I530000

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I530000 B

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：100127039 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl.： *H01M2/18 (2006.01)* *H01M10/02 (2006.01)*

(30)優先權：2010/08/02 美國 61/369,907

2010/08/02 美國 61/369,959

(71)申請人：希爾格得有限公司 (美國) CELGARD LLC (US)

美國

(72)發明人：溫斯雷 C 格倫 WENSLEY, C. GLEN (US)；奈奎提 卡洛斯R NEGRETE, CARLOS R. (MX)；華生 吉兒V WATSON, JILL V. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1788375A CN 1942983A

CN 1983676A

審查人員：陳瀅安

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：31 共 71 頁

(54)名稱

高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器及製備與使用方法

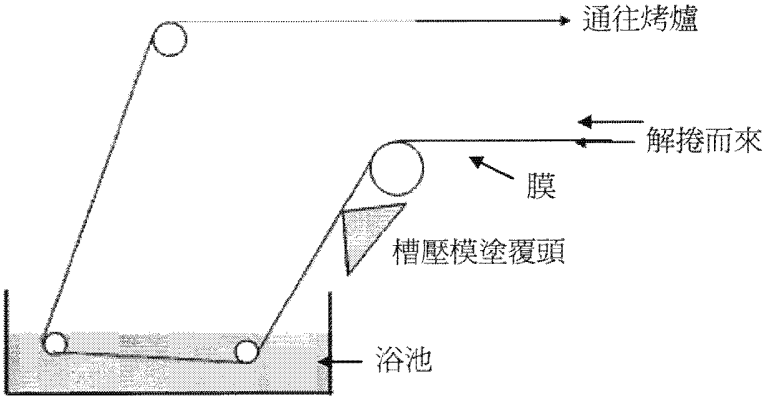
HIGH MELT TEMPERATURE MICROPOROUS LITHIUM-ION RECHARGEABLE BATTERY SEPARATORS AND METHODS OF PREPARATION AND USE

(57)摘要

本發明係揭露或提供高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，關斷高熔融溫度電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之電池、鋰離子充電電池、及類似物。

Disclosed or provided are high melt temperature microporous Lithium-ion rechargeable battery separators, shutdown high melt temperature battery separators, battery separators, membranes, composites, and the like that preferably prevent contact between the anode and cathode when the battery is maintained at elevated temperatures for a period of time, methods of making, testing and/or using such separators, membranes, composites, and the like, and/or batteries, Lithium-ion rechargeable batteries, and the like including one or more such separators, membranes, composites, and the like.

指定代表圖：



第 1 圖

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於高熔融溫度微孔電池分離器，高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，關斷電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，組件，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，有關於用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或有關於包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之鋰離子電池、鋰離子充電電池、電池及類似物。至少選定實施例係有關於高熔融溫度塗覆微孔鋰離子充電電池分離器，有關於高熔融溫度微孔鋰離子充電電紡絲塗覆電池分離器、電紡絲分離器薄膜、及類似物，有關於用於製造及/或使用此等塗覆分離器、電紡絲塗覆分離器、電紡絲分離器薄膜、及類似物之方法，及/或有關於包括一或多個此等塗覆分離器、電紡絲塗覆分離器、分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池。

【先前技術】

發明背景

鋰離子電池的製造廠係致力於生產在特定極端條件下及高溫時關斷之鋰離子充電電池。

雖然諸如美國北卡羅萊納州夏洛特的凱格德公司(Celgard, LLC)製造及銷售的高品質、聚烯烴、鋰離子充電

電池分離器等電池分離器已為人熟知，係需要用於至少特定極端條件、高溫之經改良或新穎的電池分離器，高熔融溫度微孔電池分離器，高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，薄膜，複合物，組件，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之鋰離子電池、鋰離子充電電池、電池、及類似物。

並且，需要用於至少特定高溫應用之經改良或新穎的電池分離器，高熔融溫度塗覆微孔鋰離子充電電池分離器，高熔融溫度塗覆微孔鋰離子充電電紡絲塗覆電池分離器，電紡絲分離器薄膜，及類似物，用於製造及/或使用此等塗覆分離器、電紡絲塗覆分離器，電紡絲分離器薄膜、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等塗覆分離器、電紡絲塗覆分離器，電紡絲分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池。

【發明內容】

發明概要

本發明的至少特定實施例可針對用於至少特定極端條件、高溫之經改良或新穎的電池分離器之需求，高熔融溫度微孔電池分離器，高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接

觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及/或類似物之鋰離子電池、鋰離子充電電池、其他電池、及類似物(包括電池，電池芯，電池包，蓄電器，電容器，或類似物)。此等鋰離子電池，或其他電池，電池芯，電池包，或類似物可能具有任何形狀、尺寸及/或組態，諸如圓柱形，扁平狀，矩形，大尺度諸如大尺度電載具(EV)，稜柱形，鈕扣形，封套形，箱形，及/或類似物。

本發明的至少經選定實施例係有關於高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，薄膜，複合物，組件，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，有關於用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及/或類似物之鋰離子充電電池。

至少特定實施例係有關於用於至少特定高溫應用之經改良或新穎的電池分離器，有關於高熔融溫度塗覆微孔鋰離子充電電池分離器，有關於高熔融溫度微孔鋰離子充電電紡絲塗覆電池分離器，有關於電紡絲分離器薄膜，有關於用於製造及/或使用此等塗覆分離器、電紡絲分離器、電紡絲薄膜之方法，及/或有關於包括一或多個此等塗覆分離器、電紡絲塗覆分離器、電紡絲分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池。

鋰離子電池的製造廠致力於達成能夠在高溫(例如，約

攝氏160度(℃)，較佳約180℃，更佳約200℃，最佳約220℃或更高)至少部份性運作至少一段短時間期間之一鋰離子充電電池。此部份性運作較佳係包括使電極(陽極及陰極)在高溫至少保持物理性分離至少一段短時間期間，並亦可包括關斷(shutdown或shut down)，完全關斷，部份關斷，容許或提供電極之間的至少部份離子流，或甚至完整離子流。譬如，分離器的一層可在約130℃關斷，但分離器的另一層較佳使電極(陽極及陰極)在約160℃、較佳約180℃、更佳約200℃、最佳約220℃或更高保持物理性分離至少5分鐘、較佳15分鐘、且更佳60分鐘，這是高溫的部份性運作。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約160℃(譬如在130℃關斷)保持物理性分離至少5分鐘、較佳至少15分鐘、且更佳至少60分鐘，並在電極之間提供完全關斷(沒有離子流)。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在至少約180℃保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約200℃保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。另一實施例中，一可能最佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約250℃或以上保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。

一可能較佳的高溫分離器係有至少一層或組件具有一高熔融溫度，較佳>160℃、更佳>180℃、又更佳>200℃、且最佳>220℃，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期

間、較佳至少5分鐘、更佳至少15分鐘、且又更佳至少60分鐘時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性，且可選用性地較佳在130℃關斷。

一可能更佳的高溫分離器係具有一高熔融溫度，較佳>180℃且更佳>200℃，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性。

一可能最佳的高溫分離器係有一層包括一具有約250℃或以上的玻璃轉變溫度(Tg)及約50℃或以下的電解質中Tg抑制(電解質中約200℃或更高的有效Tg)之聚合物(高Tg聚合物)，並有至少一層具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時足以防止陽極與陰極之間接觸之一高位準的維度或結構完整性。高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑、諸如DMAc中。

根據至少特定實施例，亟欲具有一高熔融溫度分離器，其有至少一層具有當電池維持在升高溫度、較佳>160℃、更佳>180℃、又更佳>200℃、且最佳>220℃一段時間期間、較佳至少5分鐘、更佳至少15分鐘、且又更佳至少60分鐘時足以防止陽極與陰極之間接觸之一高位準的維度或結構完整性(較佳兩者兼具)，並可選用性地較佳在約120℃、更佳125℃、最佳130℃提供關斷。此分離器可稱為具有關斷之高溫熔融完整性(HTMI)分離器。

根據至少經選定實施例，可能較佳的創新分離器係為

一高熔融溫度電池分離器，包括一多孔薄膜，在其至少一側上塗覆有一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物或摻合物(當配合使用填料或粒子時亦稱為束縛劑)，或一獨立的(單或多細層)多孔薄膜，其有至少一層使用一高Tg聚合物或摻合物製成。高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑、諸如DMAc中。

一可能最佳的高溫分離器係具有至少一層包括一高Tg聚合物，其具有約250℃或更高的玻璃轉變溫度(Tg)及約50℃或更低的電解質中Tg抑制(電解質中約200℃或更高的有效Tg)，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性。較佳的高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑中。

根據經選定實施例，本發明之至少一目的係在於提供一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器、薄膜或複合物，其具有至少一層或塗覆物能夠在一鋰離子充電電池(電池，電池芯，電池包，蓄電器，電容器，或類似物)中保留其物理結構直到200℃，較佳直到250℃至少一段短時間期間。此特別可能較佳的分離器、薄膜或複合物係有至少一層較佳包括一或多個具有大於160℃、更佳大於180℃、且最佳至少200℃之電解質中的有效玻璃轉變溫度(Tg)之聚合物或由其構成。較佳地，分離器、薄膜或複合物係包括

