

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-510700

(P2009-510700A)

(43) 公表日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16 P	5HO21
HO 1M 10/28 (2006.01)	HO 1M 2/16 L	5HO24
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/28 Z	5HO28
HO 1M 6/16 (2006.01)	HO 1M 10/00 115	5HO29
HO 1M 6/06 (2006.01)	HO 1M 6/16 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-533670 (P2008-533670)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月29日 (2006. 9. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年3月24日 (2008. 3. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/038097
 (87) 国際公開番号 W02007/041312
 (87) 国際公開日 平成19年4月12日 (2007. 4. 12)
 (31) 優先権主張番号 11/240, 749
 (32) 優先日 平成17年9月30日 (2005. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された微細繊維セパレータを含むバッテリー

(57) 【要約】

約50nm~約3000nmの間の直径を有する微細繊維の少なくとも1つの多孔層を含んでなるセパレータを有利に含み、低減された厚さ、短絡に対するデンドライトバリアおよび公知のバッテリーセパレータと比べて低いイオン抵抗の改善された組み合わせを提供する、アルカリおよびリチウムバッテリーが開示されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 50 nm ~ 約 3000 nm の範囲の平均直径を有する高分子繊維の多孔性微細繊維層を含んでなるセパレータを有するバッテリーであって、多孔性微細繊維層が約 0.01 μm ~ 約 15 μm の間の平均流孔サイズ、約 0.1 ミル (0.0025 mm) ~ 約 12 ミル (0.3 mm) の間の厚さ、約 20% ~ 約 90% の間の多孔度、約 1 g/m² ~ 約 90 g/m² の間の坪量、約 150 cfm/ft² (46 m³/分/m²) 未満のフラジール通気度および約 2 ~ 約 15 の間のマックムリン数を有するバッテリー。

【請求項 2】

多孔性微細繊維層が約 25 cfm/ft² (8 m³/分/m²) 未満のフラジール通気度を有する請求項 1 に記載のバッテリー。

10

【請求項 3】

繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン、ポリメチルペンテン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニルスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーよりなる群から選択されるポリマーを含んでなる請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 4】

多孔性微細繊維層が約 0.01 μm ~ 約 5 μm の間の平均流孔サイズを有する請求項 1 に記載のバッテリー。

20

【請求項 5】

多孔性微細繊維層が約 0.5 ミル (0.0127 mm) ~ 約 5 ミル (0.127 mm) の間の厚さを有する請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 6】

多孔性微細繊維層が約 5 g/m² ~ 約 30 g/m² の間の坪量を有する請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 7】

繊維が約 50 nm ~ 約 1000 nm の間の平均直径を有する請求項 1 に記載のバッテリー。

30

【請求項 8】

ポリマーが架橋されている請求項 3 に記載のバッテリー。

【請求項 9】

多孔性微細繊維層が、約 10 ミリオーム - cm² ~ 約 60 ミリオーム - cm² の間のイオン抵抗を 40% 水酸化カリウム電解質溶液中で有する請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 10】

多孔性微細繊維層が、約 1 オーム - cm² ~ 約 5 オーム - cm² の間のイオン抵抗を、0.5 モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22 : 8 : 70) 電解質溶液中で有する請求項 1 に記載のバッテリー。

40

【請求項 11】

セパレータが多層多孔性微細繊維層を含んでなる請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 12】

セパレータが、異なるポリマーを含んでなる多層多孔性微細繊維層を含んでなる請求項 11 に記載のバッテリー。

【請求項 13】

セパレータが、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔度、通気度、イオン抵抗および引張強度からなるリストから選択される異なる特徴を有する多層多孔性微細繊維層を含んでなる請求項 11 に記載のバッテリー。

50

【請求項 14】

アルカリバッテリーである請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 15】

バッテリーセパレータが、約 100 ミリオーム・ cm^2 未満のイオン抵抗を、40% 水酸化カリウム電解質溶液中で有する請求項 14 に記載のアルカリバッテリー。

【請求項 16】

バッテリーセパレータが、約 2 ~ 約 6 の間のマックムリン数および、約 10 ミリオーム・ cm^2 ~ 約 60 ミリオーム・ cm^2 の間のイオン抵抗を 40% 水酸化カリウム電解質溶液中で有する請求項 14 に記載のアルカリバッテリー。

【請求項 17】

繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーからなるリストから選択されるポリマーから形成される請求項 14 に記載のアルカリバッテリー。

10

【請求項 18】

アルカリバッテリーが、 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 一次、 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 二次、 $\text{Zn} - \text{空気}$ 、 $\text{Zn} - \text{AgO}$ 、 $\text{Ni} - \text{Zn}$ 、 $\text{Cd} - \text{AgO}$ 、 $\text{Zn} - \text{HgO}$ 、 $\text{Cd} - \text{HgO}$ 、 $\text{Ni} - \text{Cd}$ 、 $\text{Ni} - \text{金属水素化物}$ 、または $\text{Ni} - \text{H}_2$ バッテリーである請求項 14 に記載のアルカリバッテリー。

20

【請求項 19】

約 50 nm ~ 約 1000 nm の範囲の平均直径を有する高分子繊維の多孔性ナノファイバー層を含んでなるセパレータを有するリチウムバッテリーであって、ナノファイバー層が、約 0.01 μm ~ 約 10 μm の間の平均流孔サイズ、約 0.1 ミル (0.0025 mm) ~ 約 5 ミル (0.127 mm) の間の厚さ、約 1 g/m^2 ~ 約 30 g/m^2 の間の坪量、約 20% ~ 約 90% の間の多孔度、約 50 cfm/ft^2 (15 $\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$) 未満のフラジール通気度および約 2 ~ 約 15 の間のマックムリン数を有するリチウムバッテリー。

【請求項 20】

バッテリーセパレータが、約 10 オーム・ cm^2 未満のイオン抵抗を、0.5 モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22 : 8 : 70) 電解質溶液中で有する請求項 19 に記載のリチウムバッテリー。

30

【請求項 21】

バッテリーセパレータが、約 4 ~ 約 10 の間のマックムリン数ならびに、約 1 オーム・ cm^2 ~ 約 5 オーム・ cm^2 の間のイオン抵抗を 0.5 モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22 : 8 : 70) 電解質溶液中で有する請求項 19 に記載のリチウムバッテリー。

40

【請求項 22】

繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン テトラフルオロエチレン、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーからなるリストから選択されるポリマーから形成される請求項 19 に記載のリチウムバッテリー。

【請求項 23】

50

リチウムバッテリーが、リチウム一次、リチウムイオン二次またはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーである請求項 19 に記載のリチウムバッテリー。

【請求項 24】

リチウムバッテリーが、 $\text{Li} - \text{MnO}_2$ または $\text{Li} - \text{FeS}_2$ リチウム一次バッテリーである請求項 19 に記載のリチウムバッテリー。

【請求項 25】

ポリマーが架橋されている請求項 22 に記載のリチウムバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子微細繊維の多孔層を含んでなるセパレータを含む、リチウムバッテリーおよびアルカリバッテリーを含むバッテリーの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

