UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	10/24/2017	9799868	Q211578	5578

23373 7590 10/04/2017

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 610 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Data Management (ODM) at (571)-272-4200.

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional applicants):

Ayumi Iwai, Iwakuni-shi, JAPAN;
TEIJIN LIMITED, Osaka-shi, Osaka, JAPAN;
Takashi Yoshitomi, Iwakuni-shi, JAPAN;
Satoshi Nishikawa, Iwakuni-shi, JAPAN;

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: **Mail** **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22314-1450
or Fax **(571) 273-2885**

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS
(Note: Use Block 1 for any change of address)

23373

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, NW
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, EFS-Web transmitted, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO	CONFIRMATION NO
14/352,489	04/17/2014	Ayumi IWAI	Q211578	5578

TITLE OF INVENTION: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

APPLN TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	Undiscounted	$960	$0	$0	$960	10/03/2017

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	1729	429-144000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).
☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.
☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached.
Use of a Customer Number is required.

2. For printing on the patent front page, list
(1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1. Sughrue Mion, PLLC
2.
3.

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)
PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE: TEIJIN LIMITED
(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY): Osaka, Japan

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent): ☐ Individual ☑ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are submitted:
☑ Issue Fee
☐ Publication Fee (No small entity discount permitted)
☐ Advance Order - # of Copies

4b. Payment of Fee(s): **(Please first reapply any previously paid issue fee shown above)**
☐ A check is enclosed.
☑ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
☑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment, to Deposit Account Number 19-4880 (enclose an extra copy of this form).

5. Change of Entity Status (from status indicated above)
☐ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29 — NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see form PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
☐ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27 — NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
☐ Applicant changing to regular undiscounted fee status — NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature	/Bruce E. Kramer/	Date	September 21, 2017
Typed or Printed Name	Bruce E. Kramer	Registration No.	33,725

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	14352489
Filing Date:	17-Apr-2014
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi Iwai
Filer:	J. Lytle/Konata George
Attorney Docket Number:	Q211578

Filed as Large Entity

Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
UTILITY APPL ISSUE FEE	1501	1	960	960

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**960**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	30429326
Application Number:	14352489
International Application Number:	
Confirmation Number:	5578
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi Iwai
Customer Number:	23373
Filer:	J. Lytle/Konata George
Filer Authorized By:	J. Lytle
Attorney Docket Number:	Q211578
Receipt Date:	21-SEP-2017
Filing Date:	17-APR-2014
Time Stamp:	08:55:36
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$960
RAM confirmation Number	092117INTEFSW08560000
Deposit Account	194880
Authorized User	Konata George
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows: 37 CFR 1.20 (Post Issuance fees)	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	Q211578IssueFeeTransmittal.pdf	33186 aeb02b72be7debeaf9aab9618f06b485907 11e4e	no	1
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30827 241eb616b65b6f4b6f3b30daa310cb6a2bb 425fb	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	64013		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

23373 7590 07/03/2017

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

EXAMINER
VAN OUDENAREN, MATTHEW W

ART UNIT	PAPER NUMBER
1729	

DATE MAILED: 07/03/2017

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

TITLE OF INVENTION: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$960	$0	$0	$960	10/03/2017

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 1/2 the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 1/2 the amount of small entity fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980 may require payment of maintenance fees. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 7 of 559

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

23373 7590 07/03/2017
SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission
I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

TITLE OF INVENTION: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$960	$0	$0	$960	10/03/2017

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	1729	429-144000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).
- ❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.
- ❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.
1 _____
2 _____
3 _____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. The following fee(s) are submitted:
- ❑ Issue Fee
- ❑ Publication Fee (No small entity discount permitted)
- ❑ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s): **(Please first reapply any previously paid issue fee shown above)**
- ❑ A check is enclosed.
- ❑ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
- ❑ The director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credits any overpayment, to Deposit Account Number _____ (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)
- ❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29 — NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
- ❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27 — NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
- ❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status. — NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

PTOL-85 Part B (10-13) Approved for use through 10/31/2013. OMB 0651-0033 U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 8 of 559

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

23373 7590 07/03/2017

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

EXAMINER	
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	
ART UNIT	**PAPER NUMBER**
1729	

DATE MAILED: 07/03/2017

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(Applications filed on or after May 29, 2000)

The Office has discontinued providing a Patent Term Adjustment (PTA) calculation with the Notice of Allowance.

Section 1(h)(2) of the AIA Technical Corrections Act amended 35 U.S.C. 154(b)(3)(B)(i) to eliminate the requirement that the Office provide a patent term adjustment determination with the notice of allowance. See Revisions to Patent Term Adjustment, 78 Fed. Reg. 19416, 19417 (Apr. 1, 2013). Therefore, the Office is no longer providing an initial patent term adjustment determination with the notice of allowance. The Office will continue to provide a patent term adjustment determination with the Issue Notification Letter that is mailed to applicant approximately three weeks prior to the issue date of the patent, and will include the patent term adjustment on the patent. Any request for reconsideration of the patent term adjustment determination (or reinstatement of patent term adjustment) should follow the process outlined in 37 CFR 1.705.

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 9 of 559

OMB Clearance and PRA Burden Statement for PTOL-85 Part B

The Paperwork Reduction Act (PRA) of 1995 requires Federal agencies to obtain Office of Management and Budget approval before requesting most types of information from the public. When OMB approves an agency request to collect information from the public, OMB (i) provides a valid OMB Control Number and expiration date for the agency to display on the instrument that will be used to collect the information and (ii) requires the agency to inform the public about the OMB Control Number's legal significance in accordance with 5 CFR 1320.5(b).

The information collected by PTOL-85 Part B is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Notice of Allowability	Application No. 14/352,489	Applicant(s) IWAI ET AL.	
	Examiner MATTHEW VAN OUDENAREN	Art Unit 1729	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *05/22/17*.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on_____.
2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.
3. ☒ The allowed claim(s) is/are *1-7*. As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.
4. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
   Certified copies:
   a) ☒ All b) ☐ Some *c) ☐ None of the:
   1. ☒ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).
6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date _____
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
6. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☐ Other _____.

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner, Art Unit 1729	/Ula C. Ruddock/ Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 11 of 559

The present application is being examined under the pre-AIA first to invent provisions.

DETAILED ACTION

Response to Amendment

Currently, the pending Claims are 1-7. The examined Claims are 1-7.

Response to Arguments

Applicant has presented arguments versus the prior art of record in context of the previous Office Action.

Applicant's arguments are found to be persuasive. Accordingly, the previous rejections of record are hereby withdrawn.

Allowable Subject Matter

Claims 1-7 are allowed.

The following is an examiner's statement of reasons for allowance:

The closest prior art of record is Aihara et al. and Nishikawa et al.

Aihara teaches a separator for a non-aqueous secondary battery (Abstract, col. 6 lines 6-16, col. 6 lines 42-49). As illustrated in Figure 2, Aihara teaches that the separator comprises a porous substrate and an adhesive porous layer provided on one or both sides of said porous substrate (col. 4 lines 15-37). Aihara teaches that the adhesive porous layer comprises a PVDF resin and an inorganic filler (col. 4 lines 61-67, col. 5 lines 21-32, col. 6 lines 12-14). Aihara teaches that the inorganic filler is not particularly limited, and may be, for example, formed out of alumina (col. 5 lines 21-25). Furthermore, Aihara teaches that with respect to the thickness of the adhesive porous layer, the thickness is preferably 10 microns or less (col. 5, lines 53-65). Aihara teaches that it is specifically important to control the thickness of the adhesive porous layer given that its thickness directly affects discharge capacity (in a battery), insofar as increased adhesive porous layer thickness corresponds to increased reduction in discharge capacity (due to increased resistance within the adhesive porous layer) (col. 5 lines 53-65). Aihara specifically teaches that the thickness of the adhesive porous layer is specifically catered to the allowable reduction in discharge capacity due to the resistance of the adhesive porous layer (col. 5, lines 53-65).

Nishikawa teaches a separator comprising a polyolefin microporous membrane having at least one surface laminated with a heat resistant porous layer, wherein the heat resistant porous layer contains a resin and an inorganic filler therein (Abstract).

Regarding the inorganic filler, Nishikawa teaches that the filler is preferably a metallic hydroxide such as aluminum hydroxide, given that aluminum hydroxide is softer than alumina and is therefore specifically easier to handle, and further because aluminum hydroxide specifically imparts heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator ([0044], [0047], [0049]). Regarding the particle sizing of the filler, Nishikawa teaches that the D50 (i.e. volume average particle diameter) of the filler is specifically within the range of 0.1 to 1 micron (inclusive), and further that a parameter "α" satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$, wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume) ([0050]-[0057]). Nishikawa specifically teaches that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler increases the packing density of the filler and further enhances the flame retardancy of the filler ([0057]).

However, instant Claim 1 requires, in part, the following two specific parameters be maintained: (1) a different between a particle diameter (of the filler) at 90% cumulative volume and a particle diameter (of the filler) at 10% cumulative volume being 2 microns or less, and (2) Inequality (I) be satisfied. The criticality of the aforementioned parameters is such that the filler and adhesive porous become sized in a manner which causes the filler to essentially protrude out of the adhesive porous layer (when it becomes swelled due to impregnation of electrolyte), thereby forming small gaps at the interface between the electrode surface and adhesive porous layer surface.

While Aihara and Nishikawa, in combination with one another, teach/obviate a plurality of the instantly claimed structure of Claim 1, said references simply do not teach, simultaneously, the aforementioned specific parameters of the filler particle sizing and Inequality (I). Accordingly, said references would not lead one of ordinary skill in the art to the instantly claimed separator of Claim 1.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled “Comments on Statement of Reasons for Allowance.”

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to MATTHEW VAN OUDENAREN whose telephone number is (571)270-7595. The examiner can normally be reached on Monday through Friday, Alternate Friday, 7:30AM-5PM EST.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Ula Ruddock can be reached on 571-272-1481. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/MATTHEW VAN OUDENAREN/
Examiner, Art Unit 1729

/Ula C. Ruddock/
Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	Art Unit
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
INVENTOR SEARCH (See search history)	08/2016	MV
EAST TEXT SEARCH (See search history)	08/2016	MV
No updated East text search required for Final Rejection	01/2017	MV
Updated East Text Search (See updated search history)	06/2017	MV
Consulted Jonathan Crepeau regarding allowance	06/2017	MV

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner
H01M	2/1673	06/2017	MV
H01M	2/168	06/2017	MV
H01M	2/1686	06/2017	MV
H01M	2/14	06/2017	MV
H01M	2/145	06/2017	MV

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	08/19/2016	01/13/2017	06/16/2017						
	1	✓	✓	=						
	2	✓	✓	=						
	3	✓	✓	=						
	4	✓	✓	=						
	5	✓	✓	=						
	6	✓	✓	=						
	7	✓	✓	=						

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

CPC						
Symbol					**Type**	**Version**
H01M		2	/	1686	F	2013-01-01
H01M		2	/	145	A	2013-01-01
H01M		2	/	1673	A	2013-01-01
H01M		2	/	14	A	2013-01-01
H01M		2	/	1653	A	2013-01-01
H01M		2220	/	30	A	2013-01-01
H01M		10	/	052	A	2013-01-01
H01M		2	/	168	I	2013-01-01
			/			
			/			
			/			
			/			
			/			
			/			
			/			

CPC Combination Sets							
Symbol				**Type**	**Set**	**Ranking**	**Version**
			/				
			/				

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	06/16/2017	**Total Claims Allowed:**	
(Assistant Examiner)	(Date)	7	
/ULA C RUDDOCK/ Supervisory Patent Examiner.Art Unit 1729	06/23/2017	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	N/A

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 19 of 559

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

US ORIGINAL CLASSIFICATION		INTERNATIONAL CLASSIFICATION									
CLASS	SUBCLASS	CLAIMED					NON-CLAIMED				
		H	0	1	M	2 / 16 (2006.01.01)					
CROSS REFERENCE(S)											
CLASS	SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)										

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	06/16/2017	**Total Claims Allowed:**	
(Assistant Examiner)	(Date)	7	
/ULA C RUDDOCK/ Supervisory Patent Examiner.Art Unit 1729	06/23/2017	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	N/A

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	1														
2	2														
3	3														
4	4														
5	5														
6	6														
7	7														

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	06/16/2017	**Total Claims Allowed:**	
(Assistant Examiner)	(Date)	7	
/ULA C RUDDOCK/ Supervisory Patent Examiner.Art Unit 1729	06/23/2017	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	N/A

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S1	1	(14/352489).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 08:54
S2	1	("20120321929").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 08:59
S3	1	("20100173187").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:48
S4	1	("20110281150").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:50
S5	8	(("IWAI") near3 ("Ayumi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S6	71	(("YOSHITOMI") near3 ("Takashi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S7	294	(("NISHIKAWA") near3 ("Satoshi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S8	1649	(("TEIJIN") near3 ("LIMITED")).AS.	USPAT	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S9	1969	(S5 or S6 or S7 or S8)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S10	157	S9 and separator	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S11	62	S10 and filler	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S12	48	S11 and (poly$1vinylidene adj fluoride)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:53
S13	27	S11 and ((poly$1vinylidene adj fluoride) with resin)	US-PGPUB;	OR	OFF	2016/05/11 09:53

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 22 of 559

			USPAT; USOCR			
S14	2	(12/665179).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 09:32
S15	1	("20070231700").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 09:39
S16	1	("6387565").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 10:23
S17	1	("20110281171").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:03
S18	2179	(("TEIJIN") near3 ("LIMITED")).AS.	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:06
S19	8	(("IWAI") near3 ("Ayumi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S20	72	(("YOSHITOMI") near3 ("Takashi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S21	297	(("NISHIKAWA") near3 ("Satoshi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S22	2462	(S19 or S20 or S21 or S18)	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S23	192	S22 and separator	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S24	73	S23 and ((poly$1vinylidene adj fluoride) or (PVDF))	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S25	53	S24 and filler	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S26	39	S25 and adhesive	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:08
S27	1	(14/445633).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:17
S28	1	("20100203396").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:23
S29	269	H01M2/168.cpc.	US-PGPUB;	OR	OFF	2016/08/17 11:34

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 23 of 559

			USPAT; USOCR			
S30	199	S29 and (PVDF or (poly$1vinylidene adj fluoride))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:34
S31	9	S30 and (aluminum adj hydroxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:34
S32	70	S30 and (filler)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:35
S33	13	S30 and (filler same (proportion or concentration))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:35
S34	3851	H01M2/14$ or H01M2/16$	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S35	1924	S34 and (PVDF or (poly$1vinylidene adj fluoride))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S36	175	S35 and (aluminum adj hydroxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S37	129	S36 and filler	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S38	159	(S36 or S37) and (proportion or concentration)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:39
S39	64	(S36 or S37) and ((proportion or concentration) same (filler or (aluminum adj hydroxide)))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:39
S40	147	S34 and (filler same mass)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:53
S41	342	S19 or S20 or S21	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:54
S42	42	S41 and proportion	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:54
S43	56	S41 and filler	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:55

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 24 of 559

S44	430	S18 and filler	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 12:01
S45	49	S18 and (filler same 30%)	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 12:01
S46	1	("20110293976").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:06
S47	1	("6387565").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:22
S48	1	("20100206804").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:25
S49	1	("20100173187").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:57
S50	1	("20110281150").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:57
S51	4548	H01M2/14$ or H01M2/16$	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:18
S52	83	S51 and (adhesive same side same substrate)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:18
S53	180	S51 and (adhesive same (side or surface) same substrate)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:19
S54	47	S53 and gap	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:19
S55	11	S53 and (gap with electrolyte)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:19
S56	74	S51 and (adhesive same (side or surface) same substrate) and (adhesive with thickness)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:20
S57	3	S51 and (adhesive same (side or surface) same substrate) and (adhesive with thickness) and (filler with average with diameter)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:21
S58	4	S51 and (adhesive same (side or surface) same substrate) and (adhesive with thickness) and (filler with average with size)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:21

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 25 of 559

S59	1781	S51 and ((adhesive or resin or pvdf or poly$1vinylidene) same thickness)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:23
S60	242	S59 and (filler same (particle with average with (size or diameter)))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:24
S61	36	S59 and (filler same (particle with average with (size or diameter))) and (separator with adhesive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:26
S62	9	S59 and (filler same (particle with average with (size or diameter))) and (separator same substrate same adhesive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:27
S63	21	S59 and (filler same (particle with (size or diameter))) and (separator same substrate same adhesive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2017/06/14 10:27

EAST Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S64	4561	H01M2/14$ or H01M2/16$	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2017/06/16 09:19
S65	74	S64 and (adhesive same (side or surface) same substrate) and (adhesive with thickness)	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2017/06/16 09:20
S66	74	S65 and ((adhesive or resin or pvdf or poly$1vinylidene) same thickness)	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2017/06/16 09:20
S67	6	S66 and (filler same (particle with average with (size or diameter)))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2017/06/16 09:20

6/16/2017 9:21:26 AM
C:\Users\Mvanoudenaren\Documents\EAST\Workspaces\14352489.wsp

AMENDMENT UNDER 37 C.F.R. § 1.116
EXPEDITED PROCEDURE
GROUP 1729
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of	Docket No: Q211578
Ayumi IWAI, et al.	
Appln. No.: 14/352,489	Group Art Unit: 1729
Confirmation No.: 5578	Examiner: VAN OUDENAREN, MATTHEW W
Filed: April 17, 2014	

For: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

RESPONSE UNDER 37 C.F.R. § 1.116

MAIL STOP AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In response to the Office Action dated January 27, 2017, please consider the remarks as set forth on the accompanying pages.

TABLE OF CONTENTS

REMARKS 2

REMARKS

Interview with Examiner

Applicant thanks the Examiner for the telephone interview conducted with Applicant's representative on May 5, 2017. Applicant believes that the interview was helpful in advancing the prosecution of the present application. A Statement of Substance of Interview is being submitted herewith.

Obviousness Rejection

Claims 1-7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Aihara et al. (US 6,387,565), and further in view of Nishikawa et al. (US 2010/0173187).

In response, Applicant submits that a skilled artisan considering the cited art would not have arrived at Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$ recited in present claim 1, because at best only a small part of the general disclosure of the combination of the cited art could even overlap with Inequality (1), **and** a skilled artisan would not have been motivated by the cited art combination to arrive at Inequality (1) in particular because the cited art (specifically, Aihara) would have led one to think that peel strength would decrease significantly without teaching or suggesting the a/r benefit provided by the present invention.

In particular, the "r" in the cited art is at most 1 μm (see, e.g., col. 4, lines 38-54 in Aihara), so the "a" would need to be at most 3.0 μm to satisfy the present invention. However, the disclosure at col. 5, lines 60-65 in Aihara indicates that the thickness of the adhesive resin layer is desirably 50 μm or smaller, more desirably 10 μm or smaller, and the smallest thickness disclosed in the Aihara Examples is 4 μm (see Table 4), which at best (i.e., with a 1 μm diameter

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 28 of 559

particle as in Example 17) would result in an a/r value of 4.0, which would still be above the 3.0 upper limit of the present invention.

Moreover, as shown in Fig. 7 of Aihara (which includes data points based on the thicknesses in Table 4, as described at col. 14, lines 56-59), the peel strength decreases at a faster rate as the thickness of the adhesive layer decreases, so a skilled artisan considering Aihara and its teaching of the need to retain adhesive strength (see, e.g., the end of the Abstract) would not have been motivated to reduce the thickness below 4 μm (because of the loss in peel strength) and thus would not have arrived at the present invention.

In addition to the reasons set forth above, Applicant submits that the present invention is also not obvious over the cited art for the reasons discussed below.

(1) The invention of claim 1 of the present application is as follows.

1. (Original) A separator for a non-aqueous secondary battery, comprising:

a porous substrate; and

an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer comprising:

a polyvinylidene-fluoride resin; and

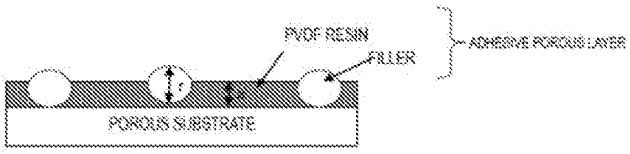
a filler,

a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfying the following Inequality (1):

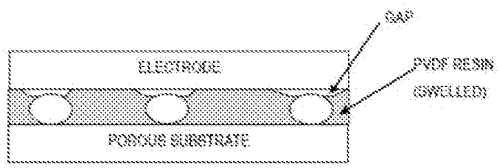
Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 29 of 559

wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.



When a battery is formed by using an electrode, an electrolyte, and the separator of claim 1, the battery should have a configuration as set forth below. At this time, the PVDF resin in the adhesive porous layer swells with the electrolyte so that the PVDF resin adheres to a surface of the electrode. On the other hand, portions at which tops of the projecting filler particles reside are disposed apart from the surface of the electrode. Therefore, small gaps are formed among the surface of the electrode, the filler particles, and the PVDF resin. The electrolyte accumulates in the small gaps. The inventors assume that the accumulation of the electrolyte may be the reason why the battery of the present invention exhibits good cycle characteristics.



In summary, the separator of the present invention uses filler particles having a uniform size and adjusts the relationship between an average thickness of the adhesive porous layer (a) and the filler particle size (r) so that the filler particles suitably project from a surface of the adhesive porous layer. The range of a/r of from 0.5 to 3.0 provides the suitable projection of the filler particles. The small gaps formed due to the presence of the suitable

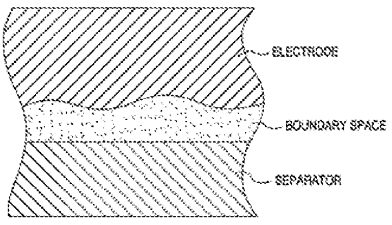
Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 30 of 559

projection of the filler particles improve the cycle characteristics as described above. Further, since the projecting fillers provide slidability to a surface of the separator, the handling property of the separator is improved in spite of the presence of the PVDF resin, which is usually charged with static electricity easily during a battery production process. Furthermore, since there is a sufficient contact area in which the surface of the electrode adheres to the swelled PVDF resin in the adhesive porous layer, the separator exhibits sufficient adhesiveness to the electrode.

(2) On the other hand, Aihara teaches a battery including a positive electrode, a negative electrode, a separator holding an electrolyte, and an adhesive resin layer joining at least one of a positive electrode and a negative electrode to the separator, in which the adhesive resin layer is composed of at least one layer and contains a filler. The filler makes the adhesive resin layer porous, and the electrolyte and the adhesive resin solution are held in the pores. In the battery, the surface of a boundary space formed between the electrode and the separator has gaps (irregularities) formed due to unevenness of the electrode surface, and the adhesive resin layer fills the boundary space including the gaps, as understood from the teachings of Aihara (specifically, see claim 6, Figure 2, and column 5, lines 53-60 of Aihara).

Fig. 2 of Aihara

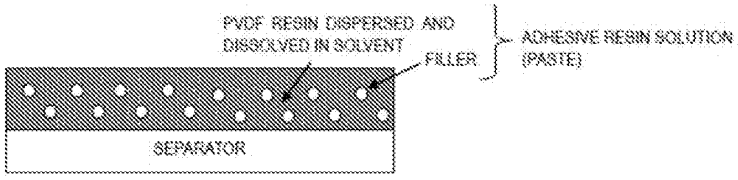
FIG. 2



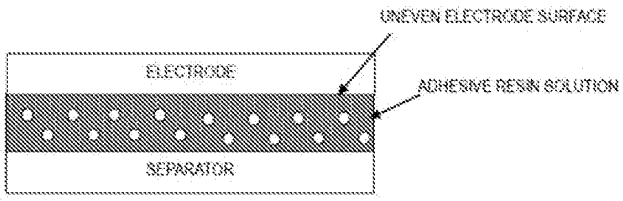
Specifically, in Example 1 of Aihara, both sides of a separator are coated with an adhesive resin solution in which PVDF and an alumina powder (filler) are dispersed in N-methylpyrrolidone (a solvent), the coated separator is stacked with a positive electrode and a negative electrode, and the stacked body is dried to prepare a unit electrode body. The unit electrode body is put in a bag made of an aluminum laminate sheet. An electrolytic solution is poured into the bag, and the opening of the bag is sealed to complete a battery.

Details of the preparation process are as set forth below. (For conciseness, the following figures show one of the both sides of the separator.)

Firstly, the adhesive resin solution containing PVDF, the solvent, and the alumina powder is coated on a surface of the separator.



Secondly, one of the electrodes is stuck to the coated separator to form a laminate as set forth below. At this time, the layer formed of the adhesive resin solution contains the solvent and is still in a paste state. Therefore, theadhesive resin solution fills the boundary space formed between the electrode and the separator together with the gaps that correspond to the unevenness of the electrode surface. As a result, the adhesive resin solution adheres to an entire surface of the electrode.



Finally, the stacked body (laminate) is subject to drying to result in a unit electrode body. The solvent is hereby removed from the adhesive resin solution to result in the adhesiveresin layer. The unit electrode body is then impregnated with an electrolyte to provide a battery. In the battery, the boundary space, including the gaps, is completely filled with components of the adhesive resin layer. There is no vacancy (gap) between the surface of the electrode and the adhesive resin layer.

(3) Comparison of Aihara and Present Invention

As the Examiner indicates, Aihara fails to teach the following conditions (i) and (ii) of the present invention.

(i) A difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less.

(ii) The adhesive porous layer satisfying the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$, in which "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

In addition to conditions (i) and (ii), Aihara differs from the present invention in view of the following points.

(iii) The present invention actively forms small gaps between a separator and an electrode by incorporating the filler which is bulky with respect to a thickness of the adhesiveporous layer. This is quite different from Aihara, which teaches completely filling gaps between a separator and an electrode

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 33 of 559

(the boundary space including the gaps). Namely, Aihara clearly teaches away from an embodiment which has gaps between a separator and an electrode as intended in the present invention.

(iv) Aihara teaches coating a surface of a separator with the adhesive resin solution, stacking an electrode onto the adhesive resin solution (paste)-coated, wet surface of the separator, and then conducting drying to remove the solvent. Therefore, the teaching of Aihara cannot provide a separator which has an adhesive porous layer which includes a PVDF resin and a filler, and which can be easily handled in a dried state. In the first place, the disclosure of Aihara would not face the problem of handling property related to slidability or static electricity charging of the adhesive resin layer.

(4) Nishikawa teaches a separator including a polyolefin microporous membrane and a heat resistant porous layer containing a metallic hydroxide filler, the metallic hydroxide filler satisfying $0.1 \leq d50 \leq 1(\mu m)$ and $0<a\leq 1$, in which a represents (d90-d10)/d50 (d90: an average particle diameter at 90% cumulative filler volume, d10: an average particle diameter at 10% cumulative filler volume, d50: an average particle diameter at 50% cumulative filler volume). Nishikawa aims to provide a separator having heat resistance, shutdown function, and flame retardancy, and uses a heat resistant resin having a melting point/a thermal decomposition temperature of 250°C or more such as an aramid.

Nishikawa fails to teach an adhesive porous layer which includes a PVDF resin and a filler. Further, Nishikawa fails to teach the condition of satisfying the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$. Nishikawa does not specifically teach improving adhesiveness between an

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 34 of 559

electrode and a separator or a use of a PVDF resin as a binder. The metallic hydroxide filler does not exhibit adhesiveness with respect to an electrode.

One skilled in the art would not conceive of combining the teaching of Nishikawa with the teaching of Aihara, as the cited references are significantly different in terms of the problem to be solved and the polymer employed in a coating layer. Further, even if these references were combined, the combination still fails to teach or suggest the condition in which an average thickness of the coated layer and a filler size satisfy the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$ as specified in the present invention. As understood from paragraph [0015] of the specification, when the ratio a/r is 0.5 or larger, projection of the filler from the surface of the adhesive porous layer is made at an appropriate height. In this case, adhesiveness between the electrode and the separator becomes sufficient, which results in favorable cycle characteristics of a battery.

When the ratio a/r is 3.0 or smaller, the filler can project from the surface of the adhesive porous layer, and slidability is provided to the separator. As a result, a wrinkle may not be generated when conveying the separator, or a gauge band may not develop when winding the separator. Therefore, the handling property of the separator is insufficient.

The presence of the effects is evidenced by the Examples in the specification. For instance, Example 1 uses the same filler and resin as those of Comparative Examples 3 and 5. However, these samples differ in the thickness of an adhesive porous layer. Example 1, the ratio a/r of which is 1.2, is superior to Comparative Examples 3 and 5, the ratio a/r of which are 3.1 and 0.4 respectively, in terms of the adhesiveness to an electrode or the cycle characteristics. The effects should be regarded as unexpectedly remarkable as Aihara and Nishikawa do not disclose or suggest such effects.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 35 of 559

Thus, Applicant submits that the present invention is not obvious over the cited art, and withdrawal of this rejection is respectfully requested.

Conclusion

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,

/Bruce E. Kramer/
Bruce E. Kramer
Registration No. 33,725

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: 202.293.7060
Facsimile: 202.293.7860
WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Date: May 22, 2017

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 36 of 559

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of	Docket No: Q211578
Ayumi IWAI, et al.	
Appln. No.: 14/352,489	Group Art Unit: 1729
Confirmation No.: 5578	Examiner: VAN OUDENAREN, MATTHEW W
Filed: April 17, 2014	

For: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

STATEMENT OF SUBSTANCE OF INTERVIEW

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Please review and enter the following remarks summarizing the interview conducted on May 5, 2017:

REMARKS

During the interview, the following was discussed:

1. Brief description of exhibits or demonstration: None

2. Identification of claims discussed: 1

3. Identification of art discussed: Aihara, Nishikawa.

4. Substance of Interview: Applicant initially discussed the fact that the instantly claimed invention is formed such that "gaps" are present between the electrode surface and the

PVDF resin surface. Applicant argued that Aihara specifically teaches against such a structural feature given that Aihara aims to fill such "gaps" with the adhesive resin layer.

The Examiner indicated that while Aihara may not comprise any of the gaps, such a structural feature is not specifically recited in the instant claims, and therefore the Examiner considered that it is essentially irrelevant that Aihara does not comprise the gaps. The Examiner suggested that claim 1 be amended to include the structural feature of the "gaps" as a means of definitively overcoming Aihara.

Furthermore, other possible amendments to claim 1 were also discussed (e.g., further quantifying particle sizes) as a means of overcoming the prior art of record.

In addition, while Applicant presented unexpected results with respect to the inequality of claim 1, the Examiner considered that such results do not explicitly on their own automatically overcome the prior art of record because the result-effective variable relationship cited with respect to Aihara's thickness range (in context of Aihara, as modified by Nishikawa) still allows for range optimization, which would read on the instantly claimed inequality.

Finally, the Examiner noted some possible arguments that might be presented, such as the fact that a large portion of the disclosure of the cited art is outside the range for the claimed inequality and that one might not have optimized the cited art to arrive at the claimed range, such that the claimed invention would not have been obvious.

It is respectfully submitted that the instant STATEMENT OF SUBSTANCE OF INTERVIEW complies with the requirements of 37 C.F.R. §§1.2 and 1.133 and MPEP §713.04.

It is believed that no petition or fee is required. However, if the USPTO deems otherwise, Applicant hereby petitions for any extension of time which may be required to

maintain the pendency of this case, and any required fee, except for the Issue Fee, for such extension is to be charged to Deposit Account No. 19-4880.

Respectfully submitted,

/Bruce E. Kramer/
Bruce E. Kramer
Registration No. 33,725

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: 202.293.7060
Facsimile: 202.293.7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Date: May 22, 2017

PETITION FOR EXTENSION OF TIME UNDER 37 CFR 1.136(a)		Docket Number Q211578 Confirmation Number 5578	
Application Number	14/352,489	Filed	April 17, 2014
For	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY		
Art Unit	1729	Examiner	VAN OUDENAREN, MATTHEW W

This is a request under the provisions of 37 CFR 1.136(a) to extend the period for filing a reply in the above-identified application.

The requested extension and fee are as follows (check time period desired and enter the appropriate fee below):

		Fee	Small Entity Fee	Micro Entity Fee	
☑	One month (37 CFR 1.17(a)(1))	$200.00	$100.00	$50.00	$200.00
☐	Two month (37 CFR 1.17(a)(2))	$600.00	$300.00	$150.00	
☐	Three month (37 CFR 1.17(a)(3))	$1400.00	$700.00	$350.00	
☐	Four month (37 CFR 1.17(a)(4))	$2200.00	$1100.00	$550.00	
☐	Five month (37 CFR 1.17(a)(5))	$3000.00	$1500.00	$750.00	

☐ Previous Payment Amount Date Submitted

☐ Applicant asserts small entity status. See 37 CFR 1.27.

☐ Applicant certifies micro entity status. See 37 CFR 1.29.
Form PTO/SB/15A or B or equivalent must either be enclosed or have been submitted previously.

☐ A check in the amount of the fee is enclosed.

☑ Payment by credit card.

☐ The Director has already been authorized to charge fees in this application to a Deposit Account.

☑ The Director is hereby authorized to charge any fees, **except for the Issue Fee and the Publication Fee**, or credit any overpayment, to Deposit Account Number 19-4880.

☑ Payment made via EFS-Web.

I am the
☐ applicant/inventor.
☐ assignee of record of the entire interest. See 37 CFR 3.71.
37 CFR 3.73(b) statement is enclosed (Form PTO/SB/96).
☑ attorney or agent of record. Registration Number 33,725
☐ attorney or agent under 37 CFR 1.34. Registration number

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

/Bruce E. Kramer/ — Signature
May 22, 2017 — Date
Bruce E. Kramer — Typed or printed name
202.293.7060 — Telephone Number

Note: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications. Submit multiple forms if more than one signature is required, see below*.

☑ *Total of 1 form is submitted.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	14352489
Filing Date:	17-Apr-2014
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi Iwai
Filer:	Bruce Elliot Kramer/Lorena Nicholson
Attorney Docket Number:	Q211578

Filed as Large Entity

Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension - 1 month with $0 paid	1251	1	200	200
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**200**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	29276078
Application Number:	14352489
International Application Number:	
Confirmation Number:	5578
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi Iwai
Customer Number:	23373
Filer:	Bruce Elliot Kramer/Lorena Nicholson
Filer Authorized By:	Bruce Elliot Kramer
Attorney Docket Number:	Q211578
Receipt Date:	22-MAY-2017
Filing Date:	17-APR-2014
Time Stamp:	16:04:34
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$200
RAM confirmation Number	052317INTEFSW16052200
Deposit Account	194880
Authorized User	Lorena Nicholson
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows: 37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees) 37 CFR 1.21 (Miscellaneous fees and charges)	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Q211578Response116.pdf	211183 6741fd6fd7de8b668c95c4b55ed15c51e10f4d59	yes	10
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Response After Final Action		1	1	
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment		2	10	
Warnings:					
Information:					
2	Applicant summary of interview with examiner	Q211578StatementSubstancelnterview.pdf	96020 e76d6b2a64cb74fce062a97f804cb4957db0bee6	no	3
Warnings:					
Information:					
3	Extension of Time	Q211578Extension.pdf	98163 bd428878b142b67a5f8a9ff79c6ebd27376d52caa	no	1
Warnings:					
Information:					
4	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30769 711d73c7e936e11f80730c7fbbb4236f3a4af27e	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	436135		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

23373 7590 05/18/2017

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

EXAMINER	
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1729	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
05/18/2017	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

PPROCESSING@SUGHRUE.COM
sughrue@sughrue.com
USPTO@sughrue.com

Applicant-Initiated Interview Summary	Application No.	Applicant(s)	
	14/352,489	IWAI ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729	

All participants (applicant, applicant's representative, PTO personnel):

(1) *MATTHEW VAN OUDENAREN*. (3)_____.

(2) *BRUCE KRAMER*. (4)_____.

Date of Interview: *05 May 2017*.

Type: ☒ Telephonic ☐ Video Conference
☐ Personal [copy given to: ☐ applicant ☐ applicant's representative]

Exhibit shown or demonstration conducted: ☐ Yes ☐ No.
If Yes, brief description: _____.

Issues Discussed ☐101 ☐112 ☐102 ☐103 ☐Others
(For each of the checked box(es) above, please describe below the issue and detailed description of the discussion)

Claim(s) discussed: *1*.

Identification of prior art discussed: *Aihara, Nishikawa*.

Substance of Interview
(For each issue discussed, provide a detailed description and indicate if agreement was reached. Some topics may include: identification or clarification of a reference or a portion thereof, claim interpretation, proposed amendments, arguments of any applied references etc...)

See Continuation Sheet.

Applicant recordation instructions: The formal written reply to the last Office action must include the substance of the interview. (See MPEP section 713.04). If a reply to the last Office action has already been filed, applicant is given a non-extendable period of the longer of one month or thirty days from this interview date, or the mailing date of this interview summary form, whichever is later, to file a statement of the substance of the interview

Examiner recordation instructions: Examiners must summarize the substance of any interview of record. A complete and proper recordation of the substance of an interview should include the items listed in MPEP 713.04 for complete and proper recordation including the identification of the general thrust of each argument or issue discussed, a general indication of any other pertinent matters discussed regarding patentability and the general results or outcome of the interview, to include an indication as to whether or not agreement was reached on the issues raised.

☐ Attachment

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner, Art Unit 1729	/Ula C. Ruddock/ Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 47 of 559

Summary of Record of Interview Requirements

Manual of Patent Examining Procedure (MPEP), Section 713.04, Substance of Interview Must be Made of Record
A complete written statement as to the substance of any face-to-face, video conference, or telephone interview with regard to an application must be made of record in the application whether or not an agreement with the examiner was reached at the interview.

Title 37 Code of Federal Regulations (CFR) § 1.133 Interviews
Paragraph (b)

In every instance where reconsideration is requested in view of an interview with an examiner, a complete written statement of the reasons presented at the interview as warranting favorable action must be filed by the applicant. An interview does not remove the necessity for reply to Office action as specified in §§ 1.111, 1.135. (35 U.S.C. 132)

37 CFR §1.2 Business to be transacted in writing.
All business with the Patent or Trademark Office should be transacted in writing. The personal attendance of applicants or their attorneys or agents at the Patent and Trademark Office is unnecessary. The action of the Patent and Trademark Office will be based exclusively on the written record in the Office. No attention will be paid to any alleged oral promise, stipulation, or understanding in relation to which there is disagreement or doubt.

The action of the Patent and Trademark Office cannot be based exclusively on the written record in the Office if that record is itself incomplete through the failure to record the substance of interviews.

It is the responsibility of the applicant or the attorney or agent to make the substance of an interview of record in the application file, unless the examiner indicates he or she will do so. It is the examiner's responsibility to see that such a record is made and to correct material inaccuracies which bear directly on the question of patentability.

Examiners must complete an Interview Summary Form for each interview held where a matter of substance has been discussed during the interview by checking the appropriate boxes and filling in the blanks. Discussions regarding only procedural matters, directed solely to restriction requirements for which interview recordation is otherwise provided for in Section 812.01 of the Manual of Patent Examining Procedure, or pointing out typographical errors or unreadable script in Office actions or the like, are excluded from the interview recordation procedures below. Where the substance of an interview is completely recorded in an Examiners Amendment, no separate Interview Summary Record is required.