一具有至少250℃玻璃轉變溫度(Tg)之聚合物、聚合物的摻合物或組合，諸如但不限於聚咪唑，聚苯咪唑(PBI)，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，聚芳醯胺，聚碸，芳族聚酯，聚酮，及/或其摻合物、混合物、及組合。可能較佳的分離器、薄膜或複合物係可包括被施加至一微孔基底薄膜或膜之一單或雙側高Tg聚合物微孔塗覆物(具有或沒有高溫填料或粒子)或由其構成。或者，可能較佳的分離器或薄膜可為一自由獨立的高Tg聚合物微孔分離器或薄膜(具有或沒有高溫填料或粒子)。又另一可能較佳的分離器、薄膜或複合物係可包括至少一高Tg聚合物微孔層(具有或沒有高溫填料或粒子)。

再另一較佳分離器係可包括被施加至一微孔基底薄膜或膜之一電紡絲塗覆、單或雙側、高Tg聚合物微孔塗覆物或由其構成。根據至少一經選定實施例，一可能較佳的創新分離器係為由一多孔薄膜所組成之一高熔融溫度電池分離器，該多孔薄膜係在其至少一側上具有一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物的一電紡絲奈米纖維塗覆物且較佳在兩側上被塗覆，該高Tg聚合物較佳係為聚苯咪唑(PBI)或PBI與其他一或多個聚合物的一摻合物。雖然PBI可能為較佳，亦可使用PBI與另一或多個聚合物—諸如聚芳醯胺，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，聚偏氟乙烯，聚偏氟乙烯的共聚物，及其摻合物、混合物及/或組合—的一摻合物。

根據經選定實施例，本發明之至少一目的係在於提供一高熔融溫度塗覆或電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離

器或薄膜，能夠在一鋰離子充電電池(電池芯，電池包，電池，蓄電器，電容器，或類似物)中保留其物理結構直到250℃至少一段短時間期間。此特別可能較佳的分離器或薄膜較佳係具有被施加至其至少一側之一電紡絲奈米纖維塗覆物的聚苯咪唑(PBI)或PBI與另一或多個聚合物的一摻合物，且較佳在一微孔基底薄膜的兩側上被塗覆。較佳的電紡絲奈米纖維塗覆物係由位於10至2,000奈米直徑、較佳20至1,000奈米直徑、更佳25至800奈米直徑、且最佳30至600奈米直徑的範圍中之奈米尺度PBI纖維所組成。高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器薄膜的奈米尺度PBI電紡絲塗覆物之較佳目標基重係為1.0至8.0g/m^{2}或更大，較佳2.0至6.0g/m^{2}或更大，更佳2.2至5.0g/m^2，且最佳2.5至5.0g/m^2。較佳纖維在利用SEM以5000x放大率觀看時為平坦狀，且呈現非多孔狀。電紡絲製程可以類似義大利麵條散佈在一表面上的隨機方式將奈米尺度PBI纖維沉積於一基底微孔薄膜的表面上。

電紡絲塗覆製程可將一高Tg聚合物諸如PBI或PBI與另一或多個聚合物—諸如聚芳醯胺、聚醯亞胺及聚醯胺醯亞胺及其摻合物、混合物及/或組合等—之一摻合物塗覆至一微孔多孔薄膜上，而對於多孔基底薄膜的孔隙結構或孔隙性並無有害效應，亦即，奈米尺度電紡絲纖維並未阻絕基底薄膜的孔隙。電紡絲製程係提供一將奈米尺度纖維形式的一高Tg聚合物施加至一微孔基底薄膜上而奈米尺度纖維本身不需為多孔之方法。纖維之間的空間係提供所需要的

開口或孔隙性。並不需要一用以形成孔隙於電紡絲奈米尺度高Tg聚合物中之製程步驟。電紡絲製程中，高Tg聚合物或聚合物係溶解於一或多個溶劑中。溶劑係在電紡絲纖維形成期間蒸發。一般而言，將聚合物施加至一微孔基底薄膜上之沾塗式或凹版塗覆式方法係可能需使經塗覆膜浸入一設計用來移除聚合物溶劑之浴池中。從製造觀點來看，因為不需要一浸入步驟或萃取步驟來移除溶劑藉以形成一多孔結構於塗覆物中，將高Tg聚合物施加至微孔薄膜上或形成獨立式薄膜之目前的電紡絲方法係可能比其他製程更簡單。電紡絲可為一用以將奈米尺度高Tg聚合物纖維施加至一微孔薄膜上以產生一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器或薄膜之較便宜的製造製程。

至少經選定分離器或薄膜實施例中，高Tg聚合物可被塗覆至一熱塑性聚合物的一微孔基底薄膜上，其限制條件在於該高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑中。熱塑性聚合物係包括但不限於：聚烯烴諸如聚乙烯，聚丙烯，聚甲基戊烯，及/或其摻合物、混合物、或組合。此等聚烯烴微孔基底薄膜可從美國北卡羅萊納州夏洛特的凱格德公司(Celgard, LLC)取得。微孔基底薄膜可譬如由美國北卡羅萊納州夏洛特的凱格德公司(Celgard, LLC)之一乾拉伸製程(稱為Celgard®乾拉伸製程)、或由南韓的韓國凱格德公司(Celgard Korea Inc.)、日本的朝日(Asahi)及日本的東燃(Tonen)之一亦稱為相分離或萃取製程的濕製程所製造。基底薄膜可為一單層(一或多細層)的聚丙烯或聚乙烯，或一多

層薄膜，諸如一三層薄膜，譬如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE)，二層薄膜(PP/PE或PE/PP)，或類似物。

部分基底薄膜或膜諸如聚丙烯可能係需要預處理，藉以更改薄膜的表面特徵並改良高Tg聚合物塗覆物或奈米尺度電紡絲纖維對於基底薄膜的一或兩側之黏著。預處理可包括但不限於：塗底料，拉伸，電暈處理，電漿處理，及/或塗覆，諸如其一或兩側上之介面活性劑塗覆。

圖式簡單說明

為了示範本發明的不同實施例或態樣，圖中顯示一目前為示範性的形式；然而，請瞭解本發明不限於圖示的實施例、確切配置或工具手段。

第1圖是本塗覆製程及膜路徑的一實施例之示意側視圖；

第2圖是典型熱ER(電阻)熱像圖(thermogram)之示意圖；

第3圖是熱梢端孔(Hot Tip Hole)傳播測試建置之示意側視圖；

第4圖是13μm對照組(未塗覆)基底薄膜及被包括作為本範例1至5的五個經塗覆實施例之一膨脹熱力學分析(e-TMA)熱像圖；

第5圖是13μm對照組及本範例1至4之熱電阻(熱ER)熱像圖；

第6圖顯示在13μm對照組(未塗覆)基底薄膜及被包括作為具有所指示孔直徑的本範例1至5之五個塗覆實施例上執行之熱梢端孔傳播測試結果的六個個別俯視圖數位影像；

第7圖是本範例4之處於5,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第8圖是本範例4之處於10,000x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第9圖是本範例3之處於5,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第10圖是本範例3之處於5,000x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第11圖是本範例5之處於5,200x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第12圖是16μm對照組樣本及本範例6與2之一膨脹熱力學分析(e-TMA)熱像圖；

第13圖是16μm對照組樣本及本範例6與2上之一熱電阻(熱ER)測試的熱像圖；

第14圖是16μm對照組樣本及本範例6與2之各別熱梢端孔傳播數位影像；

第15圖是本範例6之處於20,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第16圖是本範例6之處於830x放大率(左影像)及2,440x放大率(右影像)的各別橫剖面SEM顯微照片；

第17圖是本範例2之處於20,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第18圖是本範例2之處於2,980x放大率(左影像)及13,300x放大率(右影像)的各別橫剖面SEM顯微照片；

第19圖是本範例2之處於4,380x放大率(左影像)及12,100x放大率(右影像)的額外各別橫剖面SEM顯微照片；

第20圖是顯示纖維形成之一電紡絲裝置的示意圖；

第21圖是顯示處於5,000x放大率之PBI電紡絲塗覆物的表面圖之SEM顯微照片；

第22圖是顯示處於20,000x放大率之PBI電紡絲塗覆物的表面圖之SEM顯微照片；

第23圖是具有孔直徑=2.96mm之熱梢端孔傳播對照組樣本影像；

第24圖是具有孔直徑=0.68mm之熱梢端孔傳播一側PBI塗覆樣本影像；

第25圖是具有孔直徑=0.595mm之熱梢端孔傳播二側PBI塗覆樣本影像；

第26圖是未塗覆對照組樣本、一側PBI塗覆及二側PBU塗覆凱格德(Celgard)薄膜之熱ER熱像圖；

第27圖是未塗覆對照組樣本、一側PBI塗覆及二側PBI塗覆凱格德(Celgard)薄膜之延伸-TMA熱像圖；

第28圖是介面活性劑塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)對照組樣本及二側PBI塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)薄膜之熱ER熱像圖；

第29圖是介面活性劑塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)對照組樣本及二側PBI塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)薄膜之延伸-TMA熱像圖；

第30圖具有孔直徑=3.7mm之熱梢端孔傳播凱格德

®3401(Celgard®3401)介面活性劑塗覆樣本影像；

第31圖具有孔直徑=0.596mm之熱梢端孔傳播PBI電紡絲塗覆樣本影像。

【實施方式】

發明詳細描述

本發明的至少特定實施例係可針對用於至少特定極端條件、高溫的經改良或新穎電池分離器之需求，高熔融溫度微孔電池分離器，高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間的接觸，及/或用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之鋰離子電池、鋰離子充電電池、其他電池、及類似物(包括電池，電池芯，電池包，蓄電器，電容器，或類似物)。此等鋰離子電池、或其他電池、電池芯、電池包、或類似物可具有任何形狀、尺寸、及/或組態，諸如圓柱形，扁平狀，矩形，大尺度諸如大尺度電載具(EV)，稜柱形，鈕扣形，封套形，箱形，及/或類似物。