バッテリーは、アノードおよびカソード間の電気接続または短絡を防ぐためにアノードおよびカソードの間に位置されたセパレータを含む。短絡は、導電性粒子がセパレータを橋絡したときまたはセパレータが電極の接触を許容するまでに劣化したときに発生する。まれに、バッテリー短絡が一斉に生じることもあるが、むしろ、経時的な「ソフトショート」と呼ばれるきわめて小さい導回路の蓄積によって生じる。「デンドライトショート」は、例えば、アルカリバッテリーの場合には亜鉛酸塩、またはリチウムバッテリーの場合にはリチウム金属といった析出物を含んでなるデンドライトがバッテリーの一方の電極に形成されると共に、セパレータを介して他方の電極に成長して、アノードおよびカソード間に電気接続をもたらす状態を指す。

【0003】

一次アルカリバッテリーは、一般的にはカソード (cathode)、アノード (anode)、カソードおよびアノードの間に配設されたセパレータ、およびアルカリ性電解質溶液を有する。カソードは、典型的には、 MnO_2 、炭素粒子およびバインダから形成される。アノードは、亜鉛粒子を含むゲルから形成されることが可能である。バッテリー全体に分散された電解質溶液は、最も一般的には、30 ~ 40% 水酸化カリウムを含有する水溶液である。アルカリバッテリーにおいて用いられるバッテリーセパレータは、一定の性能要求を有する。例えば、このようなセパレータは、強アルカリ性電解質 (例えば 30 ~ 40% KOH) の存在下において安定である必要がある。耐アルカリ薬品性の欠如は、機械的完全性の損失による電極間の内部短絡をもたらす可能性がある。良好な電解質吸収もまた必要であり、セパレータは、セルの電気化学反応のために必要な電解質溶液に十分に含浸されることを意味する。セパレータの他の要求は、セパレータを貫通して短絡を生じさせる可能性がある、セル中における電気化学反応により形成される導電性酸化亜鉛の成長するデンドライトに対するバリアであることである。セパレータはまた、電極間のイオンの移動を許容しなければならず、換言すると、セパレータは、イオン流に対して低い抵抗を示すべきである。

【0004】

二次アルカリ亜鉛 - MnO_2 バッテリーは、類似のアノード、カソードおよび一次アルカリバッテリーとしての電解質を有する。一定の添加剤 (例えば Bi_2O_3 、 BaSO_4 、有機抑制剤等) が、度々、アノードおよびカソードに添加されて、バッテリーが放電した後に充電可能であるよう可逆性を向上すると共に、亜鉛腐食を低減させる。充電および放電中に、添加剤のいくつかは電解質中に溶解して、他の電極に移動することが可能である。良好なデンドライトバリア特性を有するセパレータの使用は、亜鉛 - MnO_2 二次バッテリーのサイクル寿命の延長化を助けるであろう。

【0005】

アルカリバッテリーのためのバッテリーセパレータは、従来、良好な (低い) イオン抵抗を有するが、成長するデンドライトに対する比較的劣ったバリア (本願明細書において

10

20

30

40

50

「デンドライトバリア」としても称される)を有する大きな孔を有する厚い、多層化不織布、または良好なデンドライトバリアを有するが、きわめて高いイオン抵抗を有するきわめて小さい孔をその上に有する微孔質メンブランを備えた多層化不織布のいずれかである。デンドライトバリアおよびイオン抵抗の改善されたバランスを有するセパレータを備えるアルカリバッテリーを有することが望ましいであろう。

【0006】

(特許文献1)は、少なくとも1つの不織層および、セロファン、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、グラフト化ポリプロピレンまたはポリアミド製の微孔質層であり得るデンドライトショートを低減させる層を含む複合体バッテリーセパレータを開示する。複合体セパレータの厚さは約8.3ミルである。バッテリーセパレータは、1kHzで、40%水酸化カリウム(KOH)電解質溶液中に計測されたときに、約90ミリオーム・cm²未満のイオン抵抗を有する。微孔質層は、空気に対してきわめて高いレベルのバリアを有する混合ことが望ましいが、高いイオン抵抗、劣った電解質濡れ性、および劣った電解質吸収特性を有することは望ましくない。

10

【0007】

(特許文献2)は、厚さを低減させると共にアルカリバッテリーにおいて用いられるためのバッテリーセパレータのバリア特性を向上させるための、1.0デニール以上を有するセルロース繊維と組み合わせ、0.8デニール以下を有するPVA繊維の使用を開示する。セルロース繊維デニールがこれより低減されると、より高い表面積繊維は、より速い劣化速度をもたらすこととなる。

20

【0008】

リチウムバッテリーは、リチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーおよびリチウムイオンゲルポリマーバッテリーの3つの一般的なカテゴリーに属する。リチウム一次バッテリーは、各々リチウムをアノードとして用いるがカソード材料および電解質が異なる、多くの異なるタイプのバッテリー化学を用いる。リチウムマンガンオキsidまたはLi-MnO₂セルにおいては、リチウムがアノードとして用いられると共にMnO₂がカソード材料として用いられ;電解質が、プロピレンカーボネートおよび1,2-ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中にリチウム塩を含有する。硫化鉄リチウムまたはLi/FeS₂バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物(例えばLiCoO₂)をカソードとしておよび1Mリチウムヘキサフルオロリン酸(LiPF₆)との有機溶剤のブレンドを電解質として用いる。リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、同様のアノードおよびカソード材料をリチウムイオン二次バッテリーとして用いる。液体有機電解質が高分子セパレータとのゲルを形成し、これが、セパレータおよび電極間の良好な結合の提供を補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質のものより高いが、ゲル電解質は、安全性および形成要件(すなわち、異なる形状およびサイズにバッテリーを形成する可能性)に関していくつかの利点を提供する。

30

【0009】

(特許文献3)は、リチウム二次バッテリー中のバッテリーセパレータとして用いるための極微細繊維状多孔性ポリマーセパレータフィルムを開示し、このセパレータフィルムは、1μm~100μmの厚さを有する。セパレータフィルムは、1~3000nmの間の直径を有する、高分子溶融物または高分子溶液を電界紡糸することにより形成された微細繊維から形成される。

40

【0010】

近年において、電子機器の小型化により、バッテリーは、従来のバッテリー性能を犠牲にすることなく小型化されなければならない。アルカリバッテリーにおいてセパレータとして簡便に用いられる不織材料は大径繊維を有し、それ故、薄いセパレータを達成することが困難となっている。このような不織布はまた、例えば約15μm~約35μmの間の大きな孔を有する。アノードおよびカソードの粒子は、大きな孔を通過して相互に移動して

50

、内部短絡を生じさせ得る。大きな孔径を補うと共に、セパレータのデンドライトバリアを向上させる（すなわち、短絡からの保護）ために、より厚いセパレータが多層を用いて形成されている。厚いセパレータは、バッテリー性能の観点から望ましくないより高いイオン抵抗をもたらす。しかも、これらのタイプの厚いセパレータは、一定の設計、特に電子機器において有用であるコインセルおよび他の小型バッテリー設計において用いられないことができない。より高いエネルギー密度を有するバッテリーを有することが望ましいであろう；従って、より薄いセパレータを有することが望ましいであろう。しかしながら、従来のセパレータを単に薄くした場合には、十分なデンドライトバリアを提供しない可能性がある。薄く形成することが可能であり、バリア特性を犠牲にすることなく低いイオン抵抗を有するセパレータを有することが望ましいであろう。

