択されたアノード組成及びカソード組成にそれぞれ特に合わせた2つの別個の電解質を統合する手段を提供し得る。

【0108】

図10Dは、保護固体電解質を備えたセパレータを有する電気化学セル（例えば、Li-硫黄電池で有用である）であり、固体電解質が所望のイオン（ Li^+ 等）を通すが電気化学セルの性能を低下させるカソードとアノードとの間の粒子通過に対して不透過性である、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、リチウムアノード等のアノードと、硫黄系カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びL I S I C O N層等の固体電解質層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Dにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10B及び図10Cに示すものと同様であり、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設け、L I S I C O N層等の固体電解質層を第3低イオン抵抗層とカソードとの間に設けて、イオンをカソード表面に輸送可能であるようにする。しかしながら、図10Dの電気化学セルでは、高機械強度層はコンプリメンタリな開口パターンを有する有孔金属層であり、カソードは任意に硫黄系カソードである。本セパレータへの高機械強度層の組み込みは、いくつかの実施形態においてデンドライト成長の防止、モス状堆積等でのアノード損失の低減、及びアノードへのカソード物質の移行の停止に有用である。図10Bに関連した説明と同様に、固体電解質層（例えば、L I S I C O N層）の組み込みは、カソードの保護、例えば、カソード表面及び固体電解質以外の電解質コンポーネント等の電気化学セルのコンポーネントとの望ましくない化学反応からの保護に有用である。いくつかの実施形態では、固体電解質層（例えば、L I S I C O N層）は、第1電解質を有する電気化学セルの第1側を第1電解質とは異なる第2電解質を有する電気化学セルの第2側から分離する化学障壁層を提供し、したがって、選択されたアノード組成及びカソード組成にそれぞれ特に合わせた2つの別個の電解質を統合する手段を提供し得る。

【0109】

図10Eは、セパレータを有する電気化学セルであり、アノードに隣接したセパレータの伝導側が、例えば、デンドライト成長を停止させ、モス状堆積等でのアノード損失を低減し、且つサイクル充電時にカソード物質がアノードへ移ってアノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるのを防ぐことにより、アノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。例えば、カソードに隣接した導電側がカソードの導電性を高めることで、より長いライフサイクル、より大きなパワー及びより厚いカソード、及びより高エネルギーのカソード、したがってよりよい電気化学セルを得ることができる。電気化学セルは、リチウムアノード等のアノードと、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoO_2$ カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びカーボンブラック層等の機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性のイオン伝導性層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Eにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10B、図10C、及び図10Dに示すものと同様であり、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設ける。しかしながら、図10Eの電気化学セルでは、第1高機械強度層は有孔金属層を含み、第2高機械強度層は有孔カプトン層等の有孔電気絶縁層を含む。この実施形態では、有孔金属層及び有孔カプトン層は、デンドライト成長を防止するための

コンプリメンタリな開口パターンを有する。さらに、機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性のイオン伝導性カーボンブラック層は、カソードに隣接して、場合によってはカソードと電氣的に接触且つ/又は物理的に接触して設けられる。

【0110】

図10Fは、セパレータを有する電気化学セルであり、有孔セパレータ板及び多孔質層が、電極間の電気絶縁を提供するが流体電解質（水性又は非プロトン性）を介した電極間のイオン接続を提供することによりセパレータとして働く、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、ケイ素、Li、Zn、ZnO、黒鉛、又はLTOアノード等のアノードと、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、硫黄、又はAgカソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層及び3つの低イオン抵抗層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Fに示すように、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設ける。図10Fの電気化学セルでは、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は独立して、PE又はPPコーティング等の1つ又は複数の絶縁コーティングを有する有孔金属層等の機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁層を含む。

10

【0111】

図10Gは、セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、ケイ素、Li、Zn、ZnO、黒鉛、又はLTOアノード等のアノードと、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、硫黄、又はAgカソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層及び3つの低イオン抵抗層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Gにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10Fに示すものと同様であり、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設ける。しかしながら、図10Gの電気化学セルでは、第1高機械強度層及び第2高機械強度層は独立して、任意にPE又はPPを塗布した有孔ニチノール層等の形状記憶効果を示す機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁層を含む。

20

30

【0112】

図10Hは、セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の超弾性及び/又は形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。この実施形態の一実施形態では、例えば、高度な電気接触が固体電解質とカソードとの間に設けられる。電気化学セルは、ケイ素、Li、Zn、ZnO、黒鉛、又はLTOアノード等のアノードと、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、硫黄、Ag、炭素-空気、炭素-水カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びLISICON又はPEO（ポリエチレンオキシド）層等の固体電解質層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Hにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10B、図10C、及び図10Dに示すものと同様であり、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設け、LISICON又はPEO層等の固体電解質層を第3低イオン抵抗層とカソードとの間に設けて、イオンをカソード表面に輸送可能であるようにする。しかしながら、図10Hの電気化学セルでは、高機械強度層は、任意にP

40

50

E又はPPを塗布され得る有孔ニチノール層等の超弾性又は形状記憶効果を有する機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁層である。図10Bに関連した説明と同様に、固体電解質層(例えば、LISICON又はPEO層)の組み込みは、カソードの保護、例えば、カソード表面及び固体電解質以外の電解質コンポーネント等の電気化学セルのコンポーネントとの望ましくない化学反応からの保護に有用である。いくつかの実施形態では、固体電解質層(例えば、LISICON層)は、第1電解質を有する電気化学セルの第1側を第1電解質とは異なる第2電解質を有する電気化学セルの第2側から分離する化学障壁層を提供し、したがって、この態様の実施形態は、選択されたアノード組成及びカソード組成にそれぞれ特に合わせた2つの別個の電解質を統合する手段を提供し得る。

【0113】

図10Iは、セパレータを有する電気化学セルであり、2つの高機械強度層の超弾性及び/又は形状記憶効果がセパレータと電極との間の非常に良好な機械的接触をもたらす、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。この態様の一実施形態では、例えば、高度な電気接触が固体電解質とカソードとの間に設けられる。電気化学セルは、ケイ素、Li、Zn、ZnO、黒鉛、又はLTOアノード等のアノードと、LiFePO₄、LiCoO₂、硫黄、Ag、炭素-空気、炭素-水カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層、3つの低イオン抵抗層、及びLISICON又はPEO層等の固体電解質層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Iにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10B、図10C、及び図10Dに示すものと同様であり、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設け、LISICON層等の固体電解質層を第3低イオン抵抗層とカソードとの間に設けて、イオンをカソード表面に輸送可能であるようにする。しかしながら、図10Iの電気化学セルでは、高機械強度層は、有孔形状記憶ポリマー層等の超弾性及び/又は形状記憶効果を示す機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁層である。図10Bに関連した説明と同様に、固体電解質層(例えば、LISICON又はPEO層)の組み込みは、カソードの保護、例えば、カソード表面及び固体電解質以外の電解質コンポーネント等の電気化学セルのコンポーネントとの望ましくない化学反応からの保護に有用である。いくつかの実施形態では、固体電解質層(例えば、LISICON又はPEO層)は、第1電解質を有する電気化学セルの第1側を第1電解質とは異なる第2電解質を有する電気化学セルの第2側から分離する化学障壁層を提供し、したがって、選択されたアノード組成及びカソード組成にそれぞれ特に合わせた2つの別個の電解質を統合する手段を提供し得る。

【0114】

図10Jは、セパレータを有する電気化学セルであり、セパレータの伝導側が、アノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるサイクル充電時のケイ素の大きな変形等におけるアノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。電気化学セルは、ケイ素アノード等のアノードと、LiFePO₄又はLiCoO₂カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する2つの高機械強度層及び3つの低イオン抵抗層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Jにおける電気化学セルの全体的な幾何学的形状は、図10Fに示すものと同様であり、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層(例えば、80%)等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層とカソードとの間に設ける。しかしながら、図10Jの電気化学セルでは、第1高機械強度層は、有孔金属層等のアノードに近接して位置決めした機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁層を含み、第2高機械強度層は、有孔カプトン層等のカソードに近接して位置決めした機械抵抗性、耐薬品

10

20

30

40

50

性、及び耐熱性の電気絶縁層を含む。

【0115】

図10Kは、セパレータを有する電気化学セルであり、アノードに隣接したセパレータの伝導側が、アノード粒子と集電体との間の電子接触を断ち電気化学セルの性能を低下させるサイクル充電時のケイ素の大きな変形等におけるアノード損失を低減する、電気化学セルの断面図を提供する概略図を提供する。この態様の一実施形態では、カソードに隣接した導電側がカソードの導電性を高めることで、より長いライフサイクル、より大きなパワー及びより厚いカソード、及びより高エネルギーのカソード、したがってよりよい電気化学セルを得ることができる。電気化学セルは、ケイ素アノード等のアノードと、 LiFePO_4 又は LiCoO_2 カソード等のカソードと、コンプリメンタリな開口パターンを有する3つの高機械強度層及び3つの低イオン抵抗層を備えたセパレータシステムとを備える。図10Kに示すように、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第1低イオン抵抗層をアノードと第1高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第2低イオン抵抗層を第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設け、非常に多孔質な層（例えば、80%）等の第3低イオン抵抗層を第2高機械強度層と第3高機械強度層との間に設ける。図10Kの電気化学セルでは、アノード及びカソードに近接して位置決めした第1高機械強度層及び第3高機械強度層はそれぞれ、有孔金属層等の機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の層を含み、上記第1高機械強度層と第2高機械強度層との間に設けた第2高機械強度層は、有孔カプトン層等の機械抵抗性、耐薬品性、及び耐熱性の電気絶縁イオン伝導性層を含む。

10

20

【0116】

図11A及び図11Bは、図2～図10Aにおける層F等の本発明のいくつかのセパレータシステムの多孔質パターン層の設計の例を提供する。図11A及び図11Bに示す実施形態では、例えば、交互の多孔質領域（点描領域として概略的に示す）及び中実領域（塗りつぶし領域として概略的に示す）がある。これらの実施形態では、層（単数又は複数）Rは、層Fの設計の逆の開口パターンを提供し得る。図11A及び図11Bでは、パターンは、交互の矩形多孔質領域及び中実領域を特徴とする。