本發明的至少經選定實施例係有關於高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，薄膜，複合物，組件，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，有關於用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、組件、及類似物之方法，及/或有關於

包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及/或類似物之鋰離子充電電池。

鋰離子電池的製造廠致力於達成能夠在高溫(例如，約攝氏160度(℃)，較佳約180℃，更佳約200℃，最佳約220℃或更高)至少部份性運作至少一段短時間期間之一鋰離子充電電池。此部份性運作較佳係包括使電極(陽極及陰極)在高溫至少保持物理性分離至少一段短時間期間，並亦可包括關斷(shutdown或shut down)，完全關斷，部份關斷，容許或提供電極之間的至少部份離子流，或甚至完整離子流。譬如，分離器的一層可在約130℃關斷，但分離器的另一層較佳使電極(陽極及陰極)在約160℃、較佳約180℃、更佳約200℃、最佳約220℃或更高保持物理性分離至少5分鐘、較佳15分鐘、且更佳60分鐘，這是高溫的部份性運作。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約160℃(譬如在130℃關斷)保持物理性分離至少5分鐘、較佳至少15分鐘、且更佳至少60分鐘，並在電極之間提供完全關斷(沒有離子流)。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在至少約180℃保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。另一實施例中，一可能較佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約200℃保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。另一實施例中，一可能最佳的分離器係使電極(陽極及陰極)在約250℃或更高保持物理性分離至少5分鐘，較佳至少15分鐘，且更佳至少60分鐘。

一可能較佳的高溫分離器係有至少一層、塗覆物或組件具有一高熔融溫度，較佳>160℃，更佳>180℃，又更佳>200℃，且最佳>220℃，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間、較佳至少5分鐘、更佳至少15分鐘、且又更佳至少60分鐘時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性，且可選用性地較佳在130℃關斷。

一可能更佳的高溫分離器係具有一高熔融溫度，較佳>180℃且更佳>200℃，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性。

一可能最佳的高溫分離器係有一層包括一具有約250℃或以上的玻璃轉變溫度(Tg)及約50℃或以下之電解質中的Tg抑制(電解質中約200℃或更高的有效Tg)之聚合物(高Tg聚合物)，並有至少一層具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時足以防止陽極與陰極之間接觸之一高位準的維度或結構完整性。高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑、諸如DMAc中。

根據至少特定實施例，亟欲具有一高熔融溫度分離器，其有至少一層或塗覆物具有當電池維持在升高溫度、較佳>160℃、更佳>180℃、又更佳>200℃、且最佳>220℃一段時間期間、較佳至少5分鐘、較佳至少15分鐘、且更佳至少60分鐘時足以防止陽極與陰極之間接觸之一高位準的維度或結構完整性(較佳兩者兼具)，並可選用性地較佳在約

120℃、更佳125℃、最佳130℃提供關斷。此分離器可稱為高溫熔融完整性(HTMI)分離器。

根據至少經選定實施例，可能較佳的創新分離器係為一高熔融溫度電池分離器，包括一多孔薄膜，在其至少一側上塗覆有一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物或摻合物(當配合使用填料或粒子時亦稱為束縛劑)，或一獨立的(單或多細層)多孔薄膜，其有至少一層使用一高Tg聚合物或摻合物製成。可能較佳採用一非熱固性、高Tg聚合物或摻合物。高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑、諸如DMAc中。

一可能最佳的高溫分離器係具有至少一層或塗覆物包括一高Tg聚合物，其具有約250℃或以上的玻璃轉變溫度(Tg)及約50℃或以下的電解質中Tg抑制(電解質中約200℃或更高的有效Tg)，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性。較佳的高Tg聚合物亦應可溶解於至少一溶劑或溶劑混合物中，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑中。

根據經選定實施例，本發明之至少一目的係在於提供一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器、薄膜或複合物，其具有至少一層或塗覆物能夠在一鋰離子充電電池(電池，電池芯，電池包，蓄電器，電容器，或類似物)中保留其物理結構直到200℃，較佳直到250℃至少一段短時間期

間。此特別可能較佳的分離器、薄膜或複合物係有至少一層或塗覆物較佳包括一或多個具有大於160℃、更佳大於180℃、且最佳至少200℃的電解質中有效玻璃轉變溫度(Tg)之聚合物或由其構成。較佳地，分離器、薄膜或複合物係包括一具有至少250℃玻璃轉變溫度(Tg)之聚合物、聚合物的摻合物或組合，諸如但不限於聚咪唑，聚苯咪唑(PBI)，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，聚芳醯胺，聚碸，芳族聚酯，聚酮，及/或其摻合物、混合物、及組合。可能較佳的分離器、薄膜或複合物係可包括被施加至一微孔基底薄膜或膜之一單或雙側高Tg聚合物微孔塗覆物(具有或沒有高溫填料或粒子)或由其構成。或者，可能較佳的分離器或薄膜可為一自由獨立的高Tg聚合物微孔分離器或薄膜(具有或沒有高溫填料或粒子)。又另一可能較佳的分離器、薄膜或複合物係可包括至少一高Tg聚合物微孔層(具有或沒有高溫填料或粒子)。

至少經選定的分離器或薄膜實施例中，高Tg聚合物可被塗覆至一熱塑性聚合物的一微孔基底薄膜上，其限制條件在於該高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑中。熱塑性聚合物係包括但不限於：聚烯烴諸如聚乙烯，聚丙烯，聚甲基戊烯，及/或其摻合物、混合物、或組合。此等聚烯烴微孔基底薄膜可從美國北卡羅萊納州夏洛特的凱格德公司(Celgard, LLC)取得。微孔基底薄膜可譬如由美國北卡羅萊納州夏洛特的凱格德公司(Celgard, LLC)之一乾拉伸製程(稱為Celgard®乾拉伸製程)、或由南韓的韓國凱格德公司

(Celgard Korea Inc.)、日本的朝日(Asahi)及日本的東燃(Tonen)之一亦稱為相分離或萃取製程的濕製程所製造。基底薄膜可為一單層(一或多細層)的聚丙烯或聚乙烯，或一多層薄膜，諸如一三層薄膜，譬如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE)，二層薄膜(PP/PE或PE/PP)，或類似物。

部分基底薄膜或膜諸如聚丙烯可能係需要預處理，藉以更改薄膜的表面特徵並改良高Tg聚合物塗覆物對於基底薄膜的一或兩側之黏著。預處理可包括但不限於：塗底料，拉伸，電暈處理，電漿處理，及/或塗覆，諸如其一或兩側上之介面活性劑塗覆。

本發明之至少特定目的係有關於用於至少特定極端條件、高溫的電池分離器，高熔融溫度微孔電池分離器，高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，電池分離器，分離器薄膜，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間的接觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、及類似物之鋰離子電池，鋰離子充電電池，電池，電池芯，電池包，蓄電器，電容器，及類似物。此等電池，電池芯，電池包，或類似物可具有任何形狀、尺寸、及/或組態，諸如圓柱形，扁平狀，矩形，大尺度，大尺度電載具(EV)，稜柱形，鈕扣形，封套形，箱形，捲繞形，摺疊形，z形摺疊，及/或類似物。

本發明之至少目的係有關於高熔融溫度微孔鋰離子充

電電池分離器，薄膜，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，有關於用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、及類似物之方法，及/或有關於包括一或多個此等分離器、薄膜、及類似物之鋰離子充電電池。

本發明的至少經選定實施例係有關於高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，有關於用於製造及/或使用此等分離器之方法，及/或有關於包括一或多個此等分離器之鋰離子充電電池。

根據經選定實施例，本發明之至少一目的係在於提供一高熔融溫度微孔電池分離器或薄膜，其能夠在一電池、電池芯、電池包、蓄電器、電容器、或類似物中保留其物理結構直到250℃。此特定可能較佳的分離器或薄膜較佳係由一或多個具有大於165℃玻璃轉變溫度(Tg)的聚合物構成，更佳為具有大於180℃玻璃轉變溫度(Tg)、最佳具有大於250℃玻璃轉變溫度(Tg)之其一聚合物、摻合物或組合，諸如但不限於：聚咪唑，聚苯咪唑(PBI)，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，聚芳醯胺，聚芳醯胺，聚碸，芳族聚酯，聚酮，及/或其摻合物、混合物、及組合。可能較佳的分離器或薄膜係可由被施加至一微孔基底薄膜之一單或雙側高Tg聚合物塗覆物構成，或可身為一自由獨立的高Tg聚合物微孔分離器或薄膜。高Tg聚合物可被充填或未被充填。高Tg聚合物可被塗覆至由一熱塑性聚合物製成之一微孔基底薄膜

上，且較佳地，高Tg聚合物可溶於至少一適度揮發性溶劑中。熱塑性聚合物係包括但不限於：聚烯烴諸如聚乙烯，聚丙烯，聚甲基戊烯，及其摻合物、混合物、或組合。基底薄膜可為一單層(一或多細層)或多層薄膜，諸如一三層薄膜，譬如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE)，二層薄膜(PP/PE或PE/PP)，或類似物。