10

【0011】

【特許文献1】国際公開第99/53555号パンフレット

【特許文献2】米国特許第4,746,586号明細書

【特許文献3】国際公開第01/89022号パンフレット

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一実施形態によれば、本発明は、約50nm～約3000nmの範囲の平均直径を有する高分子繊維の多孔性微細繊維層を含んでなるセパレータを有するバッテリーに関し、ここで、多孔性微細繊維層は、約0.01 μ m～約15 μ mの間の平均流孔サイズ、約0.1ミル(0.0025mm)～約12ミル(0.3mm)の間の厚さ、約20%～約90%の間の多孔度、約1g/m²～約90g/m²の間の坪量、約150cfm/ft²(46m³/分/m²)未満のフラジール通気度および約2～約15の間のマックムリン(MacMullin)数を有する。

20

【0013】

本発明の他の実施形態によれば、本発明は、約50nm～約3000nmの範囲の平均直径を有する高分子繊維の多孔性微細繊維層を含んでなるセパレータを有するアルカリバッテリーに関し、ここで、微細繊維層は、約0.01 μ m～約15 μ mの間の平均流孔サイズ(mean flow pore size)、約0.1ミル(0.0025mm)～約12ミル(0.3mm)の間の厚さ、約1g/m²～約90g/m²の間の坪量、約20%～約90%の間の多孔度、約150cfm/ft²(46m³/分/m²)未満のフラジール通気度および約2～約15の間のマックムリン数を有する。

30

【0014】

本発明の他の実施形態によれば、本発明は、約50nm～約1000nmの範囲の平均直径を有する高分子繊維の多孔性ナノファイバー層を含んでなるセパレータを有するリチウムバッテリーに関し、ここで、ナノファイバー層は、約0.01 μ m～約10 μ mの間の平均流孔サイズ、約0.1ミル(0.0025mm)～約5ミル(0.127mm)の間の厚さ、約1g/m²～約30g/m²の間の坪量、約20%～約90%の間の多孔度、約50cfm/ft²(15m³/分/m²)未満のフラジール通気度および約2～約15の間のマックムリン数を有する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のバッテリーは、低減された厚さ、低減されたイオン抵抗および良好なデンドライトバリア特性の改善された組み合わせを有し、短絡に対して高い耐性を提供するバッテリーセパレータを含む。本発明のバッテリーにおいて有用であるセパレータは、電解質を吸収する高い容量を有する一方で、電解質溶液で飽和されたときにおいても、セパレータが、それらのデンドライトバリア特性を損失しないよう、使用中における優れた構造的完全性および化学的および寸法安定性を維持する。セパレータが薄いほど、バッテリーにおいて用いられる材料(すなわちアノード、セパレータおよびカソード)の全厚が薄くなるため、さらなる電気化学的に活性な材料を所与の容積中に存在させることが可能であるた

50

め、厚さの低減は、増加した容量を有するバッテリーの製造を可能とする。本発明のバッテリーにおいて有用であるセパレータは、低いイオン抵抗を有し、従ってイオンは、アノードおよびカソード間を容易に流れる。これは、約2～約15の間のマックムリン数によって証明されている。

【0016】

本発明のバッテリーは、約50nm～約3000nm、さらに、約50nm～約1000nm、および、さらに、約50nm～約500nmの範囲の平均直径を有する微細な高分子繊維の少なくとも1つの多孔層を有するセパレータを含む。これらの範囲中の微細繊維は、高表面積を有するセパレータ構造を提供し、これは、良好な電解質吸収および増加された電解質接触による保持をもたらす。セパレータは、約0.01μm～約15μmの間、さらに、約0.01μm～約5μmの間、および、さらに、約0.01μm～約1μmの間の平均流孔サイズを有する。セパレータは、約20%～約90%の間、さらに、約40%～約70%の間の多孔度を有する。セパレータの多孔度はまた、本発明のバッテリーにおける良好な電解質吸収および保持を提供する。

10

【0017】

本発明のバッテリーにおいて有用であるセパレータは、約0.1ミル(0.0025mm)～約12ミル(0.3mm)の間、さらに、約0.5ミル(0.0127mm)～約5ミル(0.127mm)の間の厚さを有する。セパレータは、アノードおよびカソード間のデンドライト誘起ショートを防ぐのに十分に厚い一方で、カソードおよびアノード間の良好なイオンの流れを許容する。薄いセパレータは、セル中の電極のためにさらなる空間を形成し、それ故、本発明のバッテリーの改善された性能および寿命を提供する。

20

【0018】

セパレータは、約1g/m²～約90g/m²の間、さらに、約5g/m²～約30g/m²の間の坪量を有する。セパレータの坪量が過度に高い場合、すなわち、約90g/m²を超える場合には、イオン抵抗が過度に高い可能性がある。坪量が過度に低い場合、すなわち、約1g/m²未満の場合には、セパレータは、アノードおよびカソード間のデンドライトショートを低減することができない場合がある。

【0019】

セパレータは、約150cfm/ft²(46m³/分/m²)未満、さらに、約25cfm/ft²(8m³/分/m²)未満、さらに、約5cfm/ft²(1.5m³/分/m²)未満のフラジール通気度を有する。一般には、フラジール通気度が高いほど、セパレータのイオン抵抗は低く、従って高いフラジール通気度を有するセパレータが望ましい。低いフラジール通気度レベル、すなわち、約1cfm/ft²(0.30m³/分/m²)以下では、シート材料の通気度は、ガーレイヒル多孔度としてより正確に計測され、これは、秒/100ccで表記される。ガーレイヒル多孔度のフラジール通気度に対するおよその関連性は：

30

$$\text{ガーレイヒル多孔度(秒)} \times \text{フラジール(cfm/ft}^2\text{)} = 3.1$$

として表記され得る。

【0020】

一般には、ガーレイヒル多孔度が低いほど、セパレータのイオン抵抗は低く、従って低いガーレイヒル多孔度を有するセパレータが望ましい。

40

【0021】

セパレータにおける使用について好適であるポリマーとしては、本発明のバッテリーにおいて用いられると意図される電解質溶液に対して実質的に不活性であるいずれかの熱可塑性および熱硬化性ポリマーが挙げられる。セパレータの繊維の形成に用いるために好適であるポリマーとしては、限定されないが、ポリビニルアルコール、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスルホン、セルロースアセテート、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリメチルペンテン、ポリアクリロニトリルポリフェニレンス

50

ルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンならびにこれらのコポリマーまたは誘導体化合物、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0022】

本発明のいくつかの実施形態においては、多孔性構造を維持すると共に、構造的または機械的完全性を向上し、これによりこれから形成されるセパレータのデンドライトバリア、および熱安定性向上させるために、高分子微細繊維のポリマーを架橋することが好ましい。一定のポリマー、例えばポリビニルアルコール(PVA)、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートは、電解質中に膨潤しまたはゲル化し、それ故、繊維構造の孔を閉塞する傾向にある。一定の場合には、これらはまた、電解質中において軟らかくなりまたは分解して、劣った構造的完全性をもたらすであろう。バッテリーセパレータのポリマーに応じて、種々の架橋剤および架橋条件を用いることが可能である。上述のポリマーのすべてを化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋などの公知の手段によって架橋することが可能である。