【実施例2】

【0117】

高性能の安価な充電式リチウム電池：セパレータ及び電極の設計

これまで知られていた最高エネルギー電池は、安価で非常に高いエネルギー/パワー密度を有する亜鉛及びリチウム等の金属を用いたものである。一方、これらの電池の充電は重大な安全上の危険をもたらす。安全上の問題を緩和する要件は、デンドライト形成、事故、及び熱暴走に抵抗できる非常に頑丈だが導電性の高いセパレータである。

30

【0118】

セパレータ及び電極の組み立てに工学的方法を用いて、本実施例のセパレータシステムは、さまざまな電池ケミストリーで安全性、耐久性、パワー及びエネルギー性能の著しい改善をもたらす。本発明の一手法は、電池産業で用いられる最も効率的なケミストリーに工学的知識及び方法を適用することである。本実施例に示すように、本発明は、超安全で高容量のセパレータを作製するための製造し易い方法を提供する。市販のリチウム金属、 LiFePO_4 、及び本セパレータシステムからできているコインセルで、従来のCelgardセパレータに匹敵する導電性、固体の機械的強度、及び-40～200の作業温度範囲を実証する。本実施例のセパレータシステムは、Li-イオン、Li-空気、亜鉛-マンガン、又は亜鉛-空気電池の主要部分であり得る。

40

【0119】

本発明の特定の態様の目標は、リチウム金属及び亜鉛電池等の既存の再充電不可能な高エネルギーケミストリーの再充電性、安全性、及び高サイクル寿命を改善し、特に実用規模の電池におけるエネルギー蓄積の課題に対する経済的解決を与える高エネルギー充電式金属-空気電池用の高度電気化学システムを提供することである。

【0120】

50

最新のリチウム電池の多くは、内部短絡を招き得ると共に火災及び爆発を招き得るデンドライト形成を主に理由として、充電可能ではない。同時に、潜在的に高エネルギーアノードとしてのケイ素は、好ましい方向に慎重に成長させた非常に高価なナノシリコン（拡張不可能）を用いなければ、非常に大きな形状変化を起こして集電体との電気接触を失う。多くの異なる電解質及び添加剤が試験され、産業レベルのシステムで有用ではなかった。近年では、さまざまな固体電解質が安全性の向上のために導入されているが、これらは液体電解質 - セパレータシステムと比較して桁違いに低い導電性しか有さず、非常に少ないサイクル後に疲労、割れ、及び電極 - 電解質接点の損失に起因して性能を落とす。

【0121】

新規の拡張可能なプロセスを用いて、本発明の態様は、デンドライト成長に抵抗する機械的に剛性の材料（例えば、1 GPaを超える弾性率及び - 200 ~ 400 の温度範囲）を有する非常に多孔質なセパレータシステム（例えば、室温で液体電解質に対して 10^{-2} S/cm 以上の伝導率）を提供する。本セパレータシステムの実施形態は、さまざまなケミストリーで高エネルギー且つ低コストの実用規模の電池を可能にする新たな装置構造を提供する。本セパレータシステムの実施形態は、事故のない輸送機関用電池も提供する。実験結果は、例えば、本セパレータシステムを組み込んだ電池が容量損失なし又は最小限の容量損失で5,000サイクルよりも多くを達成し得ることを示す。さらに、セパレータシステムのいくつかは、現在のリチウム電池製造ですでに用いられている鑄込み及びロールツーロール加工法に容易に組み入れることが可能である。

【0122】

本発明の特定の実施形態の重要な特徴は、高い導電率及び高い安全性を同時に提供する多層セパレータシステムである。図12は、本発明のセパレータシステムを含む電気化学セルの断面図の概略図を示す。図12に示すように、電気化学セルは、セパレータシステム(5)により相互に分離されたアノード(3)及びカソード(4)を備える。この実施形態では、セパレータシステム(5)は、頑丈な材料を含み開口パターンを有する有孔層(1及び1')と、フレーム及び/又は非常に多孔質な層(2)とを含む複数の層を備える。セパレータ材料の有孔層の高い弾性率は、デンドライトが障壁を直接貫通するのを防止する。図14は、本発明のセパレータシステムの有孔層で有用な開口パターンの例を提供する。図14に示すように、セパレータシステムの有孔層は円形の開口を有し得る。図14は、デンドライト成長、短絡、及び機械的破損を防止するのに有用な有孔層のコンプリメンタリなパターンも示す。例えば、パネルA及びBは、特定のセパレータシステムのオフセット配列で設けた場合に重ならないコンプリメンタリな開口パターンを提供する。パネルCは、パネルA及びBのパターンの重畳を概略的に示し、これはオフセット配列が開口の重なりをもたらさないことを示す。同様に、パネルF及びGは、特定のセパレータシステムのオフセット配列で設けた場合に重ならないコンプリメンタリな開口パターンを提供する。同様に、パネルH及びIは、特定のセパレータシステムのオフセット配列で設けた場合に重ならないコンプリメンタリな開口パターンを提供する。同様に、パネルJ及びKは、特定のセパレータシステムのオフセット配列で設けた場合に重ならないコンプリメンタリな開口パターンを提供する。同様に、パネルL及びMは、特定のセパレータシステムのオフセット配列で設けた場合に重ならないコンプリメンタリな矩形開口パターンを提供する。

【0123】

有孔層における多数の開口は、セパレータの高伝導率を確実にし、連続した層における孔のオフセット配列は、電極間の直接経路がないことを確実にする。高機械強度層からデンドライトへの力が、デンドライト成長を減速又は停止させる。電気化学セルにおいて、これがセルの性能を大幅に向上させる。図13は、本発明の電気化学セルにおけるデンドライト成長の潜在的軌道を示す概略図を提供する。この図では、デンドライトをアノードからカソードまで延びる曲線として示す。図13に示すように、デンドライトは、有孔層を通過して短絡を引き起こすには複数回曲がらなければならない。厳密に機械的な視点から、リチウムの弾性率(5 GPa)は、短い長さ(0.1 mm未満)でのデンドライトの

10

20

30

40

50

連続した湾曲を可能にするには桁違いに高すぎ、直線ビームを曲げるのに必要なエネルギーは、

【数 1】

$$U = \int_0^L \frac{EI}{R^2} dx$$

であり、式中、Eは弾性率、Iは慣性モーメント、及びR(x)は各点における曲率、最後にLは要素の長さである。化学工学的観点から、デンドライトは、動力学的フラストレーションが大きすぎるのでこのような複雑な成長経路を克服できない。コンプリメンタリな開口パターンを有する有孔層を含む層状セパレータシステムは、デンドライト形成を効果的に防止し、したがって短絡を防止する。かかる複合セパレータシステムに必要な材料及び作製法は、本電池作製インフラストラクチャと適合性があり、現在の電池製造への低コストでの組み入れを可能にする。本発明は、非常に遅い充電(例えば、C/10)及び非常に速い放電(例えば、4C)の送電網の負荷平準化に適した、費用効果的で安全な高エネルギーリチウム電池を提供する。本発明は、液体電解質の伝導率、固体電解質の安全性、高サイクル寿命、及び低コストを特徴とする工業的に優しい電池が得られる層状セパレータを作製するプロセスも提供する。

10

【0124】

本発明の電気化学システムは、プレストレス電極等の加工電極の使用とも適合性がある。リチウム金属は、面外方向に圧縮されると、その表面を均すことによって著しく良好な性能を示す(モスが少なくデンドライトが少ない)。また、ケイ素アノードの面外圧縮は、集電体とのはるかによい接触及びはるかに長いライフサイクルをもたらす。本発明のこの態様は、電極と固体電解質との間の良好な接触を維持し且つサイクル寿命及び性能を向上させることにより、固体電池にも役立ち得る。

20

【0125】

本発明の有益な特質をさらに実証するために、複合層セパレータシステムを組み込んだ100個を超えるコインセルを作製して評価した。試験したセパレータのいくつかは、0.025mmのCelgardと比較して、目下0.125mmの厚さであり、C/2で75%の容量を保つ。先端が鈍角の釘及び大電流サイクル充電、300サイクルで55mA/cm²を含む安全性試験で、セパレータシステムが堅牢であり電池が内部短絡を起こさないことが示される。さらに、完全に破壊された5層Celgardセパレータ(0.125mm厚)とは対照的に、数百サイクル後に測定可能な劣化も容量損失もない。本発明は、0.075mmの全厚を有するセパレータシステムを含む。本発明は、400Wh/kgのエネルギー及び5000サイクルの円筒形18650リチウム金属電池の10kWhパックに有用なセパレータシステムの0.025mm厚ロールを含む。

30

【0126】

送電網レベルのエネルギー貯蔵は、現在は揚水によって占められており、現在の蓄電の99%を超えるが、これはごく少数の限られた現場及び用途でしか可能でなく、社会の蓄電需要の高まりに適していない。他の解決手段は大きな欠点を有する。圧縮空気技術は、20%未満という非常に低い繰り返し効率しかない。電気化学キャパシタ及びフライホイールは、非常に低いエネルギー/コスト比を有する。高パワー及び高エネルギーの組み合わせとして用いられるフロー電池は、非常に複雑且つ高価である。現在の電池は、コスト/エネルギー比及びコスト/パワー比(約\$1/Wh)も高い。最新の高エネルギーリチウム-金属、金属-空気、及びナノシリコンケミストリーは、前述のような重大な安全上/コスト上の問題を有する。

40

【0127】

いくつかの実施形態では、本発明のセパレータ-電極設計は、現在は安全と考えられず且つ/又は短いサイクル寿命を有する一定範囲の充電式高エネルギーケミストリーを可能にする。工業的な製造法(例えば、CNC、成形、鋳造)を用いて、本発明は、電気化学を工学と組み合わせて最新の電池技術に関する安全性の問題に対処する。高エネルギー電極と組み合わせた本セパレータシステムは、送電網貯蔵用及び同じく電気自動車用に工業