部分基底薄膜或膜諸如聚丙烯可能係需要預處理，藉以更改薄膜的表面特徵並改良高Tg聚合物塗覆物對於基底薄膜之黏著。預處理可包括但不限於：塗底料，拉伸，電暈處理，電漿處理，及/或塗覆，諸如其一或兩側上之介面活性劑塗覆。

根據至少一實施例，本發明之一目的係在於提供一能夠在一高溫電池中保留其物理結構直到250℃之高熔融溫度微孔分離器。

根據至少經選定實施例，高Tg聚合物可藉由一塗槽壓模(請見第1圖)、一刮刀、一邁爾桿(Meyer rod)、或一直接或反向凹版型輥被施加於一塗覆溶液中。可藉由將高Tg聚合物溶解於一譬如二甲基乙醯胺(DMAc)，N-甲基吡咯酮，1,4二氧雜環己烷，丙酮等適當溶劑中來製備一塗覆溶液。塗覆溶液可進一步含有1)一用於高Tg聚合物之非溶劑，2)一交聯劑，諸如二鹵化物，二醛或酸二氯化物(acid dichloride)，3)一介面活性劑，以改良塗覆均勻度，4)無機粒子，諸如Al_2O_3，TiO_2，$CaCO_3$，$BaSO_4$，碳化矽，氮化硼，或5)有機聚合物，諸如粉末狀PTFE，或其他化學惰性、小

型(較佳小於2微米，更佳小於1微米)，乾燥，且高熔融溫度。

高Tg聚合物施加之後，薄膜可浸入一凝膠化浴池中(請見第1圖)。凝膠化浴池可由一非溶劑或非溶劑的一混合物構成的單一浴池所組成，或者凝膠化浴池可由包括一溶劑與一或多個非溶劑的混合物之一系列的浴池所組成。在塗覆操作由一系列浴池所組成之案例中，最終的浴池應由一非溶劑或非溶劑的混合物所組成。應注意塗覆壓模及凝膠化浴池之間應具有最小的距離，藉以防止塗覆混合物接觸於空氣。浴池可處於室溫、低於室溫或處於升高溫度。

凝膠化浴池步驟係用來將高Tg聚合物沉澱至基底薄膜上，移除一(或多)個聚合物溶劑以及將多孔結構生成於高Tg聚合物塗覆物或層中。浴池組成物及浴池溫度之選擇係控制聚合物的沉澱速率以及基底薄膜、膜或載體上所形成之多孔塗覆物或層的孔隙性與孔隙結構。

經塗覆薄膜、膜或載體隨後可在一烤爐中被乾燥並可在一張布框架上被乾燥以防止膜的收縮或蜷曲。最終的高Tg聚合物塗覆物或層厚度可較佳為1至20μm，而經塗覆微孔薄膜或分離器具有較佳5至40的總厚度。至少特定可能較佳的實施例中，可能較佳在一聚烯烴微孔薄膜的至少一側上、較佳兩側上具有一至少約4μm、較佳至少約6μm、更佳至少約8μm之塗覆物，以形成一HTMI分離器。

另一可能較佳的創新分離器係為一電紡絲塗覆微孔電池分離器，在其至少一側上具有一較佳為聚苯咪唑(PBI)的高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物之一電紡絲奈米纖維塗覆物，

且較佳在兩側上(多孔基底膜的兩側上)被塗覆。雖然可能偏好採用PBI，亦可使用PBI與另一或多個聚合物—諸如聚芳醯胺，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，聚偏氟乙烯，及聚偏氟乙烯的共聚物，及其摻合物、混合物及/或組合—的一摻合物。

電紡絲係為一可用來生成位於40至2,000nm範圍中的聚合奈米纖維之製程。電紡絲製程係利用一電場從一毛細管梢端抽引一聚合物溶液至一收集器。第20圖顯示一電紡絲噴嘴型裝置的示意圖。一電壓被施加至聚合物溶液，其造成聚合物溶液的一細流被抽引朝向一接地的收集器。細流係乾燥形成聚合纖維，其在收集器上積造一三維纖維性網膜。電紡絲可用來施加一奈米纖維聚合物塗覆物至一諸如微孔薄膜等基材上，。

根據經選定實施例，本發明之至少一目的係在於提供一高熔融溫度電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離器或薄膜，其能夠在一鋰離子充電電池(電池芯，電池包，電池，蓄電器，電容器，或類似物)中保留其物理結構直到250℃至少一段短時間期間。此特別可能較佳的分離器或薄膜較佳係具有被施加至其至少一側之一電紡絲奈米纖維塗覆物的聚苯咪唑(PBI)或PBI與另一或多個聚合物的一摻合物，且較佳在一微孔基底薄膜的兩側上被塗覆。電紡絲奈米纖維塗覆物較佳係由位於10至2,000奈米直徑、較佳20至1,000奈米直徑、更佳25至800奈米直徑、且最佳30至600奈米直徑的範圍中之奈米尺度PBI纖維所組成，如第21及22圖的掃描電子顯微鏡(SEM)顯微照片所示。高熔融溫度微孔鋰離子

充電電池分離器薄膜的奈米尺度PBI電紡絲塗覆物之目標基重係為1.0至8.0g/m^{2}或更大，較佳2.0至6.0g/m^{2}或更大，更佳2.2至5.0g/m^2，且最佳2.5至5.0g/m^2。

利用熱電阻(熱ER)測試、延伸-熱重量分析(e-TMA)測試及熱梢端孔傳播測試之結果，來定義創新的電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離器薄膜之高熔融溫度完整性(HTMI)效能。

第2圖顯示一典型熱ER熱像圖，其藉由電阻的一驟然增加顯示出一測試樣本的初始關斷，並顯示身為熱像圖的一平坦段之關斷完整性窗口，其中使電阻持續於一高位準。第26圖顯示創新的PBI一側塗覆分離器之熱ER測試結果，及一二側PBI塗覆分離器薄膜之測試結果。在近似135℃的一溫度，Celgard®M824 PP/PE多層基底薄膜的PE層中之孔隙係熔融且關閉，而基底薄膜係經歷熱關斷。熱ER測試係指示出：已經以電阻的一敏銳增加，在基底薄膜中發生關斷。隨著溫度在熱ER測試中增高，一及二側PBI經塗覆M824薄膜係具有一持續的增高電阻直到200℃的一溫度，代表創新的分離器薄膜之高熔融溫度完整性。高位準之持續的增高電阻係表明分離器薄膜可在超過200℃防止一電池中的電極短路。

第27圖顯示關於創新的電紡絲塗覆分離器薄膜之延伸-熱重量分析(e-TMA)測試結果，其中基底薄膜由於多層PP/PE/PP基底薄膜Celgard®M824中的PP層熔融而在近似160至170℃的區中斷裂，並隨著溫度增加，薄膜樣本的維

度保持在100%直到250℃。測試樣本維度保持100%係表示PBI層熱性穩定直到250℃。此e-TMA效能係表示創新的分離器具有高溫熔融完整性(HTMI)直到250℃溫度。

熱梢端孔傳播測試的測試結果係顯示：電紡絲塗覆一側PBI及二側PBI塗覆樣本在接觸於450℃的一熱梢端探針後之孔尺寸的直徑係為0.6至0.7mm尺寸，而未塗覆對照組樣本的孔尺寸直徑為2.96mm。熱梢端孔傳播結果係表示：PBI電紡絲塗覆分離器薄膜具有X、Y及Z方向之高溫穩定性。回應於與熱梢端探針接觸之極小孔傳播係模擬分離器薄膜對於Li離子電池芯中一內部短路期間所可能發生的一局部化熱小區之所想要回應。

電紡絲製程可以隨機方式將奈米尺度PBI纖維沉積在一基底微孔薄膜、膜、或複合物之表面上，而建造一三維奈米尺度纖維性網膜於基底微孔薄膜上。利用SEM以5,000x放大率觀看時，纖維係具有一平坦表面外觀且呈現非多孔狀，亦即纖維不具有任何孔隙或孔。

電紡絲塗覆途徑可將一高Tg聚合物諸如PBI或PBI與另一或多個聚合物—諸如聚芳醯胺、聚醯亞胺及聚醯胺醯亞胺及其摻合物、混合物及/或組合等—的一摻合物塗覆至一微孔多孔薄膜上，而對於多孔基底薄膜的孔隙結構或孔隙性並無有害效應，亦即，奈米尺度電紡絲纖維並未阻絕基底薄膜的孔隙。電紡絲製程係提供一將奈米尺度纖維形式的一高Tg聚合物施加至一微孔基底薄膜上而奈米尺度纖維本身不需為多孔之方法。纖維之間的空間係提供所需要的

開口或孔隙性。並不需要一用以形成孔隙於電紡絲奈米尺度高Tg聚合物中之製程步驟。電紡絲製程中，高Tg聚合物或聚合物係溶解於一或多個溶劑中。溶劑係在電紡絲纖維形成期間蒸發。一般而言，將聚合物施加至一微孔基底薄膜上之沾塗式或凹版塗覆式方法係可能需使經塗覆膜浸入一設計用來移除或萃取聚合物溶劑之浴池中。此浸入步驟係形成一多孔結構於塗覆物中。從製造觀點來看，由於不需要一萃取或浸入步驟來移除溶劑並形成一孔隙於塗覆物中之事實，將高Tg聚合物施加至微孔薄膜上之目前的電紡絲方法係可較為簡單。電紡絲可為一用以將奈米尺度高Tg聚合物纖維施加至一微孔薄膜、膜、複合物、或載體上以產生一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器、薄膜、複合物、或類似物之較便宜的製造製程。