10

【0023】

PVAは、化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋のいずれかによって架橋されることが可能である。PVA微細繊維層の化学的架橋は、PVA層をジアルデヒドおよび酸で処理し、その後、酸を NaHCO_3 で中和し、および層を水で洗浄することにより行うことが可能である。PVAの架橋は、これを不水溶性として、その機械的強度およびその耐酸化および耐薬品性を増加させる。

20

【0024】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンセパレータは、架橋剤(PEGDMAオリゴマー)および架橋開始剤(2,2-アゾビスイソブチロニトリル)を添加すると共に、セパレータを80で12時間加熱することにより架橋することが可能である。ポリアクリロニトリルセパレータは、架橋剤(例えば、エチレングリコールジメタクリレート、またはトリエチレングリコールジメタクリレート)および開始剤(例えば、ベンゾイルパーオキシド)を添加すると共に60で加熱することにより架橋することが可能である。

【0025】

本発明の一実施形態はアルカリバッテリーに関する。バッテリーは、例えば、アノードが亜鉛であり、およびカソードがマンガンオキシド(MnO_2)である亜鉛-マンガンオキシドまたはZn-MnO₂バッテリー、またはアノードが亜鉛であり、およびカソードが空気である亜鉛空気バッテリーといったアルカリ一次バッテリーであることができ、または例えば、アノードがカドミウムであり、およびカソードがニッケルオキシ-ヒドロキシド(NiOOH)であるニッケルカドミウムバッテリー、アノードが亜鉛であり、およびカソードがNiOOHであるニッケル亜鉛またはNi-Znバッテリー、アノードが金属水素化物(例えば LaNi_5)であり、およびカソードがNiOOHであるニッケル金属水素化物(NiMH)バッテリーまたはアノードが水素(H_2)であり、およびカソードがNiOOHであるニッケル-水素またはNiH₂バッテリーといったアルカリ二次バッテリーであることができる。アルカリバッテリーの他のタイプとしては、アノードが亜鉛であり、およびカソードが水銀オキシド(HgO)である亜鉛/水銀オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが水銀オキシドであるカドミウム/水銀オキシド、アノードが亜鉛であり、およびカソードが銀色オキシド(AgO)である亜鉛/銀色オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが銀色オキシドであるカドミウム/銀色オキシドが挙げられる。すべてのこれらのバッテリータイプは、30~40%水酸化カリウムを電解質として用いる。

30

40

【0026】

この実施形態において、セパレータは、良好な電解質吸収、低イオン抵抗および酸化亜鉛デンドライトによって生じる内部短絡を防止することが可能な良好なバリア特性を有す

50

る。本発明のこの実施形態のアルカリバッテリーは、40%水酸化カリウム電解質溶液中に1kHzで計測される、約100ミリオーム \cdot cm²未満、有利には約10ミリオーム \cdot cm²～約60ミリオーム \cdot cm²の間のイオン抵抗を有するセパレータを含む。セパレータは、約2～約15の間、有利には約2～約6の間のマックムリン数を有する。

【0027】

アルカリバッテリーセパレータにおいて用いるために好適なポリマーとしては、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーが挙げられる。アルカリバッテリーセパレータにおいて用いるために特に好適であるポリマーとしては、ポリビニルアルコール、セルロース、脂肪族ポリアミドおよびポリスルホンが挙げられる。既述のとおり、本発明のいくつかの実施形態においては、高分子微細繊維を、多孔性構造を維持すると共に、電解質中におけるセパレータの構造的完全性を向上させるために、架橋することが好ましい場合がある。例えば、未架橋ポリビニルアルコールセパレータは水中に溶解して、強アルカリ性電解質中において劣った構造的完全性を有するゲルタイプ構造を形成する可能性がある。

10

【0028】

本発明のいくつかの実施形態において、30～40%KOH電解質中における濡れ性および吸上特性を向上させるために、セパレータを、バッテリーに形成する前に界面活性剤でコートすることが好ましい場合がある。ポリアミドは、KOH電解質で濡らすために界面活性剤でコートすることが可能である。界面活性剤は、イオン性界面活性剤などの、強アルカリ性環境において安定なものである。あるいは、セパレータは、グラフト化、プラズマ処理またはコロナ処理に供されて、セパレータの濡れ性を向上させることが可能である。

20

【0029】

本発明の他の実施形態はリチウムバッテリーに関する。本発明のリチウムバッテリーは、Li-MnO₂またはLi-FeS₂リチウム一次バッテリーなどのリチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーまたはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーであることができる。

30

【0030】

リチウム一次バッテリーは、多くの異なるタイプのバッテリー化学を利用し、各々はリチウムをアノードとして用いるが、異なるカソード材料(SO₂、SOCl₂、SO₂Cl₂、CF_n、CuO、FeS₂、MnO₂等)および電解質を用いる。リチウムマンガンオキシドまたはLi-MnO₂セルにおいて、リチウムがアノードとしておよびMnO₂がカソード材料として用いられ；電解質は、リチウム塩を、プロピレンカーボネートおよび1,2-ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中に含有する。硫化鉄リチウムまたはLi/FeS₂バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド(例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン等)中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。

40

【0031】

リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物(例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等)をカソードとしておよび有機溶剤のブレンド(例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等)を1Mリチウムヘキサフルオロリン酸(LiPF₆)と共に電解質として用いる。

【0032】

リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、リチウムイオン二次バッテリーと類似のアノードおよびカソードを用いる。液体有機電解質は、高分子セパレータ(例えば、PVdF、PVdF-HFP、PMMA、PAN、PEO等)とゲルを形成し、これが、セパレ

50

ータおよび電極間の良好な接合を得るために補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質より高いが、安全性および形成要件の点で追加の利点を提供する。

【0033】

この実施形態において有用であるセパレータは、良好な電解質吸収、低イオン抵抗およびリチウム金属 dendrite によって生じる内部短絡を防止することが可能な良好なバリア特性を有する。本発明に基づくリチウムバッテリーは、従来のセパレータと比べて低減された厚さを有すると共に、および良好な引張強度、有機電解質中における化学的安定性、および使用における寸法安定性を示すセパレータを有する。リチウムバッテリーセパレータは、約 50 nm ~ 約 1000 nm、さらには、約 50 nm ~ 約 500 nm の間の範囲の平均直径を有する繊維の多孔性微細繊維（ナノファイバー）層を含んでなる。用語「ナノファイバー」は、本願明細書において用いられるところ、数十ナノメートルから数百ナノメートル以下で異なるが、一般的には、1 マイクロメートル未満の直径を有する繊維を指す。ナノファイバー層は、約 0.01 μm ~ 約 10 μm の間、有利には約 0.01 μm ~ 約 1 μm の間の平均流孔サイズを有する。リチウムバッテリーセパレータは、約 0.1 ミル (0.0025 mm) ~ 約 5 ミル (0.127 mm) の間、有利には約 0.1 (0.0025 mm) ミル ~ 約 3 ミル (0.075 mm) の間の厚さを有する。リチウムバッテリーセパレータは、約 1 g / m² ~ 約 30 g / m² の間、有利には約 5 g / m² ~ 約 15 g / m² の間の坪量を有する。リチウムバッテリーセパレータは、約 20 % ~ 約 90 % の間、さらには、約 40 % ~ 約 70 % の間の多孔度を有し、および約 50 cfm / ft² (15 m³ / 分 / m²) 未満、さらには、約 5 cfm / ft² (1.5 m³ / 分 / m²) 未満のフラジール通気度を有する。