The Interview Summary Form shall be given an appropriate Paper No., placed in the right hand portion of the file, and listed on the "Contents" section of the file wrapper. In a personal interview, a duplicate of the Form is given to the applicant (or attorney or agent) at the conclusion of the interview. In the case of a telephone or video-conference interview, the copy is mailed to the applicant's correspondence address either with or prior to the next official communication. If additional correspondence from the examiner is not likely before an allowance or if other circumstances dictate, the Form should be mailed promptly after the interview rather than with the next official communication.

The Form provides for recordation of the following information:
- Application Number (Series Code and Serial Number)
- Name of applicant
- Name of examiner
- Date of interview
- Type of interview (telephonic, video-conference, or personal)
- Name of participant(s) (applicant, attorney or agent, examiner, other PTO personnel, etc.)
- An indication whether or not an exhibit was shown or a demonstration conducted
- An identification of the specific prior art discussed
- An indication whether an agreement was reached and if so, a description of the general nature of the agreement (may be by attachment of a copy of amendments or claims agreed as being allowable). Note: Agreement as to allowability is tentative and does not restrict further action by the examiner to the contrary.
- The signature of the examiner who conducted the interview (if Form is not an attachment to a signed Office action)

It is desirable that the examiner orally remind the applicant of his or her obligation to record the substance of the interview of each case. It should be noted, however, that the Interview Summary Form will not normally be considered a complete and proper recordation of the interview unless it includes, or is supplemented by the applicant or the examiner to include, all of the applicable items required below concerning the substance of the interview.

A complete and proper recordation of the substance of any interview should include at least the following applicable items:
1) A brief description of the nature of any exhibit shown or any demonstration conducted,
2) an identification of the claims discussed,
3) an identification of the specific prior art discussed,
4) an identification of the principal proposed amendments of a substantive nature discussed, unless these are already described on the Interview Summary Form completed by the Examiner,
5) a brief identification of the general thrust of the principal arguments presented to the examiner,
   (The identification of arguments need not be lengthy or elaborate. A verbatim or highly detailed description of the arguments is not required. The identification of the arguments is sufficient if the general nature or thrust of the principal arguments made to the examiner can be understood in the context of the application file. Of course, the applicant may desire to emphasize and fully describe those arguments which he or she feels were or might be persuasive to the examiner.)
6) a general indication of any other pertinent matters discussed, and
7) if appropriate, the general results or outcome of the interview unless already described in the Interview Summary Form completed by the examiner.

Examiners are expected to carefully review the applicant's record of the substance of an interview. If the record is not complete and accurate, the examiner will give the applicant an extendable one month time period to correct the record.

Examiner to Check for Accuracy

If the claims are allowable for other reasons of record, the examiner should send a letter setting forth the examiner's version of the statement attributed to him or her. If the record is complete and accurate, the examiner should place the indication, "Interview Record OK" on the paper recording the substance of the interview along with the date and the examiner's initials.

Continuation of Substance of Interview including description of the general nature of what was agreed to if an agreement was reached, or any other comments: Applicant initially discussed the fact that the instantly claimed invention is formed such that "gaps" are present between the electrode surface and the PVDF resin surface. Applicant argued that Aihara specifically teaches against such a structural feature given that Aihara aims to fill such "gaps" with the adhesive resin layer.

The Examiner noted that while Aihara may not comprise any of said gaps, such a structural feature simply is not present in the instant Claims, and therefore it is essentially irrelevant that Aihara does not comprise said gaps. The Examiner suggested that Claim 1 be amended to include the structural feature of said "gaps" as a means of definitively overcoming Aihara.

Furthermore, other possible amendments to Claim 1 were also discussed (e.g. further quantifying particle sizes) as a means of overcoming the prior art of record.

Finally, while Applicant presented unexpected results with respect to the inequality of Claim 1, the Examiner noted that such results do not explicitly on their own automatically overcome the prior art of record, given that the result-effective variable relationship cited with respect to Aihara's thickness range (in context of Aihara, as modified by Nishikawa) still allows for range optimization which would read on the instantly claimed inequality.

AGENDA FOR TELEPHONE INTERVIEW TO BE HELD AT 11:00 A.M. ON FRIDAY, MAY 5, 2017 FOR APPLICATION NO. 14/352,489

For Discussion Purposes Only - Not For Entry

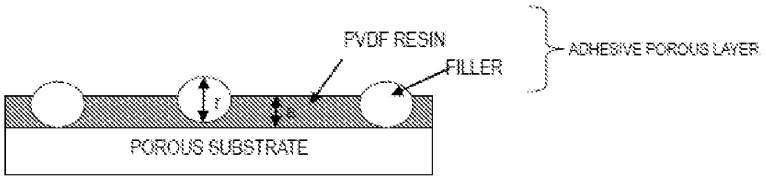
Obviousness Rejection

Claims 1-7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Aihara et al. (US 6,387,565), and further in view of Nishikawa et al. (US 2010/0173187).

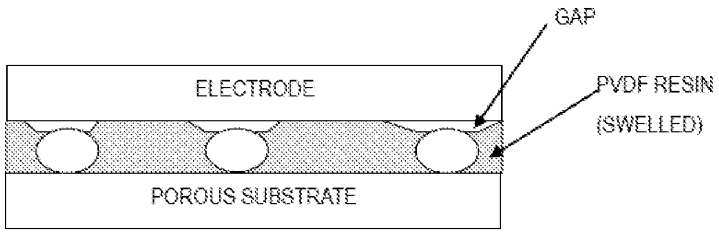
Applicant submits that the present invention is not obvious over the cited art, as discussed below.

(1) The invention of claim 1 of the present application is as follows.

1. (Original) A separator for a non-aqueous secondary battery, comprising:
a porous substrate; and
an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer comprising:
a polyvinylidene-fluoride resin; and
a filler,
a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfying the following Inequality (1):
Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$
wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.



When a battery is formed by using an electrode, an electrolyte, and the separator of claim 1, the battery should have a configuration as set forth below. At this time, the PVDF resin in the adhesive porous layer swells with the electrolyte so that the PVDF resin adheres to a surface of the electrode. On the other hand, portions at which tops of the projecting filler particles reside are disposed apart from the surface of the electrode. Therefore, small gaps are formed among the surface of the electrode, the filler particles, and the PVDF resin. The electrolyte accumulates in the small gaps. The inventors assume that the accumulation of the electrolyte may be the reason why the battery of the present invention exhibits good cycle characteristics.

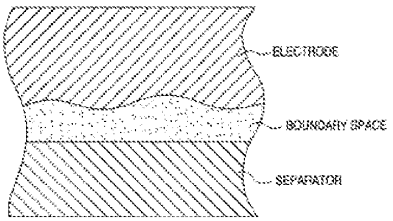


In summary, the separator of the present invention uses filler particles having a uniform size and adjusts the relationship between an average thickness of the adhesive porous layer (a) and the filler particle size (r) so that the filler particles suitably project from a surface of the adhesive porous layer. The range of a/r of from 0.5 to 3.0 provides the suitable projection of the filler particles. The small gaps formed due to the presence of the suitable projection of the filler particles improve the cycle characteristics as described above. Further, since the projecting fillers provide slidability to a surface of the separator, the handling property of the separator is improved in spite of the presence of the PVDF resin, which is usually charged with static electricity easily during a battery production process. Furthermore, since there is a sufficient contact area in which the surface of the electrode adheres to the swelled PVDF resin in the adhesive porous layer, the separator exhibits sufficient adhesiveness to the electrode.

(2) On the other hand, Aihara teaches a battery including a positive electrode, a negative electrode, a separator holding an electrolyte, and an adhesive resin layer joining at least one of a positive electrode and a negative electrode to the separator, in which the adhesive resin layer is composed of at least one layer and contains a filler. The filler makes the adhesive resin layer porous, and the electrolyte and the adhesive resin solution are held in the pores. In the battery, the surface of a boundary space formed between the electrode and the separator has gaps (irregularities) formed due to unevenness of the electrode surface, and the adhesive resin layer fills the boundary space including the gaps, as understood from the teachings of Aihara (specifically, see claim 6, Figure 2, and column 4, lines 53-60 of Aihara).

Fig. 2 of Aihara

FIG. 2

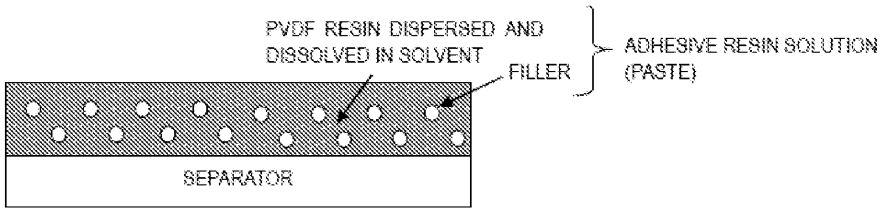


Specifically, in Example 1 of Aihara, both sides of a separator are coated with an adhesive resin solution in which PVDF and an alumina powder (filler) are dispersed in N-

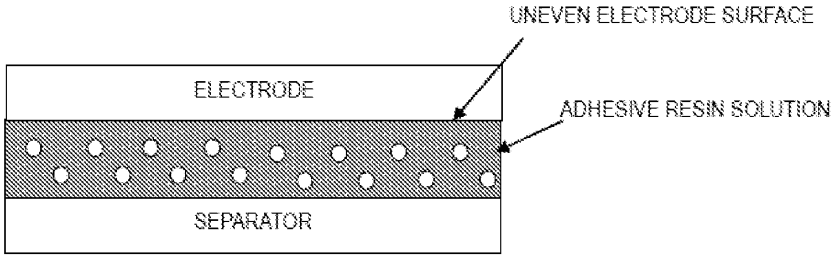
methylpyrrolidone (a solvent), the coated separator is stacked with a positive electrode and a negative electrode, and the stacked body is dried to prepare a unit electrode body. The unit electrode body is put in a bag made of an aluminum laminate sheet. An electrolytic solution is poured into the bag, and the opening of the bag is sealed to complete a battery.

Details of the preparation process are as set forth below. (For conciseness, the following figures show one of the both sides of the separator.)

Firstly, the adhesive resin solution containing PVDF, the solvent, and the alumina powder is coated on a surface of the separator.



Secondly, one of the electrodes is stuck to the coated separator to form a laminate as set forth below. At this time, the layer formed of the adhesive resin solution contains the solvent and is still in a paste state. Therefore, the adhesive resin solution fills the boundary space formed between the electrode and the separator together with the gaps that correspond to the unevenness of the electrode surface. As a result, the adhesive resin solution adheres to an entire surface of the electrode.



Finally, the stacked body (laminate) is subject to drying to result in a unit electrode body. The solvent is hereby removed from the adhesive resin solution to result in the adhesive resin layer. The unit electrode body is then impregnated with an electrolyte to provide a battery. In the battery, the boundary space, including the gaps, is completely filled with components of the adhesive resin layer. There is no vacancy (gap) between the surface of the electrode and the adhesive resin layer.

(3) Comparison of Aihara and Present Invention

As the Examiner indicates, Aihara fails to teach the following conditions (i) and (ii) of the present invention.

(i) A difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less.

(ii) The adhesive porous layer satisfying the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$, in which "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

In addition to conditions (i) and (ii), Aihara differs from the present invention in view of the following points.

(iii) The present invention actively forms small gaps between a separator and an electrode by incorporating the filler which is bulky with respect to a thickness of the adhesive porous layer. This is quite different from Aihara, which teaches completely filling gaps between a separator and an electrode (the boundary space including the gaps). Namely, Aihara clearly teaches away from an embodiment which has gaps between a separator and an electrode as intended in the present invention.

(iv) Aihara teaches coating a surface of a separator with the adhesive resin solution, stacking an electrode onto the adhesive resin solution (paste)-coated, wet surface of the separator, and then conducting drying to remove the solvent. Therefore, the teaching of Aihara cannot provide a separator which has an adhesive porous layer which includes a PVDF resin and a filler, and which can be easily handled in a dried state. In the first place, the disclosure of Aihara would not face the problem of handling property related to slidability or static electricity charging of the adhesive resin layer.

(4) Nishikawa teaches a separator including a polyolefin microporous membrane and a heat resistant porous layer containing a metallic hydroxide filler, the metallic hydroxide filler satisfying $0.1 \leq d50 \leq 1$ (μm) and $0 < a \leq 1$, in which a represents (d90-d10)/d50 (d90: an average particle diameter at 90% cumulative filler volume, d10: an average particle diameter at 10% cumulative filler volume, d50: an average particle diameter at 50% cumulative filler volume). Nishikawa aims to provide a separator having heat resistance, shutdown function, and flame retardancy, and uses a heat resistant resin having a melting point/a thermal decomposition temperature of 250°C or more such as an aramid.

Nishikawa fails to teach an adhesive porous layer which includes a PVDF resin and a filler. Further, Nishikawa fails to teach the condition of satisfying the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$. Nishikawa does not specifically teach improving adhesiveness between an electrode and a separator or a use of a PVDF resin as a binder. The metallic hydroxide filler does not exhibit adhesiveness with respect to an electrode.

One skilled in the art would not conceive of combining the teaching of Nishikawa with the teaching of Aihara, as the cited references are significantly different in terms of the problem to be solved and the polymer employed in a coating layer. Further, even if these

references were combined, the combination still fails to teach or suggest the condition in which an average thickness of the coated layer and a filler size satisfy the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$ as specified in the present invention. As understood from paragraph [0015] of the specification, when the ratio a/r is 0.5 or larger, projection of the filler from the surface of the adhesive porous layer is made at an appropriate height. In this case, adhesiveness between the electrode and the separator becomes sufficient, which results in favorable cycle characteristics of a battery.

When the ratio a/r is 3.0 or smaller, the filler can project from the surface of the adhesive porous layer, and slidability is provided to the separator. As a result, a wrinkle may not be generated when conveying the separator, or a gauge band may not develop when winding the separator. Therefore, the handling property of the separator is insufficient.

The presence of the effects is evidenced by the Examples in the specification. For instance, Example 1 uses the same filler and resin as those of Comparative Examples 3 and 5. However, these samples differ in the thickness of an adhesive porous layer. Example 1, the ratio a/r of which is 1.2, is superior to Comparative Examples 3 and 5, the ratio a/r of which are 3.1 and 0.4 respectively, in terms of the adhesiveness to an electrode or the cycle characteristics. The effects should be regarded as unexpectedly remarkable as Aihara and Nishikawa do not disclose or suggest such effects.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

23373 7590 01/27/2017

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

EXAMINER	
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1729	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
01/27/2017	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

PPROCESSING@SUGHRUE.COM
sughrue@sughrue.com
USPTO@sughrue.com

Office Action Summary	Application No. 14/352,489	Applicant(s) IWAI ET AL.	
	Examiner MATTHEW VAN OUDENAREN	Art Unit 1729	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *3* MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *12/12/16*.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☒ This action is **FINAL**. 2b)☐ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5)☒ Claim(s) *1-7* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7)☒ Claim(s) *1-7* is/are rejected.

8)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☐ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date _____.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .

4) ☐ Other: _____.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 56 of 559

The present application is being examined under the pre-AIA first to invent provisions.

DETAILED ACTION

Response to Amendment

Currently, the pending Claims are 1-7. The examined Claims are 1-7, with Claims 3-5 being amended herein.

Response to Arguments

Applicant has mainly amended Claims 3-5 to clarify dependencies of said Claims.

More importantly, Applicant argues that the disclosure of Nishikawa is entirely silent regarding whether or not the metallic hydroxide filler, which is a component to be included in a heat resistant porous layer in Nishikawa, may affect or maintaining the adhesive strength of the resin layer in Aihara (Page 4 of Remarks). Accordingly, Applicant argues that one of ordinary skill in the art would not specifically be motivated to modify the teaching of Aihara by the teaching of Nishikawa (Page 4 of Remarks). Furthermore, Applicant argues that Aihara teaches filling gaps in the

electrode/separator interface with the filler-containing adhesive resin (an adhesive resin layer) in order to increase the adhesive strength and to prevent the reduction in battery characteristics due to shortage of electrolyte (Page 4 of Remarks). From this viewpoint, Applicant argues that one of ordinary skill in the art would not modify the thickness of a layer containing a filler and particle sizing of the filler in the traching of Aihara to satisfy Inequality (1).

While Applicant's arguments are acknowledged, they are not found to be persuasive.

With respect to utilizing aluminum hydroxide as the filler in Aihara (as opposed to alumina), although Nishikawa is silent with respect to aluminum hydroxide's effects on adhesive strength of the adhesive resin layer in Aihara, Applicant simply has not presented any evidence whatsoever to suggest/prove that said aluminum hydroxide would negatively affect said adhesive strength. Applicant merely points out that Nishikawa is silent with respect to aluminum hydroxide's effects on adhesive strength, but does not actually provide any explicit evidence to prove that the aluminum hydroxide would be detrimental to the adhesive resin layer in Aihara from the standpoint of adhesive strength. Moreover even assuming that an aluminum hydroxide filler lowers the adhesive strength of the adhesive resin layer in Aihara (which is not conceded by the Examiner at this time), one of ordinary skill in the art at the time of the invention could still conceivably be motivated to utilize aluminum hydroxide (in place of alumina)

as a filler, since aluminum hydroxide specifically would impart heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator. In other words, it is entirely possible that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would, despite a reduction in adhesive strength (which, again, is not conceded by the Examiner at this time), still want to utilize aluminum hydroxide as a filler because consequent to the inclusion of aluminum hydroxide, the overall separator would gain heat resistance characteristics and flame retardancy characteristics.

Furthermore, Applicant does not provide any evidence whatsoever that, in the explicit case of Aihara as modified by Nishikawa, a phenomena would occur wherein the filler is projected at a certain height on a surface of an adhesive layer so as to form small gaps at the electrode/adhesive layer interface (Page 4 of Remarks). While this is clearly a structural feature in Applicant's disclosure, there is no evidence which would suggest that such a feature would occur explicitly in Aihara, as modified by Nishikawa, if the requirements of Inequality (1) were satisfied. Moreover, even if the aforementioned phenomena were to occur in Aihara, as modified by Nishikawa, when Inequality (1) is satisfied (which is not conceded by the Examiner at this time), one of ordinary skill in the art at the time of the invention would recognize the benefits of simultaneously controlling the thickness of an adhesive porous layer (i.e. "…it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would form the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa, with a thickness of 10 microns or less, given that such a thickness would ensure for a minimization of reduction in discharge capacity (due to adhesive porous layer thickness) when the overall separator is utilized in a

battery") and the volume average particle diameter of a filler (i.e. "…it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would ensure that the aluminum hydroxide of Aihara, as modified by Nishikawa, exhibits a D50 (i.e. volume average particle diameter) within the range of 0.1 to 1 micron (inclusive) and satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$ wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume), given that that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler would increases the packing density of the filler and further enhance the flame retardancy of the filler, as taught by Nishikawa"), and still strive to satisfy Inequality (1).

Claim Rejections - 35 USC § 103

The following is a quotation of pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

> (a) A patent may not be obtained though the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negatived by the manner in which the invention was made.

The factual inquiries set forth in *Graham v. John Deere Co.*, 383 U.S. 1, 148 USPQ 459 (1966), that are applied for establishing a background for determining obviousness under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) are summarized as follows:

1. Determining the scope and contents of the prior art.

2. Ascertaining the differences between the prior art and the claims at issue.

3. Resolving the level of ordinary skill in the pertinent art.

4. Considering objective evidence present in the application indicating obviousness or nonobviousness.

Claims 1-7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Aihara et al. (US 6,387,565), and further in view of Nishikawa et al. (US 2010/0173187).

Regarding Claims 1, 3-4, Aihara teaches a separator for a non-aqueous secondary battery (Abstract, col. 6 lines 6-16, col. 6 lines 42-49). As illustrated in Figure 2, Aihara teaches that the separator comprises a porous substrate and an adhesive porous layer provided on one or both sides of said porous substrate (col. 4 lines 15-37). Aihara teaches that the adhesive porous layer comprises a PVDF resin and an inorganic filler (col. 4 lines 61-67, col. 5 lines 21-32, col. 6 lines 12-14). Aihara teaches that the inorganic filler is not particularly limited, and may be, for example, formed out of alumina (col. 5 lines 21-25).

Aihara does not explicitly teach that with respect to the particle size distribution of the filler, D90-D10 ≤ 2 microns.

However, Nishikawa teaches a separator comprising a polyolefin microporous membrane having at least one surface laminated with a heat resistant porous layer, wherein the heat resistant porous layer contains a resin and an inorganic filler therein

(Abstract). Regarding the inorganic filler, Nishikawa teaches that the filler is preferably a metallic hydroxide such as aluminum hydroxide, given that aluminum hydroxide is softer than alumina and is therefore specifically easier to handle, and further because aluminum hydroxide specifically imparts heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator ([0044], [0047], [0049]). Regarding the particle sizing of the filler, Nishikawa teaches that the D50 (i.e. volume average particle diameter) of the filler is specifically within the range of 0.1 to 1 micron (inclusive), and further that a parameter "α" satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$, wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume) ([0050]-[0057]). Nishikawa specifically teaches that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler increases the packing density of the filler and further enhances the flame retardancy of the filler ([0057]).

Therefore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically utilize aluminum hydroxide, as taught by Nishikawa, as the inorganic filler in Aihara (as opposed to alumina taught by Aihara), given that aluminum hydroxide is softer than alumina and is therefore specifically easier to handle, and further because aluminum hydroxide would specifically impart heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator. Furthermore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would ensure that the aluminum hydroxide of Aihara, as modified by Nishikawa, exhibits a D50 (i.e. volume average particle diameter) within the range of 0.1 to 1 micron

(inclusive) and satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$ wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume), given that that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler would increases the packing density of the filler and further enhance the flame retardancy of the filler, as taught by Nishikawa. Accordingly, based on the conditions of D50 and α in Aihara, as modified by Nishikawa, (D90-D10) of the filler is 2 microns or less under all circumstances.

Aihara, as modified by Nishikawa, does not explicitly teach that the instantly claimed Inequality (I) is satisfied, or that the thickness of the adhesive porous layer is within the range of 0.5 to 5 microns.

However, Aihara teaches that with respect to the thickness of the adhesive porous layer, the thickness is preferably 10 microns or less (col. 5, lines 53-65). Aihara teaches that it is specifically important to control the thickness of the adhesive porous layer given that its thickness directly affects discharge capacity (in a battery), insofar as increased adhesive porous layer thickness corresponds to increased reduction in discharge capacity (due to increased resistance within the adhesive porous layer) (col. 5 lines 53-65). Aihara specifically teaches that the thickness of the adhesive porous layer is specifically catered to the allowable reduction in discharge capacity due to the resistance of the adhesive porous layer (col. 5, lines 53-65).

Therefore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would form the adhesive porous layer of Aihara, as modified by

Nishikawa, with a thickness of 10 microns or less, given that such a thickness would ensure for a minimization of reduction in discharge capacity (due to adhesive porous layer thickness) when the overall separator is utilized in a battery. Thus, one of ordinary skill in the art at the time the invention was made would have considered the instantly claimed invention to have been obvious because the thicknesses and particle sizing values taught by Aihara, as modified by Nishikawa, overlaps the instantly claimed thicknesses and particle sizing values and therefore a prima facie case of obviousness would be established. It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to select any portion of the disclosed ranges including the instantly claimed ranges (i.e. ranges which satisfy Inequality (I)) from the ranges disclosed in the prior art reference, particularly in view of the fact that; “The normal desire of scientists or artisans to improve upon what is already generally known provides the motivation to determine where in a disclosed set of percentage ranges is the optimum combination of percentages”, In re Peterson 65 USPQ2d 1379 (CAFC 2003).

Alternatively, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time would specifically optimize the thickness of the adhesive porous layer (within an overall range of 10 microns or less) of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to an optimized thickness which would consequently satisfy instantly claimed Inequality (I) based on the conditions of 0.1 to 1 micron conditions of D50) as a result-effective variable, given that Aihara teaches that thickness of the adhesive porous layer is specifically catered to the allowable reduction in discharge capacity due to the resistance of the adhesive porous

layer insofar as increased adhesive porous layer thickness corresponds to increased reduction in discharge capacity (due to increased resistance within the adhesive porous layer).

Regarding Claim 2, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of

resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Regarding Claim 5, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

As previously described, the separator of Aihara, as modified by Nishikawa is utilized as a separator in a nonaqueous lithium-based battery (which necessarily comprises a positive and negative electrode having the separator arranged between the electrodes, wherein electromotive force is obtained by lithium doping/dedoping) (See Claim 1).

Regarding Claim 6, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed separator characteristics, but does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of

resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Regarding Claim 7, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 5, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed separator characteristics, but does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of

resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Conclusion

THIS ACTION IS MADE FINAL. Applicant is reminded of the extension of time policy as set forth in 37 CFR 1.136(a).

A shortened statutory period for reply to this final action is set to expire THREE MONTHS from the mailing date of this action. In the event a first reply is filed within TWO MONTHS of the mailing date of this final action and the advisory action is not mailed until after the end of the THREE-MONTH shortened statutory period, then the shortened statutory period will expire on the date the advisory action is mailed, and any extension fee pursuant to 37 CFR 1.136(a) will be calculated from the mailing date of

the advisory action. In no event, however, will the statutory period for reply expire later than SIX MONTHS from the mailing date of this final action.

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to MATTHEW VAN OUDENAREN whose telephone number is (571)270-7595. The examiner can normally be reached on Monday through Friday, Alternate Friday, 7:30AM-5PM EST.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Ula Ruddock can be reached on 571-272-1481. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/MATTHEW VAN OUDENAREN/
Examiner, Art Unit 1729

/Ula C. Ruddock/
Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	Art Unit
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
INVENTOR SEARCH (See search history)	08/2016	MV
EAST TEXT SEARCH (See search history)	08/2016	MV
No updated East text search required for Final Rejection	01/2017	MV

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	08/19/2016	01/13/2017							
	1	✓	✓							
	2	✓	✓							
	3	✓	✓							
	4	✓	✓							
	5	✓	✓							
	6	✓	✓							
	7	✓	✓							

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of	Docket No: Q211578
Ayumi IWAI, et al.	
Appln. No.: 14/352,489	Group Art Unit: 1729
Confirmation No.: 5578	Examiner: VAN OUDENAREN, MATTHEW W
Filed: April 17, 2014	

For: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

RESPONSE UNDER 37 C.F.R. § 1.111

MAIL STOP AMENDMENT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In response to the Office Action dated September 12, 2016, please consider the remarks as set forth on the accompanying pages.

TABLE OF CONTENTS

REMARKS 2

REMARKS

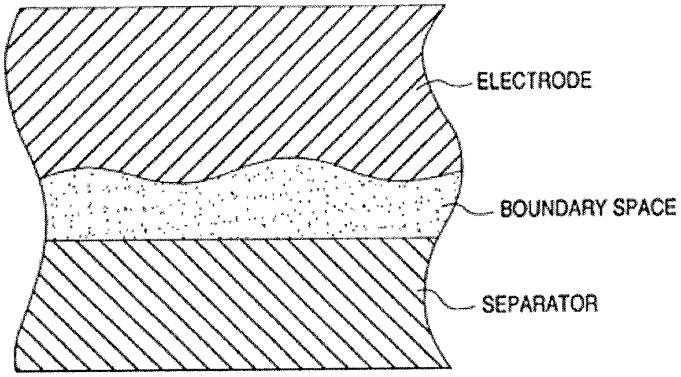
Obviousness Rejection

Claims 1-7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Aihara et al. (US 6,387,565), and further in view of Nishikawa et al. (US 2010/0173187).

In response, Applicant submits initially that Aihara teaches a battery including a positive electrode, a negative electrode, a separator, and an adhesive resin layer joining at least one of a positive electrode and a negative electrode to the separator. The adhesive resin layer is porous and contains an adhesive resin such as PVDF and an inorganic filler such as an alumina filler. Column 4, lines 53-60 of Aihara describes: *"[W]here the space existing in the electrode/separator interface is filled with the filler-containing adhesive resin, the adhesive strength increases, and reduction in battery characteristics due to shortage of the electrolyte can be prevented. Because the surface of an electrode has not a little unevenness on the order of several microns, it is desirable that the filler-containing adhesive resin be present so as to fill the gap as shown in FIG. 2".*

Fig. 2 of Aihara

FIG. 2



In the Examples of Aihara, an electrode body is prepared by coating a separator with an adhesive resin solution containing PVDF, a filler and a solvent, stacking the coated separator with a positive electrode and a negative electrode, and drying the stacked body. Since the separator having the coat (adhesive resin layer) is stacked with the electrodes in a wet state and the solvent in the coat is removed in the drying step while maintaining the stacked form, there would be no gap between the electrodes and the thus-formed adhesive resin layer in the electrode body of Aihara.

Nishikawa teaches a separator including a polyolefin microporous membrane and a heat resistant porous layer containing a metallic hydroxide filler, the metallic hydroxide filler satisfying $0.1 \leq d50 \leq 1(\mu m)$ and $0 < \alpha \leq 1$, in which α represents (d90-d10)/d50 (d90: an average particle diameter at 90% cumulative filler volume, d10: an average particle diameter at 10% cumulative filler volume, d50: an average particle diameter at 50% cumulative filler volume).

The Examiner acknowledges that Aihara fails to teach the following conditions of the present invention:

(i) a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less; and

(ii) the adhesive porous layer satisfying the Inequality (1) of $0.5 \leq a/r \leq 3.0$, in which "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

The Examiner states that one of ordinary skill in the art would specifically utilize the metallic hydroxide filler taught by Nishikawa as the inorganic filler in Aihara, which results in

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 74 of 559

condition (i). However, the disclosure of Nishikawa is entirely silent regarding whether or not the metallic hydroxide filler, which is a component to be included in a heat resistant porous layer in Nishikawa, may affect or maintain the adhesive strength of the adhesive resin layer in Aihara. Applicant submits that one of ordinary skill in the art would not specifically be motivated to modify the teaching of Aihara by the teaching of Nishikawa.

The Examiner further states that the thickness of the adhesive resin layer and particle sizing of Aihara as modified by Nishikawa overlaps with the range of the adhesive porous layer of the present invention as specified in condition (ii).

However, as explained in paragraph [0015] of the specification of the present application, when the thickness of an adhesive layer containing a filler and particle sizing of the filler satisfies condition (ii), the filler is projected at a certain height on a surface of the adhesive layer. The projections of fillers form small gaps in an electrode/adhesive layer interface when a separator having the adhesive layer is stacked with an electrode in a battery.

On the other hand, Aihara teaches filling gaps in the electrode/separator interface with the filler-containing adhesive resin (an adhesive resin layer) in order to increase the adhesive strength and to prevent the reduction in battery characteristics due to shortage of electrolyte.

From this viewpoint, one of ordinary skill in the art would not modify the thickness of a layer containing a filler and particle sizing of the filler in the teaching of Aihara to satisfy condition (ii).

The separator of the present invention achieves good adhesiveness to an electrode, along with exhibiting a good handling property derived from a favorable slidability caused by the projections of the filler by satisfying both of conditions (i) and (ii). Since none of the cited

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 75 of 559

references teaches or suggests the configuration or the effects of the present invention, Applicant submits that the non-obviousness rejection cannot stand against the present invention.

Accordingly, reconsideration and withdrawal of the obviousness rejection are respectfully requested.

Conclusion

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,

/Bruce E. Kramer/
Bruce E. Kramer
Registration No. 33,725

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: 202.293.7060
Facsimile: 202.293.7860
WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Date: December 12, 2016

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 76 of 559

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	27757597
Application Number:	14352489
International Application Number:	
Confirmation Number:	5578
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi Iwai
Customer Number:	23373
Filer:	Bruce Elliot Kramer/Lorena Nicholson
Filer Authorized By:	Bruce Elliot Kramer
Attorney Docket Number:	Q211578
Receipt Date:	12-DEC-2016
Filing Date:	17-APR-2014
Time Stamp:	10:33:48
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Q211578Response111.pdf	210648 9bfa3758d042196ecc3f6e74d47d8207f62901d9	yes	5

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject	1	1
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	2	5
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	210648	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578	5578

23373 7590 09/12/2016

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

EXAMINER	
VAN OUDENAREN, MATTHEW W	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1729	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
09/12/2016	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

PPROCESSING@SUGHRUE.COM
sughrue@sughrue.com
USPTO@sughrue.com

Office Action Summary	Application No. 14/352,489	Applicant(s) IWAI ET AL.	
	Examiner MATTHEW VAN OUDENAREN	Art Unit 1729	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *3* MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *04/17/14*.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☒ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5)☒ Claim(s) *1-7* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7)☒ Claim(s) *1-7* is/are rejected.

8)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☒ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☒ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☒ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date *04/17/14*.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .

4) ☐ Other: _____.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 80 of 559

The present application is being examined under the pre-AIA first to invent provisions.

DETAILED ACTION

Claim Rejections - 35 USC § 103

The following is a quotation of pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

> (a) A patent may not be obtained though the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negatived by the manner in which the invention was made.

The factual inquiries set forth in *Graham v. John Deere Co.*, 383 U.S. 1, 148 USPQ 459 (1966), that are applied for establishing a background for determining obviousness under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) are summarized as follows:

1. Determining the scope and contents of the prior art.

2. Ascertaining the differences between the prior art and the claims at issue.

3. Resolving the level of ordinary skill in the pertinent art.

4. Considering objective evidence present in the application indicating obviousness or nonobviousness.

Claims 1-7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Aihara et al. (US 6,387,565), and further in view of Nishikawa et al. (US 2010/0173187).

Regarding Claims 1, 3-4, Aihara teaches a separator for a non-aqueous secondary battery (Abstract, col. 6 lines 6-16, col. 6 lines 42-49). As illustrated in Figure 2, Aihara teaches that the separator comprises a porous substrate and an adhesive porous layer provided on one or both sides of said porous substrate (col. 4 lines 15-37). Aihara teaches that the adhesive porous layer comprises a PVDF resin and an inorganic filler (col. 4 lines 61-67, col. 5 lines 21-32, col. 6 lines 12-14). Aihara teaches that the inorganic filler is not particularly limited, and may be, for example, formed out of alumina (col. 5 lines 21-25).

Aihara does not explicitly teach that with respect to the particle size distribution of the filler, D90-D10 ≤ 2 microns.

However, Nishikawa teaches a separator comprising a polyolefin microporous membrane having at least one surface laminated with a heat resistant porous layer, wherein the heat resistant porous layer contains a resin and an inorganic filler therein (Abstract). Regarding the inorganic filler, Nishikawa teaches that the filler is preferably a metallic hydroxide such as aluminum hydroxide, given that aluminum hydroxide is softer than alumina and is therefore specifically easier to handle, and further because aluminum hydroxide specifically imparts heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator ([0044], [0047], [0049]). Regarding the particle

sizing of the filler, Nishikawa teaches that the D50 (i.e. volume average particle diameter) of the filler is specifically within the range of 0.1 to 1 micron (inclusive), and further that a parameter “α” satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$, wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume) ([0050]-[0057]). Nishikawa specifically teaches that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler increases the packing density of the filler and further enhances the flame retardancy of the filler ([0057]).

Therefore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically utilize aluminum hydroxide, as taught by Nishikawa, as the inorganic filler in Aihara (as opposed to alumina taught by Aihara), given that aluminum hydroxide is softer than alumina and is therefore specifically easier to handle, and further because aluminum hydroxide would specifically impart heat resistance and flame retardancy characteristics to the overall separator. Furthermore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would ensure that the aluminum hydroxide of Aihara, as modified by Nishikawa, exhibits a D50 (i.e. volume average particle diameter) within the range of 0.1 to 1 micron (inclusive) and satisfies the formula $0 < \alpha \leq 1$ wherein α represents the formula ((D90-D10)/D50) (wherein D90 is a measure of particle diameter at 90% cumulative filler volume, and D10 is a measure of particle diameter at 10% cumulative filler volume), given that that the aforementioned particle sizing characteristics of the filler would increases the packing density of the filler and further enhance the flame retardancy of

the filler, as taught by Nishikawa. Accordingly, based on the conditions of D50 and α in Aihara, as modified by Nishikawa, (D90-D10) of the filler is 2 microns or less under all circumstances.

Aihara, as modified by Nishikawa, does not explicitly teach that the instantly claimed Inequality (I) is satisfied, or that the thickness of the adhesive porous layer is within the range of 0.5 to 5 microns.

However, Aihara teaches that with respect to the thickness of the adhesive porous layer, the thickness is preferably 10 microns or less (col. 5, lines 53-65). Aihara teaches that it is specifically important to control the thickness of the adhesive porous layer given that its thickness directly affects discharge capacity (in a battery), insofar as increased adhesive porous layer thickness corresponds to increased reduction in discharge capacity (due to increased resistance within the adhesive porous layer) (col. 5 lines 53-65). Aihara specifically teaches that the thickness of the adhesive porous layer is specifically catered to the allowable reduction in discharge capacity due to the resistance of the adhesive porous layer (col. 5, lines 53-65).

Therefore, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would form the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa, with a thickness of 10 microns or less, given that such a thickness would ensure for a minimization of reduction in discharge capacity (due to adhesive porous layer thickness) when the overall separator is utilized in a battery. Thus, one of ordinary skill in the art at the time the invention was made would have considered the instantly claimed invention to have been obvious because the thicknesses and particle sizing

values taught by Aihara, as modified by Nishikawa, overlaps the instantly claimed thicknesses and particle sizing values and therefore a prima facie case of obviousness would be established. It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to select any portion of the disclosed ranges including the instantly claimed ranges (i.e. ranges which satisfy Inequality (I)) from the ranges disclosed in the prior art reference, particularly in view of the fact that; “The normal desire of scientists or artisans to improve upon what is already generally known provides the motivation to determine where in a disclosed set of percentage ranges is the optimum combination of percentages”, In re Peterson 65 USPQ2d 1379 (CAFC 2003).

Alternatively, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time would specifically optimize the thickness of the adhesive porous layer (within an overall range of 10 microns or less) of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to an optimized thickness which would consequently satisfy instantly claimed Inequality (I) based on the conditions of 0.1 to 1 micron conditions of D50) as a result-effective variable, given that Aihara teaches that thickness of the adhesive porous layer is specifically catered to the allowable reduction in discharge capacity due to the resistance of the adhesive porous layer insofar as increased adhesive porous layer thickness corresponds to increased reduction in discharge capacity (due to increased resistance within the adhesive porous layer).

Regarding Claim 2, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Regarding Claim 5, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

As previously described, the separator of Aihara, as modified by Nishikawa is utilized as a separator in a nonaqueous lithium-based battery (which necessarily comprises a positive and negative electrode having the separator arranged between the electrodes, wherein electromotive force is obtained by lithium doping/dedoping) (See Claim 1).

Regarding Claim 6, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 1, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed separator characteristics, but does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the

invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Regarding Claim 7, Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed invention of Claim 5, as previously described.