範例1

一13μm Celgard®EK1321 PE微孔薄膜係塗覆有一4μm塗覆層，該塗覆層係由聚苯咪唑(以來自南卡羅萊納州洛克丘的PBI效能產品(PBI Performance Products)的DMAc中之一26%摻雜物所取得)以及迪古薩氣相法鋁土(Degussa fumed Alumina) 20nm直徑粒子所組成。藉由首先在一180℃烤爐中隔夜乾燥鋁土粒子移除水份，藉以製備塗覆溶液。隨後製備DMAc中經乾燥的鋁土粒子之一25%重量的漿體。最終的塗覆組成物係為7%的聚苯咪唑(PBI)，28%的鋁土以及65%的DMAc。以一槽壓模施加塗覆物成為一單側塗覆物，而經塗覆的薄膜係在一烤爐中以80至100℃乾燥一段

小於15分鐘的時間期間。

範例2

一13μm Celgard®EK1321 PE微孔薄膜係塗覆有一7μm塗覆層，該塗覆層係由聚苯咪唑(以來自南卡羅萊納州洛克丘的PBI效能產品(PBI Performance Products)所取得)以及迪古薩氣相法鋁土(Degussa fumed Alumina) 20nm直徑粒子所組成。藉由首先在一180℃烤爐中隔夜乾燥鋁土粒子移除水份，藉以製備塗覆溶液。隨後製備DMAc中經乾燥的鋁土粒子之一25%重量的漿體。最終的塗覆組成物係為7%的聚苯咪唑(PBI)，28%的鋁土以及65%的DMAc。以一槽壓模施加塗覆物成為一單側塗覆物，而經塗覆的薄膜係以80至100℃在一烤爐中乾燥一段小於15分鐘的時間期間。

範例3

一13.3% PBI摻雜物以DMAc稀釋至7%。此塗覆溶液利用一反向凹版塗覆方法被施加至13μm Celgard®EK1321 PE微孔薄膜，然後將經塗覆的薄膜浸入一室溫水浴池內。薄膜在一處於80至100℃的烤爐中乾燥6至10分鐘。水浴池設計成一流通浴池藉以盡量降低DMAc濃度。薄膜塗覆路徑設計成使得薄膜的經塗覆側在浴池中時不會接觸到滾子。浴池中的浸入時間是至少1分鐘。

範例4

一13.3% PBI摻雜物以DMAc稀釋至7%。此塗覆溶液利用一反向凹版塗覆方法被施加至13μm Celgard®EK1321 PE微孔薄膜，然後將經塗覆的薄膜浸入處於室溫的水浴池中

之一33%丙二醇內。薄膜在一處於80至100℃的烤爐中乾燥6至10分鐘。薄膜塗覆路徑設計成使得薄膜的經塗覆側在浴池中時不會接觸到滾子。浴池中的浸入時間是至少1分鐘。

範例5

一26% PBI摻雜物以DMAc稀釋至10%。此塗覆溶液利用一刮刀被施加至13μm Celgard®EK1321 PE微孔薄膜，然後將經塗覆的薄膜浸入一室溫丙酮浴池內3至5分鐘。薄膜在一處於100℃的烤爐中乾燥5分鐘。

範例6

一16μm的聚乙烯Celgard®分離器薄膜係塗覆有由溶解在與迪古薩氣相法鋁土(Degussa fumed Alumina) 20nm直徑粒子混合之DMAc中的一聚芳醯胺所組成之一漿體。利用一凹版塗覆方法施加塗覆物。

	對照組	範例1	範例2	範例3	範例4	範例5
基底膜厚度(μm)		13	13	13	13	13
基底膜類型	PE	PE	PE	PE	PE	PE
塗覆厚度(μm)		4	7	6	6	7
總厚度(μm)	13	17	20	19	20	20
JIS葛里值(JIS Gurley)(s)	212	237	261	437	1106	
刺穿強度(g)	329	502	502	542	563	
MD的抗拉強度(kgf/cm^2)	1824	1251	1262	1449	1568	
TD的抗拉強度(kgf/cm^2)	996	951	809	948	909	
ER(ohms-cm^2)	1.1至1.3	1.7	1.9	2.5	2.9	
MD收縮，在120C/1hr	8.61	6.22	5.28	2.97	2.41	
TD收縮，在120C/1hr	3.4	0	0.45	0.78	1.37	
MD收縮，在130C/1hr	20.91	11.87	9.76	3.54	3.6	
TD收縮，在130C/1hr	16.53	6.45	4.39	1.16	2.14	
熱梢端傳播直徑(mm)	2.43	2.8	3.5	0.63	0.7	<1
e-TMA斷裂溫度(℃)	145	154	154	215	220	>250

表1：13μm對照組樣本及本範例1至5之分離器薄膜性質

性質	PE對照組(16μm)	範例6	範例2	PE對照組(13μm)
厚度(μm)	16	24	17 (13μm 基底薄膜)	13
介電崩潰(V)	2057	2893	2141	1178
刺穿強度(g)	516	581	502	329
抗拉強度-MD kgf/cm^2	1355	1023	1262	1824
抗拉強度-TD kgf/cm^2	1145	1056	809	996

表2：16μm及13μm對照組樣本及範例6及2之分離器薄膜性質

範例7

Celgard® M824三層微孔薄膜係在一側上電紡絲塗覆有一聚苯咪唑(PBI)(以來自南卡羅萊納州洛克丘的PBI效能產品(PBI Performance Products)之26%摻雜物所取得)的15%溶液，其中以二甲基乙醯胺(DMAc)作為溶劑。塗覆製程使用一噴嘴型電紡絲裝置，其中所施加電壓為15kV，流率為0.5ml/h，針的規格是7"ID、.025"OD，且針梢端與收集器之間的距離是25cm。施加至M824基底薄膜的一側之塗覆物厚度是7至8μm。經塗覆樣本的總厚度是20μm。

範例8

Celgard® M824三層微孔薄膜係在兩側上電紡絲塗覆有一聚苯咪唑(PBI)(以來自南卡羅萊納州洛克丘的PBI效能產品(PBI Performance Products)之26%摻雜物所取得)的15%溶液，其中以二甲基乙醯胺(DMAc)作為溶劑。塗覆製程使用一噴嘴型電紡絲裝置，其中所施加電壓為15kV，流率為0.5ml/h，針的規格是7"ID、.025"OD，且針梢端與收集器之間的距離是0.25cm。經塗覆樣本的基重是0.94mg/cm^2。一3至4μm厚的塗覆物被施加至M824基底薄膜的各側。經塗覆樣本的總厚度是20μm。

範例9

Celgard® 3401介面活性劑塗覆式單層聚丙烯微孔薄膜係在兩側上電紡絲塗覆有一聚苯咪唑(PBI)(以來自南卡羅萊納州洛克丘的PBI效能產品(PBI Performance Products)之26%摻雜物所取得)的15%溶液，其中以二甲基乙醯胺(DMAc)作為溶劑。塗覆製程使用一噴嘴型電紡絲裝置，其中所施加電壓為15kV，流率為0.5ml/h，針的規格是7"ID、.025"OD，且針梢端與收集器之間的距離是0.25cm。經塗覆樣本的總厚度是55μm。

	M824對照組 PP/PE/PP三層	一側PBI塗覆	二側PBI塗覆
厚度，μm	12.0	19.3	20.2
刺穿強度，g	259.8	267.4	218.2
基重，mg/cm^2	0.71	0.91	0.94
ER (ohm-cm^2)	1.67	1.99	2.98
熱梢端，μm 小區1	3.0	0.6	0.78
小區2	3.0	0.6	0.6
小區3	3.1	0.6	0.6
熱ER	在135℃關斷	基底PE層關斷於135℃，PBI於200℃持續關斷	基底PE層關斷於135℃，PBI層持續電阻直到200℃
e-TMA	PE層斷裂於135℃，PP層斷裂於165℃	基底PE層斷裂於135℃，PP基底層斷裂於165℃，PBI於200℃造成線中的移位	基底PE層斷裂於135℃，PP基底層斷裂於165℃，PBI層未斷裂且維持結構完整性直到250℃

表3：對照組三層M824樣本以及一側PBI塗覆及二側PBI塗覆Celgard三層基底薄膜之HTMI測試資料

	3401對照組單層PP	二側PBI塗覆
厚度，μm	26	55
基重，mg/cm2	1.56	2.22
熱梢端，μm 小區1	3.8	1.6
小區2	4.2	1.3
小區3	3.7	0.5
熱ER	基底PP薄膜熔融於165℃	基底PP薄膜熔融於165℃，PBI層持續電阻直到200℃
e-TMA	基底PP薄膜斷裂於165至170℃	基底PP薄膜斷裂於165至170℃，PBI層未斷裂直到250℃

表4：對照組三層Celgard®3401樣本及二側PBI塗覆Celgard®3401之HTMI測試資料

測試程序

厚度：根據ASTM D374利用安微寇微計具(Emveco Microgage) 210-A精密測微計來量測厚度。厚度值以微米(μm)為單位記錄。

葛里值(Gurley)：葛里值(Gurley)被定義成日本工業標準(JIS葛里值(JIS Gurley))且利用OHKEN滲透率測試器作測量。JIS葛里值(JIS Gurley)被定義成在4.9吋水柱的恆定壓力下100cc空氣穿過一平方吋的膜所需要之時間秒數。