10

20

【0034】

本発明のこの実施形態において有用であるリチウムバッテリーセパレータは、0.5 モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22 : 8 : 70) 電解質溶液中である計測された、約 10 オーム - cm² 未満の、有利に約 1 オーム - cm² ~ 約 5 オーム - cm² の間のイオン抵抗を有する。セパレータは、約 2 ~ 約 15 の間、有利には約 4 ~ 約 10 の間のマックムリン数を有する。

【0035】

リチウムバッテリーセパレータにおける使用に好適なポリマーとしては、脂肪族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリプロピレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーが挙げられる。リチウムバッテリーセパレータにおける使用に特に好適であるポリマーとしては、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリアセチル、および芳香族ポリアミドが挙げられる。

30

40

【0036】

本発明のこの実施形態において、多孔性構造を維持すると共に、セパレータの機械的完全性を向上させるために、上述のとおり、高分子微細繊維を架橋することが好ましい場合がある。

【0037】

本発明のバッテリーにおいて用いられるセパレータの微細繊維層の形成プロセスは、本願明細書において参照により援用される国際公開第 2003 / 080905 号パンフレット (米国特許出願第 10 / 822, 325 号明細書) に開示されているエレクトロブローイングプロセスである。

50

【0038】

本発明の一実施形態において、バッテリーセパレータは、プロセスを通る移動収集手段の単一パス（すなわち、スピンパック下の移動収集手段の単一パス）によって形成される単一の微細繊維層を含んでなる。繊維状ウェブは、同一の移動収集手段上を同時に移動している1つもしくはそれ以上のスピニングビームによって形成されることが可能であることが理解されるであろう。

【0039】

収集された微細繊維層は、有利には、接合され、これはセパレータの引張強度を向上させることが見出されている。縦方向における高レベルの引張強度は、セルの巻回中に補助し、および使用におけるセパレータの良好なデンドライトバリアにも貢献する。接合は、特に限定されないが、加熱された平滑なニップロールの間での熱カレンダ加工、超音波接合、ポイント接合、およびガス中接合を含む公知の方法により達成され得る。接合は、層は、取り扱いに関連するおよび有用なセパレータへの形成に関連する力に耐え得るよう微細繊維層の強度を増加させ、および用いられる接合方法に応じて、厚さ、密度、ならびに孔のサイズおよび形状などの物理特性を調整する。既に明記したとおり、セパレータの強度はまた、バッテリーにおける使用において良好な機械的完全性をもたらす。熱カレンダ加工を用いる場合、微細繊維が溶融し、および個別の繊維としてのそれらの構造をもはや維持しなくなるまで、材料を過度に接合しないよう注意をしなければならない。極端な場合には、過剰な接合は、フィルムが形成されることとなるような微細繊維の完全な溶融をもたらすであろう。

【0040】

本発明のバッテリーにおいて有用であるセパレータは、高分子微細繊維の単一層または多層の一方を含んでなることが可能である。セパレータが多層を含んでなる場合、多層は、同一の高分子微細繊維の層であることが可能であり、またはあるいは、異なる高分子微細繊維の層であることが可能である。多層は、特に限定されないが、ポリマー、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔度、通気度、イオン抵抗および引張強度を含む異なる特徴を有することが可能である。

【0041】

試験法

坪量を、本願明細書において参照により援用されるASTM D-3776により測定し、および g/m^2 で報告した。

【0042】

多孔度を、 g/m^2 でのサンプルの坪量を、 g/cm^3 でのポリマー密度により除すると共に、およびマイクロメートルでのサンプル厚さで除し、および100で乗じ、その後、100%から減ずること（すなわち、パーセント多孔度 = $100 - \text{坪量} / (\text{密度} \times \text{厚さ}) \times 100$)により算出した。

【0043】

繊維直径を、以下のとおり測定した。5,000倍率での、10の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、各微細繊維層サンプルについて撮った。11のはっきりと識別可能な微細繊維の直径を写真から計測し記録した。欠陥は含まなかった（すなわち、微細繊維の塊、ポリマー液滴、微細繊維の交差部）。各サンプルについての平均繊維直径を算出した。

【0044】

厚さを、本願明細書において参照により援用されるASTM D1777により測定し、およびミルで報告し、およびマイクロメートルに変換した。

【0045】

KOH電解質中におけるイオン抵抗は、セパレータの抵抗の、イオンの流れに対する目安であり、これを以下のとおり測定した。サンプルを小片（1インチ×1インチ）に切断し、および40%水酸化カリウム中に一晚浸して確実に完全に濡らした。サンプルを、サンプルを露出させる $1cm^2$ の窓を有する2つのテフロン(Teflon)（登録商標）

10

20

30

40

50

シムではさんだ。テフロン (Teflon) (登録商標) シムおよびサンプルのサンドイッチを、2つの白金電極を有する抵抗セルに、窓が2つの電極に対向するよう置いた。抵抗を、1 KHzで、HPミリオームメータを用いて計測した。計測を、いずれのセパレータもテフロン (Teflon) (登録商標) シムの間に用いずに反復した。2つの読取値の差が、サンプルの抵抗 (ミリオーム) である。セパレータ抵抗は、次いで、電極の面積 (この場合、 1 cm^2) で乗じられ、および結果がミリオーム - cm^2 で報告される。

【0046】

有機電解質中におけるイオン抵抗は、セパレータの抵抗の、イオンの流れに対する目安であり、これを以下のとおり測定した。サンプルを小片 (直径0.75) に切断し、およびプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22：8：70) 中の0.5 Mリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS) 電解質に浸した。セパレータ抵抗は、ソーラートロン (Solartron) 1287エレクトロケミカルインターフェース (Electrochemical Interface) を、ソーラートロン (Solartron) 1252周波数特性分析器 (Frequency Response Analyzer) およびゼットプロット (Zplot) ソフトウェアと共に用いて計測される。テストセルは、濡れたセパレータに接触する0.29平方インチ (1.875 平方 cm) 電極面積を有する。計測は、5 mVのAC振幅および10 Hz ~ 100,000 Hzの周波数範囲で行われる。ナイキストプロットにおける高周波数インターセプトがセパレータ抵抗 (オーム) である。セパレータ抵抗 (オーム) は、電極面積 (1.875 平方 cm) で乗されて、オーム - cm^2 でのイオン抵抗が測定される。

10

20

【0047】

マックムリン数 (Nm) は、無次元数であり、セパレータのイオン抵抗の目安であり、および電解質で充填されたセパレータサンプルの固有抵抗対等しい体積の電解質単独での固有抵抗の比として定義される。これは：

$$Nm = (R_{\text{セパレータ}} \times A_{\text{電極}}) / (\text{電解質} \times t_{\text{セパレータ}})$$