Aihara, as modified by Nishikawa, teaches the instantly claimed separator characteristics, but does not explicitly teach that the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer is from 1% to 30% by mass.

However, Aihara teaches that the proportion of filler present in the adhesive porous layer directly affects how the adhesive porous layer retains proper levels of porosity (col. 5 lines 1-20). For example, Aihara teaches that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is diminished which leads to increased levels of resistivity/insulation, and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished (col. 5 lines 1-20).

Therefore, through routine experimentation with a reasonable expectation of success, it would have been obvious that one of ordinary skill in the art at the time of the

invention would specifically optimize the proportion of the filler with respect to the total mass of the PVDF resin and filler in the adhesive porous layer of Aihara, as modified by Nishikawa (e.g. to a proportion within the instantly claimed range) as a result-effective variable, given that that if too much filler is present in the adhesive porous layer, porosity is consequently affected (i.e. diminished) which leads to increased levels of resistivity/insulation (and therefore ion conductivity through the adhesive porous layer is diminished).

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to MATTHEW VAN OUDENAREN whose telephone number is (571)270-7595. The examiner can normally be reached on Monday through Friday, Alternate Friday, 7:30AM-5PM EST.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Ula Ruddock can be reached on 571-272-1481. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/MATTHEW VAN OUDENAREN/
Examiner, Art Unit 1729

/Ula C. Ruddock/

Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729

Notice of References Cited	Application/Control No. 14/352,489	Applicant(s)/Patent Under Reexamination IWAI ET AL.	
	Examiner MATTHEW VAN OUDENAREN	Art Unit 1729	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	CPC Classification	US Classification
*	A	US-6,387,565 B1	05-2002	Aihara; Shigeru	H01M2/1673	429/145
*	B	US-2010/0173187 A1	07-2010	Nishikawa; Satoshi	H01M2/145	429/129
	C	US-				
	D	US-				
	E	US-				
	F	US-				
	G	US-				
	H	US-				
	I	US-				
	J	US-				
	K	US-				
	L	US-				
	M	US-				

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	CPC Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 91 of 559

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

BIB DATA SHEET

CONFIRMATION NO. 5578

SERIAL NUMBER	FILING or 371(c) DATE RULE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
14/352,489	04/17/2014	429	1729	Q211578

APPLICANTS
TEIJIN LIMITED, Osaka-shi, Osaka, JAPAN;

INVENTORS
Ayumi Iwai, Iwakuni-shi, JAPAN;
Takashi Yoshitomi, Iwakuni-shi, JAPAN;
Satoshi Nishikawa, Iwakuni-shi, JAPAN;

**** CONTINUING DATA **************************
This application is a 371 of PCT/JP2012/077135 10/19/2012

**** FOREIGN APPLICATIONS **************************
JAPAN 2011-231837 10/21/2011

**** IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED ****
05/24/2014

Foreign Priority claimed ☑ Yes ☐ No 35 USC 119(a-d) conditions met ☑ Yes ☐ No Verified and Acknowledged /MATTHEW W VAN OUDENAREN/ Examiner's Signature	☐ Met after Allowance Initials	STATE OR COUNTRY	SHEETS DRAWINGS	TOTAL CLAIMS	INDEPENDENT CLAIMS
		JAPAN	0	7	1

ADDRESS

SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037
UNITED STATES

TITLE

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

FILING FEE RECEIVED		
1620	FEES: Authority has been given in Paper No._____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No._____ for following:	☐ All Fees ☐ 1.16 Fees (Filing) ☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time) ☐ 1.18 Fees (Issue) ☐ Other _____ ☐ Credit

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	08/19/2016								
	1	✓								
	2	✓								
	3	✓								
	4	✓								
	5	✓								
	6	✓								
	7	✓								

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	Not Yet Assigned
	Confirmation Number	Not Yet Assigned
	Filing Date	April 17, 2014
	First Named Inventor	Ayumi IWAI
	Art Unit	Not Yet Assigned
	Examiner Name	Not Yet Assigned
	Attorney Docket Number	Q211578

U.S. PATENTS

Examiner Initials	Cite No	Patent Number	Kind Code	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear

U.S. PATENT APPLICATION PUBLICATIONS

Examiner Initials	Cite No	Publication Number	Kind Code	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1.	2010/0173187	A1	2010-07-08	Nishikawa et al.	
	2.	2011/0281150	A1	2011-11-17	Yong et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials	Cite No	Foreign Document Number	Country Code	Kind Code	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T
	3.	2004-146190	JP	A	2004-05-20	TOMOEGAWA PAPER CO LTD		English Abstract
	4.	2007-273123	JP	A	2007-10-18	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD		English Abstract
	5.	99/36981	WO	A1	1999-07-22	MITSUBISHI ELECTRIC CORP		English Abstract
	6.	2010-240936	JP	A	2010-10-28	ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP		English Abstract
	7.	2010-15917	JP	A	2010-01-21	HITACHI MAXELL LTD		English Abstract
	8.	2008-508391	JP	A	2008-03-21	YONG HYUN HANG et al.		English Abstract of Corresponding US 2011/0281150
	9.	2008-524824	JP	A	2008-07-10	LG CHEMICAL LTD		English Abstract of Corresponding WO 2006/068428
	10.	2008/156033	WO	A1	2008-12-24	TEIJIN LTD		English Abstract; Corresponds to US 2010/0173187
	11.	2010-160939	JP	A	2010-07-22	TEIJIN LTD		English Abstract
	12.	2005-190736	JP	A	2005-07-14	TOMOEGAWA PAPER CO LTD		English Abstract
	13.	4988973	JP	B1	2012-08-01	TEIJIN LIMITED		English Abstract
	14.	4988972	JP	B1	2012-08-01	TEIJIN LIMITED		English Abstract

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

1 See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. 2 Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 3 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 4 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 5 Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /M.W.V/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	Not Yet Assigned
	Confirmation Number	Not Yet Assigned
	Filing Date	April 17, 2014
	First Named Inventor	Ayumi IWAI
	Art Unit	Not Yet Assigned
	Examiner Name	Not Yet Assigned
	Attorney Docket Number	Q211578

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS			
Examiner Initials	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	T
	15.	Japanese Office Action for JP 2013-510829 dated May 14, 2013	English Translation
	16.	International Search Report of PCT/JP2012/077135 dated January 8, 2013	

EXAMINER SIGNATURE			
Examiner Signature	/MATTHEW W VAN OUDENAREN/	Date Considered	08/19/2016

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

1 See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. 2 Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 3 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 4 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 5 Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /M.W.V/

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S1	1	(14/352489).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 08:54
S2	1	("20120321929").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 08:59
S3	1	("20100173187").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:48
S4	1	("20110281150").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:50
S5	8	(("IWAI") near3 ("Ayumi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S6	71	(("YOSHITOMI") near3 ("Takashi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S7	294	(("NISHIKAWA") near3 ("Satoshi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:51
S8	1649	(("TEIJIN") near3 ("LIMITED")).AS.	USPAT	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S9	1969	(S5 or S6 or S7 or S8)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S10	157	S9 and separator	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S11	62	S10 and filler	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:52
S12	48	S11 and (poly$1vinylidene adj fluoride)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:53
S13	27	S11 and ((poly$1vinylidene adj fluoride) with resin)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/05/11 09:53
S14	2	(12/665179).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 09:32
S15	1	("20070231700").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 09:39
S16	1	("6387565").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 10:23

S17	1	("20110281171").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:03
S18	2179	(("TEIJIN") near3 ("LIMITED")).AS.	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:06
S19	8	(("IWAI") near3 ("Ayumi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S20	72	(("YOSHITOMI") near3 ("Takashi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S21	297	(("NISHIKAWA") near3 ("Satoshi")).INV.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S22	2462	(S19 or S20 or S21 or S18)	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S23	192	S22 and separator	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S24	73	S23 and ((poly$1vinylidene adj fluoride) or (PVDF))	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S25	53	S24 and filler	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:07
S26	39	S25 and adhesive	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 11:08
S27	1	(14/445633).APP.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:17
S28	1	("20100203396").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:23
S29	269	H01M2/168.cpc.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:34
S30	199	S29 and (PVDF or (poly$1vinylidene adj fluoride))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:34
S31	9	S30 and (aluminum adj hydroxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:34
S32	70	S30 and (filler)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:35
S33	13	S30 and (filler same (proportion or concentration))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:35
S34	3851	H01M2/14$ or H01M2/16$	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S35	1924	S34 and (PVDF or (poly$1vinylidene adj fluoride))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S36	175	S35 and (aluminum adj hydroxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:38
S37	129	S36 and filler	US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	2016/08/17 11:38

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 97 of 559

			USOCR			
S38	159	(S36 or S37) and (proportion or concentration)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:39
S39	64	(S36 or S37) and ((proportion or concentration) same (filler or (aluminum adj hydroxide)))	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:39
S40	147	S34 and (filler same mass)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	ON	2016/08/17 11:53
S41	342	S19 or S20 or S21	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:54
S42	42	S41 and proportion	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:54
S43	56	S41 and filler	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 11:55
S44	430	S18 and filler	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 12:01
S45	49	S18 and (filler same 30%)	US-PGPUB; USPAT	OR	OFF	2016/08/17 12:01
S46	1	("20110293976").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:06
S47	1	("6387565").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:22
S48	1	("20100206804").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:25
S49	1	("20100173187").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:57
S50	1	("20110281150").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2016/08/17 12:57

EAST Search History (Interference)

< This search history is empty>

8/19/2016 12:13:19 PM
C:\Users\Mvanoudenaren\Documents\EAST\Workspaces\14352489.wsp

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	14352489	IWAI ET AL.
	Examiner	Art Unit
	MATTHEW VAN OUDENAREN	1729

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
INVENTOR SEARCH (See search history)	08/2016	MV
EAST TEXT SEARCH (See search history)	08/2016	MV

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner

/MATTHEW VAN OUDENAREN/ Examiner.Art Unit 1729	

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
14/352,489	04/17/2014	Ayumi Iwai	Q211578

CONFIRMATION NO. 5578

23373
SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

PUBLICATION NOTICE

OC000000070552042

Title:SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

Publication No.US-2014-0248525-A1
Publication Date:09/04/2014

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Office of Public Records. The Office of Public Records can be reached by telephone at (703) 308-9726 or (800) 972-6382, by facsimile at (703) 305-8759, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Office of Public Records, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently http://pair.uspto.gov/. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED INVENTOR	ATTY. DOCKET NO.
14/352,489	Ayumi Iwai	Q211578

23373
SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	
PCT/JP2012/077135	
I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
10/19/2012	10/21/2011

CONFIRMATION NO. 5578
371 ACCEPTANCE LETTER

OC000000068650069

Date Mailed: 05/29/2014

NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office, in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has ACCEPTED the above identified international application for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above. A Filing Receipt will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE "FILING DATE or 371(c) DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN BELOW.** The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363)

04/17/2014
DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C.
371(c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 04/17/2014
- English Translation of the IA filed on 04/17/2014
- Copy of the International Search Report filed on 04/17/2014
- Preliminary Amendments filed on 04/17/2014
- Information Disclosure Statements filed on 04/17/2014
- Inventor's Oath or Declaration filed on 04/29/2014
- U.S. Basic National Fees filed on 04/17/2014
- Priority Documents filed on 04/17/2014
- Power of Attorney filed on 04/17/2014
- Application Data Sheet (37 CFR 1.76) filed on 04/17/2014

FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

VONDA M WALLACE

Telephone: (571) 272-3734

FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
14/352,489	04/17/2014		1620	Q211578	7	1

CONFIRMATION NO. 5578

23373
SUGHRUE MION, PLLC
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
SUITE 800
WASHINGTON, DC 20037

FILING RECEIPT

OC000000068650068

Date Mailed: 05/29/2014

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Ayumi Iwai, Iwakuni-shi, JAPAN;
Takashi Yoshitomi, Iwakuni-shi, JAPAN;
Satoshi Nishikawa, Iwakuni-shi, JAPAN;

Applicant(s)

TEIJIN LIMITED, Osaka-shi, Osaka, JAPAN

Assignment For Published Patent Application

TEIJIN LIMITED, Osaka-shi, Osaka, JAPAN

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 23373

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/JP2012/077135 10/19/2012

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
JAPAN 2011-231837 10/21/2011

If Required, Foreign Filing License Granted: 05/24/2014

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 14/352,489**

Projected Publication Date: 09/04/2014

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

Preliminary Class

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 14/352,489

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	280
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	480
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	720
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	7 minus 20 =	*			OR	x 80 =	0.00
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	1 minus 3 =	*				x 420 =	0.00
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	1480

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET Substitute for Form PTO-1360 (For use with Form PTO/SB/06)	Application Number 14352489	Filing Date
	Applicant(s) Ayumi IWAI	
	* May be used for additional claims or amendments	

CLAIMS	AS FILED		AFTER FIRST AMENDMENT		AFTER SECOND AMENDMENT	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
1	1		1			
2		1		1		
3		2		1		
4		(1)		1		
5		(1)		1		
6				1		
7				1		
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
Total Indep	1		1		0	
Total Depend	5	↵	6	↵	0	↵
Total Claims	6		7		0	

	*		*		*	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371		ATTORNEY DOCKET NO. Q211578
		U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5) 14/352,489
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP2012/077135	INTERNATIONAL FILING DATE October 19, 2012	PRIORITY DATE CLAIMED October 21, 2011

TITLE OF INVENTION
SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

FIRST NAMED INVENTOR
Ayumi IWAI

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information.

1. ☑ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). NOTE: The express request under 35 U.S.C. 371(f) will not be effective unless the requirements under 35 U.S.C. 371(c)(1), (2), and (4) for payment of the basic national fee, copy of the International Application and English translation thereof (if required), and the oath or declaration of the inventor(s) have been received.
2. ☐ A copy of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2)) is attached hereto (not required if the International Application was previously communicated by the International Bureau or was filed in the United States Receiving Office (RO/US)).
3. ☐ An English language translation of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. ☐ is attached hereto.
   b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
4. ☑ An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4))
   a. ☑ is attached.
   b. ☐ was previously filed in the international phase under PCT Rule 4.17(iv).

Items 5 to 8 below concern amendments made in the international phase.

PCT Article 19 and 34 amendments

5. ☐ Amendments to the claims under PCT Article 19 are attached (not required if communicated by the International Bureau) (35 U.S.C. 371(c)(3)).
6. ☐ English translation of the PCT Article 19 amendment is attached (35 U.S.C. 371(c)(3)).
7. ☐ English translation of annexes (Article 19 and/or 34 amendments only) of the International Preliminary Examination Report is attached (35 U.S.C. 371(c)(5)).

Cancellation of amendments made in the international phase

8a. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19.

8b. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34.

NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).

The following items 9 to 17 concern a document(s) or information included.

9. ☐ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
10. ☐ A preliminary amendment.
11. ☐ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
12. ☐ A substitute specification. NOTE: A substitute specification cannot include claims. See 37 CFR 1.125(b).
13. ☐ A power of attorney and/or change of address letter.
14. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.3 and 37 CFR 1.821- 1.825.
15. ☐ Assignment papers *(cover sheet and document(s))*. Name of Assignee: TEIJIN LIMITED
16. ☐ 37 CFR 3.73(c) Statement *(when there is an Assignee)*.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 108 of 559

U.S. APPLN NO. (if known, see 37 CFR 1.5) 14/352,489	INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP2012/077135	ATTORNEY DOCKET NO. Q211578

17. ☑ Other items or information:
Submission of Executed declaration

The following fees have been submitted.	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
18. ☐ Basic national fee (37 CFR 1.492(a)) **$280**	$	
19. ☐ Examination fee (37 CFR 1.492(c)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... **$0** All other situations **$720**	$	
20. ☐ Search fee (37 CFR 1.492(b)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... **$0** Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority ..... **$120** International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB ..... **$480** All other situations **$600**	$	
TOTAL OF 18, 19 and 20 =	$	

☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing in compliance with 37 CFR 1.821(c) or (e) in an electronic medium or computer program listing in an electronic medium) (37 CFR 1.492(j)).
Fee for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof **$400**

Total Sheets	Extra Sheets	Number of each additional 50 or fraction thereof (round **up** to a whole number)	RATE	
- 100 =	/50 =		x **$400**	$

Surcharge of **$140.00** for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)).	$0	

CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE		
Total claims	- 20 =		x **$80**	$	
Independent claims	- 3 =		x **$420**	$	
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)			+ **$780**	$	

Processing fee of **$140.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +	$	
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =	$140	
☐ **Applicant asserts small entity status.** See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by ½		
☐ **Applicant certifies micro entity status.** See 37 CFR 1.29. Fees above are reduced by ¾. Applicant must attach form PTO/SB/15A or B or equivalent.		
TOTAL NATIONAL FEE =	$140	
Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). **$40/EFS - $0** per property +		
Fee for Extension of Time		
TOTAL FEES ENCLOSED =	$140	
	Amount to be refunded:	$
	Amount to be charged	$

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 109 of 559

a. ☐ A check in the amount of $_____ to cover the above fees is enclosed.

b. ☐ Please charge my Deposit Account No. 19-4880 in the amount of $ _____ to cover the above fees.

c. ☑ The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

d. ☑ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING**: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038. The PTO-2038 should only be mailed or faxed to the USPTO. However, when paying the basic national fee, the PTO-2038 may NOT be faxed to the USPTO.

ADVISORY: If filing by EFS-Web, do **NOT** attach the PTO-2038 form as a PDF along with your EFS-Web submission. Please be advised that this is not recommended and by doing so **your credit card information may be displayed via PAIR**. To protect your information, it is recommended to pay fees online by using the electronic payment method.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013, and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.

NOTE 1: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, **this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.**

NOTE 2: A U.S. national stage application may not claim priority to the international application of which it is the national phase. The filing date of a U.S. national stage application is the international filing date. See 35 U.S.C. 363.

SEND ALL CORRESPONDENCE TO:
The address associated with Customer Number:

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

SIGNATURE	/Bruce E. Kramer/	DATE	April 29, 2014
NAME (Print/Type)	Bruce E. Kramer	REGISTRATION NO. (Attorney/Agent)	33,725

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 110 of 559

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Ayumi IWAI, et al.

Docket No: Q211578

Appln. No.: 14/352,489

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: 5578

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: April 17, 2014

For: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

SUBMISSION OF EXECUTED DECLARATION

MAIL STOP PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In view of the application filed on April 17, 2014 without the appropriate executed documents, and since Applicant's attorney has not yet received the "Notification of Missing Requirements Under 35 U.S.C. 371 in the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US)," for the above application, Applicant submits herewith a copy of the Declaration (2 pages) properly executed by the inventors for the above identified application.

The statutory fee of $140 is being remitted. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,

/Bruce E. Kramer/
Bruce E. Kramer
Registration No. 33,725

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: 202.293.7060
Facsimile: 202.293.7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Date: April 29, 2014

Docket No.:
Claiming Foreign Priority

ASSIGNMENT WITH DECLARATION FOR UTILITY OR DESIGN PATENT APPLICATION (37 CFR 1.63)

Whereas, I/We, the undersigned inventor(s) hereinafter called assignor(s), have invented certain improvements described in the application identified below; and

Whereas, Teijin Limited, (assignee), desires to acquire the entire right, title, and interest in the application and invention, and to any United States patents to be obtained therefor;

Now therefore, for valuable consideration, receipt whereof is hereby acknowledged,

I/We, the above named assignor(s), hereby sell, assign and transfer to the above named assignee, its successors and assigns, the entire right, title and interest in the application and the invention disclosed therein for the United States of America, including all divisions, and continuations thereof, and all Letters Patent of the United States that may be granted thereon, and all reissues thereof, and all countries foreign thereto, including rights of priority under the International Convention of Paris (1883) as amended, including the right to claim priority under 35 U.S.C. §119, and I/we request the Director of the U.S. Patent and Trademark Office to issue any Letters Patent granted upon the invention set forth in the application to the assignee, its successors and assigns; and I/we hereby agree that the assignee may apply for foreign Letters Patent on the invention and I/we will execute without further consideration all papers deemed necessary by the assignee in connection with the United States and foreign applications when called upon to do so by the assignee.

(Legalization not required for recording but is prima facie evidence of execution under 35 U.S.C. §261)

As the below named inventor, I hereby declare that:

This assignment with declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☑ United States Application or PCT International Application Number PCT/JP2012/077135 filed on October 19, 2012 (Confirmation No._____).

The application is entitled:

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

The above identified application was made or was authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have reviewed and understand the contents of the application for which this assignment with declaration is being submitted.

I am aware of the duty to disclose to the Office all information known to me to be material to patentability as defined in 37 CFR 1.56.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this assignment with declaration is punishable under 18 USC 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

Authorization To Permit Access To Application by Participating Office

☐ If checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the above-identified application is filed access to the above-identified patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the above-identified application is filed to have access to the application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the application-as-filed with respect to: 1) the above-identified patent application-as-filed, 2) any foreign application to which the above-identified application claims priority under 35 USC 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the above-identified patent application, and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the above-identified patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date of filing the Authorization to Permit Access to Application by Participating Office.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 112 of 559

NAME OF SOLE OR FIRST INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Ayumi	Family Name or Surname	IWAI
Inventor's signature	~~Ayumi I Iwai~~ Ayumi Iwai	Date	Apr. 8, 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF SECOND INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Takashi	Family Name or Surname	YOSHITOMI
Inventor's signature	Takashi Yoshitomi	Date	Apr. 7, 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF THIRD INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Satoshi	Family Name or Surname	NISHIKAWA
Inventor's signature	Satoshi Nishikawa	Date	Apr. 7. 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF FOURTH INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])		Family Name or Surname	
Inventor's signature		Date	
Residence:			
Mailing Address:			
NAME OF FIFTH INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])		Family Name or Surname	
Inventor's signature		Date	
Residence:			
Mailing Address:			

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 113 of 559

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	14352489
Filing Date:	
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi IWAI
Filer:	Bruce Elliot Kramer/Brian Murray
Attorney Docket Number:	Q211578

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Oath/Decl > 30 Mos From 371 commencement	1617	1	140	140
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**140**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	18885957
Application Number:	14352489
International Application Number:	
Confirmation Number:	5578
Title of Invention:	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Ayumi IWAI
Customer Number:	23373
Filer:	Bruce Elliot Kramer/Brian Murray
Filer Authorized By:	Bruce Elliot Kramer
Attorney Docket Number:	Q211578
Receipt Date:	29-APR-2014
Filing Date:	
Time Stamp:	11:52:24
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$140
RAM confirmation Number	11446
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)

1	Applicant Response to Pre-Exam Formalities Notice	Q211578TransmittalSubmissionExecutedDeclaration.pdf	294152 9461655d5424ee234bfd943538032fea91e2d351	no	3
Warnings:					
Information:					
2	Applicant Response to Pre-Exam Formalities Notice	Q211578submissionexecuteddeclaration.pdf	85845 844cea7b089dc395c3c20b73e48f5ff813edd416	no	1
Warnings:					
Information:					
3	Oath or Declaration filed	Q211578combinedExecutedAssignmentandDeclaration.pdf	602550 8e4b6768fea9703a65de6eb2627898ff8e53f595	no	2
Warnings:					
Information:					
4	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30307 e5a1b914735f3c5a2d39e0b29001a70d2f7b4845	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	1012854		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PATENT ASSIGNMENT COVER SHEET

Electronic Version v1.1
Stylesheet Version v1.2

EPAS ID: PAT2834416

SUBMISSION TYPE:	NEW ASSIGNMENT
NATURE OF CONVEYANCE:	ASSIGNMENT

CONVEYING PARTY DATA

Name	Execution Date
AYUMI IWAI	04/08/2014
TAKASHI YOSHITOMI	04/07/2014
SATOSHI NISHIKAWA	04/07/2014

RECEIVING PARTY DATA

Name:	TEIJIN LIMITED
Street Address:	6-7, MINAMIHOMMACHI 1-CHOME, CHUO-KU
City:	OSAKA-SHI, OSAKA
State/Country:	JAPAN
Postal Code:	541-0054

PROPERTY NUMBERS Total: 1

Property Type	Number
Application Number:	14352489

CORRESPONDENCE DATA

Fax Number: (202)293-7860

Correspondence will be sent to the e-mail address first; if that is unsuccessful, it will be sent via US Mail.

Phone: 202.293.7060
Email: bmurray@SUGHRUE.COM, sughrue@sughrue.com
Correspondent Name: SUGHRUE MION, PLLC
Address Line 1: 2100 PENNSYLVANIA AVENUE
Address Line 4: WASHINGTON, DISTRICT OF COLUMBIA 20037-3213

ATTORNEY DOCKET NUMBER:	Q211578
NAME OF SUBMITTER:	BRIAN T. MURRAY, NEW APPS. SPECIALIST
SIGNATURE:	/Brian T. Murray/
DATE SIGNED:	04/29/2014
	This document serves as an Oath/Declaration (37 CFR 1.63).

Total Attachments: 2
source=Q211578combinedExecutedAssignmentandDeclaration#page1.tif
source=Q211578combinedExecutedAssignmentandDeclaration#page2.tif

Docket No.:
Claiming Foreign Priority

ASSIGNMENT WITH DECLARATION FOR UTILITY OR DESIGN PATENT APPLICATION (37 CFR 1.63)

Whereas, I/We, the undersigned inventor(s) hereinafter called assignor(s), have invented certain improvements described in the application identified below; and

Whereas, Teijin Limited, (assignee), desires to acquire the entire right, title, and interest in the application and invention, and to any United States patents to be obtained therefor;

Now therefore, for valuable consideration, receipt whereof is hereby acknowledged,

I/We, the above named assignor(s), hereby sell, assign and transfer to the above named assignee, its successors and assigns, the entire right, title and interest in the application and the invention disclosed therein for the United States of America, including all divisions, and continuations thereof, and all Letters Patent of the United States that may be granted thereon, and all reissues thereof, and all countries foreign thereto, including rights of priority under the International Convention of Paris (1883) as amended, including the right to claim priority under 35 U.S.C. §119, and I/we request the Director of the U.S. Patent and Trademark Office to issue any Letters Patent granted upon the invention set forth in the application to the assignee, its successors and assigns; and I/we hereby agree that the assignee may apply for foreign Letters Patent on the invention and I/we will execute without further consideration all papers deemed necessary by the assignee in connection with the United States and foreign applications when called upon to do so by the assignee.

(Legalization not required for recording but is prima facie evidence of execution under 35 U.S.C. §261)

As the below named inventor, I hereby declare that:

This assignment with declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☑ United States Application or PCT International Application Number PCT/JP2012/077135 filed on October 19, 2012 (Confirmation No._____).

The application is entitled:

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

The above identified application was made or was authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have reviewed and understand the contents of the application for which this assignment with declaration is being submitted.

I am aware of the duty to disclose to the Office all information known to me to be material to patentability as defined in 37 CFR 1.56.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this assignment with declaration is punishable under 18 USC 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

Authorization To Permit Access To Application by Participating Office

☐ If checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the above-identified application is filed access to the above-identified patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the above-identified application is filed to have access to the application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the application-as-filed with respect to: 1) the above-identified patent application-as-filed, 2) any foreign application to which the above-identified application claims priority under 35 USC 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the above-identified patent application, and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the above-identified patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date of filing the Authorization to Permit Access to Application by Participating Office.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 119 of 559

NAME OF SOLE OR FIRST INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Ayumi	Family Name or Surname	IWAI
Inventor's signature	~~Ayumi I Iwai~~ and Ayumi Iwai	Date	Apr. 8. 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF SECOND INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Takashi	Family Name or Surname	YOSHITOMI
Inventor's signature	Takashi Yoshitomi	Date	Apr. 7, 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF THIRD INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])	Satoshi	Family Name or Surname	NISHIKAWA
Inventor's signature	Satoshi Nishikawa	Date	Apr. 7. 2014
Residence:	Iwakuni-shi, Yamaguchi, Japan		
Mailing Address:	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center, 2-1, Hinodecho, Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0014 Japan		
NAME OF FOURTH INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])		Family Name or Surname	
Inventor's signature		Date	
Residence:			
Mailing Address:			
NAME OF FIFTH INVENTOR:			
Given Name (first and middle [if any])		Family Name or Surname	
Inventor's signature		Date	
Residence:			
Mailing Address:			

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371		ATTORNEY DOCKET NO. Q211578
		U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5) Not Yet Assigned
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP2012/077135	INTERNATIONAL FILING DATE October 19, 2012	PRIORITY DATE CLAIMED October 21, 2011

TITLE OF INVENTION
SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

FIRST NAMED INVENTOR
Ayumi IWAI

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information.

1. ☐ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). NOTE: The express request under 35 U.S.C. 371(f) will not be effective unless the requirements under 35 U.S.C. 371(c)(1), (2), and (4) for payment of the basic national fee, copy of the International Application and English translation thereof (if required), and the oath or declaration of the inventor(s) have been received.
2. ☐ A copy of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2)) is attached hereto (not required if the International Application was previously communicated by the International Bureau or was filed in the United States Receiving Office (RO/US)).
3. ☑ An English language translation of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. ☑ is attached hereto.
   b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
4. ☐ An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4))
   a. ☐ is attached.
   b. ☐ was previously filed in the international phase under PCT Rule 4.17(iv).

Items 5 to 8 below concern amendments made in the international phase.

PCT Article 19 and 34 amendments

5. ☐ Amendments to the claims under PCT Article 19 are attached (not required if communicated by the International Bureau) (35 U.S.C. 371(c)(3)).
6. ☐ English translation of the PCT Article 19 amendment is attached (35 U.S.C. 371(c)(3)).
7. ☐ English translation of annexes (Article 19 and/or 34 amendments only) of the International Preliminary Examination Report is attached (35 U.S.C. 371(c)(5)).

Cancellation of amendments made in the international phase

8a. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19.

8b. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34.

NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).

The following items 9 to 17 concern a document(s) or information included.

9. ☑ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
10. ☑ A preliminary amendment.
11. ☑ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
12. ☐ A substitute specification. NOTE: A substitute specification cannot include claims. See 37 CFR 1.125(b).
13. ☐ A power of attorney and/or change of address letter.
14. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.3 and 37 CFR 1.821- 1.825.
15. ☐ Assignment papers *(cover sheet and document(s)).* Name of Assignee: TEIJIN LIMITED
16. ☐ 37 CFR 3.73(c) Statement *(when there is an Assignee).*

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 121 of 559

U.S. APPLN NO. (if known, see 37 CFR 1.5) Not Yet Assigned	INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP2012/077135	ATTORNEY DOCKET NO. Q211578

17. ☑ Other items or information:
Copies of Forms PCT/IB/301, PCT/IB/304, PCT/IB/308, PCT/IB/311, PCT/ISA/237, PCT Request, a copy of the ISR, a PTO/SB/08 (modified) listing the ISR references, and a copy of each reference cited in the ISR.

The following fees have been submitted.	**CALCULATIONS** PTO USE ONLY	
☑ Basic national fee (37 CFR 1.492(a)) **$280**	$280	
☑ Examination fee (37 CFR 1.492(c)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... **$0** All other situations **$720**	$720	
☑ Search fee (37 CFR 1.492(b)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... **$0** Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority ..... **$120** International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB ..... **$480** All other situations **$600**	$480	
TOTAL OF 18, 19 and 20 =	$1,480	

☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing in compliance with 37 CFR 1.821(c) or (e) in an electronic medium or computer program listing in an electronic medium) (37 CFR 1.492(j)).
Fee for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof **$400**

Total Sheets	Extra Sheets	Number of each additional 50 or fraction thereof (round **up** to a whole number)	RATE	
30 - 100 =	0/50 =	0	x **$400**	$0

Surcharge of **$140.00** for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)).	$	

CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE		
Total claims	7 - 20 =	0	x **$80**	$0	
Independent claims	1 - 3 =	0	x **$420**	$0	
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)			+ **$780**	$0	

Processing fee of **$140.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +	$	
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =	$1,480	
☐ **Applicant asserts small entity status.** See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by ½		
☐ **Applicant certifies micro entity status.** See 37 CFR 1.29. Fees above are reduced by ¾. Applicant must attach form PTO/SB/15A or B or equivalent.		
TOTAL NATIONAL FEE =	$1,480	
Fee for recording the attached assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). **$40.00** per property +		
Fee for Extension of Time		
TOTAL FEES ATTACHED =	$1,480	
	Amount to be refunded:	$
	Amount to be charged	$

a. ☐ A check in the amount of $_____ to cover the above fees is attached.

b. ☐ Please charge my Deposit Account No. 19-4880 in the amount of $ _____ to cover the above fees.

c. ☑ The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

d. ☑ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING**: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038. The PTO-2038 should only be mailed or faxed to the USPTO. However, when paying the basic national fee, the PTO-2038 may NOT be faxed to the USPTO.

ADVISORY: If filing by EFS-Web, do **NOT** attach the PTO-2038 form as a PDF along with your EFS-Web submission. Please be advised that this is not recommended and by doing so **your credit card information may be displayed via PAIR**. To protect your information, it is recommended to pay fees online by using the electronic payment method.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013, and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.

NOTE 1: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, **this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.**

NOTE 2: A U.S. national stage application may not claim priority to the international application of which it is the national phase. The filing date of a U.S. national stage application is the international filing date. See 35 U.S.C. 363.

SEND ALL CORRESPONDENCE TO:
The address associated with Customer Number:

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

SIGNATURE	/Bruce E. Kramer/	DATE	April 17, 2014
NAME (Print/Type)	Bruce E. Kramer	REGISTRATION NO. (Attorney/Agent)	33,725

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Ayumi		IWAI	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Iwakuni-shi	Country of Residence i	JP

Mailing Address of Inventor:

Address 1	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center		
Address 2	2-1, Hinodecho		
City	Iwakuni-shi, Yamaguchi	**State/Province**	
Postal Code	740-0014	**Country** i	JP

Inventor 2 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Takashi		YOSHITOMI	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Iwakuni-shi	Country of Residence i	JP

Mailing Address of Inventor:

Address 1	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center		
Address 2	2-1, Hinodecho		
City	Iwakuni-shi, Yamaguchi	**State/Province**	
Postal Code	740-0014	**Country** i	JP

Inventor 3 Remove

Legal Name

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Satoshi		NISHIKAWA	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Iwakuni-shi	Country of Residence i	JP

Mailing Address of Inventor:

Address 1	c/o Teijin Limited, Iwakuni Research Center		
Address 2	2-1, Hinodecho		
City	Iwakuni-shi, Yamaguchi	**State/Province**	
Postal Code	740-0014	**Country** i	JP

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	23373		
Email Address	sughrue@sughrue.com	Add Email	Remove Email

Application Information:

Title of the Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY		
Attorney Docket Number	Q211578	**Small Entity Status Claimed** ☐	
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)		**Suggested Figure for Publication (if any)**	

Filing By Reference :

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country i

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	◉ Customer Number	○ US Patent Practitioner	○ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	23373		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the application number blank.

Prior Application Status	Pending		Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	a 371 of international	PCT/JP2012/077135	2012-10-19

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(d). When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX) [i]the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(h)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove

Application Number	Country [i]	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code[i] (if applicable)
2011-231837	JP	2011-10-21	

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Authorization to Permit Access:

☒ Authorization to Permit Access to the Instant Application by the Participating Offices

If checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed access to the instant patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, WIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed to have access to the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the instant patent application with respect to: 1) the instant patent application-as-filed; 2) any foreign application to which the instant patent application claims priority under 35 U.S.C. 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the instant patent application; and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date of filing this Authorization.

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

Applicant 1 Remove

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

◉ Assignee	○ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	○ Joint Inventor
○ Person to whom the inventor is obligated to assign.	○ Person who shows sufficient proprietary interest	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor :	

If the Applicant is an Organization check here. ☒

Organization Name	TEIJIN LIMITED		
Mailing Address Information:			
Address 1	6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku		
Address 2			
City	Osaka-shi, Osaka	**State/Province**	
Country [i]	JP	Postal Code	541-0054
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not subsitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Assignee 1

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication . An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

Remove

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ☒

PTO/AIA/14 (12-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	Q211578
	Application Number	
Title of Invention	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY	

Organization Name	TEIJIN LIMITED

Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:

Address 1	6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku		
Address 2			
City	Osaka-shi, Osaka	**State/Province**	
Country i	JP	Postal Code	541-0054
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee or Non-Applicant Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Signature:

Remove

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications

Signature	/Bruce E. Kramer/			Date (YYYY-MM-DD)	2014-04-17
First Name	Bruce E.	Last Name	Kramer	Registration Number	33725

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button. Add

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

DESCRIPTION

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

Technical Field

[0001] This invention relates to a separator for a non-aqueous secondary battery and a non-aqueous secondary battery.

Background Art

[0002] Non-aqueous secondary batteries, which are represented by lithium-ion secondary batteries, are widely used as main power sources of portable electronic devices such as a mobile phone and a notebook computer. Their application has been expanded to a main power source of an electric vehicle or a hybrid vehicle, a power storage system for night-time electric power, and the like. Along with the widespread use of non-aqueous secondary batteries, ensuring stable electrical characteristics and safety becomes an issue.

[0003] Separators have significant roles in ensuring the safety of non-aqueous secondary batteries. In particular, in terms of a shutdown function, a polyolefin microporous membrane which has a polyolefin as a main component is used in the present circumstances.

However, a separator composed of only a polyolefin microporous membrane has a possibility that the entire separator is melted (so-called melt-down) when the separator is exposed to temperatures exceeding a temperature at which the shutdown function is exhibited.

In addition, a polyolefin resin shows poor adhesiveness to other resins or other materials, and thus adhesiveness between a polyolefin microporous membrane and an electrode is insufficient, which may result in capacity loss or cycle characteristics deterioration.

[0004] A provision of a porous layer containing various resins and fillers on one or both sides of a polyolefin microporous membrane has been proposed in view of improving heat resistance of a separator or improving adhesiveness between an electrode and a separator (for example, see Patent Documents 1 to 7).

In particular, as a technique to improve adhesiveness between an electrode and a separator, a separator in which a porous layer which has a polyvinylidene-fluoride resin (hereinafter, referred to as "PVDF layer") as a main component is formed on a polyolefin microporous membrane is known (for example, see Patent Documents 1 to 3).

Prior Art Documents

[0005] [Patent Document 1] Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 2004-146190

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 131 of 559

[Patent Document 2] Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 2007-273123

[Patent Document 3] International Publication No. WO 1999/036981

[Patent Document 4] Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 2010-240936

[Patent Document 5] Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 2010-015917

[Patent Document 6] Japanese National-Phase Publication (JP-A) No. 2008-508391

[Patent Document 7] Japanese National-Phase Publication (JP-A) No. 2008-524824

SUMMARY OF INVENTION

Technical Problem

[0006] However, a PVDF layer has a property of being electrically charged easily, and thus easily charged with static electricity during a battery production process (for example, a separator conveying process at which friction is generated between a metal roll and the PVDF layer). Therefore, a separator having a PVDF layer is charged with static electricity and hardly slides, resulting the deterioration of the handling property. As a result, meandering occurrs or wrinkles are generated during conveying the separator in the battery production process, which may cause a product defect of a battery. Even if a static electricity removing process to remove static electricity from a separator is provided, it is difficult to remove static electricity over the whole battery production process.