抗拉性質：根據ASTM-882程序利用英思充型號(Instron Model) 4201來測量機器方向(MD)及橫向方向(TD)抗拉強度。

刺穿強度：以ASTM D3763為基礎利用英思充型號(Instron Model) 4442來測量刺穿強度。橫越微孔拉伸產物的寬度作測量，且平均刺穿強度被定義成刺穿測試樣本所需要的力。

收縮：藉由將一樣本放入一處於120℃烤爐中一小時且

將一第二樣本放入一處於130℃的烤爐中一小時，在兩溫度測量收縮。在機器方向(MD)及橫向方向(TD)皆已測量收縮。

基重：利用ASTM D3776決定基重並以mg/cm^2為單位。

熱梢端孔傳播測試：在熱梢端孔傳播測試中，處於450℃且具有0.5mm梢端直徑的一熱梢端探針係碰觸到分離器薄膜的表面。熱梢端探針以10mm/分鐘的速度趨近薄膜並被容許接觸到分離器薄膜的表面一段10秒期間。熱梢端測試的結果係呈現一光學顯微鏡所取得的一數位影像，其顯示出由於分離器薄膜回應於450℃熱梢端探針所導致形成之孔的形狀、及熱梢端探針被移除後在分離器薄膜中的孔直徑。來自與熱梢端探針接觸之分離器薄膜中的一孔的最小傳播係模擬分離器薄膜對於Li離子電池芯中的一內部短路期間所可能發生之一局部化熱小區的所想要回應。

ER(電阻)：電阻的單位是$ohm\text{-}cm^2$。分離器電阻特徵係在於藉由從完成的材料切割小件的分離器，然後將其置於兩阻絕電極之間。分離器係被3：7容積比值之EC/EMC溶劑中的1.0 M $LiPF_6$鹽之電池電解質所飽和。利用一種四探針AC阻抗技術來測量分離器之以歐姆(Ω)為單位的電阻R。為了降低電極/分離器介面上的測量誤差，添加更多層係需要多重測量。以多重層測量為基礎，藉由$R_s=p_s l/A$公式計算出被電解質所飽和之分離器的電(離子)阻$R_s(\Omega)$，其中p_s是分離器之以Ω-cm為單位的離子阻率(ionic resistivity)，A是以cm^2為單位的電極面積，而l是以cm為單位的分離器厚度。比值p_s/A是對於分離器電阻的變異(ΔR)所計算之斜率，其中

多重層(Δδ)係由斜率=p_s/A=ΔR/Δδ提供。

e-TMA：膨脹-熱力學分析方法係測量一分離器薄膜在X(機器方向)及Y(橫向方向)方向中負荷下的維度變化，其身為溫度的一函數。一具有5至10mm長度及5cm寬度的樣本係被固持於迷你英思克(Instron)型握具中，其中樣本處於恆定的1克拉力負荷下。溫度以5℃/分鐘爬升直到膜抵達其熔融斷裂溫度為止。一般而言，溫度升高時，被固持在拉力下的分離器係顯示收縮，然後開始伸長且最終破裂。分離器的收縮係以曲線的一敏銳下跌所表示。維度的增加係表示軟化溫度，而分離器分裂的溫度係為斷裂溫度。

熱ER：熱電阻係為溫度線性增加時之分離器膜的電阻之一測量。以阻抗所測量之電阻上升係對應於由於分離器薄膜的熔融或"關斷"所致之孔隙結構的崩潰。電阻的降低係對應於由於聚合物晶粒聚結所致之分離器的開啟；此現象稱為喪失"熔融完整性"。當一分離器薄膜具有超過200℃之一持續高位準的電阻時，這代表分離器薄膜可在一電池中防止電極短路超過200℃。

根據本發明的至少一經選定實施例，可利用表1及2的上述測試及/或性質來測量或測試一潛在高溫分離器或複合物，以瞭解其是否可身為或合格作為一高溫熔融完整性(HTMI)分離器。若其通過上述測試，則可在一電池、電池芯或電池包中測試分離器以確定其係為一高溫熔融完整性(HTMI)分離器且其較佳將至少使所分離的電極保持在至少約160℃、較佳至少180℃、更佳至少200℃、又更佳至少220

℃、且最佳至少250℃的一溫度。

根據本發明的至少經選定實施例，若高溫分離器通過表1及2的上述測試，這是分離器可身為或可合格作為一高溫熔融完整性(HTMI)分離器之一良好指標。

根據本發明的至少一經選定實施例，用於瞭解一分離器是否可用來作為或可合格作為一高溫熔融完整性(HTMI)電池分離器之一良好指標或初始測試程序係包括下列步驟：

1)在分離器上執行上述分離器厚度、葛里值(Gurley)、拉力、刺穿、收縮、熱梢端、ER、e-TMA、及熱ER測試，且若其通過則

2)在分離器上執行電池芯或電池測試以供確定。

根據本發明的至少一經選定實施例，可藉由下列方法測量或測試一高溫聚合物、填料、塗覆物、層、或分離器以瞭解其是否可身為或可合格使用於或作為一高溫分離器或作為一高溫熔融完整性(HTMI)塗覆物、層或分離器：

1)檢查高溫塗覆物、層或獨立式分離器之一(或多)個聚合物及一填料(或多個填料，若存在的話)，以瞭解其各具有至少約160℃、較佳至少180℃、更佳至少200℃、又更佳220℃、且最佳至少250℃的一熔融溫度或劣化溫度；

2)檢查高溫塗覆物、層或獨立式分離器之一(或多)個聚合物及一填料(或多個填料，若存在的話)，以瞭解其各者不溶解於供分離器用之預定的電池之電解質中；

3)測量獨立式或完整分離器(包括高溫塗覆物或層)的收縮，以確保其在150℃小於約15%，較佳在150℃小於

10%，更佳在150℃小於7.5%，且最佳在150℃小於5%；及

4)若高溫塗覆物、層、獨立式分離器、及完整分離器通過上述三項測試，則在一電池、電池芯或電池包中測試獨立式或完整分離器以確定其係為一高熔融溫度分離器或高溫熔融完整性(HTMI)分離器且其將在至少約160℃、較佳至少180℃、更佳至少200℃、又更佳至少220℃、且最佳至少250℃的一溫度至少使電極保持分離。

若高溫塗覆物、層、獨立式分離器、及完整分離器通過上述三項測試，這是獨立式分離器(包括高溫塗覆物或層)可身為或可合格作為一高熔融溫度分離器或高溫熔融完整性(HTMI)分離器之一良好指標，但為求確定，獨立式或完整分離器應在一電池、電池芯、或電池包中作測試。

根據本發明的至少一經選定實施例，用來瞭解一高溫塗覆物、層或獨立式高溫分離器是否可用來作為、或可使用於、或可合格作為一高熔融溫度分離器或高溫熔融完整性(HTMI)塗覆物、層或分離器之一良好指標或初始測試係包括下列步驟：

1)檢查高溫塗覆物、層或獨立式分離器之一(或多)個聚合物及填料(若存在的話)，以瞭解其各具有至少約180℃、較佳至少200℃、更佳至少220℃、且最佳至少250℃的一熔融溫度、劣化溫度、融點、分解溫度、或Tg；

2)檢查高溫塗覆物、層或獨立式分離器之一(或多)個聚合物及填料(若存在的話)，以瞭解其各者不溶解於供分離器用之預定的電池之電解質中；及

3)測量獨立式或完整分離器(包括高溫塗覆物或層)的收縮，以確保該收縮在150℃小於約15%，較佳在150℃小於10%，更佳在150℃小於7.5%，且最佳在150℃小於5%。

若高溫塗覆物、層、獨立式分離器、及完整分離器通過上述三項測試，這是高溫塗覆物、層、獨立式分離器、或完整分離器可用來作為、可使用於、或可合格作為一高熔融溫度分離器或高溫熔融完整性(HTMI)塗覆物、層或分離器之一良好指標或初始測試，且分離器可在至少約160℃、較佳至少180℃、更佳至少200℃、又更佳至少220℃、且最佳至少250℃的一溫度至少使電池保持分離。為求確定，應將獨立式或完整分離器在一電池、電池芯、或電池包中作測試。

藉由將填料或粒子添加至高溫聚合物塗覆物或層，由於填料或粒子之間的空間或空隙有助於形成孔隙故可更易形成孔隙，可降低成本，等等。然而，藉由將填料或粒子添加至高溫聚合物塗覆材料或批量，會使得聚合物更難處理。因此，可能較佳不添加填料或粒子以使處理保持較為簡單，並利用浴池(請見第1圖)形成孔隙。

根據本發明的至少特定實施例，由於HTMI分離器僅需使電極保持分離一段短時間，可使用不熔融的一高Tg聚合物、一聚合物或材料，緩慢熔融或流動的一聚合物或材料，一經交聯的聚合物或材料，或將使電極保持分離夠久以容許電池控制電路關閉電池之其他材料、摻合物或混合物。