50

規模で安全且つ高サイクル寿命の高エネルギー電池を提供する。

【0128】

本システム及び方法は、拡張可能且つ工業的に優しい。セパレータ性能の向上を、本システム及び方法に従ったいくつかの手法で達成することができる。より小さな孔(0.010mm~0.100mm)を作製し、より薄い層(0.005mm)を用いることによる伝導率の改善は、高性能システムを利用するのに有用な手法である。さらに、必要なオフセット配列の維持、及び境界及び他の選択区域での加熱による層の取り付けを用いて、安全性向上を提供するセパレータシステムを利用することができる。

【0129】

図15は、(A)125ミクロンの全厚を有する本発明の多層セパレータシステム及び(B)25ミクロンの厚さを有するCelgardセパレータを有する電気化学セルのサイクル数の関数としての、充電容量及び放電容量(mAh/g)のプロットを提供する。評価したCR2032コインセルは、Li箔の0.5mm厚アノードと、LiFePO₄(0.0142g)カソードと、EC:DEC:DMC(1:1:1)中の1M LiPF₆とでできている。電圧限界は3v(放電)及び4v(充電)である。化成、C/24での3サイクル、及びC/2サイクル充電、は、容量の急低下と区別可能である。上の線は、高機械強度層としての2つの有孔カプトン層と低抵抗層としての3つの有孔Celgard2325層とでできたセパレータを示す。下の線は、高機械強度層としての2つの有孔カプトン層と低抵抗層としての3つのCelgard2325層とでできたセパレータを示す。セルは室温で試験する。40サイクル~50サイクル後に測定可能な容量低下は観察されなかった。図15に示す実験結果は、本セパレータが低抵抗を提供し、したがって一定範囲の電気化学システムと適合性があることを示す。

【0130】

図16は、(B)従来のセパレータを有する電気化学セルと比較した、(A)本発明の多層セパレータシステム、Li金属アノード、及びLiCoO₂カソードを有する電気化学セルのサイクル数の関数としての充電容量及び放電容量(mAh/g)のプロットを提供する。電気化学セルはコインセルであり、C/2の放電率で評価した。評価したCR2032コインセルは、Li箔の0.5mm厚アノードと、LiFePO₄の0.1mm厚カソードと、EC:DEC:DMC(1:1:1)中の1M LiPF₆とでできている。電圧限界は、3v(放電)及び4.2v(充電)である。化成、C/24での5サイクル、及びC/2サイクル充電は、容量の急低下と区別可能である。赤線(文字Bで示す)1、5、6は、高機械強度層としての2つの有孔カプトン層(直径2mmの孔)と低抵抗層としての3つのCelgard2325層とでできたセルを示す。青線(文字Aで示す)2、3は、2つのCelgard層間に有孔カプトンを設けてできた参照電極を示す。セルは室温で試験する。セルをC/2でサイクル充電させ、次にC/24で数サイクルにわたりサイクル充電させ、次に再度C/2でサイクル充電させた。実験結果は、容量損失がセルにおける化学反応に起因したものではなく、評価した電気化学セルの有孔カプトン層の抵抗に起因したものである可能性が高かったことを示す。図16は、実験条件によってはセルにおいて良好な容量に達するために均一な孔分布、したがってより小さな孔が必要であることを示す。

【0131】

図17は、(B)75ミクロンの厚さを有する従来のセパレータを有する電気化学セル及び(c)25ミクロンの厚さを有するCelgardセパレータと比較した、(A)本発明の多層セパレータシステム、Li金属アノード、及びLiCoO₂カソードを有する電気化学セルのサイクル数の関数としての充電容量及び放電容量(mAh/g)のプロットを提供する。電気化学セルはコインセルであり、C/2の放電率で評価した。評価したCR2032コインセルは、Li箔の0.5mm厚アノードと、LiFePO₄の0.1mm厚カソードと、EC:DEC:DMC(1:1:1)中の1M LiPF₆とからできている。電圧限界は、3v(放電)及び4v(充電)である。化成、C/24での5サイクル、及びC/2サイクル充電は、容量の急低下と区別可能である。線I、Hは、単一

10

20

30

40

50

Celgard層でできたセルを示す。線A、B、Cは、高機械強度層としての2つの有孔カプトン層と低抵抗層としての3つのCelgard 2325層とでできたセパレータを示す。線F及びDは、2つのCelgard層間に有孔カプトン層を設けてできた参照電極を示す。セルは室温で試験した。試験は、セルで高容量に達するために薄いセパレータを有することの重要性を実証する。

【0132】

図18は、コンプリメンタリな開口パターンを有する3つの高機械強度層を備えた多層セパレータと、アノードと、カソードとを有する本発明の電気化学セルを示す概略図を提供する。図19は、図18に示す多層セパレータを通過する Li^+ イオンの軌道を示す概略図を提供する。 Li^+ イオンは、図19に示す多層セパレータを効率的に通過可能であるが、デンドライトは同じ軌道をなすことができず、したがって本発明の特定の実施形態では防止される。さらに、高機械強度層からの力が、デンドライト成長を減速又は停止させる。

10

【0133】

図20は、2つの対称的な(5/9)インチリチウムチップからの定電流リチウムストリップングに関するサイクル時間(時)に対するセル電圧(V対 Li)のプロットを提供する。

【0134】

図22は、図15の実験に関する電流[アンペア]対時間[秒](上図)及び電圧[V]対時間[秒](下図)のプロットを示す。これは、上部の赤線を示す。

20

【0135】

図23~図30は、いくつかの実施形態のセパレータシステムで有用な有孔層の写真を提供する。図23は、例えば、異なるセパレータ材料(5-Celgardセパレータ:a)と、大電流で数日間のサイクル充電後の新たなセパレータb)~d)との写真であり、a)5-Celgardセパレータ(左上~右下: Li^+ Celgard、VCelgard、ステンレス鋼集電体)、b)2つの有孔カプトン層間のCelgard層、c)リチウム電極と接触したCelgard、d)有孔カプトンである。図24は、例えば、上)リチウムデンドライトが突き刺さって破壊された通常のセパレータ(Celgard)の写真を提供する。図示のように、セパレータはもはや認識されない。下)リチウムデンドライトは新たなセパレータを貫通できなかった。ここで示すように、新たなセパレータのカプトン層は無傷であるが、カプトン層の右側のCelgardは破壊される。図25及び図26は、例えば、本発明のセパレータシステムで用いるためにレーザ切断で準備した1ミリカプトン膜の写真である。

30

【0136】

図23は、直径1/2インチの所内作製セルの参照セパレータとしての5つのCelgard層(0.125mm厚)と比較した、高強度層としての2つのカプトン層とそれらに隣接した低抵抗層としての3つのCelgard層とでできた新規セパレータ(0.125mm厚)の層を示す。Celgard 2325を用いる。セルは、電極としての0.75mm Li 箔と、電解質としてのNovolteからのEC:DEC:DMC(1:1:1)中の1M $LiPF_6$ とでできている。カプトン孔はそれぞれ直径2mmである。セルを室温で試験し、アルゴン充填ドライボックス($H_2O < 0.5 ppm$)内にて45分充電サイクルで55mAでサイクル充電させ、(a)参照セパレータは、5-Celgard参照セパレータを示し、セルは短絡し、(b)は新たなセパレータを示し、セルは短絡しない。(b1)新たなセパレータ:リチウム電極と接触したCelgardは重大な損傷を示し、(b2)新たなセパレータ:2つの有孔カプトン層間のCelgardは無傷であり、(b3)新たなセパレータ:有孔カプトンは無傷であり、その構造的完全性を維持し、いかなる短絡も防止する。この図は、多層セパレータがデンドライト短絡を防いで非常に大きな電流でも壊損を防止することができることを示す。図24(縮小)は図23(拡大)と同じである。上及び下のグラフは、各設計の2つの隣接する層を示す。図25

40

50

～図30は、カプトンでできた高強度層設計のいくつかの例を示す。孔はレーザ切断で形成する。層のそれぞれのサイズは1/2インチである。孔は直径1mm及び直径2mmである。図21は、電流[ミリアンペア]対時間「時」及び電圧対Li[V]対時間[時]のプロットを提供する。

【実施例3】

【0137】

多層セパレータシステムを有するリチウム電池

本実施例は、本発明の多層セパレータシステムを備えたりチウム電池の例の説明を提供する。

【0138】

実施例A：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚の2つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmであり壁間の距離を1mmとしたデカルト(垂直-水平)周期孔を穿孔する。25マイクロメートルのCelgard層を、2つのカプトン層間に配置する。25マイクロメートルのCelgard層を、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極はLiCoO₂及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0139】

実施例B：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚の2つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmであり壁間の距離を1mmとしたデカルト(垂直-水平)周期孔を穿孔してセパレータシステムに用いる。25マイクロメートルのCelgard層を、2つのカプトン層間に配置する。25マイクロメートルのCelgard層を、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極はLiCoO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0140】

実施例C：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚の2つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmであり壁間の距離を1mmとしたデカルト(垂直-水平)周期孔を穿孔し、セパレータシステムに用いる。25マイクロメートル厚でそれぞれ1/8インチの3つの孔を有する有孔Celgard層を、2つのカプトン層間に配置する。25マイクロメートル厚でそれぞれ1/8インチの3つの孔を有する有孔Celgard層を、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極はLiCoO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0141】

実施例D：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmであり壁間の距離を1mmとしたデカルト(垂直-水平)周期孔を穿孔する。25マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。25マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極はLiCoO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0142】

実施例E：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmであり壁間の距離を1mmとしたデカルト(垂直-水平)周期孔を穿孔する。5マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。5マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極はLiCoO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0143】

10

20

30

40

50

実施例 F：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚の 2 つのステンレス鋼層を用いる。鋼層には、非常に薄い電気絶縁層を塗布する（ここでは、1 マイクロメートル厚のテフロン、カプトンも用いることができる）。各層には、それぞれ直径 0.5 mm であり壁間の距離を 0.5 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。5 マイクロメートルの Celgard 層を、2 つのステンレス鋼層間に配置する。5 マイクロメートルの Celgard 層を、各ステンレス鋼層と隣接電極との間に配置する。電極は、LiCoO₄ 及びリチウム金属膜である。電解質は、EC - DMC - PC - DME の組み合わせ中の LiPF₆ である。