[0007] The invention was made in view of the above circumstances.

In view of the above circumstances, a separator for a non-aqueous secondary battery having good adhesiveness to an electrode and a good handling property is required.

Further, in view of the above circumstances, a non-aqueous secondary battery having good cycle characteristics and a high production yield is required.

Solution to Problem

[0008] Specific means for solving the problem are as follows:

<1> A separator for a non-aqueous secondary battery, comprising:

a porous substrate; and

an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer comprising:

a polyvinylidene-fluoride resin; and

a filler, a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less,

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 132 of 559

and the adhesive porous layer satisfying the following Inequality (1):

Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$

wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

<2> The separator for a non-aqueous secondary battery according to <1>, wherein a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler is from 1% by mass to 30% by mass.

<3> The separator for a non-aqueous secondary battery according to <1> or <2>, wherein an average thickness of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate is from 0.5 μm to 5 μm.

<4> The separator for a non-aqueous secondary battery according to any one of <1> to <3>, wherein a volume average particle diameter of the filler is from 0.01 μm to 10 μm.

<5> A non-aqueous secondary battery comprising:

a positive electrode;

a negative electrode; and

the separator for a non-aqueous secondary battery according to any one of <1> to <4> arranged between the positive electrode and the negative electrode,

wherein the non-aqueous secondary battery obtains electromotive force by lithium doping/dedoping.

Advantageous Effects of Invention

[0009] According to the invention, a separator for a non-aqueous secondary battery having good adhesiveness to an electrode and a good handling property is provided.

Further, according to the invention, a non-aqueous secondary battery having good cycle characteristics and a high production yield is provided.

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

[0010] In the following, the embodiments of the invention are explained. Here, the following explanation and examples merely illustrate the invention and are not intended to limit the scope of the invention.

In this specification, the notation "A to B" expressing numerical range represents a range including the numerical values A and B, as the minimum value and the maximum value, respectively.

As used herein, the term "process" indicates not only an independent process but also a process that is not clearly distinguished from other process as long as a desired effect of the

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 133 of 559

process is obtained therefrom.

[0011] <Separator for Non-Aqueous Secondary battery>

The separator for a non-aqueous secondary battery of the invention (hereinafter also referred to as "separator") includes a porous substrate and an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, in which the adhesive porous layer includes a polyvinylidene-fluoride resin and a filler, a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less.

In addition, the adhesive porous layer satisfies the following Inequality (1).

Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$.

In Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

[0012] In the invention, the volume average particle diameter (μm) of the filler is a particle diameter at 50% cumulative volume calculated from a smaller side in a volume particle size distribution.

The particle diameter at 10% cumulative volume of the filler is a particle diameter at which a cumulative volume of particles reaches 10% from a smaller side in a volume particle size distribution (hereinafter also referred to as "D10").

The particle diameter at 90% cumulative volume of the filler is a particle diameter at which a cumulative volume of particles reaches 90% from a smaller side in a volume particle size distribution (hereinafter also referred to as "D90").

[0013] In terms of improving adhesiveness to the electrode and slidability of the separator surface, the separator according to the invention includes the adhesive porous layer containing a polyvinylidene-fluoride resin and a filler. Further, the difference between D90 and D10 of the filler contained in the adhesive porous layer is 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfies the above Inequality (1). As a result, both adhesiveness to the electrode and the handling property are improved.

[0014] In the invention, in terms of ensuring adhesiveness of the adhesive porous layer to the electrode, the difference between D90 and D10 of the filler contained in the adhesive porous layer is 2 μm or less. In a case in which the difference between D90 and D10 is greater than 2 μm, inclusion of the filler results in generation of irregular portions that are non-uniform in size on the surface of the adhesive porous layer. In this case, adhesiveness of the adhesive porous layer to the electrode is insufficient, which result in deterioration of cycle characteristics of a battery.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 134 of 559

[0015] In the invention, the ratio a/r between an average thickness "a" (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate and a volume average particle diameter "r" (μm) of the filler in the adhesive porous layer is from 0.5 to 3.0. In a case in which the average thickness "a" and the volume average particle diameter "r" satisfy the above relation, a state in which the filler is projected at a proper height is formed on a surface of the adhesive porous layer can be achieved. Therefore, the separator exhibits favorable slidability and has a good handling property.

In a case in which the ratio a/r is less than 0.5, the filler is projected at an excess height from the surface of the adhesive porous layer. In this case, adhesiveness between the electrode and the separator is insufficient, which results in deterioration of cycle characteristics of a battery. In addition, in a case in which the ratio a/r is less than 0.5, the filler projected from the surface of the adhesive porous layer is easily removed at the separator conveying process. From these viewpoints, the ratio a/r is preferably from 0.6 or more, and more preferably 0.7 or more.

On the other hand, in a case in which the ratio a/r exceeds 3.0, the filler is hardly projected from the surface of the adhesive porous layer, and slidability is hardly provided to the separator. As a result, a wrinkle is generated when conveying the separator, or a gauge band develops when winding the separator. Therefore, the handling property of the separator is insufficient. From these viewpoints, the ratio a/r is preferably from 2.5 or less, and more preferably 2.0 or less.

[0016] [Porous Substrate]

In the invention, the porous substrate refers to a substrate having pores or voids inside thereof. Examples of the substrate include: a microporous membrane; a porous sheet made of a fibrous material, such as a nonwoven fabric or a paper-like sheet; and a composite porous sheet made of such a microporous membrane or porous sheet and one or more other porous layers formed thereon. Here, the microporous membrane refers to a membrane having a structure in which a large number of micropores are present and the micropores are connected to one another, which allows gas or liquid to pass therethrough from one side to the other side.

[0017] The material forming the porous substrate may be an organic material or an inorganic material as long as the material has an electrical insulation property.

In terms of imparting a shutdown function to the porous substrate, the material forming the porous substrate is preferably a thermoplastic resin. Here, the shutdown function refers to the following function: in a case in which the battery temperature increases, the material forming the porous substrate melts and blocks the pores of the porous substrate,

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 135 of 559

thereby blocking the movement of ions to prevent the thermal runaway of the battery. As the thermoplastic resin, a thermoplastic resin having a melting point of less than 200° C is suitable, and a polyolefin is particularly preferable.

[0018] As a porous substrate using a polyolefin, a polyolefin microporous membrane is preferable.

Polyolefin microporous membranes having sufficient mechanical properties and ion permeability may be selected as the polyolefin microporous membrane from those have been applied to conventional non-aqueous secondary battery separators.

In terms of exerting the shutdown function, the polyolefin microporous membrane preferably contains polyethylene, and a content of the polyethylene is preferably 95% by mass or more.

In addition, in terms of imparting heat resistance to such a degree that the membrane does not easily break when exposed to high temperatures, a polyolefin microporous membrane containing polyethylene and polypropylene is preferable. Examples of the polyolefin microporous membrane include a microporous membrane in which both polyethylene and polypropylene are present in one layer. In terms of achieving both the shutdown function and heat resistance, it is preferable that the microporous membrane contains polyethylene in an amount of 95% by mass or more and polypropylene in an amount of 5% by mass or less. In terms of achieving both the shutdown function and heat resistance, it is also preferable that the polyolefin microporous membrane has a laminate structure including at least two layers, in which at least one layer contains polyethylene and at least one layer contains polypropylene.

[0019] The weight average molecular weight of the polyolefin contained in the polyolefin microporous membrane is preferably from 100,000 to 5,000,000. In a case in which the weight average molecular weight is 100,000 or more, sufficient mechanical properties are ensured. Meanwhile, in a case in which the weight average molecular weight is 5,000,000 or less, good shutdown characteristics can be obtained, and the membrane can be easily formed.

[0020] The polyolefin microporous membrane can be produced by the following method, for example. That is, it is possible to employ a method in which a microporous membrane is formed by: extruding a molten polyolefin resin from a T-die to form a sheet; subjecting the sheet to a crystallization treatment; stretching the sheet; and heat-treating the sheet. In addition, it is also possible to employ a method in which a microporous membrane is formed by melting a polyolefin resin together with a plasticizer such as liquid paraffin and extruding the melt from a T-die, followed by cooling to form a sheet; stretching the sheet; extracting the plasticizer from the sheet; and heat-treating the sheet.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 136 of 559

[0021] Examples of the porous sheet made of a fibrous material include a porous sheet made of a fibrous material containing a polyester such as polyethylene terephthalate, a polyolefin such as polyethylene or polypropylene, or a heat-resistant polymer such aromatic polyamide, polyimide, polyethersulfone, polysulfone, polyether ketone, or polyetherimide; or a mixture of such fibrous materials.

[0022] The composite porous sheet may be configured to include a microporous membrane or a porous sheet made of a fibrous material and a functional layer formed thereon. Such a composite porous sheet is preferable because a further function can be imparted by the functional layer. As the functional layer, for example, in terms of imparting heat resistance, a porous layer formed of a heat-resistant resin or a porous layer formed of a heat-resistant resin and a filler may be used. The heat-resistant resin may be one or more kinds of heat-resistant polymers selected from the group consisting of an aromatic polyamide, polyimide, polyethersulfone, polysulfone, polyether ketone, and polyetherimide. Examples of suitable fillers include heat-resistant polymer particles such as cross-linked polyacrylic acid, cross-linked polyacrylate, cross-linked polymethacrylic acid, cross-linked polymethacrylate, cross-linked polymethylmethacrylate, and cross-linked polysilicone; metal oxides such as alumina; and metal hydroxides such as magnesium hydroxide. Here, examples of methods of forming the composite sheet include a method in which a microporous membrane or a porous sheet is coated with a functional layer; a method in which a microporous membrane or a porous sheet and a functional layer are joined together using an adhesive; and a method in which a microporous membrane or a porous sheet and a functional layer are bonded together by thermocompression.

[0023] In the invention, in terms of obtaining good mechanical properties and internal resistance, a film thickness of the porous substrate is preferably from 5 μm to 25 μm.

In terms of preventing a short circuit in the battery and obtaining sufficient ion permeability, the Gurley value (JIS P8117) of the porous substrate is preferably from 50 sec/100 cc to 800 sec/100 cc.

In terms of improving the production yield, the puncture resistance of the porous substrate is preferably 300 g or more.

[0024] [Adhesive Porous Layer]

In the invention, the adhesive porous layer is a layer having a structure in which a large number of micropores are present inside thereof and the micropores connect to one another, which allows gas or liquid to pass therethrough from one side to the other side.

In the invention, the adhesive porous layer is also a layer that is provided on one or both sides of the porous substrate as an outermost layer of the separator, and can adhere to the

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 137 of 559

electrode.

In terms of achieving good cycle characteristics of the battery, it is preferable that the adhesive porous layer is provided on both sides of the porous substrate rather than on one side. In a case in which the adhesive porous layer is provided on both sides of the porous substrate, both sides of the separator can be firmly bonded to both electrodes via the adhesive porous layer.

[0025] In the invention, in terms of ensuring adhesiveness to electrodes and high energy density, an average thickness of the adhesive porous layer on one side of the porous substrate is preferably from 0.5 μm to 5 μm, and more preferably from 1 μm to 5 μm.

[0026] In the invention, in terms of ion permeability, it is preferable that the adhesive porous layer has a structure having sufficient porosity. In particular, it is preferable that the adhesive porous layer has a porosity of from 30% to 60%. In a case in which the porosity is 60% or less, a mechanical property of the adhesive porous layer which is enough to withstand a pressing process for adhering it to the electrode can be ensured. In addition, in a case in which the porosity is 60% or less, the surface open-pore density is not too high and sufficient adhesion strength can be ensured. On the other hand, in a case in which the porosity is 30% or more, good ion permeability can be obtained.

[0027] In the invention, an average pore diameter of the adhesive porous layer is preferably from 20 nm to 100 nm. In a case in which the average pore diameter is 100 nm or less, non-uniformity of the pores at the surface of the adhesive porous layer is suppressed and the adhesion points are uniformly scattered, as a result of which sufficient adhesiveness to the electrode can be achieved. In addition, in a case in which the average pore diameter is 100 nm or less, the movement of ions tends to be uniform, whereby cycle characteristics and load characteristics can be improved. On the other hand, in a case in which the average pore diameter is 20 nm or more, the blockage of the pores can be suppressed even when the polyvinylidene-fluoride resin included in the adhesive porous layer swells during impregnation with an electrolyte, whereby impairing of ion permeability can be suppressed.

[0028] In the invention, a surface roughness of the adhesive porous layer is preferably from 0.8 μm to 8.0 μm, more preferably from 0.9 μm to 6.0 μm, and still more preferably from 1.0 μm to 3.0 μm, in terms of the ten-point mean roughness (Rz). The ten-point mean roughness (Rz) is a value measured by a method according to JIS B 0601-1994 (or Rzjis according to JIS B 0601-2001). More specifically, Rz in the invention is a value measured using an ET4000 (manufactured by Kosaka Laboratory Ltd.) under conditions of: a measurement length of 1.25 mm; a measurement speed of 0.1 mm/sec; and a temperature and humidity of 25°C/50% RH.

[0029] In the invention, a dynamic friction coefficient of the adhesive porous layer is

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 138 of 559

preferably from 0.1 to 0.6, more preferably from 0.1 to 0.4, and still more preferably from 0.1 to 0.3. The dynamic friction coefficient is a value measured by a method according to JIS K 7125. More specifically, the dynamic friction coefficient in the invention is a value measured using a HEIDON surface property tester.

[0030] In the invention, in terms of adhesiveness to the electrode and ion permeability, a coating amount of the adhesive porous layer is preferably from 1.0 g/m^2 to 3.0 g/m^2 in terms of the total amount on both sides of the porous substrate. Further, a coating amount of the adhesive porous layer is preferably from 0.5 g/m^2 to 1.5 g/m^2 in terms of the amount on one side of the porous substrate.

[0031] In the invention, in a case in which the adhesive porous layer is provided on both sides of the porous substrate, a difference between the coating amount on one side and the coating amount of the other side is preferably 20% or less with respect to the total amount of the coating amounts on both sides. In a case in which the difference is 20% or less, curling of the separator hardly occurs, as a result of which a good handling property can be obtained and a problem of deterioration in cycle characteristics can hardly occur.

[0032] [Polyvinylidene-Fluoride Resin]

In the invention, the adhesive porous layer includes a polyvinylidene-fluoride resin.

Examples of the polyvinylidene-fluoride resin include a homopolymer of vinylidene fluoride (i.e., polyvinylidene fluoride); a copolymer of vinylidene fluoride and another co-polymerizable monomer (i.e., polyvinylidene-fluoride copolymer); and a mixture thereof.

Examples of the monomer co-polymerizable with vinylidene fluoride include hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, trichloroethylene, and vinyl fluoride; and one or more kinds of these monomers may be used.

The polyvinylidene-fluoride resin may be synthesized by an emulsion polymerization method or a suspension polymerization method.

[0033] The polyvinylidene-fluoride resin preferably contains vinylidene fluoride in an amount of 95% by mole or more (more preferably in an amount of 98% by mole or more) as a structural unit. In a case in which vinylidene fluoride is contained in an amount of 95% by mole or more, the mechanical property and heat resistance enough to withstand an application of pressure and heat during battery production can be easily ensured.

[0034] In the invention, an embodiment in which the adhesive porous layer includes two kinds of polyvinylidene-fluoride resins (the following first resin and second resin) containing hexafluoropropylene in different amounts is also preferable.

- First resin: a vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymer containing hexafluoropropylene in an amount exceeding 0% by mole and 1.5% by mole or less; or a

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 139 of 559

homopolymer of vinylidene fluoride (i.e., the content of hexafluoropropylene is 0% by mole).

- Second resin: a vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymer containing hexafluoropropylene in an amount exceeding 1.5% by mole.

In the adhesive porous layer that includes the two kinds of resins, adhesiveness between the adhesive porous layer and the electrode is improved compared to an adhesive porous layer that does not include either one of these two resins.

In the adhesive porous layer that includes the two kinds of resins, adhesiveness between the adhesive porous layer and the porous substrate is improved and a force required for separating these layers from each other is increased compared to an adhesive porous layer that does not include either one of these two resins.

A mixing ratio of the first resin and the second resin (mass ratio, the first resin:the second resin) is preferably from 15:85 to 85:15.

[0035] A weight average molecular weight of the polyvinylidene-fluoride resin is preferably from 300,000 to 3,000,000. In a case in which the weight average molecular weight is 300,000 or more, mechanical properties of the adhesive porous layer enough to withstand a treatment of attaching it to the electrode are ensured, whereby sufficient adhesiveness can be achieved. On the other hand, in a case in which the weight average molecular weight is 3,000,000 or less, a viscosity of a coating liquid used for forming a layer by coating does not become too high, whereby good formability can be achieved. The weight average molecular weight is more preferably within a range of 300,000 to 2,000,000, and still more preferably within a range of 500,000 to 1,500,000.

In terms of cycle characteristics, a fibril diameter of the polyvinylidene-fluoride resin is preferably from 10 nm to 1,000 nm.

[0036] In the invention, the adhesive porous layer may include an additional resin other than the polyvinylidene-fluoride resin. Examples of the additional resin include styrene-butadiene copolymers; homopolymers and copolymers of vinyl nitrile such as acrylonitrile or methacrylonitrile; and polyethers such as poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide).

[0037] [Filler]

In the invention, the adhesive porous layer includes a filler formed from an inorganic material or an organic material. Inclusion of the filler may improve slidability and the heat resistance of the separator.

As the filler, any organic or inorganic filler that is stable in a non-aqueous electrolyte and electrochemically stable may be used. In terms of ensuring the safety of the battery, the filler is preferably a filler having a heat-resistance temperature of 150°C or higher.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 140 of 559

[0038] Examples of the organic filler include particles of a cross-linked polymer such as cross-linked polyacrylic acid, cross-linked polyacrylate, cross-linked polymethacrylic acid, cross-linked polymethacrylate, cross-linked polymethylmethacrylate, cross-linked polysilicone, cross-linked polystyrene, cross-linked polyvinylbenzene, a cross-linked product of a styrene-divinylbenzene copolymer, polyimide, a melamine resin, a phenolic resin, or a condensation product of a benzoguanamine-formaldehyde; and particles of a heat-resistant polymer such as polysulfone, polyacrylonitrile, polyaramid, polyacetal, or thermoplastic polyimide.

The resin (polymer) forming the organic filler may be a mixture product, a modified product, a derivative, a co-polymer (a random copolymer, an alternate copolymer, a clock copolymer, or a graft copolymer), or a cross-linked product of the molecular species exemplified above.

[0039] Examples of the inorganic filler include a metal hydroxides such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, calcium hydroxide, chromium hydroxide, zirconium hydroxide, nickel hydroxide, or boron hydroxide; a metal oxide such as alumina or zirconia; a carbonate such as calcium carbonate or magnesium carbonate; a sulfate such as barium sulfate or calcium sulfate; and a clay mineral such as calcium silicate or talc. In terms of providing flame resistance and an effect of neutralization, a metal hydroxide is preferable.

[0040] These fillers may be used singly, or in combination of two or more kinds thereof.

[0041] In terms of ensuring good adhesiveness and slidability, and moldability of the separator, a volume average particle diameter of the filler is preferably from 0.01 μm to 10 μm. The lower limit of the volume average particle diameter is preferably 0.1 μm or more, and the upper limit thereof is preferably 5 μm or less.

[0042] The filler may have an arbitrary shape and may have either a spherical shape, an elliptical shape, a plate-like shape, a rod-like shape, or an amorphous shape. In terms of preventing a short circuit in the battery, the filler is preferably a plate-shaped particle or a non-aggregated primary particle.

Inclusion of the filler can improve slidability, since fine irregular portions are generated on the surface of the adhesive porous layer. In a case in which the filer is a plate-shaped particle or a non-aggregated primary particle, finer irregular portions are generated by the filler on the surface of the adhesive porous layer, whereby adhesiveness to the electrode can be improved.

[0043] In the adhesive porous layer, a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler is preferably from 1% by mass to 30% by mass.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 141 of 559

In a case in which the proportion of the filler is 1% by mass or more, the effect of generating irregular portions on the surface of the adhesive porous layer to improve slidability of the separator is easily exerted. From this viewpoint, the proportion of the filler is more preferably 3% by mass or more.

On the other hand, in a case in which the proportion of the filler is 30% by mass or less, the mechanical strength of the adhesive porous layer and the separator can be maintained, and cracking of the separator which may occur in, for example, manufacturing an electrode body by stacking and winding the electrode and the separator is suppressed. From this viewpoint, the proportion of the filler is more preferably 20% by mass or less, and still more preferably 10% by mass or less.

[0044] In the adhesive porous layer, in terms of suppressing occurrence of scuffing, folding, or slit chip contamination at a slit end surface when the separator is slit, the proportion of the filler with respect to the total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler is preferably from 1% by mass or more, and more preferably from 3% by mass or more.

An adhesive porous layer composed of only a resin is too soft and is difficult to cut off, and scuffing, folding, or slit chip contamination may occurr at the slit end surface. However, in a case in which the adhesive porous layer incudes the filler at a content ratio described above, the separator has an appropriate hardness and is easily slit, which results in suppression of scuffing, folding, or slit chip contamination at the slit end surface.

The suppression of scuffing, folding, or slit chip contamination at the slit end surface of the separator is preferable since adhesiveness to the electrode and the production yield can be improved.

[0045] [Property of Separator]

In terms of mechanical strength and energy density when assembled in a battery, a total film thickness of the separator according to the invention is preferably from 5 μm to 35 μm, and more preferably from 10 μm to 20 μm.

[0046] In terms of adhesiveness to an electrode, the handling property, mechanical strength, and ion permeability, a porosity of the separator according to the invention is preferably from 30% to 60%.

[0047] In terms of a good balance between mechanical strength and membrane resistance, the Gurley value (JIS P8117) of the separator according to the invention is preferably from 50 sec/100 cc or to 800 sec/100 cc.

In the separator according to the invention, in terms of ion permeability, the difference between the Gurley value of the porous substrate and that of the separator obtained by forming an adhesive porous layer on the porous substrate is preferably 300 sec/100 cc or

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 142 of 559

less, more preferably 150 sec/100 cc or less, and still more preferably 100 sec/100 cc or less.

[0048] In terms of ion permeability, a tortuosity of the separator according to the invention is preferably from 1.5 to 2.5.

[0049] In terms load characteristics of the battery, a membrane resistance of the separator according to the invention is preferably from 1 ohm•cm^2 to 10 ohm•cm^2. Here, the membrane resistance means a resistance of the separator impregnated with an electrolyte and is measured by an AC method. Although the value naturally varies depending on the kind and the temperature of the electrolyte, the above value is a value measured at 20ºC using 1 M $LiBF_4$-propylene carbonate/ethylene carbonate (mass ratio: 1/1) as an electrolyte.

[0050] A heat shrinking ratio at 105°C of the separator according to the invention is preferably 10% or less both in the machine direction and the transverse direction. In a case in which the heat shrinking ratio is within the above range, the dimension stability of the separator and shutdown characteristics can be balanced. The heat shrinking ratio is more preferably 5% or less.

[0051] [Method of Producing Separator for Non-aqueous Secondary battery]

The separator according to the invention can be produced, for example, by a method in which a solution containing a polyvinylidene-fluoride resin and a filler is applied onto a porous substrate to form a coating layer, and then the polyvinylidene-fluoride resin in the coating layer is solidified, thereby integrally forming an adhesive porous layer on the porous substrate.

[0052] The adhesive porous layer containing the polyvinylidene-fluoride resin and the filler can be formed, for example, by the following wet coating method.

First, a polyvinylidene-fluoride resin is dissolved in a solvent, and a filler is dispersed therein, thereby preparing a coating liquid. The coating liquid is applied onto a porous substrate, followed by immersion in an appropriate solidification liquid. As a result, the polyvinylidene-fluoride resin is solidified while inducing phase separation. Through this step, a layer of porous structure including the polyvinylidene-fluoride resin and the filler is formed on the porous substrate. Subsequently, the resultant is washed with water and dried, thereby removing the solidification liquid from the layer of porous structure.

The detail of the wet coating method which is preferable in the invention is as follows.

[0053] Preferable examples of a solvent that dissolves the polyvinylidene-fluoride resin for preparing the coating liquid (hereinafter also referred to as "good solvent") include polar amide solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), dimethylacetamide, dimethylformamide, and dimethylformamide.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 143 of 559

In terms of forming a good porous structure, it is preferable that a phase-separation agent that induces phase separation is mixed with the good solvent. Examples of the phase-separation agent include water, methanol, ethanol, propyl alcohol, butyl alcohol, butanediol, ethylene glycol, propylene glycol, and tripropylene glycol. It is preferable that such a phase-separation agent is added within a range where viscosity suitable for coating can be ensured.

In terms of forming a good porous structure, the solvent is preferably a mixture solvent that contains the good solvent in an amount of 60% by mass or more and the phase-separation agent in an amount of from 5% by mass to 40% by mass.

[0054] In terms of forming a good porous structure, the coating liquid preferably contains the polyvinylidene-fluoride resin at a concentration of from 3% by mass to 10% by mass.

In terms of imparting slidability to the adhesive porous layer and forming a good porous structure, a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler is preferably from 1% by mass to 30% by mass, and more preferably from 3% by mass to 28% by mass.

[0055] The solidification liquid generally includes water, and the good solvent and the phase-separation agent used for the preparation of the coating liquid. In terms of production, it is preferable that a mixing ratio of the good solvent to the phase-separation agent thereof is consistent with the mixing ratio of the mixture solvent used for dissolving the polyvinylidene-fluoride resin. In terms of forming a good porous structure and productivity, a concentration of water therein is preferably from 40% by mass to 90% by mass.

[0056] For the application of the coating liquid to the porous substrate, a conventional coating technique can be employed, such as Mayer bar, die coater, reverse roll coater, or gravure coater. In a case in which the adhesive porous layer is formed on both sides of the porous substrate, in terms of productivity, it is preferable that the coating liquid is applied to both sides of the porous substrate simultaneously.

[0057] Other than the wet coating method mentioned above, the adhesive porous layer can be produced by a dry coating method. Here, the dry coating method is a method in which the coating liquid containing a polyvinylidene-fluoride resin, a filler, and a solvent is applied onto a porous substrate and then the resultant coating layer is dried to remove the solvent by volatilization, thereby obtaining a porous layer. However, the dry coating method tends to produce a denser coating layer as compared with the wet coating method. Therefore, in order to obtain a good porous structure, the wet coating method is preferable.

[0058] The separator according to the invention can also be produced by a method in which an adhesive porous layer is produced as a separate sheet, and then the adhesive porous layer is

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 144 of 559

stacked on a porous substrate and combined thereto by thermocompression bonding or using an adhesive. Examples of the method for producing the adhesive porous layer as a separate sheet include a method in which a coating liquid containing a polyvinylidene-fluoride resin and a filler is applied onto a release sheet, then an adhesive porous layer is formed by the wet coating method or dry coating method mentioned above, and the adhesive porous layer is separated from the release sheet.

[0059] [Non-aqueous Secondary battery]

The non-aqueous secondary battery according to the invention is a non-aqueous secondary battery that obtains electromotive force by lithium doping/dedoping, and includes a positive electrode, a negative electrode, and the above-described separator for a non-aqueous secondary battery of the invention. The secondary battery has a configuration in which a battery element is enclosed in an outer package material, in which the battery element has a structure including a positive electrode and a negative electrode which are disposed so as to face each other via a separator and being impregnated with an electrolyte.

The non-aqueous secondary battery according to the invention is suitable for use as a non-aqueous electrolyte secondary battery, particularly for use as a lithium-ion secondary battery.

Here, the term "doping" means occlusion, support, adsorption, or insertion, and refers to a phenomenon in which lithium ions are introduced into an active material of an electrode such as a positive electrode.

[0060] The non-aqueous secondary battery according to the invention including as a separator the above-described separator for a non-aqueous secondary battery of the invention has good adhesiveness, thereby exhibiting good cycle characteristics.

Further, the non-aqueous secondary battery according to the invention produced by using the above-described separator for a non-aqueous secondary battery of the invention has a high production yield, since the separator has a good handling property.

[0061] The positive electrode may have a configuration in which an active material layer containing a positive electrode active material and a binder resin is formed on a current collector. The active material layer may further include an electrically conductive additive.

Examples of the positive electrode active material include lithium-containing transition metal oxides, and specific examples thereof include $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$, $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, $LiCo_{1/2}Ni_{1/2}O_2$, and $LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$.

Examples of the binder resin include polyvinylidene-fluoride resins.

Examples of the electrically conductive additive include carbon materials such as acetylene black, ketjen black, and graphite powder.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 145 of 559

Examples of the current collector include an aluminum foil, a titanium foil, and a stainless foil, each having a thickness of from 5 μm to 20 μm.

[0062] In the non-aqueous secondary battery according to the invention, in a case in which the adhesive porous layer is arranged on the positive-electrode side of the separator, because of the excellent oxidation resistance of the polyvinylidene-fluoride resin, there is an advantage in that a positive electrode active material that can be operated at a high voltage of 4.2 V or more, such as $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ or $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$, can be easily applied.

[0063] The negative electrode may have a configuration in which an active material layer containing a negative electrode active material and a binder resin is formed on a current collector. The active material layer may further include an electrically conductive additive.

Examples of the negative electrode active material include materials capable of electrochemically occluding lithium, and specific examples thereof include: carbon materials; and alloys of lithium and silicon, tin, aluminum or the like.

Examples of the binder resin include polyvinylidene-fluoride resins and styrene-butadiene rubber. In the separator of the invention, a good adhesiveness to a negative electrode can be ensured even in a case in which styrene-butadiene rubber is used as the binder for the negative electrode.

Examples of the electrically conductive additive include carbon materials such as acetylene black, ketjen black, and graphite powder

Examples of the current collector include a copper foil, a nickel foil, and a stainless foil, each having a thickness of from 5 μm to 20 μm.

Instead of the negative electrode mentioned above, a metal lithium foil may be used as a negative electrode.

[0064] The electrolyte is a solution in which a lithium salt is dissolved in a non-aqueous solvent.

Examples of the lithium salt include $LiPF_6$, $LiBF_4$, and $LiClO_4$

Examples of the non-aqueous solvent include: cyclic carbonates such as ethylene carbonate, propylene carbonate, fluoroethylene carbonate, and difluoroethylene carbonate; linear carbonates such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, and fluorine-substituted products thereof; and cyclic esters such as γ-butyrolactone and γ-valerolactone. These solvents may be used singly, or in combinaion.

The electrolyte is preferably a solution obtained by dissolving, in a solvent containing a cyclic carbonate and a linear carbonate in a mass ratio (cyclic carbonate/linear carbonate) of from 20/80 to 40/60, a lithium salt at a concentration of 0.5M to 1.5 M.

In some cases, a separator including a conventional adhesive porous layer cannot

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 146 of 559

easily exert adhesiveness to an electrode depending on the kind of electrolyte used. On the other hand, the separator of the invention is advantageous in that it can exhibit good adhesiveness regardless of the kind of electrolyte.

[0065] Examples of the outer package material include a metallic canister and an aluminum-laminated film package. A shape of the battery may be a rectangular shape, a cylinder shape, or a coin shape, to all of which the separator of the invention may be applied.

Since the separator of the invention has good adhesiveness to an electrode, a space is hardly formed between the electrode and the separator even when an impact is applied from the outside or when an electrode is expanded and contracted in association with charging and discharging. Therefore, the separator of the invention is suitable for use in a battery having an aluminum-laminated film package as an outer package material.

[0066] The non-aqueous secondary battery according to the invention can be produced, for example, by a method including: impregnating, with an electrolyte, a stacked body in which the separator of the invention is disposed between a positive electrode and a negative electrode and enclosing the stacked body in an outer package material (e.g., aluminum-laminated film package); and pressing the outer package material from above the outer package material.

The above-described production method allows the electrode and the separator to be well attached together, making it possible to obtain a non-aqueous secondary battery having excellent cycle life. In addition, because of good adhesiveness between the electrode and the separator, the battery excellent in safety can be obtained.

The separator of the invention can be adhered to the electrode by stacking them together. Therefore, the above-described pressing process is not an essential process in the battery production. However, in order to enhance adhesiveness between the electrode and the separator, it is preferable to perform the pressing process. In order to further enhance adhesiveness between the electrode and the separator, the pressing is preferably performed while heating (heat pressing).

The method of disposing the separator between the positive electrode and negative electrode may be a method in which at least each one layer of the positive electrode layer, the separator layer, and the negative electrode layer are stacked in this order (so-called stacking method), or a method in which the positive electrode, the separator, and the negative separator are piled up in this order and wound together in the length direction.

EXAMPLES

[0067] Hereinafter, the invention is described more specifically with reference to examples.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 147 of 559

The material, usage amount, proportion, processing procedure, or the like shown in the following examples may be appropriately changed without departing from the spirit of the invention. Therefore, the scope of the invention should not be interpreted to be limited to the following specific examples.

[0068] <Measurement Method>

The measurement methods employed in Examples and Comparative Examples of the invention are as follows.

[Average thickness of Adhesive Porous Layer]

In a case in which the adhesive porous layer is formed on one of the sides of the porous substrate, the average thickness (μm) of the adhesive porous layer was determined by subtracting the average thickness of the porous substrate from the average thickness of the separator. In a case in which the adhesive porous layer is formed on both sides of the porous substrate, the average thickness (μm) of the adhesive porous layer was determined by subtracting the average thickness of the porous substrate from the average thickness of the separator and dividing the subtracted value by 2.

The average thickness (μm) of each of the separator and the porous substrate was determined by measuring arbitrary 20 points within an area of 10 cm × 10 cm with a contact type thickness meter (LITEMATIC, manufactured by Mitutoyo Corporation), and averaging the value obtained. The measuring probe used had a cylindrical shape with a diameter of 5 mm, and adjustment was performed such that a load of 7 g was applied during the measurement.

[0069] [Particle Size Distribution and Particle Diameter of Filler]

The filler was dispersed in water containing a nonionic surfactant (TRITON X-100), and particle size distribution of the filler was determined with a laser diffraction particle size distribution measuring apparatus (MASTERSIZER 2000, produced by Sysmex Corporation). The particle diameter at 50% cumulative volume calculated from a smaller particle side in a volume particle size distribution was defined as the median diameter (D50), which is designated as the average particle diameter (μm) of the filler.

The particle diameter at 10% cumulative volume and the particle diameter at 90% cumulative volume calculated from a smaller particle side in a volume particle size distribution curve was designated as the 10% cumulative volume diameter (D10) and the 90% cumulative volume diameter (D90) of the filler, respectively, and the difference of these particle diameters "D90 - D10" (μm) was calculated.

[0070] [Peeling Force]

Tapes (SCOTCH (registered trade name) MENDING TAPE 810, manufactured by

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 148 of 559

3M Company) were adhered to both sides of the separator, and the resultant was cut out in a size of 10 mm × 200 mm to prepare a test piece. At one longitudinal-direction end of the test piece, each one end of the tapes on both sides of the test piece was separated from the separator. Both separated ends were clamped using a tensile tester (TENSILON UNIVERSAL TESTING MACHINE RTC-1210A, manufactured by Orientec Co. Ltd.). The separating test was performed under a condition in which a pulling direction was set to the orthogonal direction to the test piece plane and a tensile rate was set to 20 mm/min. An average of stress values of from 30 mm to 100 mm (the values obtained by continuous measurement of stress values during separating 30 mm to 100 mm of the tapes from the start of pulling) was designated as a peeling force (N/cm).

[0071] [Curving]

With respect to a separator of a certain length held planarly, in a case in which one end in the machine direction and the other end are different in length, these ends form curves substantially parallel to each other (the longer end forms an outer peripheral curve, and the shorter end forms an inner peripheral curve). The degree of curving was determined by the following method.

A separator formed into a long shape and having a width of 40 cm was vertically cut in the machine direction such that the machine-direction length at the central part in the width direction is 100 cm, thereby preparing a measurement sample.

The obtained measurement sample was held planarly on a flat surface. Both ends of the sample were visually inspected with respect to the degree of carving in the machine direction, and the end forming the inner peripheral (inner peripheral end) was selected. A straight line which connects both tips of the inner peripheral end was drawn, and the minimum distance (mm) between the straight line and the inner peripheral curve was measured at the center point of the straight line. The obtained value was used as an index of the curving.

[0072] [Charge Voltage]

A separator released from a roll was contacted with a plurality of metal rolls and resin rolls and was wound by a winding machine. The voltage (kV) in the vicinity of a winding roll during performing the winding was measured using an FMX-003 electrometer manufactured by Simco. The measurement was performed at an environmental temperature of 25°C and a relative humidity of 40%.

[0073] [Surface Roughness]

The ten-point mean roughness (Rz) (μm) was measured using an ET4000 (manufactured by Kosaka Laboratory Ltd.) under conditions of: a measurement length of 1.25

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 149 of 559

mm; a measurement speed of 0.1 mm/sec; and a temperature and humidity of 25°C/50% RH.

[0074] [Static Friction Coefficient]

The static friction coefficient of the separator was measured by the following method using a card friction tester, produced by Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

A separator (7 cm × 7 cm square) was adhered to a bottom (7 cm × 7 cm square plane) of a weight of 1 kg. The bottom of the weight to which the separator was adhered was contacted with a SUS stage of the tester. Subsequently, the weight was pushed, and the force required for moving the separator with the weight placed thereon was measured. The static friction coefficient was determined based on this force and the vertical drag.

[0075] [Dynamic Friction Coefficient]

The dynamic friction coefficient of the separator was measured by a method according to JIS K7125 using a HEIDON surface property tester.

[0076] [Appearance of Roll]

A separator having a width of 400 mm was conveyed with a conveying tension of 1.5 N/cm and slit into 65 mm width. The slit separator was wound by 500 m on a resin tube which is made of ABS resin and has an outer diameter of 8 inches at a speed of 20 m/min. The presence or absence of a wrinkle and a gauge band on the roll surface and the condition of the slit end surface were evaluated by a visual inspection. Regarding the condition of the slit end surface, the condition in which none of scuffing, folding, and slit chip contamination had been detected was judged as "good", while the condition in which scuffing, folding, or slit chip contamination had been detected was judged as "defective".

[0077] [Adhesiveness to Electrodes]

Ten batteries for testing were each disassembled, and the force required for removing the negative or positive electrode from the separator was measured using a tensile tester. An average of the forces against the positive electrode and an average of the forces against the negative electrode were calculated, respectively. Further, the force against the positive electrode and the force against the negative electrode were averaged. A degree of the force in Example 1 was indexed as 100, and the indexes of respective Examples and Comparative Examples were calculated and evaluated based on the following criteria. Here, A and B are applicable for practical use.