至少一實施例中，提供一具有較佳>160℃且更佳>180

℃的高熔融溫度之分離器，其具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之高位準的維度及/或結構完整性。此實施例中，亟欲具有此具備高位準的維度及結構完整性之分離器。此分離器稱為高溫熔融完整性(HTMI)分離器。此分離器係為一包括一塗覆有一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物(亦稱為束縛劑)的多孔薄膜、膜或基底之高熔融溫度電池分離器。

至少另一實施例中，提供一利用一高Tg聚合物製成之獨立式多孔薄膜。此高溫分離器係具有一高熔融溫度、較佳>160℃且更佳>180℃，具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度及/或結構完整性，並當電池維持在升高溫度一段時間期間時可關斷或可容許陽極與陰極之間的離子流。此實施例中，亟欲具有此含具備高位準的維度及結構完整性之分離器。此分離器稱為具有或沒有關斷之高溫熔融完整性(HTMI)分離器。此分離器較佳不熔融或融毀，並可在高溫繼續部份或完整運作。至少經選定實施例係有關於：

一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器、分離器薄膜、及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一用於製造或使用高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器、分離器薄膜、及類似物之方法，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一包括一或多個高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離

器、分離器薄膜、及類似物(具有或沒有關斷)之鋰離子充電電池，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一關斷鋰離子充電電池分離器，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一包括一或多個高熔融溫度分離器、分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池、電池芯、電池包、蓄電器、電容器、或類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，且其中電池、電池芯、電池包、或類似物可具有任何形狀、尺寸及/或組態，諸如圓柱形，扁平狀，矩形，大尺度電載具(EV)，稜柱形，鈕扣形，封套形，箱形，及/或類似物。

一用於能夠在高溫，例如約攝氏160℃或更大、較佳約180℃或更大、或更高溫度至少部份性運作至少一段短時間期間的一鋰離子充電電池之分離器、分離器薄膜、或類似物，其中部份性運作係包括使電極(陽極及陰極)保持物理性分離。

一高熔融溫度分離器，其在約130℃關斷，但使電極(陽極與陰極)在約160℃保持物理性分離。

一微孔電池分離器，其包括至少一層或組件具有一高熔融溫度。

一高溫分離器，其具有一較佳>160℃且更佳>180℃的高熔融溫度，且具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結

構完整性。

一高溫熔融完整性(HTMI)分離器，其具有一高位準的維度或結構完整性。

一包括一多孔薄膜之高熔融溫度電池分離器，該多孔薄膜在其至少一側上塗覆有一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物或摻合物(亦稱為束縛劑)。

一獨立式(單或多細層)多孔薄膜，其利用一高Tg聚合物或摻合物製成。

一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器或薄膜，其能夠在一鋰離子充電電池(電池芯，電池包，電池，蓄電器，電容器，或類似物)中保留其物理結構直到250℃。

上述分離器或薄膜，其由具有大於165℃、較佳大於180℃、更佳至少250℃的玻璃轉變溫度(Tg)且可溶於至少一適度揮發性溶劑中之一或多個聚合物構成。

上述分離器或薄膜，其由被施加至一微孔基底薄膜之一單或雙側高Tg聚合物塗覆物或一自由獨立式高Tg聚合物微孔分離器或薄膜構成。

上述分離器或薄膜，其中高Tg聚合物被塗覆至由一熱塑性聚合物製成的一微孔基底薄膜上，該熱塑性聚合物係包括但不限於：聚烯烴諸如聚乙烯，聚丙烯，聚甲基戊烯，及/或其摻合物、混合物、或組合。

上述分離器或薄膜，其中此等微孔基底薄膜係由一乾拉伸製程(稱為Celgard®乾拉伸製程)、由一亦稱為相分離或萃取製程的濕製程、由一粒子拉伸製程、或類似物所製造。

上述分離器或薄膜，其中基底薄膜可為一單層(一或多細層)或一多層薄膜，諸如一三層薄膜，譬如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE)，二層薄膜(PP/PE或PE/PP)，或類似物。

上述分離器或薄膜，其中基底薄膜或膜諸如聚丙烯可能被預處理，藉以更改薄膜的表面特徵並改良高Tg聚合物塗覆物對於基底薄膜之黏著。

上述分離器或薄膜，其中預處理係可包括但不限於：塗底料，拉伸，電暈處理，電漿處理，及/或塗覆，諸如其一或兩側上之介面活性劑塗覆。

上述分離器或薄膜，其中可藉由一塗覆步驟接著由一浸入步驟來施加高Tg聚合物，且其中高Tg塗覆薄膜係浸入一凝膠化浴池內以沉澱高Tg聚合物且移除用於高Tg聚合物的溶劑藉以形成一高Tg多孔塗覆物或層。

上述分離器或薄膜，其中可藉由一塗覆步驟接著由一浸入步驟來施加高Tg聚合物，且其中高Tg塗覆薄膜係浸入一浴池內以沉澱高Tg聚合物。

上述分離器或薄膜，其中高Tg聚合物係為聚苯咪唑(PBI)。

上述分離器或薄膜，其中高溫塗覆物或層係包含聚苯咪唑(PBI)及氣相法鋁土。

上述分離器或薄膜，其中塗覆物係以PBI、鋁土粒子、及DMAc的一塗覆溶液或漿體被施加。

一高熔融溫度電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離

器、分離器薄膜、及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一用於製造或使用高熔融溫度電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離器、分離器薄膜、及類似物之方法，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一包括一或多個高熔融溫度電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離器、分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸。

一能夠在高溫運作之鋰離子充電電池，其較佳包括諸如一較佳在高溫運作的電紡絲塗覆微孔電池分離器或分離器薄膜等組件。

一經改良的電紡絲電池分離器，其係用於至少特定高溫應用，用於較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸之一高熔融溫度電紡絲塗覆微孔鋰離子充電電池分離器、分離器薄膜、及類似物，用於用以製造及/或使用此等分離器、分離器薄膜、及類似物之方法，及/或用於包括一或多個此等分離器、分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池。

一包括一或多個高溫電紡絲塗覆分離器、分離器薄膜、及類似物之鋰離子充電電池、電池芯、電池包、蓄電器、電容器、或類似物，其中鋰離子充電電池、電池芯、電池包、或類似物可具有任何形狀、尺寸及/或組態，諸如

圓柱形，扁平狀，矩形，大尺度電載具(EV)，稜柱形，鈕扣形，封套形，箱形，及/或類似物。

一用於能夠在高溫，例如約攝氏160℃或以上、約180℃或以上、或更高溫度運作至少一段短時間期間之用於一鋰離子充電電池的一電紡絲塗覆分離器、分離器薄膜、或類似物，其中“運作”係可包括使電極(陽極及陰極)保持物理性分離，容許電極之間的離子流，或兩者皆具。

一電紡絲塗覆高溫分離器，其在約130℃關斷，但使電極(陽極與陰極)在約160℃保持物理性分離，其在約160℃容許電極之間的離子流(在130℃未關斷)，或兩者皆具。

一電紡絲塗覆微孔電池分離器，其係在高溫運作，不在高溫熔融，具有一高熔融溫度，包括至少一層或組件具有一高熔融溫度，及/或類似物。

一電紡絲塗覆高溫分離器，其具有一高熔融溫度，較佳>160℃且更佳>180℃，並具有當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸所需要之一高位準的維度或結構完整性。

一電紡絲塗覆高溫熔融完整性(HTMI)分離器，其具有一高位準的維度或結構完整性。

一高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器或薄膜，在其至少一側上被電紡絲塗覆有一PBI。

上述電紡絲塗覆分離器或薄膜，其由被施加至一微孔基底薄膜之一單或雙側PBI電紡絲塗覆物構成。

上述電紡絲塗覆物，其由PBI或PBI與一或多個聚合

物—包括聚醯胺、聚芳醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯的共聚物以及其摻合物、混合物及/或組合—的一摻合物所組成。

上述電紡絲塗覆物，其由至少4μm厚度、較佳至少5μm厚度、更佳至少6μm厚度、且最佳至少7μm厚度的PBI構成。

上述電紡絲塗覆物，其由PBI或PBI與一或多個聚合物—包括聚醯胺、聚芳醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯的共聚物以及其摻合物、混合物及/或組合—的一摻合物構成，其具有至少4μm厚度、較佳至少5μm厚度、更佳至少6μm厚度、且最佳至少7μm厚度。

上述電紡絲塗覆物，其由PBI或PBI與一或多個聚合物—包括聚醯胺、聚芳醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯的共聚物以及其摻合物、混合物及/或組合—的一摻合物構成，其具有至少2.0至6.0g/m^2、更佳2.2至5.0g/m^2、且最佳2.5至5.0 g/m^2的附加值(Add-on)。

上述分離器或薄膜，其具有被電紡絲塗覆至一由一熱塑性聚合物製成的微孔基底薄膜上之PBI，該熱塑性聚合物係包括但不限於：聚烯烴諸如聚乙烯，聚丙烯，聚甲基戊烯，及其摻合物、混合物、或組合。

上述分離器或薄膜，其具有由一乾拉伸製程(稱為Celgard®乾拉伸製程)、由一亦稱為相分離或萃取製程的濕製程、由一粒子拉伸製程、或類似物所製造之此等微孔基底薄膜。

上述分離器或薄膜，其中基底薄膜可為一單層聚乙烯

或聚丙烯(一或多細層)或一多層薄膜，諸如一三層薄膜，譬如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE)，二層薄膜(PP/PE或PE/PP)，或類似物。