として表記され、

ここで、 $R_{\text{セパレータ}}$ は、セパレータのオームでの抵抗であり、 $A_{\text{電極}}$ は、電極の cm^2 での面積であり、 電解質 は、電解質のオーム - cm での固有抵抗であり、 $t_{\text{セパレータ}}$ は、セパレータの cm での厚さである。40% KOH電解質の25での固有抵抗は2.22オーム - cm であり、およびプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22：8：70) 中の0.5 Mリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS) 電解質の25での固有抵抗は1.82オーム - cm である。

30

【0048】

フラジール通気度は、多孔性材料の通気度の目安であり、および $\text{ft}^3 / \text{分} / \text{ft}^2$ の単位で報告されている。これは、0.5インチ (12.7 mm) 水の差圧での材料を通る空気流の体積を計測する。オリフィスが減圧システムに設けられて、サンプルを通る空気流を計測可能な量に制限する。オリフィスのサイズは、材料の多孔度に依存する。フラジール浸透性は、 $\text{ft}^3 / \text{分} / \text{ft}^2$ の単位で、較正されたオリフィスを有するシャーマン W. フラジール社 (Sherman W. Frazier Co.) 複式圧力計を用いて計測され、および $\text{m}^3 / \text{分} / \text{m}^2$ の単位に変換した。

40

【0049】

ガーレイヒル多孔度は、所与の体積の空気 (100立法センチメートル) が、材料 (1平方インチ) の面積を、およそ4.9インチ水の圧力下で通過するために必要な時間である。ガーレイヒル多孔度を、本願明細書において参照により援用される TAPPIT 460 / ASTM D726により測定し、および秒で報告した。

【0050】

平均流孔サイズを、ASTM名 E1294 - 89、「メンブランフィルタの孔径特徴に対する自動化液体ポロシメータを用いる標準試験法 (Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Po

50

rometer)」に基づいて計測し、これは、およそ、毛管流ポロシメータ(モデルナンバーCFP-34RTF8A-3-6-L4、ニューヨーク州イサカ(Ithaca, NY)にあるポロスマテリアルズ社(Porous Materials, Inc.)(PMI))が用いるASTM名F316からの自動化泡立ち点法を用いることにより、0.05 μm~300 μmの孔径直径を有するメンブランの孔径特徴を計測する。個別のサンプル(8、20または30 mm直径)を、低表面張力流体(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロペン、または16 dyne/cmの表面張力を有する「ガルウィック(Galwick)」)で濡らした。各サンプルをホルダー中に置き、および空気の差圧を適用し、および流体をサンプルから除去した。濡れた流れが、乾燥した流れ(湿潤溶剤無しでの流れ)の半分と等しくなる差圧が、提供されたソフトウェアを用いる平均流孔サイズの算出に用いられる。

10

【0051】

引張強度を、ASTM D5035~95、「編織布の破断力および伸度についての標準試験法(ストリップ法)(Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method))」に基づいて計測し、およびkg/cm²で報告した。

【実施例】

【0052】

本発明のバッテリーにおいて有用であるバッテリーセパレータを、以下の実施例においてより詳細に説明する。国際公開第2003/080905号パンフレットに記載の電クロブローイング装置を用いて、以下の実施例に記載の微細繊維セパレータを製造した。

20

【0053】

実施例1~10

1.14 g/cm³の密度を有するデュポン(DuPont)ナイロン(Nylon)66-FE3218ポリマーの(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, Delaware)のイーアイデュポンドウヌムールアンドカンパニー(E.I. duPont de Nemours and Company)から入手可能)24重量パーセントでのギ酸(フィンランドヘルシンキ(Helsinki, Finland)のケミラオイジ(Kemira Oyj)から入手可能)中の溶液を電クロブローイングすることにより、ナノファイバーの層を形成した。スピニングノズルおよびガス射出ノズルを有するスピンパックを、約17~約26の間の温度で維持し、およびスピニングノズル中の溶液の圧力を約9パール~約13パールの間で維持した。スピナレットを電氣的に絶縁しおよび65 kVの電圧を、スピナレットを越えて印加した。約34~約79の間の温度の圧縮空気を、ガス射出ノズルを介してスピンパックから、約4.7 m³/分~約6 m³/分の速度および240 mm H₂O~約410 mm H₂Oの間の圧力で射出した。繊維が、スピニングノズルから、大気圧、約50%~約72%の間の相対湿度および約13~約24の間の温度の空気に排出される。繊維を、パックの出口から約300 mm~約360 mmの間の距離下の、約5.7 m/分~約14.7 m/分の速度で移動している多孔性ベルト上に敷いた。多孔性ベルト下の減圧チャンバが繊維のレイダウンを補助した。以下に記載のとおり、繊維を、移動収集ベルト上に、スピンパック下における移動収集ベルトの単一パス(単一のナノファイバー層を形成する)またはマルチパス(複数のナノファイバー層を形成する)のいずれかで直接的に堆積することによりナノファイバー層サンプルを形成した。単一ナノファイバー層は、通常的手段によっては、ナノファイバーの2つ以上の層に引き剥がすことはできなかった。

30

40

【0054】

実施例1

ナノファイバーの層を、17の温度、13パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力で、スピンパックを通して溶液を電クロブローイングすることにより形成した。

50

34 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $5\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $240\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 300 mm 下の、 $5.7\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動収集ベルトの単一パスで、スクリム無しで形成した。

【0055】

実施例 2

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、24 の温度、11 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンパックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。60 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $5.5\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $320\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 330 mm 下の、 $7.4\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動収集ベルトの単一パスで、スクリム無しで形成した。

10

【0056】

実施例 3

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、22 の温度、10 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンパックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。70 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $6\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $290\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 330 mm 下の、 $7.4\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動収集ベルトの単一パスで、スクリム無しで形成した。

20

【0057】

実施例 4

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、20 の温度、12 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンパックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。35 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $5\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $260\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 300 mm 下の、 $11.3\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動ベルトの3パスで、スクリム無しで形成した。

30

【0058】

実施例 5

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、26 の温度、11 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンパックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。60 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $5.5\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $400\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 330 mm 下の、 $14.7\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動ベルトの3パスで、スクリム無しで形成した。

40

【0059】

実施例 6

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、21 の温度、10 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンパックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。71 の温度の圧縮空気を、スピンパックから、 $5\text{ m}^3/\text{分}$ の速度および $410\text{ mm H}_2\text{O}$ の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 330 mm 下の、 $14.7\text{ m}/\text{分}$ で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンパック下の移動ベルトの3パスで、スクリム無しで形成した。

50

【 0 0 6 0 】

実施例 7

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、20 の温度、13 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンプックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。34 の温度の圧縮空気を、スピンプックから、5 m³/分の速度および 280 mm H₂O の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 300 mm 下の、5.7 m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンプック下の移動ベルトの 4 パスで、スクリム無しで形成した。

【 0 0 6 1 】

実施例 8

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、26 の温度、12 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンプックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。54 の温度の圧縮空気を、スピンプックから、5.7 m³/分の速度および 360 mm H₂O の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 330 mm 下の、7.4 m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンプック下の移動ベルトの 4 パスで、スクリム無しで形成した。

【 0 0 6 2 】

実施例 9

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、13 の温度、9 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンプックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。79 の温度の圧縮空気を、スピンプックから、5.5 m³/分の速度および 360 mm H₂O の圧力でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 360 mm 下の、7.4 m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンプック下の移動ベルトの 4 パスで、スクリム無しで形成した。