A: 70 or more

B: 60 or more and less than 70

C: 50 or more and less than 60

D: less than 50

[0078] [Cycle Characteristics (capacity retention ratio)]

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 150 of 559

With respect to ten batteries for testing, charging and discharging were repeated at 30°C under the charge condition of constant-current constant-voltage charge at 1 C and 4.2 V, and the discharge condition of constant-current discharge at 1 C and 2.75 V cut-off. A value obtained by dividing the discharge capacity at 300 cycles of the charging and discharging by the initial capacity was designated as a capacity retention ratio (%), and an average of the values of the ten batteries were calculated. Here, the capacity retention ratio of 80% or more is applicable for practical use.

[0079] <Example 1>

[Production of Separator]

A vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymer (mole ratio: 98.9/1.1; weight average molecular weight: 1,950,000) (hereinafter, referred to as "resin A") was used as a polyvinylidene-fluoride resin.

The resin A was dissolved in a mixture solvent containing dimethylacetamide and tripropylene glycol (dimethylacetamide/tripropylene glycol = 7/3 by mass ratio) at a concentration of 5% by mass, and a cross-linked acrylic acid-resin filler (volume average particle diameter: 1.8 μm; D90-D10: 1.3 μm) (hereinafter, referred to as "organic filler A") was dispersed therein, thereby preparing a coating liquid. A content of the filler in the coating liquid was set to 5% by mass with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler.

Equal amounts of the coating liquid were applied respectively to both sides of a polyethylene microporous membrane (membrane thickness: 9 μm; Gurley value: 160 sec/100 cc; porosity: 43%), followed by immersion in a solidification liquid (water/dimethylacetamide/tripropylene glycol = 57/30/13 by mass ratio) having a temperature of 40°C to solidify the copolymer.

The resultant was then washed with water and dried to give a separator having an adhesive porous layer containing the polyvinylidene-fluoride resin and the cross-linked acrylic acid-resin filler on both sides of the polyethylene microporous membrane.

[0080] [Production of Test Battery]

[Production of Negative Electrode]

300 g of artificial graphite as a negative electrode active material, 7.5 g of a water-soluble dispersion containing a modification product of a styrene-butadiene copolymer in an amount of 40% by mass as a binder, 3 g of carboxymethylcellulose as a thickener, and an appropriate amount of water were stirred in a double-arm mixer, thereby preparing a slurry for a negative electrode. The slurry for a negative electrode was applied to a copper foil having a thickness of 10 μm as a negative electrode current collector, and the resulting coating

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 151 of 559

was dried and pressed, thereby preparing a negative electrode having a negative electrode active material layer.

[0081] [Production of Positive Electrode]

89.5 g of a powder of lithium cobalt oxide as a positive electrode active material, 4.5 g of acetylene black as an electrically conductive additive, and 6 g of polyvinylidene fluoride as a binder were dissolved in N-methyl-2-pyrroridon such that a concentration of the polyvinylidene fluoride became 6% by mass, and the resulting solution was stirred in a double-arm mixer to prepare a slurry for a positive electrode. The slurry for a positive electrode was applied to an aluminum foil having a thickness of 20 μm as a positive electrode current collector, and the resulting coating was dried and pressed, thereby preparing a positive electrode having a positive electrode active material layer.

[0082] [Production of Buttery]

Lead tabs were weld to the positive and negative electrodes, and the positive electrode, the separator, and the negative electrode were stacked in this order to prepare a stacked body. The stacked body was impregnated with an electrolyte and enclosed in an aluminum-laminated film package. Here, 1 M $LiPF_6$-ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate (mass ratio: 3/7) was used as the electrolyte.

The package was temporarily sealed by evacuating inside the package using a vacuum sealer. Subsequently, the package containing the stacked body was heat-pressed, thereby adhering the electrodes and the separator and sealing the package. The heat-pressing conditions were such that a load was 20 kg per cm^2 of electrode, the temperature was 90°C, and the press time was 2 minutes.

[0083] The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Example 1 are shown in Table 2.

[0084] [Examples 2 to 5]

Separators of Examples 2 to 5 were obtained in the same manner as in Example 1, except that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

Test batteries of Examples 2 to 5 were obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separators and the test batteries of Examples 2 to 5 are shown in Table 2.

[0085] [Example 6]

A separator of Example 6 was obtained in the same manner as in Example 1, except that a cross-linked acrylic acid-resin filler having a volume average particle diameter of 3.0 μm and D90-D10 of 2.0 μm (hereinafter, referred to as "organic filler B") was used instead of

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 152 of 559

the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Example 6 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Example 6 are shown in Table 2.

[0086] [Example 7]

A separator of Example 7 was obtained in the same manner as in Example 1, except that an inorganic filler (volume average particle diameter: 1.2 μm; D90-D10: 1.6 μm) obtained by mixing a magnesium hydroxide filler having a volume average particle diameter of 1.6 μm (hereinafter, referred to as "inorganic filler C") and a magnesium hydroxide filler having a volume average particle diameter of 0.8 μm (hereinafter, referred to as "inorganic filler D") in a mass ratio of 1:1 was used instead of the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Example 7 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Example 7 are shown in Table 2.

[0087] [Example 8]

A separator of Example 8 was obtained in the same manner as in Example 1, except that a resin obtained by mixing the resin A and a vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymer (mole ratio: 95.2/4.8; weight average molecular weight: 500,000) (hereinafter, referred to as "resin B") in a mass ratio of 60:40 was used instead of the resin A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Example 8 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Example 8 are shown in Table 2.

[0088] <Comparative Example 1>

A separator of Comparative Example 1 was obtained in the same manner as in Example 1, except that the organic filler A was not used and that the average thickness a of the adhesive porous layer was changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 1 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 1 are shown in Table 2.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 153 of 559

[0089] <Comparative Example 2>

A separator of Comparative Example 2 was obtained in the same manner as in Example 1, except that the inorganic filler D was used instead of the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 2 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 2 are shown in Table 2.

[0090] <Comparative Example 3>

A separator of Comparative Example 3 was obtained in the same manner as in Example 1, except that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 3 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 3 are shown in Table 2.

[0091] <Comparative Example 4>

A separator of Comparative Example 4 was obtained in the same manner as in Example 1, except that a cross-linked acrylic acid-resin filler having a volume average particle diameter of 5.0 μm and D90-D10 of 3.6 μm (hereinafter, referred to as "organic filler E") was used instead of the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 4 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 4 are shown in Table 2.

[0092] <Comparative Example 5>

A separator of Comparative Example 5 was obtained in the same manner as in Example 1, except that the average thickness a of the adhesive porous layer was changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 5 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 5 are shown in Table 2.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 154 of 559

[0093] <Comparative Example 6>

A separator of Comparative Example 6 was obtained in the same manner as in Example 1, except that the organic filler E was used instead of the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer was changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 6 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 6 are shown in Table 2.

[0094] <Comparative Example 7>

A separator of Comparative Example 7 was obtained in the same manner as in Example 1, except that a cross-linked acrylic acid-resin filler having a volume average particle diameter of 4.0 μm and D90-D10 of 2.5 μm (hereinafter, referred to as "organic filler F") was used instead of the organic filler A and that the average thickness a of the adhesive porous layer and the content of the filler therein were changed as shown in Table 1.

A test battery of Comparative Example 7 was obtained in the same manner as in Example 1.

The physical property values and evaluation results from the separator and the test battery of Comparative Example 7 are shown in Table 2.

[0095] With regard to the separators of Examples 1 to 8, moisture was vaporized at 120°C using a moisture vaporizing device (VA-100, manufactured by Mitsubishi Analytech Co., Ltd.) and then a water content was measured using a Karl-Fischer moisture meter (CA-100, manufactured by Mitsubishi Chemical Co., Ltd.). As a result, the water content of each of the separators of Examples 1 to 8 was 1,000 ppm or less.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 155 of 559

[0096] Table 1

	Average thickness a (μm) of adhesive porous layer	Resin type	Filler				a/r
			Type	Volume average particle diameter r (μm)	D90 – D10 (μm)	Content (% by mass)	
Example 1	2.1	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	5	1.2
Example 2	1.1	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	20	0.6
Example 3	1.5	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	25	0.8
Example 4	3.5	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	1	1.9
Example 5	4.7	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	0.3	2.6
Example 6	3.0	Resin A	Organic filler B	3.0	2.0	20	1.0
Example 7	2.2	Resin A	Inorganic fillers C, D	1.2	1.6	10	1.8
Example 8	2.1	Resins A, B	Organic filler A	1.8	1.3	30	1.2
Comparative Example 1	1.3	Resin A	–	–	–	0	–
Comparative Example 2	3.1	Resin A	Inorganic filler D	0.8	1.1	40	3.9
Comparative Example 3	5.5	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	20	3.1
Comparative Example 4	2.0	Resin A	Organic filler E	5.0	3.6	1	0.4
Comparative Example 5	0.7	Resin A	Organic filler A	1.8	1.3	5	0.4
Comparative Example 6	5.0	Resin A	Organic filler E	5.0	3.6	5	1.0
Comparative Example 7	2.1	Resin A	Organic filler F	4.0	2.5	30	0.5

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 156 of 559

[0097] Table 2

	Physical properties of separator						Roll appearance			Adhesive-ness to electrode	Cycle characteristics (%)
	Peeling force (N/cm)	Curving (mm)	Charge voltage (kV)	Surface roughness (μm)	Static friction coefficient	Dynamic friction coefficient	Wrinkle	Gauge band	Slit end surface		
Example 1	0.15	1	-0.5	1.8	0.23	0.14	Absent	Absent	Good	A	91
Example 2	0.18	1	-0.2	2.8	0.20	0.12	Absent	Absent	Good	B	85
Example 3	0.14	2	-0.2	2.9	0.21	0.12	Absent	Absent	Good	A	90
Example 4	0.16	1	-0.9	1.1	0.29	0.17	Absent	Absent	Good	A	90
Example 5	0.20	2	-1.3	1.0	0.50	0.30	Absent	Absent	Defective	A	88
Example 6	0.18	1	-0.3	4.2	0.22	0.13	Absent	Absent	Good	B	82
Example 7	0.16	1	-0.4	1.7	0.30	0.18	Absent	Absent	Good	A	90
Example 8	0.35	2	-0.2	3.0	0.21	0.12	Absent	Absent	Good	A	92
Comparative Example 1	0.14	4	-1.4	0.9	0.85	0.51	Present	Present	Defective	A	91
Comparative Example 2	0.17	2	-0.2	1.3	0.45	0.27	Present	Present	Good	A	90
Comparative Example 3	0.20	1	-0.8	1.1	0.32	0.19	Present	Present	Good	A	90
Comparative Example 4	0.14	2	-0.8	4.9	0.19	0.11	Absent	Absent	Defective	D	61
Comparative Example 5	0.13	1	-0.4	2.0	0.21	0.13	Absent	Absent	Defective	D	70
Comparative Example 6	0.18	2	-0.6	5.3	0.30	0.18	Absent	Absent	Good	C	65
Comparative Example 7	0.15	1	-0.3	3.0	0.50	0.15	Absent	Absent	Defective	D	78

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 157 of 559

[0098] As is evident from Table 2, the separators of Examples 1 to 8 have good adhesiveness to the electrode, and the batteries obtained by using the separators of Examples 1 to 8 have good cycle characteristics.

Further, in the separators of Examples 1 to 8, the development of a wrinkle and a gauge band was suppressed in the roll appearance, and good handling property was exhibited. Therefore, each of the separators of Examples 1 to 8 has high yield in the battery production.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0099] The separator of the invention is suitable for used in a non-aqueous secondary battery, specifically, a non-aqueous secondary battery having an aluminum-laminated outer package.

[0100] The disclosure of Japanese Patent Application No. 2011-231837, filed October 21, 2011, is incorporated herein by reference in their entirety.

All publications, patent applications, and technical standards mentioned in this specification are herein incorporated by reference to the same extent as if each individual publication, patent application, or technical standard was specifically and individually indicated to be incorporated by reference.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 158 of 559

CLAIMS

1. A separator for a non-aqueous secondary battery, comprising:

a porous substrate; and

an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer comprising:

a polyvinylidene-fluoride resin; and

a filler, a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfying the following Inequality (1):

Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$

wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

2. The separator for a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler in the adhesive porous layer is from 1% by mass to 30% by mass.

3. The separator for a non-aqueous secondary battery according to claim 1 or claim 2, wherein an average thickness of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate is from 0.5 μm to 5 μm.

4. The separator for a non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 3, wherein a volume average particle diameter of the filler is from 0.01 μm to 10 μm.

5. A non-aqueous secondary battery, comprising:

a positive electrode;

a negative electrode; and

the separator for a non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 4 arranged between the positive electrode and the negative electrode,

wherein the non-aqueous secondary battery obtains electromotive force by lithium doping/dedoping.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 159 of 559

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A separator for a non-aqueous secondary battery includes a porous substrate and an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer including a polyvinylidene-fluoride resin and a filler whose difference between a particle diameter at 90% cumulative volume and a particle diameter at 10% cumulative volume is 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfying Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$, wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 160 of 559

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of Docket No: Q211578

Ayumi IWAI, et al.

Appln. No.: National Stage Entry of PCT/JP2012/077135

Confirmation No.: Not Yet Assigned Group Art Unit: Not Yet Assigned

Filed: April 17, 2014 Examiner: Not Yet Assigned

For: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

PRELIMINARY AMENDMENT

MAIL STOP AMENDMENT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Prior to examination, please amend the above-identified application as follows on the accompanying pages.

TABLE OF CONTENTS

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION....2

AMENDMENTS TO THE CLAIMS....3

REMARKS....5

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION

Please replace the present title with the following amended title:

~~SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY AND NON-AQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY~~

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

Please add, on page 1, the following new paragraph after the title:

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is a National Stage of International Application No. PCT/JP2012/077135 filed October 19, 2012 (claiming priority based on Japanese Patent Application No. 2011-231837 filed October 21, 2011), the contents of which are incorporated herein by reference in their entirety.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 162 of 559

AMENDMENTS TO THE CLAIMS

This listing of claims will replace all prior versions and listings of claims in the application:

LISTING OF CLAIMS:

1 (Original). A separator for a non-aqueous secondary battery, comprising:

a porous substrate; and

an adhesive porous layer provided on one or both sides of the porous substrate, the adhesive porous layer comprising:

a polyvinylidene-fluoride resin; and

a filler, a difference between a particle diameter at 90% cumulative volume of the filler and a particle diameter at 10% cumulative volume of the filler being 2 μm or less, and the adhesive porous layer satisfying the following Inequality (1):

Inequality (1): $0.5 \leq a/r \leq 3.0$

wherein, in Inequality (1), "a" represents an average thickness (μm) of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate; and "r" represents a volume average particle diameter (μm) of the filler contained in the adhesive porous layer.

2 (Original). The separator for a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler in the adhesive porous layer is from 1% by mass to 30% by mass.

3 (Currently amended). The separator for a non-aqueous secondary battery according to claim 1 ~~or claim 2~~, wherein an average thickness of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate is from 0.5 μm to 5 μm.

4 (Currently amended). The separator for a non-aqueous secondary battery according to ~~any one of claims 1 to 3~~ claim 1, wherein a volume average particle diameter of the filler is from 0.01 μm to 10 μm.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 163 of 559

5 (Currently amended). A non-aqueous secondary battery, comprising:

a positive electrode;

a negative electrode; and

the separator for a non-aqueous secondary battery according to ~~any one of claims 1 to 4~~ claim 1 arranged between the positive electrode and the negative electrode,

wherein ~~the non-aqueous secondary battery obtains~~ electromotive force is obtained by lithium doping/dedoping in the non-aqueous secondary battery.

6 (New). The separator for a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein:

a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler in the adhesive porous layer is from 1% by mass to 30% by mass;

an average thickness of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate is from 0.5 μm to 5 μm; and

a volume average particle diameter of the filler is from 0.01 μm to 10 μm.

7 (New). The non-aqueous secondary battery according to claim 5, wherein:

a proportion of the filler with respect to a total mass of the polyvinylidene-fluoride resin and the filler in the adhesive porous layer is from 1% by mass to 30% by mass;

an average thickness of the adhesive porous layer on one of the sides of the porous substrate is from 0.5 μm to 5 μm; and

a volume average particle diameter of the filler is from 0.01 μm to 10 μm.

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 164 of 559

REMARKS

Entry and consideration of this Amendment are respectfully requested.

Respectfully submitted,

/Bruce E. Kramer/
Bruce E. Kramer
Registration No. 33,725

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: 202.293.7060
Facsimile: 202.293.7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Date: April 17, 2014

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 165 of 559

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	Not Yet Assigned
	Confirmation Number	Not Yet Assigned
	Filing Date	April 17, 2014
	First Named Inventor	Ayumi IWAI
	Art Unit	Not Yet Assigned
	Examiner Name	Not Yet Assigned
	Attorney Docket Number	Q211578

U.S. PATENTS

Examiner Initials	Cite No	Patent Number	Kind Code	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear

U.S. PATENT APPLICATION PUBLICATIONS

Examiner Initials	Cite No	Publication Number	Kind Code	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1.	2010/0173187	A1	2010-07-08	Nishikawa et al.	
	2.	2011/0281150	A1	2011-11-17	Yong et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials	Cite No	Foreign Document Number	Country Code	Kind Code	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T
	3.	2004-146190	JP	A	2004-05-20	TOMOEGAWA PAPER CO LTD		English Abstract
	4.	2007-273123	JP	A	2007-10-18	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD		English Abstract
	5.	99/36981	WO	A1	1999-07-22	MITSUBISHI ELECTRIC CORP		English Abstract
	6.	2010-240936	JP	A	2010-10-28	ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP		English Abstract
	7.	2010-15917	JP	A	2010-01-21	HITACHI MAXELL LTD		English Abstract
	8.	2008-508391	JP	A	2008-03-21	YONG HYUN HANG et al.		English Abstract of Corresponding US 2011/0281150
	9.	2008-524824	JP	A	2008-07-10	LG CHEMICAL LTD		English Abstract of Corresponding WO 2006/068428
	10.	2008/156033	WO	A1	2008-12-24	TEIJIN LTD		English Abstract; Corresponds to US 2010/0173187
	11.	2010-160939	JP	A	2010-07-22	TEIJIN LTD		English Abstract
	12.	2005-190736	JP	A	2005-07-14	TOMOEGAWA PAPER CO LTD		English Abstract
	13.	4988973	JP	B1	2012-08-01	TEIJIN LIMITED		English Abstract
	14.	4988972	JP	B1	2012-08-01	TEIJIN LIMITED		English Abstract

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

1 See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. 2 Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 3 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 4 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 5 Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	Not Yet Assigned
	Confirmation Number	Not Yet Assigned
	Filing Date	April 17, 2014
	First Named Inventor	Ayumi IWAI
	Art Unit	Not Yet Assigned
	Examiner Name	Not Yet Assigned
	Attorney Docket Number	Q211578

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS			
Examiner Initials	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	T
	15.	Japanese Office Action for JP 2013-510829 dated May 14, 2013	English Translation
	16.	International Search Report of PCT/JP2012/077135 dated January 8, 2013	

EXAMINER SIGNATURE			
Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

1 See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. 2 Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 3 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 4 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 5 Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets
Espacenet

Bibliographic data: JP2004146190 (A) — 2004-05-20

SEPARATOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY PROVIDED WITH SAME

No documents available for this priority number.

Inventor(s): SUGIYAMA HITOHIDE; TOTSUKA HIROMI; MITANI SHUJI; TAKAHATA MASANORI ± (SUGIYAMA HITOHIDE, ; TOTSUKA HIROMI, ; MITANI SHUJI, ; TAKAHATA MASANORI)

Applicant(s): TOMOEGAWA PAPER CO LTD ± (TOMOEGAWA PAPER CO LTD)

Classification: - **international:** ***C08J9/36; H01M10/40; H01M2/16;*** (IPC1-7): C08J9/36; C08L23/00; H01M10/40; H01M2/16
- **cooperative:** Y02E60/122

Application number: JP20020309623 20021024

Priority number (s): JP20020309623 20021024

Also published as: JP4431304 (B2)

Abstract of JP2004146190 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a lithium ion secondary battery, superior in electrolytic solution retention properties, adhesion and bondability to electrodes, and dimensional stability, having high and uniform ionic conductivity, reduced interfacial resistance to electrodes, and shutdown properties; and to provide a lithium ion secondary battery superior in capacity characteristics, charge and discharge characteristics, cycle characteristics, safety, reliability, and the like. ; SOLUTION: The separator for the lithium ion secondary battery has a porous layer, containing a vinylidene fluoride resin as a main component formed on at least one surface of a porous base material made of polyolefin, where the mean pore diameter of the porous layer is 0.1-5 [mu]m on the outer surface of the layer and 0.5-10 [mu]m in the inside of the layer, and the mean pore diameter is smaller on the outer surface than inside the layer. The lithium ion secondary battery of superior capacity characteristics, charge and discharge characteristics, cycle characteristics, safety, reliability, and the like can be provided by using the separator. ; COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Last updated: 11.12.2013 Worldwide Database 5.8.15.10; 93p

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-146190
(P2004-146190A)
(43)公開日　平成16年5月20日(2004.5.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	H01M	2/16	P	4F074
C08J 9/36	H01M	2/16	L	5H021
H01M 10/40	C08J	9/36	CES	5H029
// C08L 23:00	H01M	10/40	Z	
	C08L	23:00		

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2002-309623(P2002-309623)
(22)出願日　平成14年10月24日(2002.10.24)

(71)出願人　000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋１丁目５番１５号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100101465
弁理士　青山　正和
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100107836
弁理士　西　和哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池用セパレータおよびこれを備えたリチウムイオン二次電池

(57)【要約】
【課題】電解液保持性、電極との密着性・接着性、寸法安定性に優れ、高く均一なイオン伝導性を有し、電極との界面抵抗が低減され、さらにシャットダウン性も備えたセパレータを提供し、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供する。
【解決手段】ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、該多孔質層は、外表面の平均孔径が０．１～５μｍ、内部の平均孔径が０．５～１０μｍであり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいリチウムイオン二次電池用セパレータ。このセパレータを備えることにより、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供できる。
【選択図】　なし

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 169 of 559

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、
該多孔質層は、外表面の平均孔径が０．１～５μｍ、内部の平均孔径が０．５～１０μｍであり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。
【請求項２】
前記多孔質層は、１ｍ^{2}当たり０．５～１０ｇの質量で形成されていることを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。
【請求項３】
ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が、１０００秒／１００ｍｌ以下であることを特徴とする請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータを具備していることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータおよびこれを備えたリチウムイオン二次電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、ノートパソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器は、急激に小型化、軽量化、薄型化するとともに広く普及している。また、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車についても一部実用化が始まっている。
このような背景により、これらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっていて、特に、非水電解質を使用したリチウムイオン二次電池は、作動電圧が高く、高エネルギー密度を有する電池として既に実用化されている。　リチウムイオン二次電池は、一般に、正極と負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介装して成る電極群を、負極端子も兼ねる電池缶の中に所定の有機電解液などの非水電解液とともに収容し、電池缶の開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガスケットを介して密閉した構造になっている。
このようなリチウムイオン二次電池は、上述したように作動電圧が高く、高エネルギー密度を有するという長所を備えているが、電解液として揮発性の有機溶媒を一般に使用することから、過充電時などに発火する可能性などが指摘され、自動車用途などには使用が限られている。
【０００３】
そこで、このようなリチウムイオン二次電池に使用されるセパレータとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる安全性に優れた多孔膜が広く用いられている。これらポリオレフィン系樹脂の多孔膜は、過充電や異常短絡状態にともなって電池内部が加熱した際には、熱溶融により多孔質構造が無孔質構造に変化して電極間反応を停止させ、有機溶媒の発火を防ぐ、いわゆるシャットダウン特性をも有しており、リチウムイオン電池の安全性確保のための重要な特性を有している。また、ポリオレフィン系樹脂は、有機溶媒との反応性が低いことからもセパレータ材料として適している。
ところが、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔膜は電解液との親和性が低いために、電解液を保持した場合、電解液が空孔内部に単に充填されているに過ぎず、電解液の保持性が低いという問題があった。電解液の保持性が低いと、電池の容量低下、サイクル特性の悪化、使用温度の制限などの問題を誘発する場合があった。さらに、ポリオレフィン系樹脂は、他の樹脂や他の材料との接着性が乏しいために、電極との界面に隙間を生じ易く、そ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 170 of 559

の結果、電池の容量の低下、充放電特性の悪化を引き起こす場合があった。

【０００４】

ポリオレフィン系樹脂の多孔膜をセパレータとして使用した場合の上記問題を解決するために、ポリオレフィン系樹脂の代わりにポリフッ化ビニリデン樹脂を用いることも検討されている。ポリフッ化ビニリデン樹脂は、電解液との親和性が良好であって電解液の保液性に優れるうえ、電極との密着性にも優れている。ところが、ポリフッ化ビニリデン樹脂からなるセパレータが電解液を保持する際には、ポリフッ化ビニリデン樹脂が膨潤するため、寸法変化を生じ易いという問題があった。リチウムイオン二次電池の内部でこのような寸法変化が生じると、電極間の絶縁性が維持できないという問題を生じる場合がある。

【０００５】

そこで、このような寸法変化が抑制されたセパレータとして、ポリオレフィン系樹脂不織布、ポリオレフィン系樹脂多孔膜などからなる補強材層中に、ポリフッ化ビニリデン樹脂を充填、一体化した複合樹脂膜や、補強材層にポリフッ化ビニリデン層を積層した複合樹脂膜が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

ところが、このような複合樹脂膜では、ポリフッ化ビニリデン樹脂の膨潤に起因する寸法変化は抑制されるものの、ポリフッ化ビニリデン樹脂は空孔を有していないために、電解液を保持する際には、ポリフッ化ビニリデン樹脂が均一に膨潤、ゲル化しつつ電解液を保持することとなる。このように均一にゲル化した状態においては、電解液の流動性は著しく低下し、イオン伝導性が低下するため、電池容量の低下につながる。さらに、補強材層として多孔膜を使用しても、この多孔膜にポリフッ化ビニリデン樹脂が充填された場合には、上述したようなシャットダウン特性がポリフッ化ビニリデン樹脂により阻害される可能性があり、このようなセパレータは用途が限定されてしまう。

【０００６】

一方、シャットダウン特性が阻害されず、高いイオン伝導性を有するセパレータとして、ポリオレフィン微多孔膜の膜表面の片面または両面に、ポリマー層を５０％以下の表面被覆率で点在させたセパレータが開示されている（例えば、特許文献２参照）。

【０００７】

【特許文献１】

特開２００１－１７６４８２号公報

【特許文献２】

特開２００１－１１８５５８号公報

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなセパレータにあっては、シャットダウン特性が阻害されず、高いイオン伝導性を一応維持可能であるが、ポリマー層が表面を均一に被覆していないために、イオン伝導性が局部的に高い部分と低い部分とが生じる。このようにイオン伝導性の差が生じると、イオンの移動はイオン伝導性の低い部分に集中するため、局所的な電極デンドライトの発生、さらには内部短絡の原因となる場合があった。

【０００９】

本発明の目的は、このように従来のセパレータにおける問題点を解決し、電解液保持性、電極との密着性・接着性、寸法安定性に優れ、高く均一なイオン伝導性を有し、電極との界面抵抗が低減され、さらにシャットダウン性も備えたリチウムイオン二次電池用セパレータを提供し、さらにこのセパレータを使用することにより、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータ（以下、セパレータという。）は、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、該多孔質層は、外表面の平均孔径が０．１～５μｍ、内部の平均

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 171 of 559

孔径が０．５～１０μｍであり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいことを特徴とする。
このようなセパレータはポリオレフィンからなる多孔質基材を備えているので、寸法安定性、耐熱性に優れるとともに、過充電や異常短絡状態によってこのセパレータを具備したリチウムイオン二次電池（以下、電池という。）の内部が加熱した際には、シャットダウン特性を発現し、安全性にも優れる。また、この多孔質基材の片面にはフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が均一に設けられているので、電池内部においてイオン伝導度の差を生じず、局所的な電極デンドライトの発生、内部短絡を抑制できる点からも安全性が高い。さらに、この多孔質層は、外表面の平均孔径および内部の平均孔径が特定に制御されているので、電極との密着性・接着性に優れ界面抵抗を低減できるうえ、電気化学反応によってガスが発生した場合でも、電極との界面を強く密着させることができる。また、電解液保持性にも優れるためイオン伝導性も良好である。

【００１１】

また、前記多孔質層が、１ｍ^{2}当たり０．５～１０ｇの質量で形成されていると、このセパレータと電極との密着性が特に良好となり、電池のイオン伝導性低下を抑制し、界面抵抗を低減することもできる。
さらに、ガーレ透気度測定装置を用いて測定される透気度が、１０００秒／１００ｍｌ以下であると、電解液を十分に保持でき、かつ、電解液の通液性が良好となるため、イオン伝導性が向上する。
そして本発明の電池は、このようなセパレータを具備しているので、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性に優れる。

【００１２】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。
本発明のセパレータは、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成されたものである。
ここでポリオレフィンとしては、電気化学的に安定であれば特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、これらの共重合体、これらを組み合わせた混合物が挙げられる。
そして、これらポリオレフィンに有機または無機粒子を配合し、膜状に成形した後、粒子を抽出、乾燥し、さらに延伸などを行うことにより、膜状の多孔質基材を製造することができる。また、膜状に成形する際には、必要に応じて可塑剤などの添加剤を配合してもよい。

【００１３】

ポリオレフィンからなる多孔質基材の厚みには特に制限はないが、２００μｍ以下であることが好ましい。２００μｍを超えると、製造されるセパレータの厚みが大きくなり、その結果、このセパレータを電池に備えた場合に電極間距離が大きくなり、内部抵抗が増大する傾向がある。より好ましい厚みは、５～５０μｍである。厚みが５０μｍ以下であると、セパレータの厚みも小さくでき、電池を薄型化できる。しかしながら、厚みが５μｍ未満であると強度が低下し、電池の安全性が不十分となる可能性が生じる。また、セパレータの製造が困難となり、セパレータおよび電池の生産性が低下する。このような観点から最も好ましい範囲は１０～２５μｍである。厚みがこの範囲であれば、過充電や異常短絡状態にともなって電池内部が加熱した際には、熱溶融により多孔質構造が無孔質構造に変化して電極間反応を停止させ、電解液である有機溶媒の発火を防ぐ、いわゆるシャットダウン特性も非常に優れる。

【００１４】

また、ポリオレフィンからなる多孔質基材は、ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が、１０００秒／１００ｍｌ以下であることが好ましい。測定された透気度が低いほど通液性が良好で、電解液の移動が容易となり、イオン伝導性が向上する。また、このような透気度の多孔質基材を使用すると、後述するように、この多孔質基材にフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を設けた場合であっても、セパレータとしての透気度

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 172 of 559

を容易に１０００秒／１００ｍｌ以下の範囲とすることができ、その結果、イオン伝導性の良好なセパレータとすることができる。また、ポリオレフィンからなる多孔質基材がこのような透気度を有する場合、この多孔質基材の空孔率は２０～８０Ｖｏｌ％の範囲となる。

【００１５】

このようなポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面には、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成される。フッ化ビニリデン系樹脂は電気化学的に安定であり、電池が有する電極電位の間で十分な電位窓を有していることから好ましい。

このようなフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層が片面のみに形成されものをセパレータとして電池に使用する場合、多孔質層が形成された側が正極または負極のどちら側に配置されてもよい。しかしながら、多孔質層を多孔質基材の両面に形成すると、このセパレータと正極および負極との接着性、密着性が良好となり、イオン伝導性も向上するため好ましい。

【００１６】

この多孔質層は、外表面の平均孔径が０．１～５μｍの範囲で、内部の平均孔径が０．５～１０μｍの範囲であり、かつ、外表面の平均孔径が内部の平均孔径より小さいように制御されている。なお、外表面の平均孔径は、多孔質層の外表面をＳＥＭなどで観察し、任意に選択された少なくとも２０個の孔の孔径を測定し、これを平均することにより算出される。また、内部の平均孔径は、多孔質層の縦断面をＳＥＭなどで観察し、外表面に露出していない孔を任意に少なくとも２０個選択して、その孔径を測定し、これを平均することにより算出される。また、ここで孔径とは、孔が略円形でなく略楕円形などの場合には、長径のことを指す。

【００１７】

多孔質層の外表面は、このセパレータを電池に使用した際に、電極と密着する部分である。よって、その平均孔径が大きすぎると、結果として電極と接触するフッ化ビニリデン系樹脂の接触面積が小さくなり、電極との密着性、接着性が低下する。一方、平均孔径が小さすぎると、電解液の通液が困難となり、イオン伝導性が低下する。したがって、外表面の平均孔径を０．１～５μｍの範囲とすることによって、電極との密着性を確保でき、かつ、電解液の通液も十分となる。また、正極や負極に用いられる電極活物質の粒径は様々ではあるものの、一般的に５μｍ以上であることが多い。この点からも、外表面の孔径が５μｍ以下であると、セパレータと電極とを接合した際に電極活物質が多孔質層中に混入して局所的な短絡を招くことを、防止できる。また、外表面の平均孔径がこのような範囲であると、電極とこの外表面とを接着させた場合に、外表面の孔が電極表面の凹凸を吸収し、電極接合後の正極／セパレータ／負極の複合体における厚み斑を軽減しつつ、電極とセパレータとを隙間なく密着させることも可能である。

【００１８】

一方、多孔質層の内部の平均孔径は、電界液の漏液を防ぎ、保持する電解液の量と電解液の移動の自由度とを確保しつつ、多孔質層の強度を維持可能な範囲であることが重要であり、０．５～１０μｍである。すなわち、平均孔径が０．５μｍ未満では、保持可能な電解液の量が低下するとともに、電解液の移動の自由度も低下し、イオン伝導性が悪くなる。一方、平均孔径が１０μｍを超えると多孔質層の強度が低下し、多孔質構造を維持しにくいうえ、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する電解液との親和性が十分に発現せず、電解液が多孔質層から漏液しやすい。より好ましい範囲は０．５～５μｍである。

【００１９】

また、多孔質層の外表面と内部の平均孔径はそれぞれ上記範囲であって、しかも、外表面の平均孔径が内部の平均孔径より小さくなるように制御されている。このように外表面の孔径が内部の孔径よりも小さいと、フッ化ビニリデン系樹脂からなる孔壁との間の弱い相互作用によって孔内に保持されている電解液が、孔の内部に安定に保持されやすく、電解液の漏液が起こりにくい。

このように多孔質層の外表面と内部との孔径を上述のように異ならせ、特定の関係に制御

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 173 of 559

することにより、電解液の通液性が良好で、かつ、電解液の漏液が抑制され、電極との密着性を強固に維持可能なセパレータを得ることができる。その結果、このセパレータを備えた電池は、イオン伝導性が良好で容量低下がなく、サイクル特性、充放電特性、安全性にも優れたものとなる。

【００２０】

多孔質層の主成分であるフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独からなるホモポリマー（ポリフッ化ビニリデン）の他、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンからなる群より選ばれる１種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマーを使用してもよい。また、これらを単独で、または混合して使用することも可能であるが、ポリフッ化ビニリデンは耐熱性が高いため、得られたセパレータに電解液を保持させ、電池内に収めた状態においても十分な耐熱性を発現するために好ましい。

【００２１】

また、使用されるフッ化ビニリデン系樹脂の分子量には特に制限はないが、質量平均分子量が１３万～５０万であることが好ましい。質量平均分子量が１３万未満の場合には、電解液に対する耐溶剤性が低く、部分的に溶解してしまい、その結果、電池内でのイオン伝導性の差が生じ、局所的な電極デンドライトの発生、内部短絡を誘発する可能性がある。一方、質量平均分子量が５０万を超えると、フッ化ビニリデン系樹脂と電解液との親和性が低下して、フッ化ビニリデン系樹脂が電解液によりほとんど膨潤しなくなるため、電解液の保持性が低くなり、サイクル特性が低下する傾向にある。さらには、フッ化ビニリデン系樹脂の質量平均分子量を１５万～５０万、より好ましくは３０～５０万とすると、電池が過充電などにより加熱された場合でも、フッ化ビニリデン系樹脂の電解液に対する耐溶解性を維持でき、かつ、電解液との親和性にも非常に優れる。

【００２２】

このようなフッ化ビニリデン系樹脂は、例えば、乳化重合法、懸濁重合法などの公知の重合法による不均一重合系で、適宜重合条件を設定して製造すればよいが、特に乳化重合法は、経済性、生産性の点で優れていることから好ましい。具体的には、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物、さらには還元剤を組み合わせたレドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウムなどを乳化剤に用い、加圧加熱下の条件の下で行う。

【００２３】

フッ化ビニリデン系樹脂から、孔径が特定に制御された多孔質層を形成する方法としては、相分離法、乾燥法、抽出法、発泡法などが挙げられる。

例えば、乾燥法で多孔質層を形成する場合には、まず、フッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解した溶液またはスラリーを調製し、これを、離型処理したポリマーフィルムなどからなる離型フィルムの表面にコーティングし、乾燥する。この際、特に溶媒として、使用するフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒と貧溶媒とを組み合わせて使用し、また、貧溶媒としては、良溶媒よりも高沸点のものを選択する。このように溶媒を選択して組み合わせて使用し、これにフッ化ビニリデン系樹脂を溶解させた溶液またはスラリーをコーティングし、乾燥することで、良溶媒が貧溶媒より先に蒸発し、ついで溶解度が低下したフッ化ビニリデン系樹脂が析出を開始し、貧溶媒の存在体積相当の空孔率を有する多孔質構造をとることとなる。そして、ここで、良溶媒と貧溶媒の組み合わせ、その比率、溶媒中のフッ化ビニリデン系樹脂の溶解濃度、乾燥条件などを適宜調整することにより、多孔質層における孔径を上記所望のように制御することができる。

【００２４】

こうして離型フィルム上に多孔質層を形成した後、この多孔質層上にポリオレフィンからなる多孔質基材を配し、平板プレス、ラミネーターロールなどによりこれらを貼り合わせ、その後、離型フィルムを剥離することにより、ポリオレフィンからなる多孔質基材上にフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層を形成することができる。

また、このように離型フィルムを使用して多孔質層を形成するかわりに、多孔質基材の表面に、直接、フッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解した溶液またはスラリーをコーティン

グし、多孔質層を形成してもよい。この場合にも、良溶媒と貧溶媒の組み合わせ、その比率、溶媒中のフッ化ビニリデン系樹脂の溶解濃度、乾燥条件などを適宜調整することにより、多孔質層における孔径を上記所望のように制御することができる。

【００２５】

抽出法で多孔質層を形成する場合には、フッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解させて得られた溶液を離型フィルムにコーティングした後、これをフッ化ビニリデン系樹脂の貧溶媒中に浸漬し、コーティングされたフッ化ビニリデン系樹脂中の良溶媒を抽出し、貧溶媒と置換することにより多孔質構造とすることができる。そして、これを乾燥法の場合と同様に、ポリオレフィンからなる多孔質基材に貼り合わせ、離型フィルムを剥離することにより、多孔質基材上に多孔質層を形成することができる。また、抽出法の場合にも、離型フィルムを使用せずに、直接、多孔質基材上にフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解させて得られた溶液をコーティングし、その後これをフッ化ビニリデン系樹脂の貧溶媒中に浸漬してもよい。