上述分離器或薄膜，其中基底薄膜或膜諸如聚丙烯可選用性地被預處理，藉以更改薄膜的表面特徵並改良電紡絲PBI塗覆物對於基底薄膜之黏著。

上述分離器或薄膜，其中預處理係可包括但不限於：塗底料，拉伸，電暈處理，電漿處理，及/或塗覆，諸如其一或兩側上之一(或多)個介面活性劑塗覆。

揭露或提供高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，關斷高熔融溫度電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之方法，包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之鋰離子充電電池、及類似物。

本發明不限於上列描述或範例。

【圖式簡單說明】

第1圖是本塗覆製程及膜路徑的一實施例之示意側視圖；

第2圖是典型熱ER(電阻)熱像圖(thermogram)之示意圖；

第3圖是熱梢端孔(Hot Tip Hole)傳播測試建置之示意側視圖；

第4圖是13μm對照組(未塗覆)基底薄膜及被包括作為本範例1至5的五個經塗覆實施例之一膨脹熱力學分析

(e-TMA)熱像圖；

第5圖是13μm對照組及本範例1至4之熱電阻(熱ER)熱像圖；

第6圖顯示在13μm對照組(未塗覆)基底薄膜及被包括作為具有所指示孔直徑的本範例1至5之五個塗覆實施例上執行之熱梢端孔傳播測試結果的六個個別俯視圖數位影像；

第7圖是本範例4之處於5,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第8圖是本範例4之處於10,000x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第9圖是本範例3之處於5,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第10圖是本範例3之處於5,000x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第11圖是本範例5之處於5,200x放大率的一橫剖面SEM顯微照片；

第12圖是16μm對照組樣本及本範例6與2之一膨脹熱力學分析(e-TMA)熱像圖；

第13圖是16μm對照組樣本及本範例6與2上之一熱電阻(熱ER)測試的熱像圖；

第14圖是16μm對照組樣本及本範例6與2之各別熱梢端孔傳播數位影像；

第15圖是本範例6之處於20,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第16圖是本範例6之處於830x放大率(左影像)及2,440x放大率(右影像)的各別橫剖面SEM顯微照片；

第17圖是本範例2之處於20,000x放大率的一表面SEM顯微照片；

第18圖是本範例2之處於2,980x放大率(左影像)及13,300x放大率(右影像)的各別橫剖面SEM顯微照片；

第19圖是本範例2之處於4,380x放大率(左影像)及12,100x放大率(右影像)的額外各別橫剖面SEM顯微照片；

第20圖是顯示纖維形成之一電紡絲裝置的示意圖；

第21圖是顯示處於5,000x放大率之PBI電紡絲塗覆物的表面圖之SEM顯微照片；

第22圖是顯示處於20,000x放大率之PBI電紡絲塗覆物的表面圖之SEM顯微照片；

第23圖是具有孔直徑=2.96mm之熱梢端孔傳播對照組樣本影像；

第24圖是具有孔直徑=0.68mm之熱梢端孔傳播一側PBI塗覆樣本影像；

第25圖是具有孔直徑=0.595mm之熱梢端孔傳播二側PBI塗覆樣本影像；

第26圖是未塗覆對照組樣本、一側PBI塗覆及二側PBU塗覆凱格德(Celgard)薄膜之熱ER熱像圖；

第27圖是未塗覆對照組樣本、一側PBI塗覆及二側PBI塗覆凱格德(Celgard)薄膜之延伸-TMA熱像圖；

第28圖是介面活性劑塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)

對照組樣本及二側PBI塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)薄膜之熱ER熱像圖；

第29圖是介面活性劑塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)對照組樣本及二側PBI塗覆凱格德®3401(Celgard®3401)薄膜之延伸-TMA熱像圖；

第30圖具有孔直徑=3.7mm之熱梢端孔傳播凱格德®3401(Celgard®3401)介面活性劑塗覆樣本影像；

第31圖具有孔直徑=0.596mm之熱梢端孔傳播PBI電紡絲塗覆樣本影像。

【主要元件符號說明】

(無)

I530000

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100127039

※ 申請日：100. 7 29

※IPC 分類：H01M 2/18 (2006.01) 10/02 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器及製備與使用方法

HIGH MELT TEMPERATURE MICROPOROUS LITHIUM-ION RECHARGEABLE BATTERY SEPARATORS AND METHODS OF PREPARATION AND USE

二、中文發明摘要：

本發明係揭露或提供高熔融溫度微孔鋰離子充電電池分離器，關斷高熔融溫度電池分離器，電池分離器，薄膜，複合物，及類似物，其較佳當電池維持在升高溫度一段時間期間時防止陽極與陰極之間接觸，用於製造、測試及/或使用此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之方法，及/或包括一或多個此等分離器、薄膜、複合物、及類似物之電池、鋰離子充電電池、及類似物。

三、英文發明摘要：

Disclosed or provided are high melt temperature microporous Lithium-ion rechargeable battery separators, shutdown high melt temperature battery separators, battery separators, membranes, composites, and the like that preferably prevent contact between the anode and cathode when the battery is maintained at elevated temperatures for a period of time, methods of making, testing and/or using such separators, membranes, composites, and the like, and/or batteries, Lithium-ion rechargeable batteries, and the like including one or more such separators, membranes, composites, and the like.

5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

七、申請專利範圍：

1. 一種具有防止陽極與陰極之間接觸所需之一高位準之維度或結構完整性且當電池維持在升高溫度下歷時至少一段短時間時防止陽極與陰極之間接觸的高熔融溫度微孔電池分離器，其包含：

一微孔薄膜；及

一於該微孔薄膜之至少一側上之塗覆物，該塗覆物包含一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物。

2. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物具有一大於165℃之玻璃轉變溫度(Tg)。

3. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物具有一大於180℃之玻璃轉變溫度(Tg)。

4. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物具有一至少250℃之玻璃轉變溫度(Tg)。

5. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物可溶於至少一適度揮發溶劑中。

6. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物係選自由下列組成之群組：聚咪唑、聚苯咪唑(PBI)、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚芳醯胺、聚碸、芳族聚酯、聚酮及其等之組合。

7. 如申請專利範圍第6項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物係聚苯咪唑(PBI)。

8. 如申請專利範圍第7項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該塗覆物進一步包含氣相法鋁土。

9. 如申請專利範圍第7項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該塗覆物係如一含PBI、鋁土粒子及DMAc之塗覆物溶液或漿體來施加。

10. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜係一熱塑性聚合物，其中該熱塑性聚合物係選自由下列組成之群組的一聚烯烴：聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯，及其等之組合。

11. 如申請專利範圍第10項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜係一聚烯烴薄膜、一聚丙烯薄膜、一聚乙烯薄膜，及一個三層分離器中之至少一者。

12. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜係藉由一乾拉伸製程或一濕製程所製造。

13. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜係一單層薄膜、一雙層薄膜、一個三層薄膜或一多層薄膜。

14. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜具有一預處理，適用於更改該薄膜的表面特徵並改良該高Tg聚合物塗覆物對於基底薄膜之黏著，

其中該預處理係於該微孔薄膜之單或雙側上，且係選自由下列組成之群組：塗底料、拉伸、電暈處理，電漿處理、諸如介面活性劑塗覆之塗覆，及其等之組合。

15. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該高Tg聚合物塗覆物係藉由下列之一者來施加至該微孔薄膜：

一塗覆步驟接續一浸入步驟，且其中該高Tg經塗覆之薄膜係被浸入一凝膠化浴池內以沉澱該高Tg聚合物並移除用於高Tg聚合物的溶劑，以便形成一高Tg多孔塗覆物或層；或

一塗覆步驟接續一浸入步驟，其中該高Tg經塗覆之薄膜係被浸入一浴池內以沉澱該高Tg聚合物。

16. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該電池分離器具有一大於160℃之高熔融溫度。

17. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該電池分離器具有一大於250℃之高熔融溫度。

18. 如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該塗覆物係以多種高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物奈米纖維之電紡絲施加於該微孔薄膜之至少一側上。

19. 一種鋰離子充電電池，包括：

至少一如申請專利範圍第1項之高熔融溫度微孔電池分離器。

20. 如申請專利範圍第19項之鋰離子充電電池，其中該高熔融溫度微孔電池分離器在130℃關斷，但在160℃保持該

等電極(陽極及陰極)物理性分離。

21. 一種具有防止陽極與陰極之間接觸所需之一高位準之維度或結構完整性且當該電池維持在升高溫度下歷時一段短時間時防止該陽極與陰極之間接觸的高熔融溫度微孔電池分離器，該分離器包含：

一微孔薄膜；及

一於該微孔薄膜之至少一側上的塗覆物，其包含在該微孔薄膜上之多種高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物奈米纖維。

22. 如申請專利範圍第21項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中於該微孔薄膜之至少一側上的該多種高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物奈米纖維係電紡絲。

23. 一種具有防止陽極與陰極之間接觸所需之一高位準之維度或結構完整性且當電池維持在升高溫度下歷時一段短時間時防止陽極與陰極之間接觸的高熔融溫度微孔電池分離器，該分離器包含：

一微孔薄膜，其包含一高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物或摻合物；

藉此，該微孔薄膜能夠在高至250℃下於一鋰離子充電電池、電池芯、電池包、電池、蓄電器或電容器中保持其物理結構。

24. 如申請專利範圍第23項之高熔融溫度微孔電池分離器，其中該微孔薄膜係一自由獨立式高玻璃轉變溫度(Tg)聚合物薄膜分離器。