【 0 0 6 3 】

実施例 10

ナノファイバーの層を、実施例 1 のとおり、23 の温度、13 パールのスピニングノズルにおける溶液の圧力でスピンプックを通して溶液をエレクトロブローイングすることにより形成した。45 の温度の圧縮空気を、スピンプックから、5.5 m³/分の速度でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 300 mm 下の、5 m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、繊維を移動収集ベルト上に直接的に堆積することにより、スピンプック下の移動ベルトの 4 パスで、スクリム無しで形成した。接合の効果を例示するために、実施例 10 のナノファイバー層サンプルを表 1 に列記した条件を用いて圧延した。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

【表 1】

表 1

接合条件			厚さ μm	ガーレイ ヒル 多孔度 秒	MD 引張 強度 kg _f /cm ²
温度 °F (°C)	圧力 pli (kg/cm)	ライン速度 ft/分(m/分)			
未接合			54	0.4	30
100 (38)	500 (89)	10 (3.0)	31	0.6	79
100 (38)	1000 (179)	10 (3.0)	30	1.1	87
100 (38)	1500 (268)	10 (3.0)	27	1.5	
100 (38)	2000 (357)	10 (3.0)	27	1.4	82
250 (120)	500 (89)	10 (3.0)	27	1.1	100
250 (120)	1000 (179)	10 (3.0)	24	3.7	122
250 (120)	1500 (268)	10 (3.0)	30	5.0	93
250 (120)	2000 (357)	10 (3.0)	28	7.0	100

10

20

【 0 0 6 5 】

表 1 から見ることもできるとおり、微細繊維層の接合は、低減された厚さおよび増加された強度を、いくらかの通気度の損失と共にもたらした。それ故、接合されたバッテリーセパレータは、より高い密度および使用におけるより大きいデンドライトバリアを有するにも関わらず、イオンの流れに対して低い抵抗を提供する。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

表 2

実施例	厚さ ミル(mm)	坪量 g/m ²	繊維直径 nm	フラジール通気度 cfm/ft ² (m ³ /分/m ²)	MD 引張強度 kg/cm ²	平均流孔径 μm	多孔度 %	イオン抵抗* オーム-cm ²	マックムリン 数
1	1.53 (0.039)	10.4	414	25.5 (7.77)	18.2	3.97	76.6	1.92	2.7
2	1.58 (0.040)	10.5	677	56.2 (17.1)	24.8	6.70	77.2	2.51	3.5
3	1.37 (0.035)	10.6	946	65.6 (20.0)	35.1	7.25	73.3	2.64	4.2
4	3.60 (0.091)	28.5	459	8.40 (2.56)	25.2	2.65	72.7	3.96	2.4
5	3.80 (0.096)	29.9	647	13.1 (3.99)	35.1	4.17	72.8	5.31	3.1
6	3.55 (0.090)	29.0	945	18.2 (5.55)	37.8	4.98	71.8	4.51	2.8
7	5.97 (0.151)	46.7	398	4.80 (1.46)	27.8	2.48	73.0	8.32	3.0
8	6.25 (0.159)	47.1	746	14.5 (4.42)	29.7	4.28	74.0	6.82	2.4
9	6.34 (0.161)	47.4	1026	16.7 (5.09)	38.7	6.25	74.2	8.76	3.0
10	2.12 (0.054)	14.7	430	11.8 (3.60)	31.0	2.69	76.1		

*0.5モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート(LITFS)、プロピレンカーボネート:エチレンカーボネート:ジメチルエタン(22:8:70)電解質溶液中で計測された

10

20

30

40

50

【0067】

実施例 1 ~ 10 において検討したセパレータは、低イオン抵抗および良好なデンドライトバリア特性を示している。セパレータのイオン抵抗は、マックムリン数として報告されており、セパレータの厚さ、および多孔度に依存する。良好なデンドライトバリアが薄い

厚さにもかかわらず小さな孔径によって提供されており、これは、織物の優れた引張強度によってさらに立証されている。きわめて微細な繊維でのセパレータは、より多くの数の繊維が同一のセパレータ構造中に詰められることが可能であるために、薄い厚さにもかかわらず良好なバリア特性を示している。

【0068】

実施例 1 1

1.26 g/cm³ の密度を有するデュボン (DuPont) エルバノル (Elvanol) (登録商標) ポリビニルアルコール (PVA) ポリマー 80-18 (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, Delaware) の、イーアイデュポントウナムールアンドカンパニー (E. I. duPont de Nemours and Company) から入手可能) の、16 重量% での水中の溶液を、実質的に実施例 1 に規定のとおり、エレクトロブローイングすることによりナノファイバーの層を形成した。パック中の溶液の温度は 42 °C であり、スピニングノズル中の溶液の圧力は 2.5 バールであった。スピナレットを電氣的に絶縁し、80 kV の電圧を印加した。60 °C の温度の圧縮空気を、スピンパックから、1000 L/分の速度でガス射出ノズルを介して射出した。繊維を、パックの出口から 300 mm 下の、1 m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。多孔性ベルト下の減圧チャンバが繊維のレイダウンを補助した。ナノファイバー層サンプルを、多孔性ベルト上に置いたスクリム (韓国 (Korea) のコーロンインダストリーズ社 (Kolon Industries, Inc.) から入手可能である 30 g/m² PET スパンボンド織物) 上に、スピンパック下の移動収集ベルトの 2 パスで敷いた。ナノファイバー層サンプルを 100 °C で乾燥機を通過させた。

10

20

【0069】

次いで、ナノファイバー層サンプルをスクリムから除去し、以下のとおり架橋に供した。反応液体を、20 ml の濃 H₂SO₄、200 g の Na₂SO₄ および 50 g のグルタルアルデヒドを、1000 g の水中に混合することにより調製した。ナノファイバー層サンプルの 8 インチ x 14 インチサンプルを、反応液体中に、80 °C の温度で、1 分 ~ 2 分の間浸漬した。サンプルを、次いで、水中に 5 分浸漬し、次いで 0.1 M の NaHCO₃ 中に 5 分浸漬し、次いで水中に 10 分浸漬した。得られたサンプルを、サンプルから水を除去することにより乾燥させた。

30

【0070】

実施例 1 2

ナノファイバーの層を、溶液を、印加した電圧は 76 kV であり、およびライン速度が 0.5 m/分であったこと以外は、実施例 1 1 と同一の条件でエレクトロブローイングすることにより形成した。ナノファイバー層サンプルを、多孔性ベルト上に置いたスクリム (韓国 (Korea) のコーロンインダストリーズ社 (Kolon Industries, Inc.) から入手可能である 30 g/m² PET スパンボンド織物) 上にスピンパック下の移動収集ベルトの 2 パスで敷いた。

【0071】

次いで、ナノファイバー層サンプルをスクリムから除去し、および実施例 1 1 に記載のとおり架橋に供した。

40

【0072】

実施例 1 3

ナノファイバーの層を、溶液を、印加した電圧は 75 kV であり、およびライン速度が 0.3 m/分であったこと以外は、実施例 1 1 と同一の条件でエレクトロブローイングすることにより形成した。ナノファイバー層サンプルを、多孔性ベルト上に置いたスクリムインダストリーズ社 (韓国 (Korea) のコーロン (Kolon Industries, Inc.) から入手可能である 30 g/m² PET スパンボンド織物) 上にスピンパック下の移動収集ベルトの 2 パスで敷いた。