【0144】

実施例 G：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚で直径 3/4 インチの 2 つのカプトン膜層をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径 1 mm であり壁間の距離を 1 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。5 マイクロメートル厚の Celgard リングを、2 つのカプトン層間に配置する。5 マイクロメートル厚で外径 3/4 インチ及び内径 1/2 インチの Celgard リングを、リチウム金属膜アノードに隣接したカプトン層と Li 電極との間に配置する。25 マイクロメートル厚で直径 3/4 インチの LISON 層を、第 2 カプトンと空気炭素電極との間に配置する。LISON の Li 側の電解質は、EC - DMC - PC - DME の組み合わせ中の LiPF₆ である。LISON の空気カソード側の電解質は、水性電解質である。

【0145】

実施例 H：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚で直径 3/4 インチの 2 層の PE 膜をセパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径 0.1 mm であり壁間の距離を 0.1 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。25 マイクロメートル厚で直径 3/4 インチの LISON 層を、第 2 PE と空気炭素カソードとの間に配置する。LISON の Li 側の電解質は、EC - DMC - PC - DME の組み合わせ中の LiPF₆ である。LISON の空気カソード側の電解質は、水性電解質である。

【0146】

実施例 I：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚の 2 つのステンレス鋼層を用いる。鋼層には、内面（近くの電極に面しない側）に非常に薄い電気絶縁層（ここでは、1 マイクロメートル厚のテフロン）を塗布する。各層には、それぞれ直径 0.1 mm であり壁間の距離を 0.1 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。5 マイクロメートルの Celgard 層を、2 つのステンレス鋼層間に配置する。5 マイクロメートルの Celgard 層を、各ステンレス鋼層と隣接電極との間に配置する。電極は、部分的にリチウム化した Si 及び部分的にリチウム化した硫黄である。このセパレータを備えた電池は、より長いサイクル寿命及びより高い充放電（パワー）率を示すと予想される。

【0147】

実施例 J：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚の 2 つのステンレス鋼層を用いる。鋼層には、内面（近くの電極に面しない側）に 1 マイクロメートル厚テフロンの非常に薄い電気絶縁層と、外面（近くの電極に面する側）に 1 マイクロメートル厚のポリエチレングリコールとを塗布する。各層には、それぞれ直径 0.1 mm であり壁間の距離を 0.1 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。5 マイクロメートルのセルロースセパレータ層を、2 つのステンレス鋼層間に配置する。5 マイクロメートルのセルロースセパレータ層を、各ステンレス鋼層と隣接電極との間に配置する。電極は、Li 金属及び硫黄である。ポリエチレングリコールコーティングが電池のサイクル寿命を延ばすと予想される。

【0148】

実施例 K：本実施例では、それぞれ 5 マイクロメートル厚で直径 3/4 インチの 2 つのカプトン膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径 0.1 mm であり壁間の距離を 0.1 mm としたデカルト（垂直 - 水平）周期孔を穿孔する。5 マイクロメートル厚の Celgard リングを、2 つのカプトン層間に配置する。5 マイクロメー

10

20

30

40

50

トル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極は、亜鉛アノード及び炭素系空気カソードである。電解質は、6M KOH水溶液である。

【0149】

実施例L：本実施例では、それぞれ5マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのPP膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径0.1mmであり壁間の距離を0.1mmとしたデカルト（垂直-水平）周期孔を穿孔する。電極は、亜鉛アノード及び炭素系空気カソードである。電解質は、6M KOH水溶液である。

【0150】

実施例M：本実施例では、それぞれ5マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径0.1mmで壁間の距離を0.1mmとして、それぞれ多孔度が40%であり重ね合わせると孔パターンの重なりが5%未満となる任意の孔パターンを穿孔する。5マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。5マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極は、亜鉛アノード及び炭素系空気カソードである。電解質は、6M KOH水溶液である。

【0151】

実施例N：本実施例では、それぞれ25マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径1mmで壁間の距離を1mmとして、それぞれ多孔度が40%であり重ね合わせると孔パターンの重なりが5%未満となる任意の孔パターンを穿孔する。25マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。25マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極は、LiFePO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0152】

実施例O：本実施例では、それぞれ5マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径0.01mmで壁間の距離を0.01mmとしたデカルト（垂直-水平）周期孔を穿孔する。5マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。5マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極は、LiFePO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0153】

実施例P：本実施例では、それぞれ5マイクロメートル厚で直径3/4インチの2つのカプトン膜層を、セパレータシステムに用いる。各層には、それぞれ直径0.001mmで壁間の距離を0.001mmとしたデカルト（垂直-水平）周期孔を穿孔する。5マイクロメートル厚のCelgardリングを、2つのカプトン層間に配置する。5マイクロメートル厚で外径3/4インチ及び内径1/2インチのCelgardリングを、各カプトン層と隣接電極との間に配置する。電極は、LiFePO₄及びリチウム金属膜である。電解質は、EC-DMC-PC-DMEの組み合わせ中のLiPF₆である。

【0154】

実施例Q：層を、各側の外側部分等のいくつかの区域でPEO及びPVDFにより相互に取り付けた場合の、上記実施例のいずれかと同じである。

【0155】

実施例Rは、LISICONが5マイクロメートルであり、リチウム-空気セルの空気カソード側でカプトン層に堆積させた場合の、実施例Gに相当する。

【0156】

別の実施例では、多孔質パターン層は、以下の物理的寸法、組成、及び機械的特性を有

10

20

30

40

50

する。

- ・厚さ：125ミクロン、75ミクロン、50ミクロン、又は25ミクロン
- ・引張強度：150MPa等方的(Celgard：15MPa TD(横方向)；150MPa MD(縦方向))
- ・多孔度：45%
- ・弾性率：2GPa
- ・降伏強度：50MPa
- ・密度：約1.3g/cm³
- ・MIT耐折強度：10000サイクル
- ・エルメンドルフ引裂強度：0.1N
- ・グレース引裂強度：15N
- ・衝撃強度：50N・cm
- ・150で30分の収縮：0.2(Celgard：5%~10%)
- ・絶縁耐力ASTM D-149-91：250V/m
- ・誘電率：3.5
- ・熱膨張率：20ppm/

10

【0157】

これらの特性を有する多孔質パターン層を有する多層セパレータを備えた電気化学セルが、有用な性能特性を示す。ハーフセル[コインセル]：例えば、LiFePO₄ | LP71 | LiをC/5で200サイクル後に試験した場合、容量はC/2mAh/g~120mAh/gで約140mAh/gであった。外圧を用いた力-変位試験は、セルが短絡しないが機能を停止したことを示した。C/2で300サイクル後のセパレータシステムの解析は、劣化が皆無かそれに近いことを示し、セパレータシステムを別のセルで用いることができた。

20

【0158】

表1及び表2は、本発明の特定の実施形態の高機械強度層及びセパレータシステムの物理的寸法及び特性の要約を提供する。

【0159】

【表1】

高機械強度層の物理的寸法及び特性

30

プロセス	実施形態1	実施形態2
	乾式	乾式
組成	PE及びPP及びカプトン	PE及びPP及びカプトン
厚さ(μm)	125	125
多孔度(%)	40	40
イオン抵抗率(Ω・cm)	1800	400
イオン抵抗率(Ω・cm ²)	22.5	5
熔融温度(°C)	135/165/300	135/165/300
引張強度、MD(Kg/cm ²)	2000	2000
引張強度、TD(Kg/cm ²)	2000	2000
MIT耐折強度(サイクル)	10000	10000
衝撃強度(N・cm)	50	50
熱収縮%	0.2	0.2

40

【0160】

【表 2】

セパレータシステムの物理的寸法及び特性

ずれ情報	測定抵抗 (Ω)	電極間の推定長 (μm)	抵抗率 (Ω・cm)	抵抗率 (Ω・cm ²)
> 90% ずれ	57	125	3238	40
< 60% ずれ	32	125	1818	23

【0161】

セパレータの抵抗率を、1M LiPF₆ EC:EMC (容量で30:70) 中で試験した。電気化学評価のために、Al-Al電極を有する1/2インチコインセル電気化学セルを用いてセパレータを特性化した。セパレータは、それぞれ25μm厚のcelgard/有孔カプトン/celgard/有孔カプトン/celgardとして作製される。

10

【実施例 4】

【0162】

被覆金属メッシュを備えたセパレータ

いくつかの態様では、本発明のセパレータシステムは、外部絶縁コーティングを有する金属メッシュ等の被覆金属層である1つ又は複数の多孔質パターン層を備える。この態様の実施形態は、電池の寿命を大幅に延ばすのに有益である。一実施形態では、例えば、金属メッシュ (Al、ニッケル、銅、ステンレス鋼) は、非常に広い温度範囲にわたって非常に高い機械的強度を有し、金属セパレータは、セルの温度を均一化してセルの安全性及び寿命を大幅に向上させる熱伝導材料である。一実施形態では、セパレータの微多孔質層は、PTFEを塗布したアルミニウムメッシュ層 (例えば、Alメッシュ、40%開口: それぞれ5マイクロメートルの3層又はそれぞれ1/3ミルの2層) であり、一実施形態では、Al層にPTFEを、例えば各側を2マイクロメートル厚で塗布する。別の実施形態では、アノードに隣接したAl層のみを被覆する。別の実施形態では、Al層を被覆し、側面を電極に接触して設ける。

20

【0163】

[参照による援用及び変形形態に関する記載]

本願を通じた引用文献、例えば発行又は付与された特許又は等価物を含む特許文献、特許出願公開、及び非特許文献又は他の資料は、各引用文献が本願の開示と少なくとも部分的に矛盾しない程度に参照により個別に援用されるように、それらの全体を参照により本明細書に援用する (例えば、部分的に矛盾する引用文献は、その引用文献の部分的に矛盾する部分以外を参照により引用する)。