【００２６】

なお、離型フィルムや多孔質基材上に、溶液またはスラリーをコーティングする方法としては特に制限はなく、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法などが挙げられる。

また、フッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒としては、例えば、１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどのアミド系、ジメチルスルホキシドなどのスルホン系、２－ブタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系、テトラヒドロフランなどのエーテル系などが例示でき、貧溶媒としては、例えばメタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノールなどのアルコール系、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのエーテル系、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、メチルカーボネートなどの炭酸エステル系、デカン、ドデカンなどの炭化水素系、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル系などが例示できるがこれらに限定されるものではない。また、良溶媒および貧溶媒において、各々２種類以上を混合して用いることもできる。

【００２７】

なお、ポリオレフィンからなる多孔質基材の両面に多孔質層を形成する場合には、片面ずつ形成してもよいし、両面に同時にコーティングしたり、両面に同時に別途製造した多孔質層を積層して平板プレスなどで貼り合わせてもよい。

【００２８】

また、このような多孔質層は、１m^2当たり０．５～１０ｇの質量で形成されることが好ましい。すなわち、多孔質基材の片面だけに多孔質層が形成される場合には、この片面の多孔質層がこのような質量範囲で形成されることが好ましく、両面に形成される場合には、両面合わせてこのような質量範囲で形成されることが好ましい。

多孔質層が１m^2当たり０．５ｇ／m^2未満の質量で形成されると、電極との密着性に寄与するフッ化ビニリデン系樹脂の量が極めて少なくなることとなり、十分な密着性が発現しない場合があるが、多孔質層が１m^2当たり０．５ｇ／m^2以上の質量で形成されると、密着性は十分となる。一方、多孔質層が１m^2当たり１０ｇ／m^2を超えて形成されても、密着性はそれ以上はほとんど向上しない。よって、多孔質層が１０ｇ／m^2を超えて形成されると、多孔質層の厚みが厚くなり、電池の薄型化にとって不利となるばかりか、体積エネルギー密度を低下させる。したがって、好ましい質量は０．５～１０ｇ／m^2、さらに好ましくは１～５ｇ／m^2である。このような質量で多孔質層が形成されると、各種性能のバランスが最も優れた電池を提供可能なセパレータとすることができる。

【００２９】

また、多孔質層の厚みには特に制限はないが、イオン伝導度、電極との密着性、電池の薄型化の観点から０．５～８μｍが好ましい。厚みが０．５μｍ未満であると、特に電極と

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 175 of 559

の密着性が低下する傾向がある。さらに好ましくは厚みが０．５～５μｍ、より好ましくは０．５～１．５μｍの範囲であると、イオン伝導性が一段と向上する。

【００３０】

また、多孔質層中には、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする限りにおいて、必要に応じて、電気化学的に安定な粒子や繊維状物などを含有させて、多孔質層の機械強度、寸法安定性を向上させてもよい。このような粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウムなどの無機粒子、フェノール樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、メラミン樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂粒子などの有機粒子が挙げられ、繊維状物としては、例えば、アパタイト繊維、酸化チタン繊維、金属酸化物のウィスカーなどの無機繊維状物、アラミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維などの有機繊維状物が挙げられる。これらの粒子、繊維状物の形状、粒径に特に制限はなく、適宜選択して用いることができる。また、これらの粒子や繊維状物を含有させる場合には、上述したように、例えば乾燥法、抽出法などで多孔質層を形成する際にコーティングする溶液またはスラリー中に、これらを添加しておけばよい。

【００３１】

このようにして特定の孔径の多孔質層を、好ましくは上述したような１ｍ^{2}当たりの樹脂質量でポリオレフィンからなる多孔質基材上に形成することにより、ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が１０００秒／１００ｍｌ以下のセパレータを容易に製造することができる。透気度が１０００秒／１００ｍｌを超えると、イオン伝導性が低下する傾向がある。透気度をより好ましくは５００秒／１００ｍｌ以下、さらに好ましくは１～２００秒／１００ｍｌとすることにより、優れたイオン伝導性を有するセパレータとすることができる。

【００３２】

次に、以上説明したセパレータを備えた電池について説明する。

電池の構造には特に限定はなく、正極および負極と、セパレータとから構成される積層型電池や円筒型電池が例示できる。

正極および負極には、電極活物質を用いるが、電池の正極活物質としては、組成式$LixM_2O_2$、または$LiyM_2O_2$（ただし、Ｍは遷移金属、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 2$）で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層構造の金属カルコゲン化合物などが挙げられ、その具体例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2Mn_2O_4$、MnO_2、FeO_2、V_2O_5、V_6O_{13}、TiO_2、TiS_2などが挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリアセン、ポリピロールなどの導電性高分子が挙げられる。さらに無機化合物、有機化合物を問わず、これら各種活物質を混合して用いてもよい。

【００３３】

電池の負極活物質としては、リチウムおよび／またはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質である炭素材料、グラファイト、コークスなど、その他、Ａｌ、Ｓｉ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｃｄなどとリチウムとの合金、$LiFe_2O_3$などの遷移金属複合酸化物、WO_2、MoO_2などの遷移金属酸化物、グラファイト、カーボンなどの炭素質材料、$Li_5(Li_3N)$などの窒化リチウム、さらに金属リチウム箔などのリチウム金属、またはこれらの混合物を用いてもよい。

【００３４】

特に好ましい負極活物質としては、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金または酸化物材料が挙げられ、正極活物質としては、リチウムイオンがインターカーレート・デインターカーレート可能な酸化物または炭素材料などが挙げられる。このような活物質が使用された電極を用いることにより、良好な特性の電池を得ることができる。

ここで炭素材料の具体例としては、メソフェーズカーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然または人造のグラファイト、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。これらの中でもグラファイトやメソフェーズカーボンブラックが好ましく、その平均粒径は１～３０μｍ、特

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 176 of 559

に５～２５μｍであることが好ましい。平均粒径が上記範囲よりも小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつきが大きくなる傾向にある。また上記範囲よりも大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、グラファイトと集電体の接触やグラファイト同士の接触が均一でなく、ばらつくことによると考えられる。
リチウムイオンがインターカーレート、デインターカーレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_4$、LiV_2O_4等が挙げられる。これらの酸化物は粉末として用いられるが、粉末の平均粒子径は１～４０μｍであることが好ましい。

【００３５】

また、電極には、必要に応じて導電助剤が添加される。導電助剤としては好ましくは、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀などの金属が挙げられ、これらのなかでは特にグラファイト、カーボンが好ましい。電極の形成に用いるバインダーとしては、フッ素樹脂、フッ素ゴムなどが挙げられ、バインダーの量は電極の３～３０質量％程度の範囲が適当である。

【００３６】

電池を作製するには、まず、電極活物質と、必要に応じて添加される導電助剤とを、ゲル電解質溶液またはバインダー溶液に分散して電極塗布液を調製し、この電極塗布液を集電体に塗布する。集電体は、電池を備えるデバイスの形状やケース内への配置方法に応じて、公知の集電体から適宜選択して使用すればよい。通常、正極にはアルミニウムなど、負極には銅、ニッケルなどが使用される。
電極塗布液を集電体に塗布したあと、溶媒を蒸発させることにより、集電体に活物質層が形成された正極および負極がそれぞれ得られる。電極塗布液の塗布厚は、５０～４００μｍ程度とすることが好ましい。

【００３７】

このようにして得られた正極および負極と、上述したセパレータとを、正極、セパレータ、負極の順に積層し、圧着して電子素体を作製し、外装材に充填する。なお、積層の際には、電極の活物質層側がセパレータと接するように配置する。また、ここで、圧着する際にあらかじめセパレータに電解液を含浸しておいてもよいし、電子素体を外装材に充填してから電解液を注入してもよい。その後、電極端子、安全装置などを適宜接続した後、外装材を封止する。

【００３８】

ここで電解液としては、有機溶媒に電解質塩を溶解した混合溶液が使用される。有機溶媒としては、高い電圧をかけた場合でも分解が起こらないものが好ましく、例えば、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、γ－ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトロヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテートなどの極性溶媒、もしくはこれら溶媒の２種類以上の混合物が挙げられる。
電解液に溶解する電解質塩としては、リチウムイオン二次電池の場合、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_6$、$LiCF_3CO_2$、$LiPF_6SO_3$、$LiN(SO_3CF_3)_2$、$Li(SO_2CF_2CF_3)_2$、$LiN(COCF_3)_2$および$LiN(COCF_2CF_3)_2$などのリチウムを含む塩、またはこれらの２種以上の混合物を使用できる。

【００３９】

以上説明したように、上述のセパレータにあっては、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成されているので、すでに説明した特許文献１に記載されたセパレータとは異なり、ポリオレフィンの溶融がフッ化ビニリデン系樹脂に阻害されることがなく、シャットダウン特性を十分に発現する。また、ここで多孔質層は多孔質基材を均一に被覆しているので、特許文献２に記

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 177 of 559

載されたセパレータとは異なり、イオン伝導性が局部的に高い部分と低い部分とが生じことなく、局所的な電極デンドライトの発生や、さらには内部短絡を回避できる。
さらにこのようなセパレータにあっては、多孔質層の孔径が特定に制御されているので、電解液保持性が優れイオン伝導度も良好なうえ、電極と接着させた場合に、外表面の孔が電極表面の凹凸を吸収し、電極接合後の正極／セパレータ／負極の複合体における厚み斑を軽減しつつ、電極とセパレータとを隙間なく密着させることもできる。これらの優れた特性は、電気化学反応が電池内部で均一に行われるために重要であり、電池の容量特定、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性を向上させる因子となる。
さらに、このようなセパレータと電極との優れた密着性、接着性は、イオン伝導度の向上、界面抵抗の低減に加え、電池内部でガスが発生した際などの電極間剥離を抑制する効果も発現し、電池のサイクル寿命を向上させることが可能である。

【００４０】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

＜実施例１＞

（セパレータ（１）の作製）

厚みが２５μｍで透気度が約１００秒／１００ｍｌのポリエチレン製多孔膜を多孔質基材として用い、この多孔質基材に以下のようにしてフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を形成した。
まず、質量平均分子量が約１３万のポリフッ化ビニリデン（ＰＦＶｄ）１０質量部と、１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１００質量部とを混合し、この混合液を上記ポリエチレン製の多孔質基材上の片面に塗布した後、これをメタノール中に浸漬した。充分に浸漬した後、これを引き上げ、室温下で乾燥させることで、ポリエチレン製の多孔質基材の片面にＰＦＶｄからなる多孔質層を形成し、セパレータを得た。

【００４１】

（セパレータの諸物性の測定、評価）

（１）多孔質層の孔径

得られたセパレータにおける形成された多孔質層の厚みは８μｍであった。
また、このセパレータの断面と外表面のＳＥＭ写真をそれぞれ図１と図２に示す。多孔質層の内部の孔径を測定するために、断面のＳＥＭ写真（図１）より外表面に露出していない孔を任意に２０個選び出し、その孔径を測定し、これを平均したところ、内部の孔径は平均で６．３μｍであり、最小のものでも３．５μｍであった。一方、外表面の孔径を計測するために、外表面のＳＥＭ写真（図２）より任意に２０個の孔を選び出し、この孔径の平均を算出したところ、外表面の孔径は平均で２．２μｍであり、最大のものでも２．５μｍであった。なお、ここで孔径とは、孔が略円形でなく略楕円形などの場合には、長径のことを指す。

【００４２】

（２）セパレータの透気度

得られたセパレータの透気度、多孔質層（ＰＦＶｄ）の１ｍ^{2}当たりの質量、電解液の含浸率および保持性、イオン伝導度を評価した。
透気度は安田精機社製ガーレ式デンソメーターＢ型を用いて測定した。
電解液の含浸率および保持性は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを質量比で１：１の割合で混合した溶媒に、１ｍｏｌ／１となるようにＬｉＰＦ$_6$を溶解して電解液を調製し、この電解液中にセパレータを真空含浸した後、これを溶媒中から引き上げ、表面に付着した溶媒を慎重に拭き取り、電解液の含浸率を測定した。
さらに、この電解液を含有したセパレータを８０℃の環境下１０日間放置した後の電解液保持性を、質量測定により算出した。
イオン伝導度は、上記電解液を含浸したセパレータについて、交流インピーダンス法を用いて測定した。この際の電極にはステンレス電極を用いた。
得られたセパレータの諸物性は表１に示した。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 178 of 559

【００４３】
＜実施例２＞
ポリエチレン製の多孔質基材の両面にＰＦＶｄからなる多孔質層を、片面ずつ形成させた以外は実施例１と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ（２）を得た。得られたセパレータ（２）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。
【００４４】
＜実施例３＞
多孔質層を形成するＰＦＶｄとして、質量平均分子量が約３０万のＰＦＶｄを１２質量部を用いた以外は実施例２と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ（３）を得た。得られたセパレータ（３）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。
【００４５】
＜実施例４＞
フッ化ビニリデン系樹脂として、質量平均分子量が約２７万のビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体を１２質量部を用いること以外は実施例２と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ（４）を得た。得られたセパレータ（４）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。
【００４６】
＜比較例１＞
多孔質層を形成せずに、実施例１で用いたポリエチレン製の多孔質基材をそのままセパレータ（５）とし、この諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。
【００４７】
＜比較例２＞
質量平均分子量が約１３万のＰＦＶｄ１０質量部と、１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を１００質量部とを混合し、この混合液中に厚みが２５μｍで透気度が約１００秒／１００ｍｌのポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、６０℃で乾燥して、孔のないＰＦＶｄ樹脂層がポリエチレン製の多孔質基材両面に形成されたセパレータ（６）を得た。得られたセパレータ（６）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。諸物性は、表１に示した。
【００４８】
＜比較例３＞
質量平均分子量が約１３万のＰＦＶｄ１０質量部と、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１００質量部と、フタル酸ジブチル４質量部とを混合し、この混合液中に厚みが２５μｍで透気度が約１００秒／１００ｍｌのポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、６０℃で一晩乾燥した。このようにして、ポリエチレン製の多孔質基材の両面にフッ化ビニリデン樹脂化合物を主成分とする多孔質層が形成されたセパレータ（７）を得た。得られたセパレータ（７）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。諸物性は、表１に示した。
【００４９】
＜比較例４＞
質量平均分子量が約１３万のＰＦＶｄ１０質量部と、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１００質量部と、フタル酸ジブチル１質量部とを混合し、この混合液中に厚みが２５μｍで透気度が約１００秒／１００ｍｌのポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、６０℃で一晩乾燥した。このようにして、ポリエチレン製の多孔質基材の両面にフッ化ビニリデン樹脂化合物を主成分とする多孔質層が形成されたセパレータ（８）を得た。得られたセパレータ（８）の諸物性を実施例１と同様にして測定、評価した。結果を表１に示す。諸物性は、表１に示した。
【００５０】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 179 of 559

【表１】

	多孔質層の厚み[1]	内部の平均孔径	外表面の平均孔径	透気度	多孔質層の質量	電解液の含浸率[2]	電解液の保持性[3]	イオン伝導度 (25℃)
	μm	μm	μm	秒/１００ｍｌ	g/m^2	質量%	質量%	S/cm
実施例１	8/—	6.3	2.2	270	3.9	66	62	1.8×10^{-3}
実施例２	4/4	3.3	1.7	240	4.2	74	71	3.3×10^{-3}
実施例３	2/2	2.3	1.1	180	2.6	63	62	3.4×10^{-3}
実施例４	1.5/1.5	0.9	0.5	145	1.7	52	49	2.1×10^{-3}
比較例１	—/—	—	—	100	—	0	—	—
比較例２	(1/1)	—	—	∞	(4.0)	0	—	—
比較例３	1/1	2.1	5.8	160	1.7	48	31	9.7×10^{-4}
比較例４	0.5/0.5	0.1	0.5	75000	1.8	9	5	3.4×10^{-4}

1) 片面の厚み／他方の面の厚み
2) （含浸後のセパレータ質量－含浸前のセパレータ質量）／含浸後のセパレータ質量×１００（%）
3) （放置前のセパレータ質量－放置後のセパレータ質量）／放置前のセパレータ質量×１００（%）

【００５１】
表１の結果から、実施例１～４で作製されたセパレータ（１）～（４）は、電解液の含浸率が優れるうえ、その保持性も極めて優れていた。
それに対して比較例１および２のセパレータ（５）および（６）は、電解液を含浸し保持させることが難しく、比較例３および４のセパレータ（７）および（８）は、含浸率および保持性が不十分であった。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 180 of 559

よって、実施例のセパレータ（１）～（４）は、そのイオン伝導度が、電池として実用性の高い10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上であるのに対し、比較例のセパレータ（５）～（８）では、実用的なイオン伝導度が得られなかった。

【００５２】

次に、得られたセパレータ（１）～（８）を用いて簡易セルを作製し、その電池特性を評価した。

＜実施例５＞

（正極の作製）

活物質としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）１００質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック５質量部と、バインダーとしてビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体１０質量部と、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１００質量部と、フタル酸ジブチル３０質量部とを混合、分散した塗布液を、厚さ４０μｍのアルミニウム箔上、乾燥後の厚みが２００μｍになるように塗布し、１５０℃にて乾燥した。その後、熱ロールでプレスを行って正極を得た。正極の総厚は約１５０μｍであった。

【００５３】

（負極の作製）

活物質としてメソフェーズカーボンブラック１００質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック５質量部と、バインダーとしてビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体２０質量部と、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１５０質量部と、フタル酸ジブチル４０質量部とを混合、分散した塗布液を、厚さ４０μｍの銅箔上に乾燥後の厚みが２００μｍになるように塗布し、１５０℃にて乾燥した。その後、熱ロールでプレスを行って負極を得た。負極の総厚は約１５０μｍであった。

【００５４】

（簡易セルの作製）

上記で作製した正極および負極と、実施例１で得られたセパレータ（１）を所定の寸法に裁断した後、積層した。この際、各電極の活物質層側がセパレータ（１）と接するようにして積層した。

この積層体を加熱ラミネートして一体化した後、各電極に電極端子を接続した。これを、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを質量比１：１の割合で混合した溶媒に、１ｍｏｌ／ｌとなるように$LiPF_6$を溶解した電解液を含浸させた後、アルミラミネートパックに封入し、電池を得た。

【００５５】

（セルの評価）

このようにして得られた電池について、５０回の充放電サイクルを繰り返し行い、初期の放電容量と５０サイクル後の放電容量とを比較し、容量維持率を算出した。また、５０回の充放電サイクル後のセルを分解し、セパレータ（１）と電極との密着性を目視で観察した。結果を表２に示す。

【００５６】

＜実施例６～８および比較例５～８＞

セパレータとして、表２に示すものを用いた以外は実施例５と同様にして簡易セルを作製し、このセルを評価した。結果を表２に示す。

【００５７】

【表２】

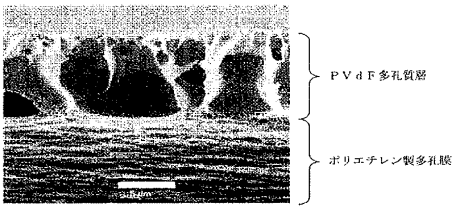
	用いたセパレータの種類	容量維持率[1)] (%)	密着性[2)]
実施例５	セパレータ（１）	９３	○（多孔質層側）
実施例６	セパレータ（２）	＞９５	○
実施例７	セパレータ（３）	＞９５	○
実施例８	セパレータ（４）	＞９５	○
比較例５	セパレータ（５）	８１	×
比較例６	セパレータ（６）	７３	×
比較例７	セパレータ（７）	８０	△
比較例８	セパレータ（８）	７６	△

１）５０サイクル後の放電容量／初期の放電容量×１００（%）
２）○：強固に密着
△：一部で剥離または隙間がある
×：全面で剥離または隙間がある

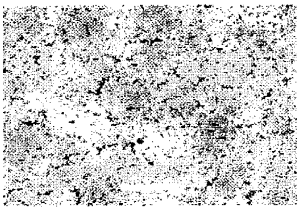
【００５８】
表２の結果から、各実施例で作製されたセパレータを使用した簡易セルは、５０サイクル後でも高い容量維持率を有しているのに対して、各比較例で作製されたセパレータを使用した簡易セルは、容量の低下が大きかった。また、表２には示していないが、セパレータ（１）～（３）を備えた実施例５～７のセルは、さらにサイクルを重ねた３００サイクル後の容量維持率が８０％以上であり、非常に良好なサイクル特性を示していた。
また、５０サイクル後の電極とセパレータの密着性は、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を形成した各実施例の面においては、密着性が高く強固に密着しており、容易に剥がすことは困難であった。一方、比較例５および６では、全面に剥離が認められ、比較例７および８では部分的に剥離が生じその部分に電解液がしみ出していた。この結果から、セパレータがフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする層を有し、この層が電極と接触していても、この層の外表面の平均孔径が０．１～５μｍ、内部の平均孔径が０．５～１０μｍであり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいように制御されていない場合には、電解液の保持性が低下し、電解液がセパレータ内部よりしみ出し、その結果、剥離が生じることが理解できた。
【００５９】
【発明の効果】
以上説明したように本発明のセパレータは、電解液の保持性や通液性が良好であるとともに電極との密着性・接着性が優れるため、高いイオン伝導性を有する。また、電極との密着性・接着性が優れることにより、界面抵抗も低減され、安全性も高まる。さらに本発明のセパレータは、寸法安定性、シャットダウン性なども同時に備えている。
したがって、本発明のセパレータを備えた電池は、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性に優れ、高い信頼性を発現する。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例１で得られたセパレータの縦断面のＳＥＭ写真である。
【図２】実施例１で得られたセパレータの外表面（多孔質層）のＳＥＭ写真である。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 182 of 559

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(72)発明者 杉山 仁英
静岡県静岡市用宗巴町３番１号 株式会社巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者 戸塚 博己
静岡県静岡市用宗巴町３番１号 株式会社巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者 三谷 修司
静岡県静岡市用宗巴町３番１号 株式会社巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者 高畑 正則
静岡県静岡市用宗巴町３番１号 株式会社巴川製紙所技術研究所内

Ｆターム(参考) 4F074 AA16 AA38 AB01 CB34 CB45 CC10Z CE02 CE25 CE50 CE93
DA02 DA03 DA10 DA20 DA23 DA24
5H021 AA06 BB12 CC04 EE04 HH01 HH02 HH03 HH05
5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AK02 AK03 AK05 AK16 AK18 AL01 AL02
AL06 AL07 AL12 AL18 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ22 DJ04
DJ13 HJ01 HJ06 HJ08 HJ09

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 184 of 559

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets
Espacenet

Bibliographic data: JP2005190736 (A) — 2005-07-14

SEPARATOR FOR ELECTRONIC COMPONENTS

No documents available for this priority number.

Inventor(s): SUGIYAMA HITOHIDE; TOTSUKA HIROMI; TAKAHATA MASANORI ± (SUGIYAMA HITOHIDE, ; TOTSUKA HIROMI, ; TAKAHATA MASANORI)

Applicant(s): TOMOEGAWA PAPER CO LTD ± (TOMOEGAWA PAPER CO LTD)

Classification: - **international:** ***H01G9/02; H01M10/40; H01M2/16;*** (IPC1-7): H01G9/02; H01M10/40; H01M2/16
- **cooperative:** Y02E60/122; Y02E60/13

Application number: JP20030428047 20031224

Priority number (s): JP20030428047 20031224

Abstract of JP2005190736 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for electronic components which is excellent in slidability with less electrification and in productivity, and also excellent in improvement of ion conductivity and reduction of interfacial resistance. ; SOLUTION: The separator for the electronic components includes at least one kind selected from high-molecular compounds having a polyethylene oxide structure, and a high-molecular compound having a polypropylene oxide structure in a porous film consisting of an electric insulating resin, wherein it is preferable that lithium salt in which an anion is either of CF<SB>3</SB>SO<SB>3</SB><SP>-</SP>, (CF<SB>3</SB>SO<SB>2</SB>) <SB>2</SB>N<SP>-</SP>, C<SB>4</SB>F<SB>9</SB>SO<SB>3</SB><SP>-</SP>or (CF<SB>3</SB>SO<SB>2</SB>)<SB>3</SB>C<SP>-</SP>is included in the electric insulating resin. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

Last updated: 11.12.2013 Worldwide Database 5.8.15.10; 93p

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-190736
(P2005-190736A)
(43)公開日　平成17年7月14日(2005.7.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	H01M	2/16	P	5H021
H01G 9/02	H01G	9/02	301	5H029
H01M 10/40	H01M	10/40	Z	
	H01G	9/00	301C	

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2003-428047 (P2003-428047)
(22)出願日　平成15年12月24日 (2003.12.24)

(71)出願人　000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋１丁目５番１５号
(72)発明者　杉山　仁英
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者　戸塚　博己
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者　高畑　正則
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所技術研究所内

Fターム(参考)　5H021 CC02 EE02 EE04 EE06 EE07 EE10 EE15 EE21 EE23 HH00
5H029 AJ06 DJ04 DJ13 DJ15 EJ03 EJ12 EJ14 HJ20

(54)【発明の名称】電子部品用セパレーター

(57)【要約】
【課題】　本発明の目的は、帯電性が少なく滑り性が良好で生産性に優れ、またイオン伝導性の向上、界面抵抗の低減に優れた電子部品用セパレーターを提供することにある。
【解決手段】　電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有する電子部品用セパレーターであって、電気絶縁性樹脂中に、アニオンが$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$のいずれかであるリチウム塩を含有することが好ましい。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有することを特徴とする電子部品用セパレーター。
【請求項２】
リチウム塩を含有することを特徴とする請求項１に記載の電子部品用セパレーター。
【請求項３】
リチウム塩を形成するアニオンが$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$のいずれかであることを特徴とする請求項２に記載の電子部品用セパレーター。
【請求項４】
表面固有抵抗率が１．０×10^{10}Ω／cm^2から９．９×10^{14}Ω／cm^2の範囲にあることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項５】
体積固有抵抗率が１．０×10^{10}Ω・ｃｍ以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項６】
前記電気絶縁性樹脂が、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレンを主骨格とする樹脂あるいはこれら樹脂の誘導体から選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項７】
前記電気絶縁性樹脂が、(1)フッ化ビニリデンのホモポリマー、(2)四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレン、プロピレン、３フッ化塩化エチレンのいずれか１種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマー、(3)前記ホモポリマーとコポリマーとの混合物、のいずれかであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
【請求項８】
ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含むことを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項９】
前記電子部品が、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサ又は電気二重層キャパシターのいずれかであることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子部品、すなわち、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサ又は電気二重層キャパシターに好適に用いられる電子部品用セパレーターに関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、ノートパソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器の急激な小型化、軽量化、薄型化とそれらの普及や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などの普及および実用化を目指し、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっている。特に、非水電解質を使用したリチウムイオン二次電池は、作動電圧が高く、高エネルギー密度を有する電池であり、既に実用化されている。このリチウムイオン二次電池は、一般に、正極と負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介装して成る電極群を、負極端子も兼ねる電池缶の中に所定の非水電解液と一緒に収容し、前記電池缶の

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 187 of 559

開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガスケットを介して密閉した構造になっている。このようなリチウムイオン二次電池におけるセパレーターとしては、有機溶媒との反応性が低いポリオレフィン系樹脂の多孔膜が広く用いられている。ポリオレフィン系樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどがある。また、最近では、ポリオレフィン系樹脂セパレーターの代わりに、ポリフッ化ビニリデン樹脂を用いたセパレーターや、ポリオレフィン系樹脂セパレーターの片面あるいは両面にポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔質層を設けたセパレーターが用いられるようになっている。これらのセパレーターは、ポリオレフィン系樹脂セパレーターと比べ、電解液との親和性が向上するため電解液の保液性に優れ、且つ、電極との密着性に優れている利点を有している。更に、ポリイミドなどの耐熱性高分子を用いたセパレーターも開発されている。

【０００３】

一方、リチウムイオン二次電池に代表されるこのようなセパレーターは、電子部品内部の正極と負極との隔壁とするために、表面固有抵抗率が1×10^{14}以上といった極めて高い絶縁性を要求されてきた。そのため、セパレーター自体はイオン伝導の障害になっており、この障害を低減するために薄膜化、高空孔率化等が試みられているが、それらは同時に、隔壁としての機能を阻害する要因となり、ひいては、電池の安全性を低下させる可能性があった。また、高い絶縁性であるセパレーターは、静電気の帯電性が強く、取り扱いが難しいために生産性が悪いばかりか、周囲の埃や塵を付着させやすく、その製造および取り扱いには高いクリーン度を要求される。埃や塵を付着させたまま電池を製造すると、電池の内部短絡の原因に繋がり、サイクル特性や安全性を低下させる要因となりうる。更に、帯電したセパレーターは電池製造の際に必要となる捲回作業中のロールとの滑り性、電極との滑り性、捲回芯との滑り性が悪く、生産性が悪い。特に電極との滑り性が悪いと電極体から電極活物質の脱落を生じ、これがセパレーター内部に混入することで内部短絡を生じる可能性があった。特に最近では、ポリフッ化ビニリデン樹脂を用いた多孔質膜のセパレーターや、ポリオレフィン系多孔質膜の片面あるいは両面にポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔質層を設けたセパレーターが、電解液の保持性、電極との密着性が良好なために注目されているが、ポリフッ化ビニリデン樹脂は高い絶縁性に加えフッ素原子の高い電気陰性度に起因して、極めて高い帯電性を有しており、上述のような問題を有していた。

【０００４】

このようなセパレーターの帯電性によって生じる様々な問題に対して、ポリオレフィン系多孔質膜セパレーターに、アニオン型低分子帯電防止剤、カチオン型低分子帯電防止剤、両イオン型耐電防止剤などの界面活性剤を、混入されたり、スプレー塗布したりすることが知られている（例えば、特許文献１参照）。しかしながら、このような低分子型の帯電防止剤の場合、帯電防止の効果の持続性が悪く経時変化により、その効果が失われる。また、これら帯電防止剤の帯電防止機構は、界面活性剤が水を吸着することによって膜の表面抵抗を低下させるものであり、従って、湿度依存性が強く、実際の電池製造のドライ条件においては、その効果が低下し、充分な帯電防止とはならない。更に、これら帯電防止剤は、電子部品内部での電気化学安定性に乏しく、特に活性の高い負極表面との電気化学反応によって、不導体を形成させやすく、電池性能の低下に繋がることがあった。

【特許文献１】特開平１０－１５４４９９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

したがって、本発明の目的は、電子部品に用いられるセパレーターにおける上記のような問題を解決し、帯電性が少なく滑り性が良好で生産性に優れた、ひいてはイオン伝導性の向上、界面抵抗の低減に優れた電子部品用セパレーターを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の電子部品用セパレーターは、電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、ポリエチレ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 188 of 559

ンオキサイド構造を有する高分子化合物とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有することを特徴とする。本発明の電子部品用セパレーターにおいては、通常雰囲気化において、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物が空気中の水分を吸着することで帯電を防止し、電子部品の製造時のドライ雰囲気化においては、上記高分子化合物が滑剤として働き、ロールとの滑り性、電極との滑り性、捲回芯との滑り性を良好にし、静電気の発生を抑制することができる。また、高分子化合物であることから、経時変化もほとんど生じないばかりか、ふき取り、脱落においても耐久性が強く、帯電防止および滑り性の抑制において、半永久的に効果を持続できる。更に、前記高分子化合物は、電気化学的に安定であり、電子部品内部での安定性に優れ、電子部品の特性を低下させることがないばかりか、ポリエチレンオキサイドまたはポリプロピレンオキサイドのイオン導電性が、電子部品内部でのイオン伝導性を向上させ、また、電極との界面抵抗を低下させる働きがある。

【０００７】

また、本発明の電子部品用セパレーターにリチウム塩を含有することが好ましく、リチウム塩を含有することでポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物中を解離したリチウムイオンが移動できるため、イオン導伝機構により電子部品用セパレーターの表面抵抗を更に低下させることが可能となる。つまり、電池製造のドライ雰囲気化でも帯電を防止することが可能となる。また、含有するリチウムイオン濃度によって導電性を制御できるので、電子部品用セパレーターに必要な絶縁性を維持するために必要な表面抵抗を制御することが可能となる。

また、前記リチウム塩を形成するアニオンが$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$のいずれかであることが好ましく、これらを使用することによって通常雰囲気化においてリチウム塩を安定させることができる。また、電池内部では、通常の電解質に用いられるPF_6^-またはBF_4^-からなるリチウム塩同様に、導電性イオンとして機能し、電池性能を向上させる。

【０００８】

また、本発明の電子部品セパレーターは、表面固有抵抗率が$1.0\times10^{10}\Omega/cm^2$から$9.9\times10^{14}\Omega/cm^2$の範囲であることが好ましい。更に、体積固有抵抗率が$1.0\times10^{10}\Omega\cdot cm$以上であることが好ましく、この範囲であれば、電子部品セパレーターとして必要な絶縁性と帯電防止を両立することができる。

【０００９】

また、前記電気絶縁性樹脂が、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレンを主骨格とする樹脂あるいはこれら樹脂の誘導体から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

【００１０】

特に、電気絶縁性樹脂が、(1)フッ化ビニリデンのホモポリマー、(2)四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレン、プロピレン、３フッ化塩化エチレンのいずれか１種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマー、(3)前記ホモポリマーとコポリマーとの混合物、のいずれかであれば、電解液の保持性を良好にし、電極との界面抵抗を低下させる上で好適となる。

【００１１】

また、本発明の電子部品用セパレーターは、ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含むことで機械的に丈夫な電子部品用セパレーターとすることができ、電子部品の製造上、生産性に問題のない電子部品用セパレーターとなる。特にポリオレフィン多孔質膜を含有することで、リチウムイオン二次電池で重要となるシャットダウン性を有する電子部品用セパレーターとすることができるため好適である。

【００１２】

本発明の電子部品用セパレーターは、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池

、アルミニウム電解コンデンサ又は電気二重層キャパシター等の電子部品に好適に用いることが可能である。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の電子部品用セパレーターは、帯電性が少なく滑り性が良好で生産性に優れ、またイオン伝導性の向上、界面抵抗の低減に優れた電子部品用セパレーターである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、本発明の電子部品用セパレーターの実施の形態について詳述する。

本発明の電子部品用セパレーターは、電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有することを特徴とする。ポリエチレンオキサイド構造とは、エチレンオキサイドの重合反応によって得られる構造であって、この構造は、熱に安定で、多くの化学薬品に不活性である。ポリプロピレンオキサイド構造も、同様にして、プロピレンオキサイドの重合反応によって得られる構造であって、この構造は、熱に安定で、多くの化学薬品に不活性である。これら構造を含有する高分子化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンオキサイド、および、これらを原料として共重合させたポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルアミド、ポリエーテルアミドイミド、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体、エチレンオキシド－エピハロヒドリン共重合体、エチレンオキシド－エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体等の高分子化合物が挙げられる。本発明では、これらの高分子化合物のいずれを用いてもよいが、特に安価であり、汎用的にグレードが多いポリエチレングリコール、またはポリエチレンオキサイドが経済性の点で優れている。

【００１５】

ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドとは、何れもエチレンオキサイドの重合物であるが、一般的に重合度あるいは分子量の違いで区別される。分子量が６００以下のものは液体、１０００以上のものは固体である。本発明では、分子量に特に制限はないが、分子量が１０００以上の固体であると、性状がワックス状であることから、電子部品用セパレーターの滑り性が向上することから好ましく、また、表面に付着したポリエチレンオキサイドが脱落しないため好ましい。また、電気化学的安定性を向上する目的で、末端に存在する水酸基をメトキシ基あるいはエトキシ基等で置換したものを用いることも好ましい。

【００１６】

本発明においては、電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、これらポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物を含有するものである。この含有とは、上記高分子化合物が多孔質膜の内部および／または膜表面に配置されることを意味する。これらの何れの形態においても、帯電性の制御、滑り性の向上が可能であると共に、加工も容易であるが、膜表面に形成した方が、より少ない含有量で帯電性の制御、滑り性の向上が可能となるために好ましい。

【００１７】

更に、含有するポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物の含有量には特に制限はないが、本発明の目的を達成するためには、非常に微量であっても充分な効果を発揮することが可能であり、電子部品用セパレーターの総重量中の０．００１重量％以上あればよい。特に好ましい範囲は、０．０１～０．１重量％である。含有量が少なすぎると帯電の防止および滑り性の向上の効果が期待できなく、多すぎると本発明の電子部品用セパレーターの透気度が悪化するために好ましくない。

【００１８】

本発明の電子部品用セパレーターに含有可能なリチウム塩としては、通常リチウムイオ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 190 of 559

ン二次電池やキャパシター等に用いられるリチウム塩を用いることが可能である。これらの代表的なリチウム塩のアニオンとしては、PF_6^-、BF_4^-、ClO_4^-、AsF_6^-、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$が挙げられる。特に本発明においては、通常雰囲気化における化学的安定性の優れる$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$が好適に用いられる。これらのアニオンから得られるリチウム塩は、電池内部では、通常の電解質に用いられるPF_6^-またはBF_4^-からなるリチウム塩同様に、導電性イオンとして機能し、電池性能を向上させることが可能である。また、常温で液体という性質を有するリチウムイオンを含有する常温溶融塩も好適に用いることが可能である。このようなリチウム塩は、ポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物に含まれるものであって、該高分子化合物中を解離したリチウムイオンが移動できるため、イオン導伝機構により電子部品用セパレーターの表面抵抗を低下させることが可能となる。これはつまり、電池製造のドライ雰囲気化でも帯電を防止することが可能となり、埃や塵が付着しにくく、ロールとの滑り性、電極との滑り性、捲回芯との滑り性が向上し生産性が優れた電子部品用セパレーターを得ることができる。

【００１９】

本発明では、含有するリチウムイオン濃度によって帯電性を制御できる。これは、電子部品用セパレーターに必要な絶縁性を維持するために必要な表面抵抗を制御する目的で重要である。含有量が多すぎると絶縁性を維持できずに電池内部において短絡を引き起こしてしまうし、含有量が少ないと帯電性を充分抑制することが難しくなる。好ましい含有量は、電子部品用セパレーターに含有するポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物中に、１～２０重量％が好ましい。１重量％未満の場合、リチウム塩の添加効果が得られにくい。本発明では２０重量％以下の範囲で充分な帯電性の防止が可能である。

【００２０】

本発明の電子部品用セパレーターは、表面固有抵抗率が$1.0\times10^{10}\Omega/cm^2$から$9.9\times10^{14}\Omega/cm^2$の範囲であることが好ましい。表面固有抵抗率が$1.0\times10^{10}\Omega/cm^2$未満の場合、必要な絶縁性を維持できずに電池内部において短絡を引き起こしてしまう可能性がある。また、$9.9\times10^{14}\Omega/cm^2$より大きいと、帯電性が強くなり、本発明の効果が損なわれてしまう。より好ましい範囲は、$1.0\times10^{11}\Omega/cm^2$から$9.9\times10^{13}\Omega/cm^2$の範囲であり、特に好ましい範囲は、$1.0\times10^{12}\Omega/cm^2$から$9.9\times10^{13}\Omega/cm^2$の範囲である。