【0073】

次いで、ナノファイバー層サンプルをスクリムから除去し、および実施例 1 1 に記載の

50

とおり架橋に供した。

【0074】

実施例14

ナノファイバーの層を、溶液を、以下の例外と共に実施例11に記載のとおりエレクトロブローイングすることにより形成した。パック中の溶液の温度が62℃であり、スピニングノズル中の溶液の圧力が3.4バールであった。スピナレットを電氣的に絶縁し、および70kVの電圧を印加した。92℃の温度での圧縮空気を、ガス射出ノズルを介して、スピンパックから700L/分の速度で射出した。繊維を、パックの出口から450mm下の、1.3m/分で移動する多孔性ベルト上に敷いた。ナノファイバー層サンプルを、多孔性ベルト上に置いたスクリム（韓国（Korea）のコーロンインダストリーズ社（Kolon Industries, Inc.）から入手可能である30g/m² PETスパンボンド織物）上に、スピンパック下の移動収集ベルトの単一パスで敷いた。

10

【0075】

次いで、ナノファイバー層サンプルをスクリムから除去し、および8インチ×14インチサンプルを反応液体中に10分浸漬させたこと以外は実施例11に記載のとおり架橋に供した。これは、表3に実施例14として列記されている。

【0076】

【表 3】

実施例	厚さ ミル(mm)	坪量 g/m ²	繊維直径 nm	フラジール通気度 cfm/ft ² (m ³ /分/m ²)	ガーレイヒル 多孔度 sec	MD 引張強度 kg/cm ²	平均流孔径 μm	多孔度 %	イオン抵抗** ミリオーム-cm ²	マックムリン 数
11	0.8 (0.020)	12.4	395	0.659 (0.201)	4.70	228	0.49	46.5	21	4.7
12	1.2 (0.030)	17.9	334	0.425 (0.130)	7.30	210	0.48	48.5	34	5.1
13	1.4 (0.036)	21.1	295	0.352 (0.107)	8.80	204	0.44	48.0	46	5.9
14	1.27 (0.032)	8.40	2150	107 (32.6)	0.029			77.2	26.8	3.8

** 40%KOH 電解質溶液中で計測された

【 0 0 7 7 】

表 3 から 見 る こ と が で き る と お り、 実 施 例 1 1 ~ 1 4 の 架 橋 P V A サ ン プ ル は、 イ オ ン

10

20

30

40

50

抵抗（マックムリン数）およびデンドライトバリア（引張強度）の良好なバランスを有する。セパレータの小さい孔径は、デンドリック成長に対するさらなる耐性を提供するであろう。セパレータは、イオンの流れに対してきわめて低い抵抗を提供する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/038097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/16 H01M2/14 H01M4/26 H01G9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 811 479 A2 (TONEN SEKIYUKAGAKU KK [JP]) 10 December 1997 (1997-12-10) * see p.5, 1.4 - 28, table 1, claims * the whole document	1-25
X	EP 1 359 632 A2 (TEIJIN LTD [JP]) 5 November 2003 (2003-11-05) * see p.3, [0010], claim 14 * the whole document	1-25
X	JP 2000 064164 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 29 February 2000 (2000-02-29) abstract	1-25
X	JP 2000 149904 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 30 May 2000 (2000-05-30) abstract	1-25
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2007		Date of mailing of the international search report 22/02/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stellmach, Joachim

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/US2006/038097

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 730 439 B2 (KAMEI TOSHIKAZU [JP] ET AL) 4 May 2004 (2004-05-04) * see col.4, 1.20 -col.5,1.29, claims * the whole document	1-25
X	JP 2002 343329 A (TONEN TAPYRUS CO LTD) 29 November 2002 (2002-11-29) abstract	1-25
X	JP 2002 050547 A (TONEN TAPYRUS CO LTD) 15 February 2002 (2002-02-15) abstract	1-25
Y	WO 01/89022 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY [KR]; YUN KYUNG SUK [KR]; CHO BYUNG WON) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application * see claims * the whole document	1-25
Y	WO 99/53555 A (DURACELL INC [US]) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application * see claims * the whole document	1-25
Y	EP 0 228 603 A1 (KURARAY CO [JP]) 15 July 1987 (1987-07-15) * see p.4, 1.5 - 29, claims * the whole document	1-25
Y	US 4 464 238 A (CALDWELL DONALD L [US] ET AL) 7 August 1984 (1984-08-07) * see col.5, Table 1, thickness, McMullin number; claims * the whole document	1-25
Y	US 6 689 509 B2 (ZUCKER JERRY [US]) 10 February 2004 (2004-02-10) * see claims * the whole document	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/038097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0811479	A2	10-12-1997	CA 2206940 A1	04-12-1997
			DE 69724513 D1	09-10-2003
			DE 69724513 T2	17-06-2004
			US 5922492 A	13-07-1999
EP 1359632	A2	05-11-2003	AU 2003203757 A1	13-11-2003
			CA 2425750 A1	24-10-2003
			CN 1453888 A	05-11-2003
			JP 2003317693 A	07-11-2003
JP 2000064164	A	29-02-2000	NONE	
JP 2000149904	A	30-05-2000	NONE	
US 6730439	B2	04-05-2004	US 2002045091 A1	18-04-2002
JP 2002343329	A	29-11-2002	NONE	
JP 2002050547	A	15-02-2002	NONE	
WO 0189022	A	22-11-2001	JP 2003533862 T	11-11-2003
WO 9953555	A	21-10-1999	AU 3639799 A	01-11-1999
			CA 2328393 A1	21-10-1999
			EP 1070358 A1	24-01-2001
			JP 2002511638 T	16-04-2002
			TW 416165 B	21-12-2000
			US 6159634 A	12-12-2000
EP 0228603	A1	15-07-1987	DE 3665795 D1	26-10-1989
			JP 1869724 C	06-09-1994
			JP 5072063 B	08-10-1993
			JP 62154559 A	09-07-1987
			US 4746586 A	24-05-1988
US 4464238	A	07-08-1984	NONE	
US 6689509	B2	10-02-2004	US 2003054237 A1	20-03-2003
			US 2003054235 A1	20-03-2003

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 H 0 1 M 6/06 C
 H 0 1 M 10/00 1 0 2

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(74)代理人 110000741

特許業務法人小田島特許事務所

(72)発明者 アロラ, パンカイ

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 8 3 2 チェスターフィールド・アインस्टイルレーン 8 1 0 7

(72)発明者 フリスク, シモン

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 2 3 4 リッチモンド・グローリーバインコートナンバー 3 0 5 5
6 1 2

(72)発明者 ツアング, ルー

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 3 ミドロシアン・ネザーフィールドドライブ 1 4 1 1 1

Fターム(参考) 5H021 BB07 CC02 EE03 EE05 EE06 EE07 EE11 EE15 HH00 HH02

HH03 HH05

5H024 AA03 DD09 EE09 FF09 HH13

5H028 AA05 HH05

5H029 AJ05 AK03 AL06 AM03 AM04 AM07 BJ12 DJ04 DJ09 EJ12

EJ14 HJ04 HJ05 HJ06 HJ09 HJ20