30

【0164】

本明細書で用いた用語及び表現は、限定用語ではなく説明用語として用いるものであり、かかる用語及び表現の使用には、図示及び説明した特徴の等価物又はその一部を除外する意図はなく、さまざまな変形態態が特許請求される発明の範囲内で可能であることが認識される。したがって、本発明は好適な実施形態、例示的な実施形態、及び任意の特徴により具体的に開示されているが、本明細書に開示した概念の変更及び変形が当業者により行われ得ること、及びかかる変形態態及び変形形態が添付の特許請求の範囲により定義される本発明の範囲内にあると考えられることを理解すべきである。本明細書に記載した具体的実施形態は、本発明の有用な実施形態の例であり、本明細書に記載の装置、装置コンポーネント、方法ステップの多数の変形形態を用いて本発明を実行できることが、当業者には明らかとなるであろう。当業者には自明のように、本方法に有用な方法及び装置は、多数の任意の組成及び加工要素及びステップを含むことができる。

40

【0165】

本明細書で述べた全ての特許及び広報は、本発明が属する当業者のレベルを示す。本明細書で挙げた引用文献は、場合によってはその出願日の時点での最高水準を示すためにそれらの全体を参照により本明細書に援用され、この情報を、必要であれば本明細書中で用

50

いて、従来技術である具体的な実施形態を除外する（例えば、放棄する）ことができることが意図される。例えば、化合物を特許請求する場合、本明細書に開示した引用文献（特に、引用特許文献）に開示されている特定の化合物を含む当該技術分野で既知の化合物は、特許請求の範囲に含まれることが意図されないことを理解すべきである。

【 0 1 6 6 】

置換基群が本明細書に開示されている場合、置換基を用いて形成することができるこれらの群及び全てのサブグループ及びクラス的全構成員が別個に開示されることを理解されたい。マーカッシュ群又は他の分類が本明細書で用いられている場合、群の全構成員及びその群で可能な全ての組み合わせ及びサブコンビネーションが本開示に個別に含まれることが意図される。本明細書で用いられる場合、「及び/又は」は、「及び/又は」により分離される一覧中の事項の1つ、全て、又は任意の組み合わせがその一覧に含まれることを意味し、例えば、「1、2、及び/又は3」は、「『1』又は『2』又は『3』又は『1及び2』又は『1及び3』又は『2及び3』又は『1、2、及び3』」に相当する。

10

【 0 1 6 7 】

別段の記載の無い限り、説明又は例示した構成要素の全ての配合又は組み合わせを用いて本発明を実施することができる。当業者が同じ材料を異なる名称で呼び得ることが知られているように、具体的な材料名は例示のためのものである。当業者であれば、具体的に例示したものの以外の方法、装置要素、出発材料、及び合成法を、過度の実験に頼らずに本発明の実施に用いることができる。かかる方法、装置要素、出発材料、及び合成法の全ての従来技術で既知の機能的等価物が、本発明に含まれることが意図される。例えば温度範囲、時間範囲、又は組成範囲といった範囲が本明細書で与えられている場合は常に、その所与の範囲に含まれる全ての中間範囲及び部分範囲並びに個々の値が、本開示に含まれることが意図される。

20

【 0 1 6 8 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いられる場合、単数形は文脈で別段の明示がない限り複数への言及を含むことに留意しなければならない。したがって、例えば、「セル」に言及している場合、当業者に既知の複数のかかるセル又はその等価物を含む。同様に、用語「1つの」、「1つ又は複数の」、「及び「少なくとも1つの」は、本明細書において交換可能に用いることができる。用語「備える」、「含む」、「及び「有する」を交換可能に用いることができることにも留意されたい。「請求項XX～YYのいずれか」（ここで、XX及びYYは請求項の番号を指す）という表現は、代替形態の複数の従属請求項を提供することを意図し、いくつかの実施形態では、「請求項XX～YYのいずれか1項に記載の」と交換可能である。

30

【 0 1 6 9 】

別段の定義のない限り、本明細書で用いられる全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者が一般的に理解するのと同じ意味を有する。本明細書に記載のものと同様又は同等の任意の方法及び材料を、本発明の実施又は試験で用いることができ、好適な方法及び材料がここでは記載されている。本明細書中のいかなる記載も、先行発明を理由として本発明がかかる開示に先行するものではないことを認めたと解釈するものではない。

40

【 0 1 7 0 】

例えば整数範囲、温度範囲、時間範囲、組成範囲、又は濃度範囲といった範囲が本明細書で与えられている場合は常に、その所与の範囲に含まれる全ての中間範囲及び部分範囲並びに個々の値が、本開示に含まれることが意図される。本明細書で用いられる場合、範囲は、その範囲の端点値として与えられる値を具体的に含む。本明細書で用いられる場合、範囲は、その範囲の全ての整数値を具体的に含む。例えば、1～100の範囲は、1及び100の端点値を具体的に含む。本明細書の記載に含まれる範囲又は部分範囲における任意の部分範囲又は個々の値が、本明細書の特許請求の範囲から除外され得ることを理解されたい。

【 0 1 7 1 】

50

本明細書で用いられる場合、「備える」は、「含む」、「含有する」又は「特徴とする」と同義であり、包括的又は非限定的であり、付加的で記載のない要素又は方法ステップを除外しない。本明細書で用いられる場合、「からなる」は、クレーム構成要件で指定されないいかなる要素、ステップ、又は成分も除外する。本明細書で用いられる場合、「から本質的になる」は、請求項の基本的且つ新規の特徴に実質的に影響しない材料又はステップを除外しない。本明細書における、特に組成物の成分の説明又は装置の要素の説明における用語「備える」の記載は、記載の構成要素又は要素から本質的になる、また記載の構成要素又は要素からなる組成物及び方法を包含すると理解される。本明細書に例示的に記載した発明は、本明細書に具体的に開示されていない要素や制限がなくても適切に実施することができる。

10

【0172】

使用した用語及び表現は、限定用語ではなく説明用語として用いるものであり、かかる用語及び表現の使用には、図示及び説明した特徴の等価物又はその一部を除外する意図はなく、さまざまな変更形態が特許請求の発明の範囲内で可能であることが認識される。したがって、本発明は好適な実施形態及び任意の特徴により具体的に開示されているが、本明細書に開示した概念の変更及び変形が当業者に用いられ得ること、及びかかる変更形態及び変形形態が添付の特許請求の範囲により定義される本発明の範囲内にあると考えられることを理解すべきである。

【符号の説明】

【0173】

- 100 多層セパレータシステム
- 102 高機械強度層
- 104 開口
- 106 オフセット破線区域
- 108 矢印
- 110 点
- 112 開口の重複領域

20

【 図 1 】

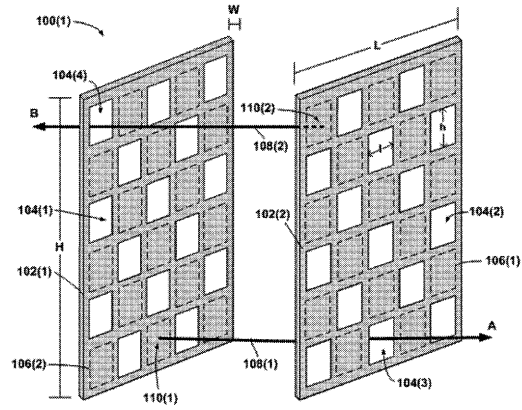


Figure 1

【 図 2 】

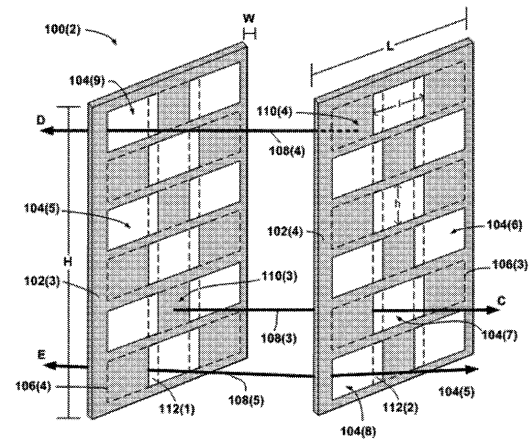


Figure 2

【 図 3 】

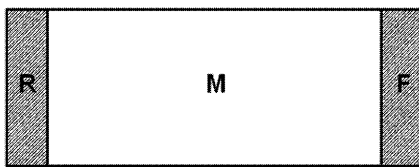
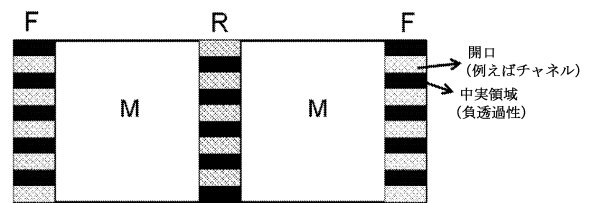


Figure 3

【 図 6 】



【 図 4 】

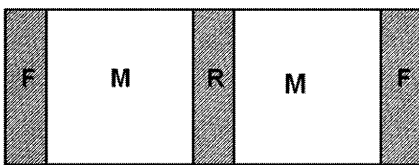
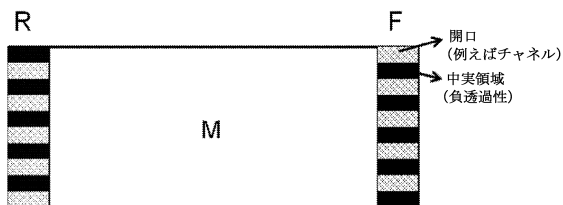
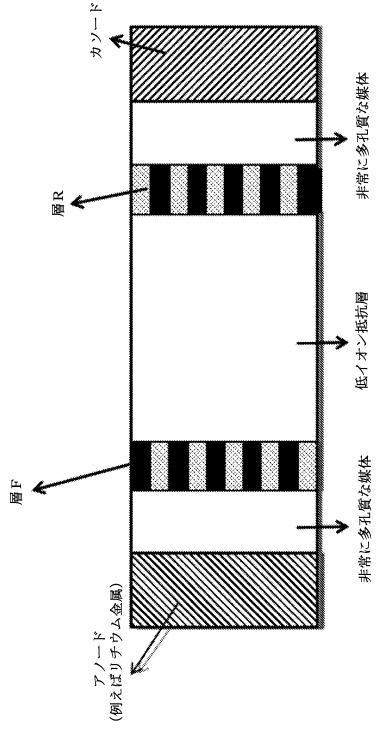