【００２１】

電子部品用セパレーターにおいては、帯電を防止するための指標としては、表面固有抵抗率が重要であるが、電池内部の絶縁性を維持する指標としては、体積固有抵抗率が重要となる。本発明の電子部品用セパレーターの体積固有抵抗率の好ましい範囲としては$1.0\times10^{10}\Omega\cdot cm$以上であり、$1.0\times10^{10}\Omega\cdot cm$未満の場合には、絶縁性が不足し電池内部での短絡に繋がる可能性がある。より好ましくは、$1.0\times10^{12}\Omega\cdot cm$以上であり、最も好ましい範囲は$1.0\times10^{13}\Omega\cdot cm$以上である。表面固有抵抗率と体積固有抵抗率を好ましい範囲に制御することにより、帯電防止と電気絶縁性を備えたバランスの良い電子部品用セパレーターを得ることが可能となる。

【００２２】

本発明で用いることのできる多孔質膜を形成する電気絶縁性樹脂としては、電気化学的安定な高分子化合物であればいずれも使用することができるが、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレンを主骨格とする樹脂あるいはこれら樹脂の誘導体から選ばれた少なくとも１種類であることが好ましい。電気絶縁性樹脂に含まれる高分子化合物が、上述したものであれば、電解液との親和性がより高くなるので、電子部品特性がより向上する。

【００２３】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 191 of 559

更に、電気絶縁性樹脂としては、(1)フッ化ビニリデンのホモポリマー、(2)四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレン、プロピレン、３フッ化塩化エチレンのいずれか１種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマー、(3)前記ホモポリマーとコポリマーとの混合物、のいずれかであることが好ましい。これらフッ化ビニリデンを必須成分としたフッ化ビニリデン系樹脂は電気化学的に安定であり、電子部品が有する電極電位の間で充分な電位窓を有するばかりか、電解液による樹脂の膨潤によって電極との密着性が発現され、電子部品のサイクル特性等が向上できる。本発明で用いられるフッ化ビニリデン系樹脂は、重量平均分子量が１０万から１００万のものが耐熱性が良好なため好ましい。また、密着性を向上する目的で、フッ化ビニリデン系樹脂のモノマーとして、マレイン酸モノメチル、シトラコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有モノマー、アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマーを適量共重合させることも可能である。上記フッ化ビニリデン系樹脂は、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などの公知の重合法による不均一重合系で適宜重合条件を設定して製造すればよい。乳化重合法の具体的例としては、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物、さらには還元剤を組み合わせたレドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウムなどを乳化剤に用い、加圧加熱下の条件の下で行う。

【００２４】

また、本発明の電子部品用セパレーターには、ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含むことで、機械的に丈夫な電子部品用セパレーターとすることができ、電子部品の製造上、生産性に問題のない電子部品用セパレーターとなる。特に電子部品の製造上、引っ張り強度が必要な場合に有効であり、捲回式の電子部品がこれに該当する。ポリオレフィン多孔質膜としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはそれらの共重合体、もしくはそれらを組み合わせた混合物よりなるものが挙げられる。またポリエチレンとポリプロピレンからなるそれぞれの多孔質膜を２層以上積層した多孔質膜も好ましく用いることができる。また、繊維状基材としては、セルロースパルプからなる紙の他、綿、大麻、黄麻等の靭皮繊維、マニラ麻等の葉脈繊維等のセルロース繊維からなる紙、あるいはレーヨン、キュプラ等の再生セルロース繊維や再生タンパク質繊維等の再生繊維、酢酸セルロース繊維やプロミックス等の半合成繊維、ナイロンアラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維等、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリオキシメチレン繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ガラス、セラミックス等からなる不織布やメッシュを挙げることができる。この中でもポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリイミド繊維から選ばれた少なくとも１種以上の繊維からなる不織布またはメッシュは、耐熱性が優れており好ましい。これらポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材の製造方法は公知の技術を用いて製造可能であり、製造方法は特に限定されない。また、これらポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材の膜厚に特に限定はないが、電子部品の小型化に対応するためには、５０μｍ以下が好適である。一方、５μｍ未満になると強度が弱くなり、強度向上の効果が得られないため好ましくない。本発明においては、特にポリオレフィン多孔質膜を用いることで、リチウムイオン二次電池で重要となるシャットダウン性を有する電子部品用セパレーターとすることができるため好適である。シャットダウン性とは、ある高温領域の一定温度になったところで、電子部品用セパレーターの内部の空隙が塞がれ、電解液の通液が遮断され、電子部品の機能を停止する機能の一つである。これにより、ある一定温度以上に電子部品が異常に発熱した場合、発火等の危険状態に陥らないための安全機構であり、特にエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池にとって重要な役割を果たしている。

【００２５】

次に、本発明の電子部品用セパレーターの製造方法について説明する。製造方法は主に

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 192 of 559

内添法と外添法の２種類を挙げることができるが、これらに限定されるものでない。まず、内添法について説明する。内添法は、多孔質膜を形成する主たる電気絶縁性樹脂を粉体、ペレット、あるいは溶媒中への分散体として準備し、これにポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物、またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物、またはこれらの両者を適量添加し混合して高分子化合物の混合物あるいは溶液を得る。リチウム塩を併用する場合にはこのとき同時に添加混合することが好ましい。混合様式は溶融混練でもよいし、混合する樹脂や高分子化合物が溶解可能な溶媒中での溶液混合でもかまわない。多孔質膜を形成するにあたっては、準備した上記高分子化合物の混合物あるいは溶液を射出成形、押出成形、流延等により薄膜状にした後、必要に応じて加熱し不要な溶媒を加熱揮発させる。その後、延伸または貧溶媒中へ投入することにより、多孔質構造を有する薄膜を得ることができ、多孔質膜の内部にポリエチレンオキサイド構造とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有した本発明の電子部品用セパレーターが得られる。また、外添法の場合には、上述の多孔質膜成型時にポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物と、リチウム塩を混合せずに薄膜を成形した後、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物、またはポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物、またはこれらの両者を含有した溶液中に前記得られた多孔質膜を含浸または塗布することで製造することができる。リチウム塩を併用する場合には、上記溶液中に混合しておけば良い。更に、内添法と外添法を組み合わせることも可能である。

本発明の電子部品用セパレーターにポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含む場合は、上述の方法で多孔質膜を成形する際に、ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材上に前記高分子化合物の混合物あるいは溶液を塗布すればよい。また、前記高分子化合物の混合物あるいは溶液をポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材上に塗布した後に、該ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を貼り合わせることや、ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を高分子化合物の混合物あるいは溶液中に含浸し塗布することで、製造することが可能である。このようなポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含む電子部品用セパレーターの基本的な製造方法は特願２００２－２７０６２０、特願２００３－１５１２３７に記載されている種々の技術が適応でき、その他にも、相分離法、乾燥法、抽出法、発泡法等が挙げられる。

【００２６】

このように製造された電子部品用セパレーターは、ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が１０００秒／１００ｍｌ以下であることが好ましい。電子部品用セパレーターの透気度が１０００秒／１００ｍｌを超えると、イオン伝導性が低下する傾向がある。透気度をより好ましくは５００秒／１００ｍｌ以下、更に好ましくは２００秒／１００ｍｌ以下にすることにより、優れたイオン伝導性を有する電子部品用セパレーターとすることができ、電子部品性能が向上する。ここで、ガーレ透気度測定装置により測定される透気度とは、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定される値である。

【００２７】

また、本発明における電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜中には、必要に応じて、電気化学的に安定な粒子を含有させて機械強度、寸法安定性を向上する従来の技術を使用することも可能である。このような粒子の例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の無機粒子、フェノール樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、メラミン樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂粒子等の有機粒子が挙げられるがこれらに限定されるのもではない。また、これらの粒子の形状及び粒径に特に制限はなく、適宜に選択して用いることができる。

【実施例】

【００２８】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

＜実施例１＞

厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜

を、重量平均分子量が約３０００のポリエチレンオキサイドを５重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、ポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

＜実施例２＞

厚みが２５μｍで透気度が３００秒／１００ｍｌであるポリアクリロニトリル（重量平均分子量：約３５万）からなる多孔質膜を、重量平均分子量が約３０００のポリエチレンオキサイドを５重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、ポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

【００２９】

＜実施例３＞

厚みが２５μｍで透気度が５０秒／１００ｍｌであるフッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質膜を、重量平均分子量が約３０００のポリエチレンオキサイドを５重量％および$LiN(CF_3SO_2)_2$を１重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、リチウム塩を含有するポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

＜実施例４＞

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布にフッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質膜を形成させた総厚が２０μｍで透気度が３０秒／１００ｍｌである多孔質体を、重量平均分子量が約３０００のポリエチレンオキサイドを５重量％および$LiN(CF_3SO_2)_2$を１重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、リチウム塩を含有するポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

【００３０】

＜実施例５＞

厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質層を片側１μｍで形成した総厚２７μｍで透気度が１５０秒／１００ｍｌの３層構造を有する多孔質体を用い、これを重量平均分子量が約３０００のポリエチレンオキサイドを５重量％および$LiN(CF_3SO_2)_2$を１重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、リチウム塩を含有するポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

＜実施例６＞

厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質層を片側１μｍで形成した総厚２７μｍで透気度が１５０秒／１００ｍｌの３層構造を有する多孔質体を用い、これを重量平均分子量が約６０００のポリエチレンオキサイドを２重量％および$LiCF_3SO_3$を０．５重量％含有するメタノール溶液中に含浸し、乾燥させ、リチウム塩を含有するポリエチレンオキサイドを表面に形成させた本発明の電子部品用セパレーターを得た。

＜実施例７＞

厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）中にポリエーテルエステルアミド５重量％および$LiN(CF_3SO_2)_2$を１重量％含有する塗液を塗布し、貧溶媒中に浸漬し、多孔質層を片側１μｍで形成した３層構造を有する多孔質体を成形し、総厚２７μｍで透気度が１６０秒／１００ｍｌの本発明の電子部品用セパレーターを得た。

【００３１】

＜比較例１＞

厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜を比較用の電子部品用セパレーターとした。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 194 of 559

＜比較例２＞
厚みが２５μｍで透気度が３００秒／１００ｍｌであるポリアクリロニトリル（重量平均分子量：約３５万）からなる多孔質膜を比較用の電子部品用セパレーターとした。
＜比較例３＞
厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質層を片側１μｍで形成した総厚２７μｍで透気度が１５０秒／１００ｍｌの３層構造を有する比較用の電子部品用セパレーターを得た。
【００３２】
＜比較例４＞
厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜に、４級アンモニウム塩からなるカチオン性帯電防止用界面活性剤のメタノール溶液を塗布し乾燥させ比較用の電子部品用セパレーターとした。
＜比較例５＞
厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）からなる多孔質層を片側１μｍで形成した総厚２７μｍで透気度が１５０秒／１００ｍｌの３層構造を有する多孔質体に、スタティサイド（米ＡＬＣ　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ製静電気防止剤）の１％溶液を塗布・乾燥し、比較用の電子部品用セパレーターとした。
＜比較例６＞
厚みが２５μｍで透気度が１００秒／１００ｍｌであるポリエチレンからなる多孔質膜の両面に、フッ化ビニリデン樹脂（重量平均分子量：約３０万、ホモポリマー）にＬｉＮ（CF_3SO_2）$_2$を１重量％含有する塗液を塗布し、貧溶媒中に浸漬し、多孔質層を片側１μｍで形成した３層構造を有する多孔質体を成形し、総厚２７μｍで透気度が１５０秒／１００ｍｌの比較用の電子部品用セパレーターを得た。
【００３３】
１．透気度及びイオン伝導度
前記実施例１～７及び比較例１～６で得られた電子部品用セパレーターの透気度及びイオン伝導度を測定した。これら測定はセパレーター製造直後に行った。透気度は安田精機社製ガーレー式デンソメーターＢ型を用いて、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して行った。イオン伝導度は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートが重量比で１：１の割合で混合した溶媒に１ｍｏｌ／ｌとなるようにＬｉPF_6を溶解した電解液中に実施例及び比較例の電子部品用セパレーターを真空含浸した後、これを溶媒中から引き上げ、表面に付着した溶媒を慎重に拭き取り、この電解液を含有するした電子部品用セパレーターについて、交流インピーダンス法を用いて測定した。この際の電極にはステンレス電極を用いた。得られた結果を表１に示した。
【００３４】

【表１】

	透気度（Ｓｅｃ／１００ｍｌ）	イオン伝導度（Ｓ／ｃｍ）
実施例１	１２０	2.4×10^{-4}
実施例２	３３０	7.9×10^{-4}
実施例３	５０	2.3×10^{-3}
実施例４	３０	2.6×10^{-3}
実施例５	１６０	7.1×10^{-4}
実施例６	１７０	6.3×10^{-4}
実施例７	１９０	8.5×10^{-4}
比較例１	１００	1.1×10^{-4}
比較例２	３００	4.0×10^{-4}
比較例３	１５０	3.1×10^{-4}
比較例４	３４０	2.8×10^{-4}
比較例５	３１０	2.2×10^{-4}
比較例６	１５０	3.2×10^{-4}

【００３５】
表１の結果より、本発明による実施例のいずれの電子部品用セパレーターもリチウムイオン二次電池における実用上必要なイオン伝導度である2×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上を有しており、イオン伝導性としては問題なく使用することができることが確認された。また、実施例２、５～７については比較例と比べイオン伝導性に優れており電子部品の性能を向上することも可能である。
【００３６】
２．表面固有抵抗率及び体積固有抵抗率

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 196 of 559

前記実施例１～７及び比較例１～６で得られた電子部品用セパレーターの表面固有抵抗率及び体積固有抵抗率を測定した。表面固有抵抗率および体積固有抵抗率は、ＪＩＳ　Ｋ６９１１に準拠し、製造直後と１ヶ月後にそれぞれ測定し、得られた結果を表２に示した。

【００３７】

【表２】

	表面固有抵抗率（Ω／ｃｍ^2）		体積固有抵抗率（Ω・ｃｍ）	
	製造直後	１ヶ月後	製造直後	１ヶ月後
実施例１	2.8×10^{14}	3.0×10^{14}	1.0×10^{14}	9.5×10^{13}
実施例２	1.6×10^{14}	1.3×10^{14}	2.4×10^{14}	1.3×10^{14}
実施例３	5.6×10^{11}	6.2×10^{11}	1.5×10^{12}	1.1×10^{12}
実施例４	3.4×10^{11}	3.4×10^{11}	7.9×10^{11}	6.8×10^{11}
実施例５	6.7×10^{10}	7.8×10^{10}	2.5×10^{11}	2.8×10^{11}
実施例６	1.2×10^{13}	2.8×10^{13}	5.4×10^{13}	3.0×10^{13}
実施例７	6.6×10^{12}	5.6×10^{12}	1.6×10^{14}	1.3×10^{14}
比較例１	4.9×10^{15}	$>1.0\times10^{16}$	3.4×10^{15}	5.6×10^{15}
比較例２	6.2×10^{15}	9.8×10^{15}	2.0×10^{15}	2.8×10^{15}
比較例３	$>1.0\times10^{16}$	$>1.0\times10^{16}$	$>1.0\times10^{16}$	$>1.0\times10^{16}$
比較例４	3.2×10^{9}	8.6×10^{14}	1.2×10^{8}	9.8×10^{9}
比較例５	2.0×10^{10}	1.9×10^{11}	4.4×10^{7}	7.6×10^{8}
比較例６	5.8×10^{15}	2.7×10^{15}	6.4×10^{15}	2.8×10^{15}

【００３８】

表２の結果から明らかな通り、本発明による実施例の電子部品用セパレーターは、帯電性を防止するために必要な表面固有抵抗率である９．９×１０^{14}Ω／ｃｍ^{2}以下を示しており、また、その１ヶ月後の経時変化もほとんどなく帯電防止性能を維持している。また、体積固有抵抗率についても電子部品用セパレーターの絶縁性を維持する範囲である１×１０^{10}Ω・ｃｍ以上にあり、本来の電子部品用セパレーターの機能である絶縁性は損なわれていない。一方、比較例１～３と６は、帯電しやすいレベルの表面固有抵抗率を示しており、電子部品製造において、電極を破損したり、捲回体から捲回芯を抜くことが困難であったりする可能性が極めて高い。比較例４においては、製造直後の表面固有抵抗率は良好となるが、経時変化が大きく、実際に使用する場合には、帯電防止の効果が消失している可能性があるばかりか、体積固有抵抗値が低くなりすぎており、本来の電子部品用セパレーターの持つ絶縁性が損なわれている。比較例５は表面固有抵抗率の経時変化は少ないものの、体積固有抵抗率が低く、本来の電子部品用セパレーターの持つ絶縁性が損なわれている。したがって、実施例の電子部品用セパレーターは帯電性の防止に必要な表面

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 197 of 559

固有抵抗率の範囲、絶縁性に必要な体積固有抵抗率の範囲のバランスの優れた電子部品用セパレーターであることが確認された。

【００３９】

３．電極との滑り性及びステンレス芯の抜け性

次に前記実施例１～７及び比較例１～６で得られた電子部品用セパレーターの電極との滑り性及びステンレス芯の抜け性を評価した。これら評価は電子部品用セパレーター製造直後に行った。電極との滑り性は、水平に負極塗工銅箔を固定し、その上に得られた電子部品用セパレーターを重ねて配置し、更に電子部品用セパレーターの上に底辺が平らで面積が約３．１４ｃｍ^{2}ある重さ１００ｇの分銅を乗せ、５０ｍｍ／ｍｉｎの速度で水平に走行させた後の電極活物質の粉落ち状態を目視で確認した。また、ステンレス芯の抜け性の評価は、太さ５ｍｍφのステンレス棒に一定加重で電子部品用セパレーターを巻き付けた捲回体を用意し、この捲回体からステンレス芯を引き抜く操作において、捲回体からの抜け性および捲回体の変形を確認した。尚、負極塗工銅箔には、以下のように製造したものを用いた。メソフェーズカーボンブラックを１００重量部、アセチレンブラックを５重量部、ビニリデンフロライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体を２０重量部、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを１５０重量部、フタル酸ジブチルを４０重量部を混合、分散した塗布液を、厚さ４０μｍの銅箔上に乾燥後の厚みが２００μｍになるように塗布し、１５０℃にて乾燥した。その後、熱ロールでプレスを行い、このときの負極塗工銅箔の総厚は約１５０μｍであった。得られた結果を表３に示し、表中の記号の評価基準は次の通りである。

〔電極との滑り性〕

○：粉落ちなし

×：粉落ちがあり電子部品用セパレーターに電極粉が付着

〔ステンレス芯の抜け性〕

○：容易に抜け捲回体に異常なし

×：抜け難く捲回体の変形を伴う

【００４０】

【表３】

	電極との滑り性	ステンレス芯の抜け性
実施例１	○	○
実施例２	○	○
実施例３	○	○
実施例４	○	○
実施例５	○	○
実施例６	○	○
実施例７	○	○
比較例１	×	×
比較例２	×	×
比較例３	×	×
比較例４	×	○
比較例５	×	○
比較例６	×	×

【００４１】

表３の結果から明らかな通り、本発明による実施例の電子部品用セパレーターは電極の粉落ちがなく、且つ、ステンレス芯の抜け性も良好で、電子部品の捲回体を製造するための生産性に優れた電子部品用セパレーターであった。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 198 of 559

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成18年2月2日(2006.2.2)

【公開番号】特開2005-190736(P2005-190736A)
【公開日】平成17年7月14日(2005.7.14)
【年通号数】公開・登録公報2005-027
【出願番号】特願2003-428047(P2003-428047)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
Ｈ０１Ｇ　9/02　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　10/40　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｐ
Ｈ０１Ｇ　9/02　３０１
Ｈ０１Ｍ　10/40　Ｚ
Ｈ０１Ｇ　9/00　３０１Ｃ

【手続補正書】
【提出日】平成17年12月9日(2005.12.9)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
電気絶縁性樹脂からなる多孔質膜に、ポリエチレンオキサイド構造を有する高分子化合物とポリプロピレンオキサイド構造を有する高分子化合物から選ばれた少なくとも１種を含有することを特徴とする電子部品用セパレーター。
【請求項２】
リチウム塩を含有することを特徴とする請求項１に記載の電子部品用セパレーター。
【請求項３】
リチウム塩を形成するアニオンが$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$のいずれかであることを特徴とする請求項２に記載の電子部品用セパレーター。
【請求項４】
表面固有抵抗率が１．０×10^{10}Ω／ｃｍ^{2}から９．９×10^{14}Ω／ｃｍ^{2}の範囲にあることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項５】
体積固有抵抗率が１．０×10^{10}Ω・ｃｍ以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項６】
前記電気絶縁性樹脂が、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレンを主骨格とする樹脂あるいはこれら樹脂の誘導体から選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。
【請求項７】
前記電気絶縁性樹脂が、（１）フッ化ビニリデンのホモポリマー、（２）四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレン、プロピレン、３フッ化塩化エチレンのいずれか１

種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマー、（３）前記ホモポリマーとコポリマーとの混合物、のいずれかであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。

【請求項８】

ポリオレフィン多孔質膜または繊維状基材を含むことを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。

【請求項９】

前記電子部品が、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池、アルミニウム電解コンデンサ又は電気二重層キャパシターのいずれかであることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の電子部品用セパレーター。

Espacenet

Bibliographic data: JP2007273123 (A) — 2007-10-18

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

No documents available for this priority number.

Inventor(s): WATANABE KOZO ± (WATANABE KOZO)

Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD ± (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD)

Classification: - international: ***H01M10/40; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/58***
- cooperative: **H01M10/0565**; **H01M2/145**; H01M10/0587; H01M2/1646; H01M2300/0088; H01M4/485; H01M4/525; H01M4/58; Y02E60/12

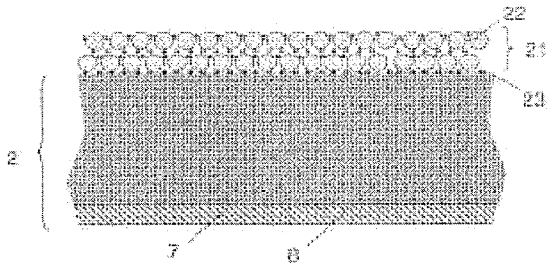
Application number: JP20060094003 20060330

Priority number (s): JP20060094003 20060330

Also published as: US2007231700 (A1) US7553587 (B2)

Abstract of JP2007273123 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that provides improved safety while maintaining the battery characteristics by uniformly providing an insulating porous layer that ensures insulation between a positive electrode and a negative electrode even at increased temperatures. ; SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte secondary battery, the insulating porous layer 21 including an inorganic filler 22 and an activator 23 for uniformly dispersing the inorganic filler 22 is provided on a surface of at least one of the positive electrode 2, the negative electrode, and a separator. By improving the dispersibility of the inorganic filler 22 through the use of the activator 23 in this way, the insulating porous layer 21 can be formed with uniform thickness and composition, which contributes to safety and excellent battery characteristics. ; COPYRIGHT: (C)2008,JPO&INPIT



(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-273123
(P2007-273123A)
(43)公開日　平成19年10月18日(2007.10.18)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***2/16***	***(2006.01)***	H01M	2/16	M	5H021
H01M	***10/40***	***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5H029
H01M	***4/58***	***(2006.01)***	H01M	10/40	Z	5H050
H01M	***4/48***	***(2006.01)***	H01M	4/58		
H01M	***4/02***	***(2006.01)***	H01M	4/48		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 20 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-94003 (P2006-94003)
(22)出願日　平成18年3月30日 (2006.3.30)

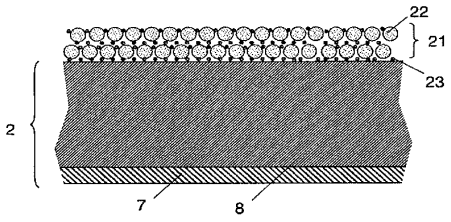
(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(74)代理人　100109151
弁理士　永野　大介
(72)発明者　渡邊　耕三
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 AA06　BB01　BB12　CC04　EE01
EE02　EE22　EE34　EE35　HH10

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池とその製造方法

(57)【要約】
【課題】昇温時にも正極と負極との絶縁を確保する絶縁性多孔質層を均一に設けて電池特性を維持しつつ安全性を向上した非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】非水電解質二次電池では、無機フィラー２２と無機フィラー２２を均一に分散させる活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２１を、正極２、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このように活剤２３によって無機フィラー２２の分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層２１を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極と負極とセパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、
無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項２】
前記活剤として、疎水基と親水基を備えた材料を用いたことを特徴とする請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項３】
前記活剤として、シランカップリング剤を用いたことを特徴とする請求項２に記載の非水電解質二次電池。
【請求項４】
前記正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも前記正極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項３に記載の非水電解質二次電池。
【請求項５】
前記負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも前記負極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項３に記載の非水電解質二次電池。
【請求項６】
前記酸化物として、酸化ケイ素を用いたことを特徴とする請求項５に記載の非水電解質二次電池。
【請求項７】
正極と負極との間にセパレータを介在させて電極群を形成し、前記電極群を電解液とともに外装ケースに封入する非水電解質二次電池の製造方法であって、
無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤との混合物にバインダーを添加し混練してペーストを調製するステップと、
前記ペーストを、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し、乾燥するステップと、を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解質二次電池とその製造方法に関し、特に負極、正極またはセパレータの表面に設ける耐熱性の絶縁性多孔質層に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれて、小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池への期待は高まりつつある。リチウム二次電池を主流とするこのような電池は、高エネルギー密度を有するために安全性を高める設計にも配慮する必要がある。特にセパレータとしてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂の微多孔膜を用いている場合、１５０℃以下の温度でも収縮しやすく短絡を引き起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いたとき、瞬時に発生する短絡発熱により短絡箇所が拡大する。そしてさらに反応熱が発生し、電池が異常な高温状態になる可能性がある。
【０００３】
そこで正極または負極の表面に無機フィラーとバインダーとを含む多孔膜を設け、異常加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合でも正極と負極との直接的な接触を防ぎ、電池の昇温を防ぐ技術が提案されている。このような多孔膜を形成する際には、無機フィラーとバインダーとを分散媒の存在下で混練し、ペーストを調製して正極または負極の表面に塗布、乾燥させる（例えば、特許文献１）。
【特許文献１】特開２００５－２２２７８０号公報

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 204 of 559

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら無機フィラーとして用いる酸化アルミニウムや酸化チタン、酸化マグネシウムなどの酸化物はそれ自体、凝集しやすい。しかも表面に水酸基のような親水性の末端基を有するため、水分を吸着しやすいため、さらに凝集しやすい。そのため、このような材料を無機フィラーとして用いると、ペースト調製においても無機フィラーが凝集し、ペースト中における分散性が低下する。このように無機フィラーが凝集した状態で調整されたペーストを用いると、多孔膜の厚みが不均一になる。そのため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、例えば充放電サイクル特性が低下するなど、電池諸特性に影響を及ぼす。また、不均一な厚みが極端になった場合には、加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合に多孔膜も正極や負極の熱膨張により薄い部分が破壊され正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、多孔膜を設けた本来の目的も達することができない。
【０００５】
本発明は、上記の課題を解決するものであり、安全性に優れ、良好な特性を有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記目的を達成するために本発明の非水電解質二次電池は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【発明の効果】
【０００７】
本発明は正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた絶縁性多孔質層を正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けることにより、優れた安全性と良好な電池特性とを実現することができる非水電解質二次電池を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００８】
本発明の第１の発明は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた非水電解質二次電池である。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【０００９】
本発明の第２の発明は、第１の発明において、活剤として疎水基と親水基を備えた材料を用いた非水電解質二次電池である。親水基は無機フィラーの表面に存在する水酸基などの末端基と親和性を持ち、その結果、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラーの分散性を向上させることができる。
【００１０】
本発明の第３の発明は、第２の発明において、活剤としてシランカップリング剤を用いた非水電解質二次電池である。第２の発明における活剤としてシランカップリング剤は有効な材料のひとつである。
【００１１】
本発明の第４の発明は、第３の発明において正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも正極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である

。シランカップリング剤は上述のように疎水基と親水基とを有し、親水基で無機フィラーに吸着あるいは結合し、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため、絶縁性多孔質層に水分が吸着しにくくなる。ニッケルを含む複合酸化物は水分によって分解されやすいため、特に正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用いた場合に、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層によって電池内に混入することを防止できる。そのため、正極活物質の分解が抑制される。その結果、組立直後からの充放電容量の低下を抑制できる。

【００１２】

本発明の第５の発明は、第３の発明において負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である。負極の活物質として酸化物を用いた場合にも第４の発明と同様の現象が起こる。そのため少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けることにより負極から電池内に混入する水分を抑制できる。

【００１３】

本発明の第６の発明は、第５の発明において酸化物として、酸化ケイ素を用いた非水電解質二次電池である。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を負極に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【００１４】

本発明の第７の発明は、第１の発明による非水電解質二次電池を製造する方法であって、無機フィラーと、この無機フィラーを均一に分散させる活剤とを乾式で混合した混合物にバインダーを混合してペーストを調製するステップと、このペーストを、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し乾燥するステップと、を有する非水電解質二次電池の製造方法である。このように無機フィラーと活剤とを予め混合しておくことにより無機フィラーの分散性が向上し、均一な絶縁性多孔質層を作製できる。

【００１５】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下に記載の内容に限定されるものではない。

【００１６】

（実施の形態１）

図１は、本発明の実施の形態１による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図、図２は同非水電解質二次電池の分解斜視図である。図３は、図１に示す非水電解質二次電池の正極の概念断面図である。この角型電池は、負極１と、負極１に対向し放電時にリチウムイオンを還元する正極２と、負極１と正極２との間に介在し負極１と正極２の直接接触を防ぐセパレータ３とを有する。負極１および正極２は、セパレータ３とともに、捲回されて電極体９を形成している。電極体９は、図示しない非水電解液とともにケース６内に収納されている。電極体９の上部には、電極体９と封口板５とを隔離するとともにリード１１とケース６とを隔離する樹脂製の枠体４が配置されている。

【００１７】

負極１は集電体とその表面に設けられた負極合剤層とを有し、この集電体にはリード１１が取り付けられている。リード１１の他端は封口板５に設けられた端子１３に接続されている。

【００１８】

正極２は集電体７と正極活物質を含む正極合剤層８と、正極合剤層８の表面に設けられた絶縁性多孔質層２１を有し、集電体７にはリード１４が取り付けられている。リード１４の他端は正極端子を兼ねるケース６に接続されている。なお集電体７の両面に正極合剤層８と絶縁性多孔質層２１とが形成されているが、図３ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【００１９】

負極合剤層は少なくともリチウムイオンの吸蔵放出が可能な活物質を含む。この活物質としては、グラファイトや非晶質カーボンのような炭素材料を用いることができる。ある

いはケイ素（Ｓｉ）やスズ（Ｓｎ）などのように正極活物質材料よりも卑な電位でリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体および含ケイ素材料や含スズ材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能である。特に含ケイ素材料は容量密度が大きく安価であるため好ましい。すなわち、含ケイ素材料として、Ｓｉ、SiO_x（０．０５＜ｘ＜１．９５）、またはこれらのいずれかにＢ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、Ｗ、Ｚｎ、Ｃ、Ｎ、Ｓｎからなる群から選択される少なくとも１つ以上の元素でＳｉの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。含スズ材料としてはNi_2Sn_4、Mg_2Sn、SnO_x（０＜ｘ＜２）、SnO_2、$SnSiO_3$、ＬｉＳｎＯなどを適用できる。

【００２０】

これらの材料は単独で負極活物質を構成してもよく、また複数種の材料により構成してもよい。上記複数種の材料により負極活物質を構成する例として、Ｓｉと酸素と窒素とを含む化合物やＳｉと酸素とを含み、Ｓｉと酸素との構成比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。この中でもSiO_x（０．３≦ｘ≦１．３）は、放電容量密度が大きく、かつ充電時の膨張率がＳｉ単体より小さいため好ましい。

【００２１】

負極合剤層はさらに結着剤を含む。結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された２種以上の材料の共重合体を用いてもよい。

【００２２】

また、必要に応じて鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅やニッケルなどの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などの導電剤を負極合剤層に混入させてもよい。

【００２３】

負極１の集電体やリード１１、端子１３には、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどの金属箔、炭素や導電性樹脂の薄膜などが利用可能である。さらに、カーボン、ニッケル、チタンなどで表面処理を施してもよい。

【００２４】

正極合剤層８は$LiCoO_2$や$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、またはこれらの混合あるいは複合化合物などのような含リチウム複合酸化物を正極活物質として含む。特に$Li_xM_yN_{1-y}O_2$（式中、MおよびNは、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ａｌ、およびＺｎからなる群より選択される少なくとも１種で少なくともＮｉを含み、Ｍ≠Ｎであり、０．９８≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ＜１）は容量密度が大きいため好ましい。

【００２５】

正極活物質としては上記以外に、$LiMPO_4$（Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ）の一般式で表されるオリビン型リン酸リチウム、Li_2MPO_4F（Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ）の一般式で表されるフルオロリン酸リチウムなども利用可能である。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤な

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 207 of 559

どで表面処理してもよく、表面を疎水化処理してもよい。

【００２６】

正極合剤層８はさらに導電剤と結着剤とを含む。導電剤としては、天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料を用いることができる。

【００２７】

また結着剤としては、ＰＶＤＦ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された２種以上の材料の共重合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された２種以上を混合して用いてもよい。

【００２８】

集電体７やリード１４、ケース６としては、アルミニウム（Ａｌ）、炭素、導電性樹脂などが使用可能である。またこのいずれかの材料に、カーボンなどで表面処理したものを用いてもよい。

【００２９】

非水電解質には有機溶媒に溶質を溶解した非水溶液系の電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には正極２と負極１との間にポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、アミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドなどからなる不織布や微多孔膜などのセパレータ３を用い、これに電解質溶液を含浸させるのが好ましい。

【００３０】

非水電解質の材料は、活物質の酸化還元電位などを基に選択される。非水電解質に用いるのが好ましい溶質としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3CO_2)$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＦ、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、ビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩類、テトラフェニルホウ酸リチウムなど、一般にリチウム電池で使用されている塩類を適用できる。

【００３１】

さらに上記塩を溶解させる有機溶媒には、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジプロピルカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルス

ルホキシド、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソランなどのジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、３－メチルスルホラン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどの１種またはそれ以上の混合物など、一般にリチウム電池で使用されているような溶媒を適用できる。

【００３２】

さらに、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベンゾフラン、２，４－ジフルオロアニソール、ｏ－ターフェニル、ｍ－ターフェニルなどの添加剤を含んでいてもよい。

【００３３】

なお、非水電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の１種またはそれ以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化物、リチウム酸素酸塩、Li_4SiO_4、Li_4SiO_4－LiI－LiOH、Li_3PO_4－Li_4SiO_4、Li_2SiS_3、Li_3PO_4－Li_2S－SiS_2、硫化リン化合物などの無機材料を固体電解質として用いてもよい。

【００３４】

正極合剤層８の表面に形成された絶縁性多孔質層２１は、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。無機フィラー２２は、例えば酸化アルミニウム（アルミナ）、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどの粉末である。これらは単独で用いても２種類以上を混合して用いてもよい。無機フィラー２２の形状は特に限定されないが、活剤２３は無機フィラー２２を均一に分散させる機能を有する。無機フィラー２２の表面には水酸基などの末端基が存在するため、このような活剤２３の典型例として、疎水基と親水基とを有する材料を用いることができる。すなわち、親水基は無機フィラー２２の表面の末端基と親和性を持ち、その結果、活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー２２同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラー２２の分散性が向上する。このような材料として、シランカップリング剤を適用することができる。これ以外に、チタンカップリング剤なども用いることができると考えられる。しかしながら一般に洗剤として用いられる脂肪酸エステルなどの界面活性剤は、水分を吸着しやすいので好ましくない。

【００３５】

次に絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成する手順について図４を用いて説明する。まず活剤２３と溶媒３１Ａとを攪拌する（Ｓ０１）。ここで溶媒３１Ａとしては水を０．１ｗｔ％添加したキシレン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などの非水溶媒を用いる。この混合物に無機フィラー２２を添加し、さらに攪拌する（Ｓ０２）。このようにして得られた無機フィラー２２と活剤２３と溶媒３１Ａとの混合物を一旦乾燥させる（Ｓ０３）。この乾燥物に溶媒３１Ａと同様の溶媒３１Ｂとバインダー３２を添加して混練する（Ｓ０４）。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層８の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして絶縁性多孔質層２１を形成する。このように無機フィラー２２と活剤２３とを先に混合して無機フィラー２２の分散性を向上させることにより、絶縁性多孔質層２１の厚みが均一になる。そのため、非水電解質二次電池を構成したと

きに正極２と負極１との距離のバラツキが抑制され、電池反応が均一となり、例えば充放電サイクル特性の低下が抑制される。すなわち絶縁性多孔質層２１を設けても電池諸特性が低下しない。また、異常加熱時などによりセパレータ３が微小に破膜した場合でも正極２と負極１との直接的な接触が防止され、非水電解質二次電池の昇温が防止される。

【００３６】

正極２の活物質は上述のように含リチウム複合酸化物やリン酸リチウムである。活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物などの活物質の表面の末端基である酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層２１に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層２１によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。特に、正極２の活物質として高容量密度であるニッケルを主体とするリチウム含有複合酸化物を用いる場合、このような酸化物は水分によって分解されやすい。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、組立直後からの充放電容量の低下が抑制できる。活剤２３としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

【００３７】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプル１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。

【００３８】

正極活物質としてLi_2CO_3とCo_3O_4とを混合し、９００℃で１０時間焼成して$LiCoO_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であることが粉末Ｘ線回折により確認された。そして粉砕、分級の処理を経て平均粒径１２μｍとし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【００３９】

得られた含リチウム複合酸化物１００重量部を、ＰＶＤＦ（固形分１２重量％のＮＭＰ溶液）５０重量部、アセチレンブラック４重量部、および適量のＮＭＰとともに双腕式練合機にて３０℃で３０分間攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを集電体７となる厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面に塗布し、１２０℃で１５分間乾燥させた後、総厚が１６０μｍとなるようにロールプレスする。その後、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み１０ｍｍの角型のケース６に挿入可能な幅にスリットし正極２を得た。なお、正極合剤層８の一部を剥離して集電体７にリード１４を接続した。