Figure 4

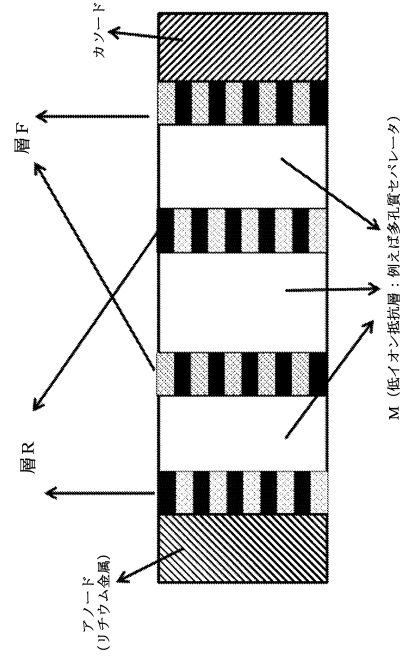
【 図 5 】



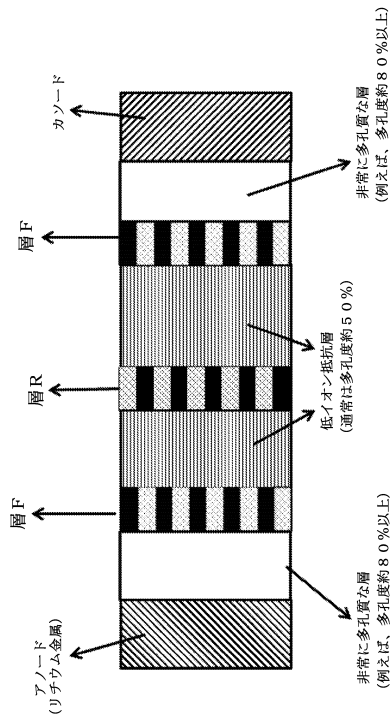
【図7】



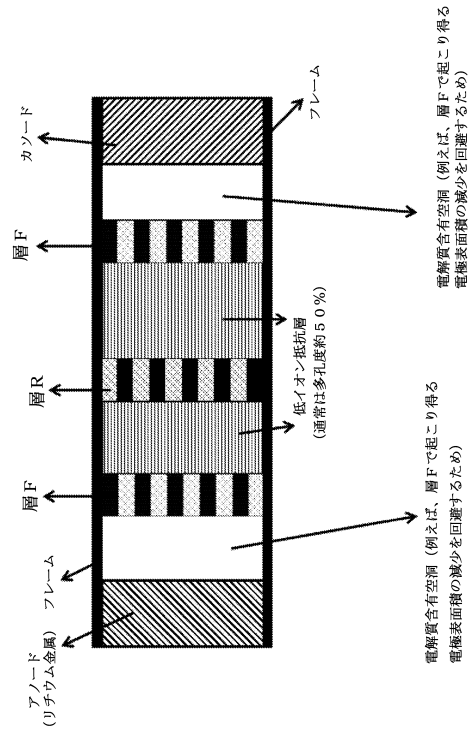
【図8】



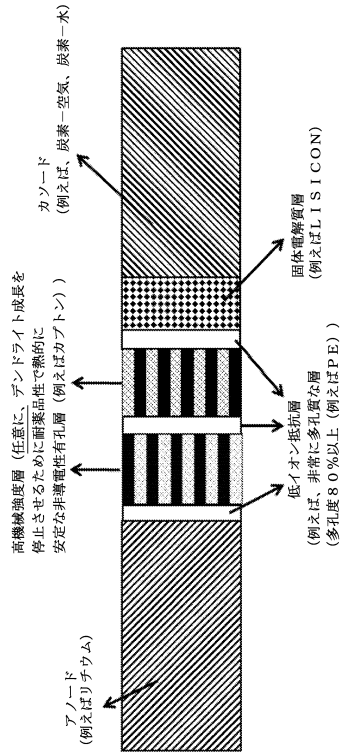
【図9】



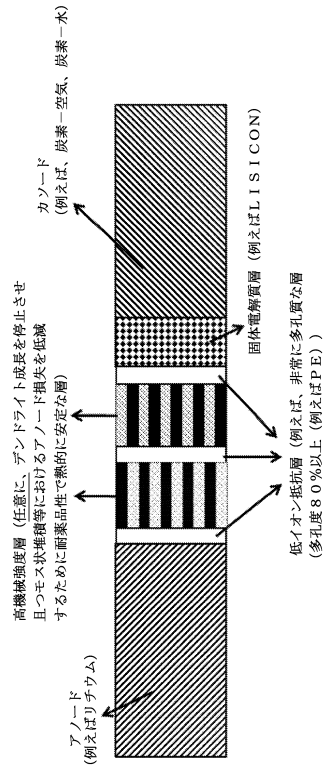
【図10A】



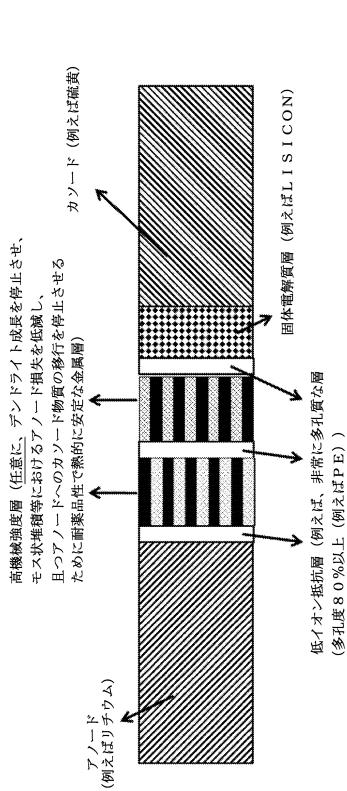
【図10B】



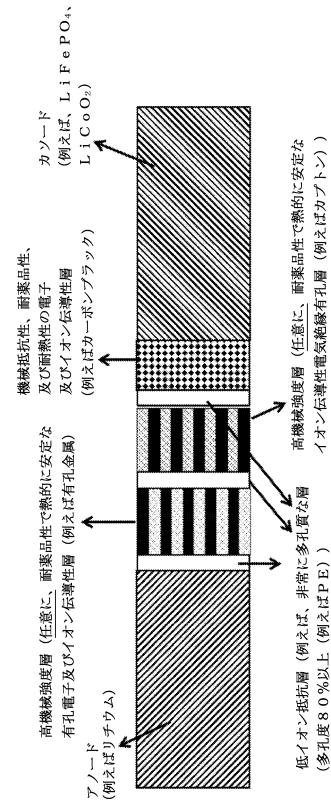
【図10C】



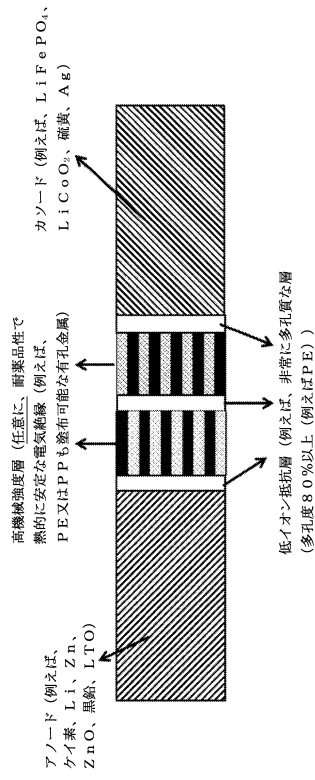
【図10D】



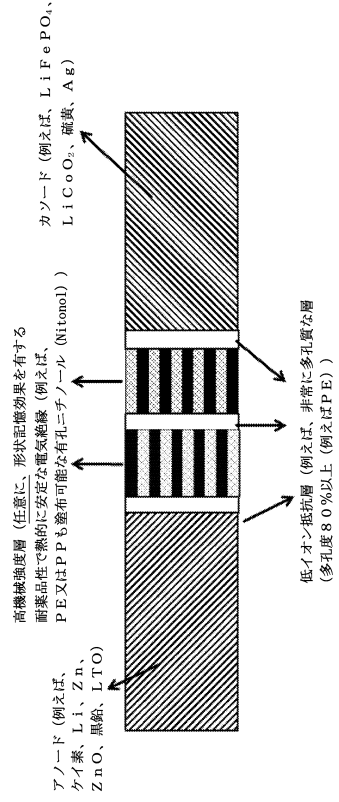
【図10E】



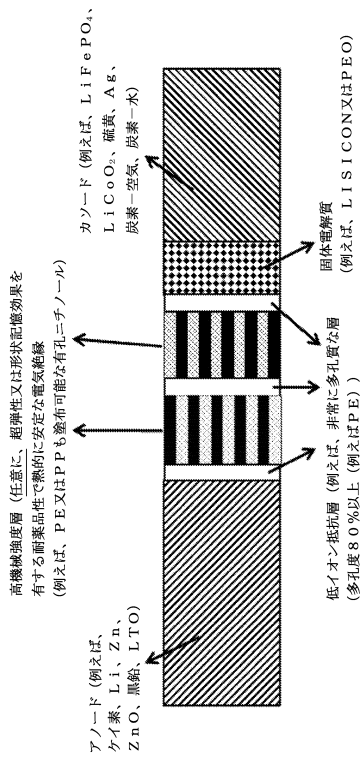
【図10F】



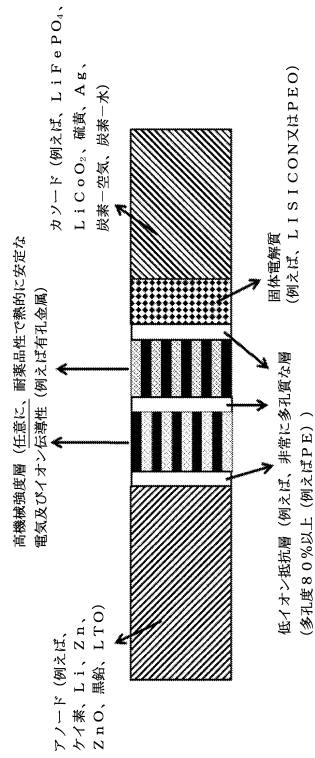
【図10G】



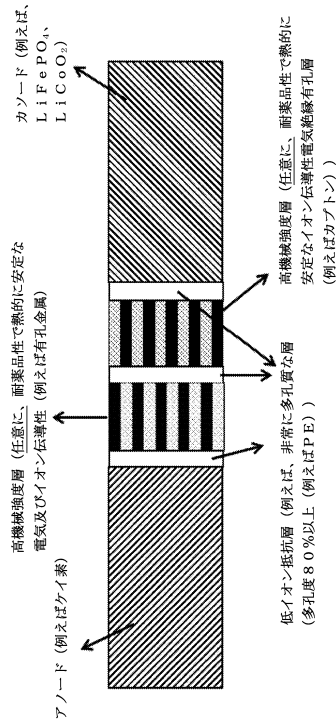
【図10H】



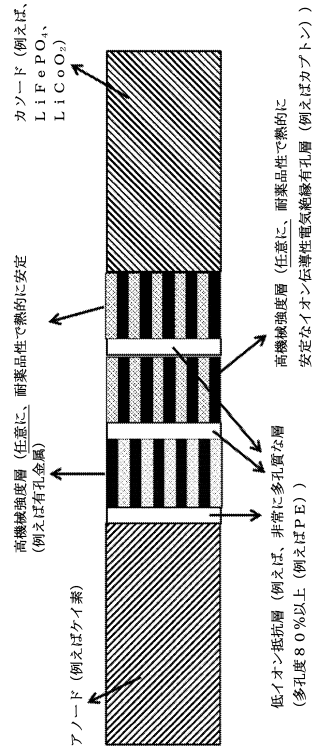
【図10I】



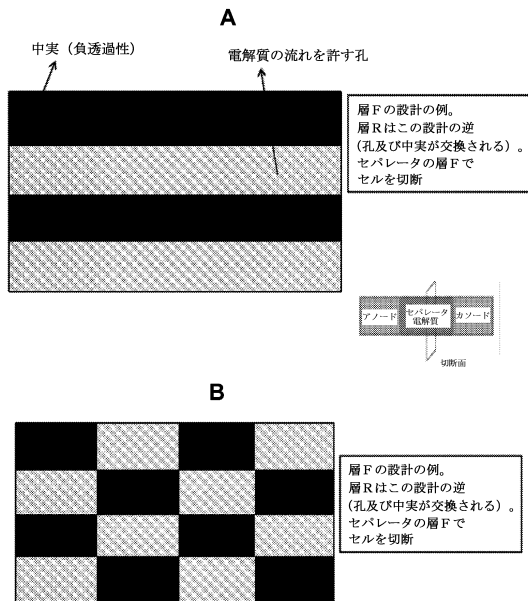
【図10J】



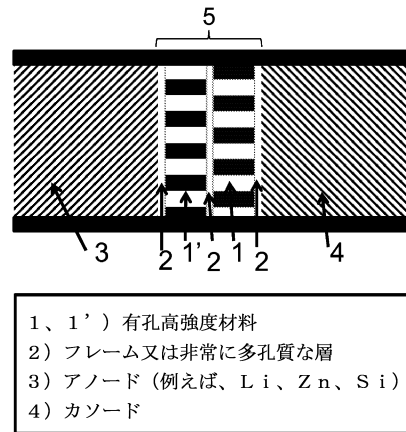
【図10K】



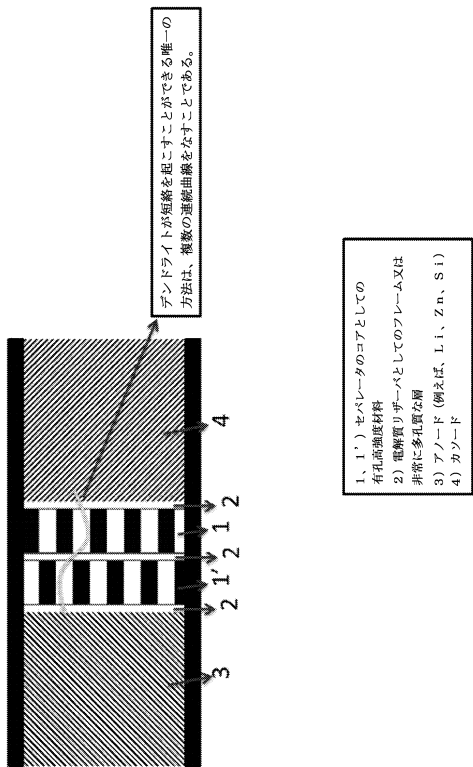
【図11】



【図12】



【図 13】



【図 14】

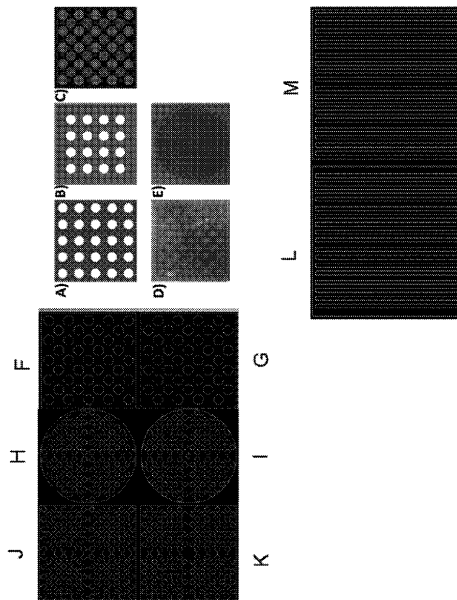
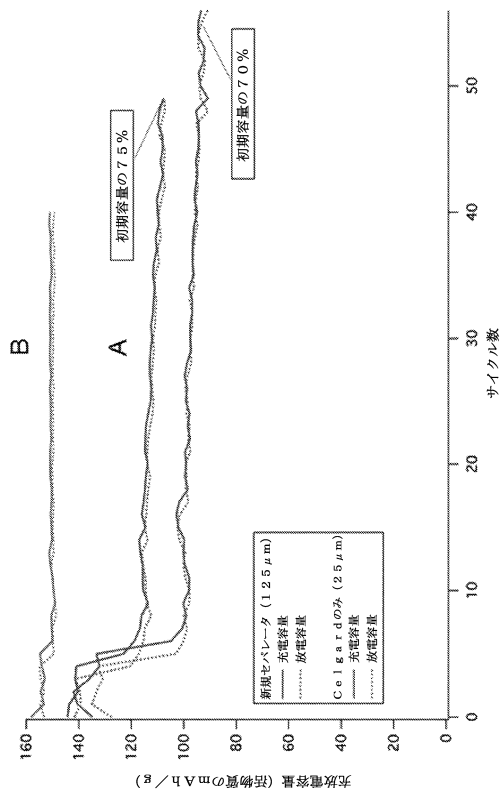
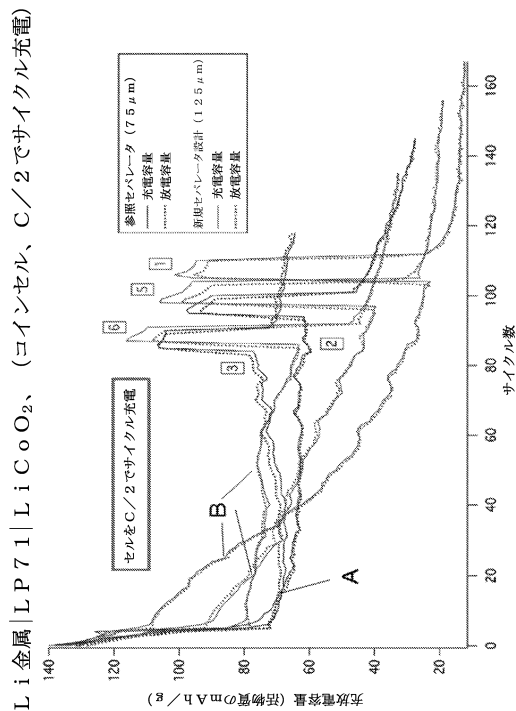


Figure 14

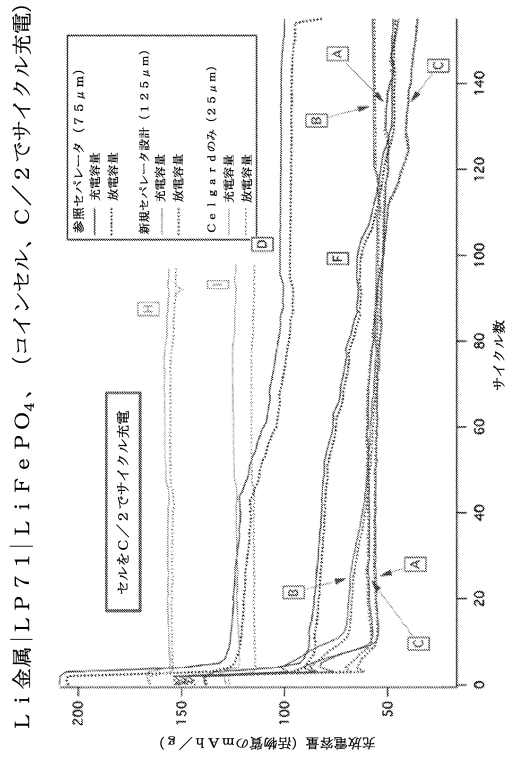
【図 15】



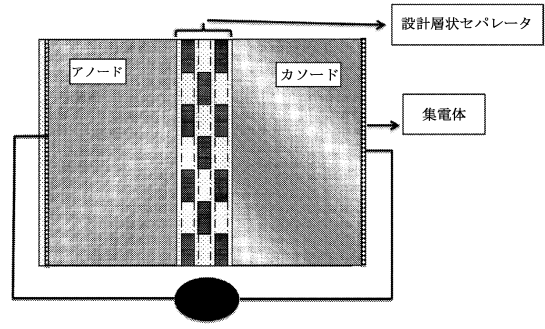
【図 16】



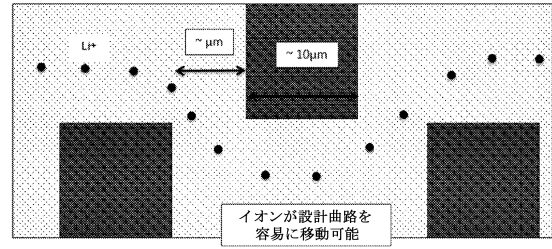
【図17】



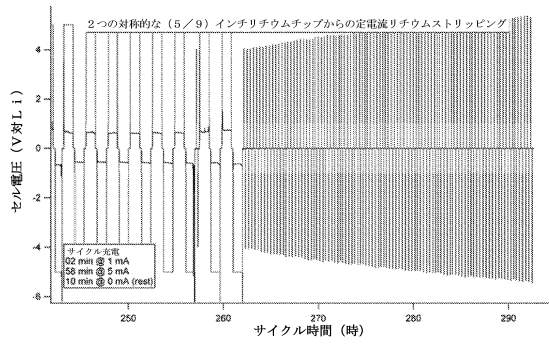
【図18】



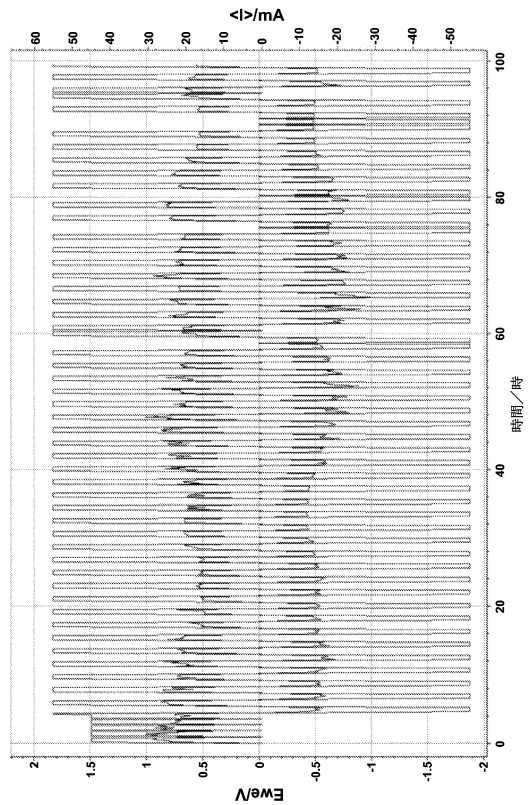
【図19】



【図20】



【図21】



【 2 2 】

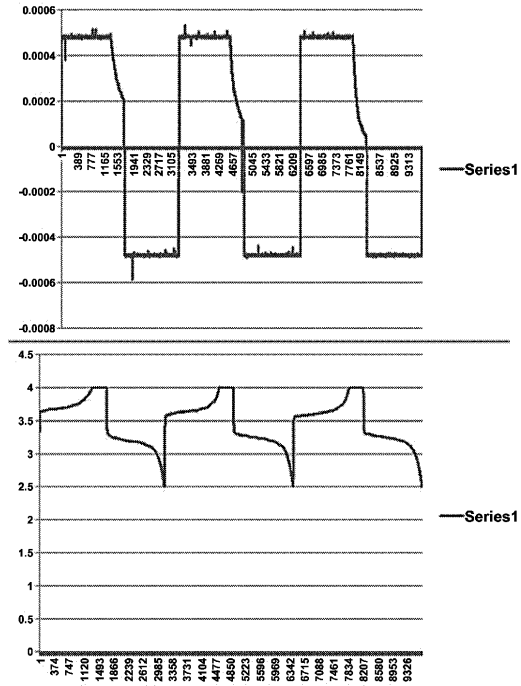


Figure 22

【 2 3 - 1 】

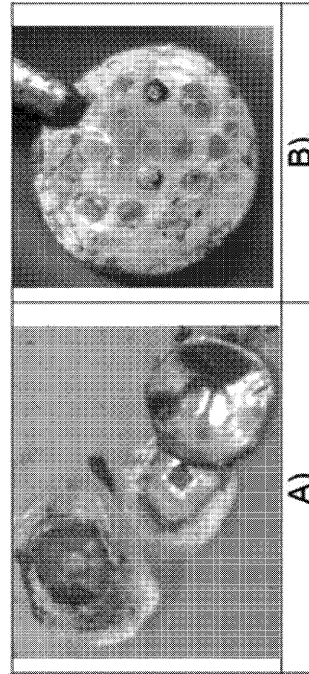


Figure 23

【 2 3 - 2 】

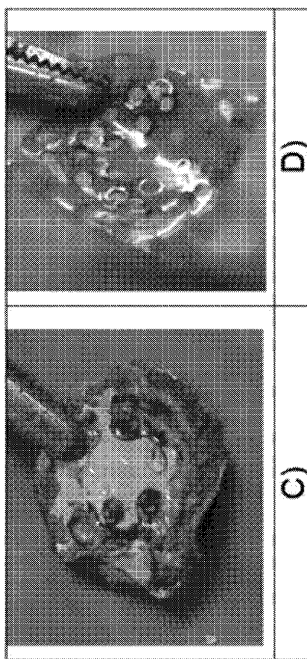


Figure 23 (continued)

【 2 4 - 1 】

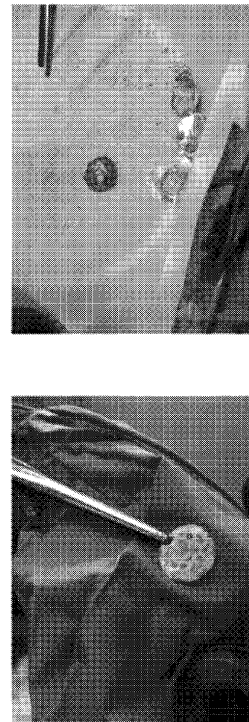


Figure 24

【 24 - 2 】

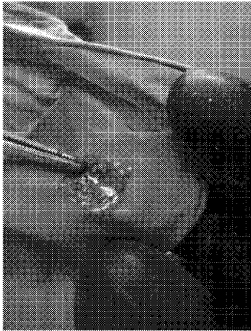
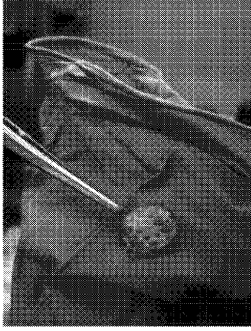


Figure 24 (continued)

【 25 】

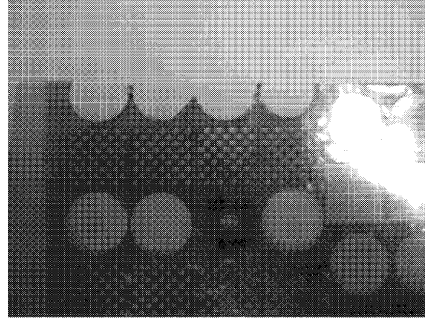


Figure 25

【 26 】

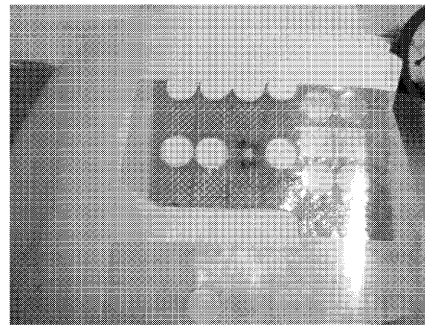


Figure 26

【 27 】



Figure 27

【 29 】

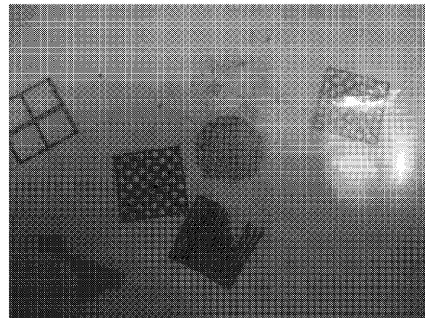


Figure 29

【 28 】

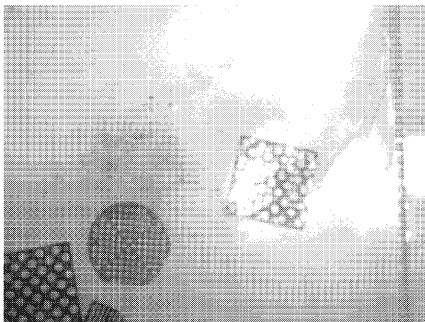


Figure 28

【 30 】

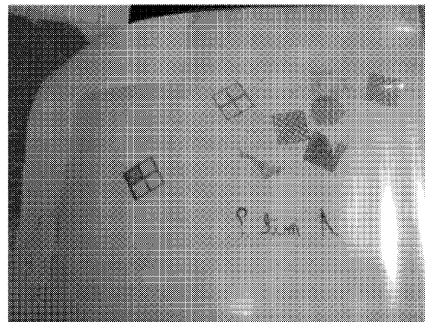


Figure 30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 M	12/08 (2006.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	10/04 (2006.01)	H 0 1 M	12/06	Z
H 0 1 M	10/0569 (2010.01)	H 0 1 M	12/08	K
H 0 1 M	10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/04	Z
H 0 1 G	11/52 (2013.01)	H 0 1 M	10/0569	
H 0 1 M	4/86 (2006.01)	H 0 1 M	10/0568	
		H 0 1 G	11/52	
		H 0 1 M	4/86	M

(72)発明者 ファルシッド ルーミー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 6 1 7 アーヴァイン ヴェラーノ プレイス 2 3 8

審査官 井原 純

(56)参考文献 特開2005 - 268095 (JP, A)
 特開2006 - 019146 (JP, A)
 特開2006 - 066355 (JP, A)
 特開平09 - 092254 (JP, A)
 実公昭40 - 001456 (JP, Y1)
 特開平09 - 153354 (JP, A)
 米国特許出願公開第2005 / 0186469 (US, A1)
 特表2006 - 503416 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 2 / 1 6
 H 0 1 G 1 1 / 5 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 4
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9
 H 0 1 M 1 2 / 0 6
 H 0 1 M 1 2 / 0 8
 H 0 1 M 4 / 8 6