【００４０】

一方、以下のようにして活剤２３であるシランカップリング剤と無機フィラー２２であるアルミナとを含み、絶縁性多孔質層２１を形成するためのペーストを調製する。サンプル１では活剤２３としてメチルトリメトキシシラン（ＭＴＭＳ）１重量部を溶媒３１ＡであるＮＭＰ９９重量部とを攪拌する（Ｓ０１）。この攪拌物に平均粒径０．３μｍのアルミナ３００重量部を添加し、さらに攪拌する（Ｓ０２）。このようにして得られた無機フィラー２２と活剤２３と溶媒３１Ａとの混合物を１２０℃で乾燥させる（Ｓ０３）。この乾燥物３０１重量部に溶媒３１Ｂであるｎｍｐ１００重量部とバインダー３２であるＰＶＤＦ（固形分８重量％のＮＭＰ溶液）１５０重量部とを添加して混練する（Ｓ０４）。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層８の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして厚さ０．５μｍの絶縁性多孔質層２１を形成する。

【００４１】

次に、負極１の作製方法について説明する。人造黒鉛１００重量部、固形分４０重量％の変性スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）の分散液７重量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１．６重量部を適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを負極１の集電体である厚さ１２μｍの銅箔の両

面に塗布、乾燥し、総厚が１６０μｍとなるように圧延した。その後、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み１０ｍｍのケース６に挿入可能な幅にスリットし、負極１を得た。なお、負極合剤層の一部を剥離して集電体にリード１１を接続した。

【００４２】

以上のようにして得られた正極２と負極１とを、セパレータ３を介して捲回し、渦巻状の電極体９を構成した。セパレータ３には、厚さ２５μｍの、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合微多孔性フィルムを用いた。

【００４３】

その後、周囲に絶縁ガスケットを配した封口板５とリード１１とを導通させ、一方、ケース６とリード１４とを導通させ、電解質溶液を注入し、ケース６の開口部を封口板５で封口した。電解質溶液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比１：３で混合した混合溶媒に$LiPF_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解して用いた。このようにして得られた電池に、３００ｍＡの定電流で充電終止電圧４．１Ｖ、放電終止電圧３．０Ｖの充放電を３回繰り返した。こうして、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み５ｍｍの角型電池を作製した。電池の設計容量は１０００ｍＡｈとした。

【００４４】

サンプル２では、サンプル１の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【００４５】

硫酸ニッケル水溶液に、所定比率の硫酸コバルトと硫酸マンガンとを加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和した。このようにして三元系の水酸化物$Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、８０℃で乾燥した。この水酸化物を大気中３８０℃で１０時間の熱処理を行い、三元系の酸化物$Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O$を得た。この酸化物は粉末Ｘ線回折により確認すると単一相であった。次に、得られた酸化物に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎの原子数の和とＬｉの原子数との比が１：１になるように水酸化リチウム１水和物を加えた。その後、乾燥空気中１０００℃で１０時間の熱処理を行った。このようにして、目的とする$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であるとともに、ＣｏおよびＭｎが固溶していることが粉末Ｘ線回折により確認された。そして粉砕、分級の処理を経て平均粒径１２μｍとし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【００４６】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル１と同様にしてサンプル２の非水電解質二次電池を作製した。

【００４７】

サンプル３では、サンプル１の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【００４８】

硫酸ニッケル水溶液に、硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとを添加し、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を中和することによって三元系の水酸化物$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、８０℃で乾燥した。得られた三元系の水酸化物を大気中６００℃で１０時間の熱処理を行い、三元系の酸化物$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O$を得た。次に、得られた$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O$に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌの原子数の和とＬｉの原子数の比が１：１になるように水酸化リチウム１水和物を加え、乾燥空気中８００℃で１０時間の熱処理を行うことにより、目的とする$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は粉末Ｘ線回折により単一相の六方晶層状構造であるとともに、ＣｏおよびＡｌが固溶していることが確認された。そして粉砕、

分級の処理を経て含リチウム複合酸化物粉末とした。

【００４９】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル１と同様にしてサンプル３の非水電解質二次電池を作製した。

【００５０】

これらサンプル１～３と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプル１～３と同様にしてサンプルＣ１～Ｃ３の非水電解質二次電池を作製した。

【００５１】

次にこれらの非水電解質二次電池の評価方法について説明する。２５℃環境において、４．２Ｖで定電圧（最大電流１Ａ、最小電流１００ｍＡ）充電し、３０分後に１０００ｍＡの定電流で終止電圧３．０Ｖまで放電して初期容量を求めた。また、上と同じ条件で充放電を５００回繰り返し、充放電サイクル特性の指標として初期容量に対する容量の維持率を求めた。

【００５２】

また安全性評価として、過充電試験を以下の要領で行った。２５℃温度制御下の恒温槽にて、１２Ｖ定電圧充電（最大電流１０００ｍＡ）にて充電を開始し、通電電流は電池温度が１０５℃に達したときに停止した。このときの電池温度を電池の最大平面部の中央部にて温度を測定した。電池温度の記録は試験終了後３０分間まで、電池の最高温度を比較した。

【００５３】

各サンプルの諸元と評価結果を（表１）に示す。

【００５４】

【表１】

	正極活物質	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電最高温度 (℃)
		無機フィラー	活剤			
サンプル１	$LiCoO_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1005	85	107
サンプル２	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1001	86	111
サンプル３	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1000	82	110
サンプルＣ１	$LiCoO_2$	アルミナ	なし	1003	80	132
サンプルＣ２	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	アルミナ	なし	995	82	135
サンプルＣ３	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	アルミナ	なし	988	79	131

【００５５】

（表１）から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤２３を用いていないサンプルＣ１～Ｃ３では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプル１～３と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプル１～３では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２１を形成している。そのため絶縁性多孔質層２１の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。

【００５６】

また、初期容量に注目すると、サンプル１とサンプルＣ１とは同等であるが、サンプル２とサンプルＣ２、サンプル３とサンプルＣ３ではいずれも実施例であるサンプル２、３の方が大きく、さらに実施例と比較例との差はサンプル３とサンプルＣ３の方が大きい。これは、サンプル２、３が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプル３の方が大きいことと関連している。正極活物質として用いたニッケルを含む含リチウム複

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 212 of 559

合酸化物は水分によって分解されやすい。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより、正極合剤層８への水分の吸着が抑制され、正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

【００５７】

以上のように、正極合剤層８の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２１を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、正極活物質としてニッケルを含む含リチウム複合酸化物を用いることで、活物質の分解が抑制され、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。

【００５８】

次に活剤２３に用いるシランカップリング剤の種類と無機フィラー２２の種類とを検討した結果について説明する。

【００５９】

サンプル４～１０では活剤２３としてそれぞれ、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（ＴＦＰＴＭＳ）、ジメチルジメトキシシラン（ＤＭＤＭＳ）、メチルトリエトキシシラン（ＭＴＥＳ）、デシルトリメトキシシラン（ＤＴＭＳ）、ヘキシルトリメトキシシラン（ＨＴＭＳ）、ヘキシルトリエトキシシラン（ＨＴＥＳ）、ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）を用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプル４～１０の非水電解質二次電池を作製した。

【００６０】

サンプル１１、１２では無機フィラー２２として平均粒径０．３μｍの二酸化ケイ素、酸化マグネシウムを用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプル１１、１２の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果をサンプル３の結果と合わせて（表２）に示す。

【００６１】

【表２】

	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電最高温度 (℃)
	無機フィラー	活剤			
サンプル３	アルミナ	ＭＴＭＳ	1000	82	110
サンプル４	アルミナ	ＴＦＰＴＭＳ	995	87	108
サンプル５	アルミナ	ＤＭＤＭＳ	1000	82	111
サンプル６	アルミナ	ＭＴＥＳ	1008	84	111
サンプル７	アルミナ	ＤＴＭＳ	1001	88	108
サンプル８	アルミナ	ＨＴＭＳ	1010	82	107
サンプル９	アルミナ	ＨＴＥＳ	999	84	107
サンプル１０	アルミナ	ＨＭＤＳ	1003	87	110
サンプル１１	二酸化ケイ素	ＭＴＭＳ	1000	82	111
サンプル１２	酸化マグネシウム	ＭＴＭＳ	1002	85	107

【００６２】

（表２）から明らかなように、いずれの場合も初期容量、容量維持率、過充電における安全性とも良好であり、活剤２３としてシランカップリング剤を用い、無機フィラー２２を用いる場合に効果が得られることがわかる。

【００６３】

（実施の形態２）

図５は、本発明の実施の形態２における非水電解質二次電池の負極の概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態１で図１、図２を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極２の表面に絶縁性多孔質層２

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 213 of 559

１を形成せず、負極１の負極合剤層１２の表面に絶縁性多孔質層２４を形成している。絶縁性多孔質層２４もまた、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。なお集電体１０の両面に負極合剤層１２と絶縁性多孔質層２４とが形成されているが、図５ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【００６４】

この構成でも実施の形態１と同様の効果が得られる。特に、負極１の活物質として酸化物を用い、活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物表面の末端基は酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層２４に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層２４によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。活剤２３としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

【００６５】

またこのような酸化物として酸化ケイ素を用いることが好ましい。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を活物質として負極１に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【００６６】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルＡ１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルＡ１は、実施の形態１のサンプル１の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、Ｓ０３まで同じ処方でペーストを調製し、サンプル１と同様の負極合剤層１２の表面に絶縁性多孔質層２４を形成した。その際、Ｓ０４にて添加されるバインダー３２には変性スチレン－ブタジエンゴムを用いた。これ以外はサンプル１と同様にしてサンプルＡ１の非水電解質二次電池を作製した。

【００６７】

サンプルＡ２は、サンプルＡ１の作製手順において負極１の活物質として単体ケイ素を用いた。これ以外はサンプルＡ１と同様にしてサンプルＡ２の非水電解質二次電池を作製した。サンプルＡ３は、サンプルＡ１の作製手順において負極１の活物質として酸化ケイ素（ＳｉＯｘ、０．３≦ｘ≦１．３）を用いた。これ以外はサンプルＡ１と同様にしてサンプルＡ３の非水電解質二次電池を作製した。

【００６８】

サンプルＡ４は、サンプルＡ３の作製手順において正極２の活物質としてサンプル２と同様の$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$を用いた。これ以外はサンプルＡ３と同様にしてサンプルＡ４の非水電解質二次電池を作製した。サンプルＡ５は、サンプルＡ３の作製手順において正極２の活物質としてサンプル３と同様の$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を用いた。これ以外はサンプルＡ３と同様にしてサンプルＡ５の非水電解質二次電池を作製した。

【００６９】

これらサンプルＡ１～Ａ５と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプルＡ１～Ａ５と同様にしてサンプルＣ６～Ｃ１０の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果を（表３）に示す。

【００７０】

【表３】

	正極活物質	負極		初期容量(mAh)	容量維持率(%)	過充電最高温度(℃)
		活物質	活剤			
サンプルＡ１	$LiCoO_2$	黒鉛	ＭＴＭＳ	1001	84	111
サンプルＡ２	$LiCoO_2$	Ｓｉ	ＭＴＭＳ	1003	72	118
サンプルＡ３	$LiCoO_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	1001	75	115
サンプルＡ４	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	1000	72	118
サンプルＡ５	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	998	70	113
サンプルＣ６	$LiCoO_2$	黒鉛	なし	1002	76	125
サンプルＣ７	$LiCoO_2$	Ｓｉ	なし	1001	58	130
サンプルＣ８	$LiCoO_2$	SiO_x	なし	991	54	132
サンプルＣ９	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	SiO_x	なし	987	54	130
サンプルＣ10	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	SiO_x	なし	984	52	131

【００７１】

（表３）から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤を用いていないサンプルＣ６～Ｃ１０では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプルＡ１～Ａ５と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプルＡ１～Ａ５では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２４を形成している。そのため絶縁性多孔質層２４の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。ただし、サンプルＡ２～Ａ５における容量維持率の絶対値については小さくなっている。これは負極活物質自体のサイクル劣化が黒鉛を用いたサンプルＡ１に比べて大きいためである。

【００７２】

また、初期容量に注目すると、サンプルＡ１とサンプルＣ６、サンプルＡ２とサンプルＣ７では同等であるが、サンプルＡ３とサンプルＣ８ではややサンプルＡ３の方が大きく、サンプルＡ４とサンプルＣ９、サンプルＡ５とサンプルＣ１０では、この順に初期容量の差が大きくなっている。これは、サンプルＡ３～Ａ５が負極活物質として酸化ケイ素を用いていることと関係し、さらにサンプルＡ４、Ａ５が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプルＡ５の方が大きいことと関連している。

【００７３】

負極活物質として酸化物を用いると水分を吸着しやすい。この水分が電池内に侵入すると、充電時に負極１で還元されたリチウムイオンと反応し、不可逆容量が増大する。そのため初期容量が低下する。さらに充放電サイクル特性にも影響する。また正極活物質にニッケルを含むサンプルＡ４、Ａ５ではこの水分により正極活物質も分解する。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより負極合剤層１２への水分の吸着が抑制され、電池内への水分の侵入を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

【００７４】

以上のように、負極合剤層１２の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２４を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、負極活物質に酸化ケイ素を用いることで、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー２２やシランカップリング剤として実施の形態１におけるサンプル４～１２と同様の

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 215 of 559

材料を用いることができる。

【００７５】

（実施の形態３）

図６は、本発明の実施の形態３における非水電解質二次電池のセパレータの概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態１で図１、図２を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極２の表面に絶縁性多孔質層２１を形成せず、セパレータ３の表面に絶縁性多孔質層２５を形成している。絶縁性多孔質層２５もまた、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。なお絶縁性多孔質層２５は図６に示すようにセパレータ３の片面にのみ形成しても、両面に形成してもよい。また絶縁性多孔質層２５に用いるバインダー３２としては、絶縁性多孔質層２５が接する電極（負極１または正極２）の合剤層に含まれるバインダーと同質か親和性のある材料を用いることが好ましい。これによってセパレータ３が熱収縮した場合でも絶縁性多孔質層２５が電極に支持されて膜形状を維持することができ、確実に負極１と正極２との接触を防止することができる。あるいは、バインダー３２として負極１あるいは正極２に用いたバインダーとは異なる耐熱性の樹脂を用いることも好ましい。この場合、セパレータ３のどちらかの面に絶縁性多孔質層２５を設けてもその面と正極２あるいは負極１との重ねあわせを考慮する必要がないため作業性が向上する。

【００７６】

この構成でも実施の形態１と同様の効果が得られる。特に、絶縁性多孔質層２５のバインダー３２として繊維状のポリイミド、芳香族ポリアミド（アラミド）樹脂などの耐熱性樹脂を用いてもよい。このような耐熱樹脂が雰囲気中の水分を吸収して膨潤する材料である場合でも、活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合には、シランカップリング剤の撥水性のために耐熱樹脂への水分の吸収が抑制される。ポリイミド、アラミド樹脂は耐熱性に優れるため、バインダー３２として絶縁性多孔質層２５の膜形状を維持するばかりでなく、無機フィラー２２の助剤としても機能するため好ましい。しかしながらポリイミド、アラミド樹脂は吸湿膨潤性であるため、次のような課題を有する。

【００７７】

絶縁性多孔質層２５が膨潤すると、電解液の注液性が著しく低下する。また、電解液の保持能力が小さくなるため、充放電サイクル試験中にセパレータ３中の電解液保持量が減少し、充放電における容量維持率が著しく低下する。

【００７８】

これについて、図７を用いて説明する。図７はシランカップリング剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した場合の水分による絶縁性多孔質層の変化を示す概念図である。なお単純化のため、絶縁性多孔質層２６として無機フィラー２２のみを図示している。

【００７９】

図７（ａ）に示すように、セパレータ３上にシランカップリング剤を含まない絶縁性多孔質層２６を設けた場合、雰囲気中の水分が無機フィラー２２に吸着する。これは仮に絶縁性多孔質層２６を設けたセパレータ３を露点－５０℃の雰囲気中で取り扱った場合でも起こりうる。そして図７（ｂ）に示すように、水分を吸着した無機フィラー２２は膨張する。時間が経過すると絶縁性多孔質層２６全体において無機フィラー２２は膨張する。その結果、図７（ｃ）に示すように、絶縁性多孔質層２６は初期の厚みＴ１がＴ２のように厚くなる。そのため上述のような注液性の低下や電池特性低下が生じる。さらにバインダー３２としてポリイミド、アラミド樹脂のように吸湿膨潤性の耐熱樹脂を用いた場合、この樹脂もまた水分を吸収して膨張する。そのため、この現象がさらに顕著になる。これに対し、本実施の形態では絶縁性多孔質層２５にシランカップリング剤を用いることでこのような不具合が解消される。

【００８０】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルＢ１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルＢ１は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレー

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 216 of 559

タ３の正極２と接する側にはサンプル３と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層２５を形成した。すなわち正極２と接する側に設けられた絶縁性多孔質層２５はバインダー３２としてＰＶＤＦを含む。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ１の非水電解質二次電池を作製した。

【００８１】

サンプルＢ２は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の負極１と接する側にはサンプルＡ１と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層２５を形成した。すなわち負極１と接する側に設けられた絶縁性多孔質層２５はバインダー３２としてＳＢＲを含む。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ２の非水電解質二次電池を作製した。

【００８２】

サンプルＢ３は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の正極２と接する側にはサンプル３と同様のペーストを用いてセパレータ３の両面に絶縁性多孔質層２５を形成した。ただし、バインダー３２には繊維状のアラミド樹脂を用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ３の非水電解質二次電池を作製した。

【００８３】

サンプルＢ４は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の正極２と接する側にサンプル３と同様のペーストを用いてセパレータ３の両面に絶縁性多孔質層２５を形成した。ただし、バインダー３２には可溶性ポリイミドを用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ４の非水電解質二次電池を作製した。

【００８４】

これらサンプルＢ１～Ｂ４と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層２６を形成した以外はサンプルＢ１～Ｂ４と同様にしてサンプルＣ１１～Ｃ１４の非水電解質二次電池を作製した。

【００８５】

【表４】

	絶縁性多孔質層		初期容量(mAh)	容量維持率(%)	過充電最高温度(℃)
	活剤	バインダー			
サンプルＢ１	ＭＴＭＳ	ＰＶＤＦ	1001	87	109
サンプルＢ２	ＭＴＭＳ	ＳＢＲ	1003	88	112
サンプルＢ３	ＭＴＭＳ	アラミド	1000	84	111
サンプルＢ４	ＭＴＭＳ	ポリイミド	999	85	113
サンプルＣ１１	なし	ＰＶＤＦ	990	75	131
サンプルＣ１２	なし	ＳＢＲ	989	71	131
サンプルＣ１３	なし	アラミド	985	60	121
サンプルＣ１４	なし	ポリイミド	985	62	125

正極活物質：$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$
負極活物質：黒鉛
絶縁性多孔質層の無機フィラー：アルミナ

【００８６】
（表４）から明らかなように、絶縁性多孔質層２６に活剤２３を用いていないサンプルＣ１１～Ｃ１４では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプルＢ１～Ｂ４と比較して高い。これは絶縁性多孔質層２６を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層２６の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極２と負極１との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプルＢ１～Ｂ４では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２５を形成している。そのため絶縁性多孔質層２５の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。特にサンプルＢ３についてはバインダー３２である繊維状のアラミド樹脂が無機フィラー２２の助剤として機能するためサンプルＢ１、Ｂ２よりさらに安全性が高い。
【００８７】
また初期容量についても、正極活物質に$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を用いているために、サンプルＣ１１～Ｃ１４ではセパレータ３上に形成された絶縁性多孔質層２６に吸着あるいは吸収されて電池内に侵入する水分の影響を受けやすい。特にサンプルＣ１３ではバインダー３２として繊維状のアラミド樹脂を用いているため、この影響がより顕著に現れている。これに対しサンプルＢ１～Ｂ４では設計どおりの初期容量が得られている。
【００８８】
Ｃ１１～Ｃ１４の容量維持率は、Ｂ１～Ｂ４と比較し、電池内に侵入する水分の影響を受けて低下している。また、Ｃ１３の容量維持率は、Ｃ１１、Ｃ１２と比較して、約１０％低下している。これは、バインダー３２であるアラミド樹脂が水分により膨張し、電解液の保持量が低下したため、セパレータ３内の電解液が不足し、リチウムイオンの拡散が

不充分となったためである。また、Ｃ１４でもポリイミド樹脂が吸湿性を有するので、Ｃ１３のアラミド樹脂を用いた場合と同様に容量維持率が低下している。

【００８９】

このように、シランカップリング剤は、耐熱層である絶縁性多孔質層２５を形成する無機フィラー２２やバインダー３２である繊維状のアラミド樹脂の吸水を防止する。

【００９０】

以上のように、セパレータ３の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２５を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、バインダー３２に繊維状のアラミド樹脂を用いることで、より安全性の高い非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー２２やシランカップリング剤として実施の形態１におけるサンプル４～１２と同様の材料を用いることができる。

【００９１】

なお、各実施の形態では、絶縁性多孔質層を正極２、負極１、セパレータ３のいずれかに設けているが、このうちの２つ以上に設けてもよい。そのようにすればより安全性が向上する。

【００９２】

なお、各実施の形態では捲回タイプの電極体を有する角型電池について説明したが、本発明に係わる電池の形状は、これに限定するものではなく、平型電池、捲回式の円筒型電池または積層構造の角型電池にも適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【００９３】

本発明では、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このような構成により、電池特性を維持しながら安全性を向上することができる。そのため、今後大きな需要が期待されるリチウム二次電池の安全性向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【００９４】

【図１】本発明の実施の形態１による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図

【図２】同非水電解質二次電池の分解斜視図

【図３】同非水電解質二次電池の正極の断面図

【図４】本発明の実施の形態１における絶縁性多孔質層を形成するためのペーストの調製手順を示すフローチャート

【図５】本発明の実施の形態２における非水電解質二次電池の負極の断面図

【図６】本発明の実施の形態３における非水電解質二次電池のセパレータの断面図

【図７】（ａ）本発明の実施の形態とは異なるセパレータの断面図（ｂ）上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層の変化を示す断面図（ｃ）上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層のさらなる変化を示す断面図

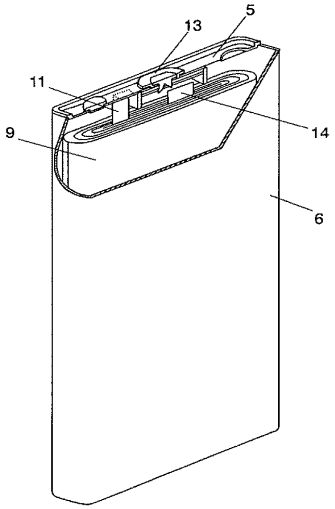
【符号の説明】

【００９５】

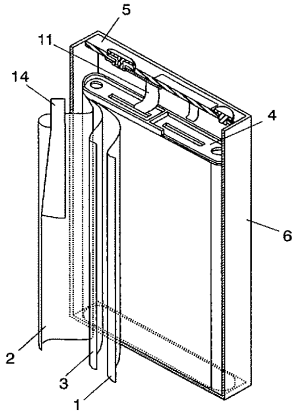
１　負極
２　正極
３　セパレータ
４　枠体
５　封口板
６　ケース
７　集電体
８　正極合剤層
９　電極体
１０　集電体

１１　　リード
１２　　負極合剤層
１３　　端子
１４　　リード
２１，２４，２５　　絶縁性多孔質層
２２　　無機フィラー
２３　　活剤
２６　　絶縁性多孔質層
３１Ａ，３１Ｂ　　溶媒
３２　　バインダー

【図１】



【図２】



【図３】

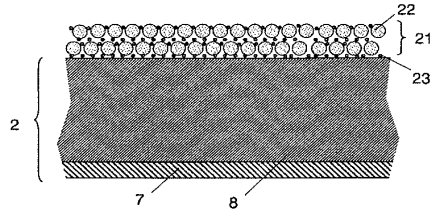
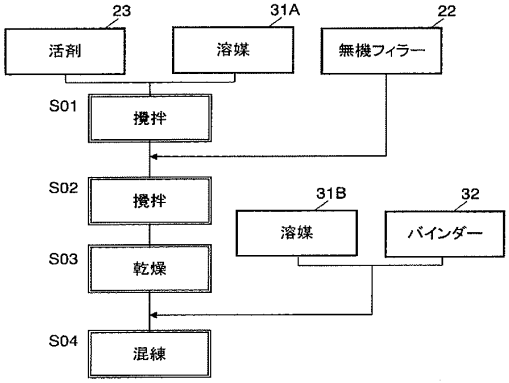
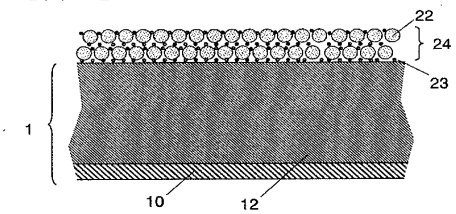


Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 220 of 559

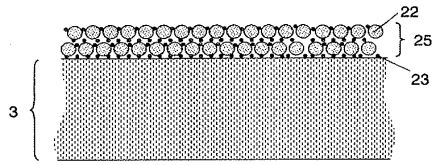
【図４】


23
31A
22
活剤
溶媒
無機フィラー
S01
撹拌
S02
撹拌
31B
32
溶媒
バインダー
S03
乾燥
S04
混練

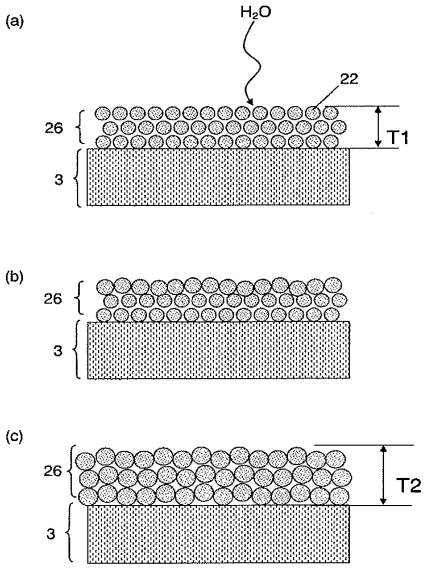
【図５】


22
24
23
1
10
12

【図６】


22
25
23
3

【図７】


(a)
H2O
22
26
T1
3
(b)
26
3
(c)
26
T2
3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	H01M 4/02 B	

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ04 BJ14 BJ27 CJ02 CJ08 CJ22 DJ04 DJ16
EJ01 EJ04 EJ07 EJ12 EJ13 EJ14 HJ12
5H050 AA02 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11
CB12 EA02 EA08 EA09 EA10 EA15 EA23 EA24 EA26 EA28
FA16 FA17 GA02 GA10 GA22 HA12

Espacenet

Bibliographic data: JP2008508391 (A) — 2008-03-21

ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE POROUS FILM AND ELECTROCHEMICAL DEVICE PREPARED THEREBY

No documents available for this priority number.

Inventor(s): YONG HYUN HANG [KR]; LEE SANG YOUNG [KR]; KIM SEOK KOO [KR]; AHN SOON HO [KR]; SUK JUNG DON [KR]

Applicant(s): YONG HYUN HANG [KR]; LEE SANG YOUNG [KR]; KIM SEOK KOO [KR]; AHN SOON HO [KR]; SUK JUNG DON [KR]; LG CHEMICAL LTD [KR]

Classification: - **international:** ***C08J9/28; H01M2/16;*** *H01G9/02*
- **cooperative:** **C08J5/18; H01M10/0525; H01M10/056; H01M2/145; H01M2/166; H01M2/1673; H01M2/1686; H01M2/18;** C08J2300/12; H01M10/4235; H01M2300/0091; H01M2300/0094; Y02E60/122; Y02T10/7011

Application number: JP20070523490 20050817

Priority number(s): KR20040070096 20040902 ; KR20040070095 20040902 ; KR20050009999 20050203 ; WO2005KR02674 20050817

Also published as: JP4846717 (B2) US2011281150 (A1) US2013209861 (A1) US2011281171 (A1) TWI318018 (B) more

Abstract not available for JP2008508391 (A)
Abstract of corresponding document: US2011281150 (A1)

Disclosed is an organic/inorganic composite porous film comprising: (a) inorganic particles; and (b) a binder polymer coating layer formed partially or totally on surfaces of the inorganic particles, wherein the inorganic particles are interconnected among themselves and are fixed by the binder polymer, and interstitial volumes among the inorganic particles form a micropore structure. A method for manufacturing the same film and an electrochemical device including the same film are also disclosed. An electrochemical device comprising the organic/inorganic composite porous film shows improved safety and quality.

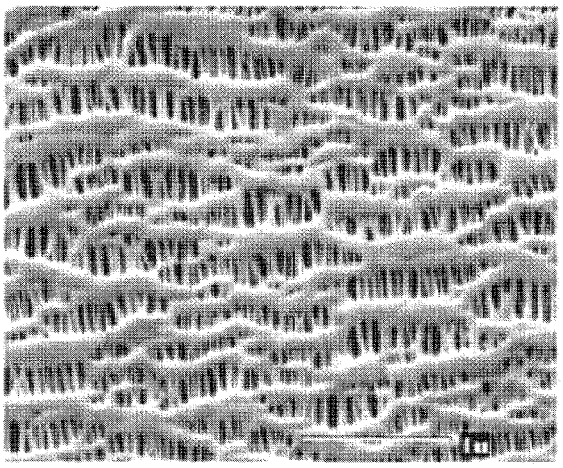


Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 223 of 559

(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2008-508391
(P2008-508391A)
(43)公表日　平成20年3月21日(2008.3.21)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C08J	9/28	(2006.01)	C08J	9/28	102	4F074
H01M	2/16	(2006.01)	C08J	9/28	CER	5E078
H01G	9/02	(2006.01)	H01M	2/16	M	5H021
			H01M	2/16	L	
			H01M	2/16	P	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-523490 (P2007-523490)
(86)(22)出願日　平成17年8月17日 (2005.8.17)
(85)翻訳文提出日　平成19年1月30日 (2007.1.30)
(86)国際出願番号　PCT/KR2005/002674
(87)国際公開番号　WO2006/025662
(87)国際公開日　平成18年3月9日 (2006.3.9)
(31)優先権主張番号　10-2004-0070096
(32)優先日　平成16年9月2日 (2004.9.2)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　10-2004-0070095
(32)優先日　平成16年9月2日 (2004.9.2)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　10-2005-0009999
(32)優先日　平成17年2月3日 (2005.2.3)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　502202007
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国、ソウル、ヨンドゥンポ・ク、ヨイド・ドン、２０
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(74)代理人　100109841
弁理士　堅田　健史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有無機複合多孔性フィルム及びこれを用いる電気化学素子

(57)【要約】
【課題】有無機複合多孔性フィルム及びこれを用いる電気化学素子を提供すること。
【解決手段】本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、（ａ）無機物粒子、及び（ｂ） 前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層と、を含み、前記バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付いて固定され、無機物粒子同士の間隙によりマイクロ単位の気孔が形成されたことを特徴とする。本発明に係る有無機複合多孔性フィルムを備える電気化学素子は、安全性及び性能アップを同時に図ることができる。

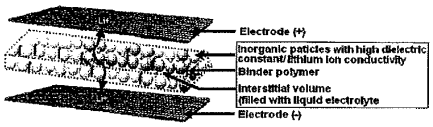


Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 224 of 559

【特許請求の範囲】
【請求項１】
有無機複合多孔性フィルムであって、
（ａ）無機物粒子と、及び
（ｂ）前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層を備えてなり、
前記バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付いて固定され、無機物粒子同士の間隙によりマイクロ単位の気孔が形成されたことを特徴とする、フィルム。
【請求項２】
前記無機物粒子が、（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子、及び（ｂ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子よりなる群から選択される少なくとも一種のものである、請求項１に記載のフィルム。
【請求項３】
前記誘電率定数が１０以上の無機物粒子が、$BaTiO_3$、Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ）、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ）、ＰＢ（$Mg_3Nb_{2/3}$）$O_3$－$PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）、ハフニア（$HfO_2$）、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、ＭｇＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＺｎＯ、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$またはＳｉＣである、請求項２に記載のフィルム。
【請求項４】
前記リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、リチウムフォスフェート（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェート（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，０＜ｘ＜２，０＜ｙ＜３）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，０＜ｘ＜２，０＜ｙ＜１，０＜ｚ＜３）、（ＬｉＡｌＴｉＰ）$_xO_y$系のガラス（０＜ｘ＜４，０＜ｙ＜１３）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，０＜ｘ＜２，０＜ｙ＜３）、リチウムゲルマニウムチオフォスフェート（ＬｉｘＧｅｙＰｚＳｗ，０＜ｘ＜４，０＜ｙ＜１，０＜ｚ＜１，０＜ｗ＜５）、リチウムニトリド（ＬｉｘＮｙ，０＜ｘ＜４，０＜ｙ＜２）、SiS_2（ＬｉｘＳｉｙＳｚ，０＜ｘ＜３，０＜ｙ＜２，０＜ｚ＜４）系のガラスまたはP_2S_5（ＬｉｘＰｙＳｚ，０＜ｘ＜３，０＜ｙ＜３，０＜ｚ＜７）系のガラスである、請求項２に記載のフィルム。
【請求項５】
前記無機物粒子の粒径が、０．００１ないし１０μｍの範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項６】
前記無機物粒子の含量が、無機物粒子とバインダー高分子を含む混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項７】
前記バインダー高分子が、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－２００ないし２００℃の範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項８】
前記バインダー高分子は、溶解度指数が１５ないし４５$MPa^{1/2}$の範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項９】
前記バインダー高分子は、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体及びポリイミドよりなる群から選ばれたいずれか１種以上である請求項１に記載のフィルム。

【請求項１０】
前記有無機複合多孔性フィルムの気孔径は０．００１ないし１０μｍの範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項１１】
前記有無機複合多孔性フィルムの気孔度は、５ないし９５％の範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項１２】
前記有無機複合多孔性フィルムの厚さは、１ないし１００μｍの範囲である、請求項１に記載のフィルム。
【請求項１３】
（ａ）正極と、
（ｂ）負極と、
（ｃ）前記正極と負極との間に挟まれた、請求項１ないし１２のいずれか一項に記載の有無機複合多孔性フィルムと、及び
（ｄ）電解液とを備えてなる、電気化学素子。
【請求項１４】
前記電気化学素子が、リチウム２次電池である、請求項１３に記載の電気化学素子。
【請求項１５】
前記電気化学素子が、微細気孔セパレータ膜をさらに備えてなる、請求項１３に記載の電気化学素子。
【請求項１６】
前記微細気孔セパレータ膜が、ポリオレフィン系のセパレータ膜　又は、
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、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドロ及びポリエチレンナフタレンよりなる群から選択されてなる少なくとも一種のものである溶融温度が２００℃以上の多孔性基材である、請求項１５に記載のフィルム。
【請求項１７】
（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、
（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、及び
（ｃ）前記段階（ｂ）において得られた無機物粒子と高分子との混合物を基材にコートし乾燥した後、基材を脱着する段階とを含んでなる、請求項１ないし１２のいずれか一項に記載の有無機複合多孔性フィルムの製造方法。
【請求項１８】
Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ），ＰＢ（$Mg_3Nb_{2/3}$）$O_3$－ＰｂＴｉ$O_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），ハフニア（Ｈｆ$O_2$）よりなる群から選択されてなる少なくとも一種の無機物粒子を含有する、電池用セパレータ膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜に比べて優れた熱的安全性、優れたリチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率を有する新規な有無機複合多孔性フィルム及びこれを含むことにより、安全性の確保と性能アップを同時に図る電気化学素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年に至り、エネルギー保存技術への関心がますます高まりつつある。携帯電話、カメラ付きビデオ、ノート型パソコン及びＰＣ、さらには、電気自動車のエネルギーへまでその適用分野が広がるに伴い、電池の研究・開発に注がれる努力が次第に具体化されてきて

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 226 of 559

いる。なお、電気化学素子は、これの点で最も注目される分野であり、中でも、充放電可能な２次電池の開発に関心が寄せられている。

【０００３】

２次電池は、化学エネルギーと電気エネルギーの可逆的な相互変換を用いて充電と放電を繰り返し行うことができる化学電池であって、Ｎｉ－ＭＨ２次電池とリチウム２次電池とに大別できる。これらのうち、リチウム２次電池には、リチウム金属２次電池、リチウムイオン２次電池、リチウムポリマー２次電池またはリチウムイオンポリマー２次電池などがある。

【０００４】

リチウム２次電池は、水溶液電解液を用いるＮｉ－ＭＨの従来型電池に比べて動作電圧が高く、しかもエネルギー密度が高いというメリットを有している。この理由から、現在、多くの会社において生産中にあるが、これらの安全特性は相異なる様子を示している。電池の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮さるべき事項である。これにより、リチウム２次電池の安全規格は、電池内の発火及び発煙などを厳しく規制している。

【０００５】

現在生産中のリチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池は、正極と負極との間の短絡を防ぐために、ポリオレフィン系のセパレータ膜を採用している。ポリオレフィン系のセパレータ膜は２００℃以下で溶融される物性を有しているため、内部及び／または外部の刺激により電池が高温となる場合、セパレータ膜の収縮や溶融などの体積変化が起こり、その結果、両電極の短絡、電気エネルギーの放出などにより爆発などが起こる恐れがある。この理由から、高温においても熱収縮が起こらないセパレータ膜の開発が望まれている。

【０００６】

上述したポリオレフィン系のセパレータ膜の問題点を改善するために、従来のセパレータ膜に代えられる無機物入り電解質を開発するための試みが盛んになされつつあるが、これらを大別すれば次の二通りになる。その一つは、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を単独で用いるか、または、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子及び高分子マトリックスを混合することにより、複合型固体電解質を製造することである（例えば、下記の特許文献１及び下記の非特許文献１ないし３参照）。

【０００７】

しかしながら、この方法は、液体電解質に比べて無機物のイオン伝導度が低く、しかも、高分子との混合時に無機物と高分子との間の界面抵抗が上がるという不具合が報告されており、その開発にそれ以上の進展がないことが知られている。

【０００８】

もう一つは、リチウムイオン伝導能を持っていないか、または持っている無機物粒子を高分子及び液体電解質よりなるゲル状の高分子電解質に混ぜ込んで電解質を製造することである。この場合、無機物は高分子及び液体電解質に比べて少量投入され、液体電解質により行われるリチウムイオンの伝導を助ける補助機能を有する。しかしながら、これらの方法で得られる電解質は、該電解質内の気孔が存在しないか、または存在するとしても人為的な可塑剤の投入により形成されたオングストローム（Å）単位の気孔径及び低い気孔度によりセパレータ膜としての役割を果たし得なく、これは、電池の性能低下につながる。

【特許文献１】特開２００３－０２２７０７号公報

【非特許文献１】Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，ｖｏｌ．１５８，ｎ．３，ｐ２７５，２００３

【非特許文献２】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ，ｖｏｌ．１１２，ｎ．１，ｐ２０９，２００２

【非特許文献３】Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｉｍｉｃａ Ａｃｔａ，ｖｏｌ．４８，ｎ．１４，ｐ２００３，２００３

【発明の開示】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 227 of 559

【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明者らは、（１）無機物粒子と、（２）バインダー高分子を構成成分として含んでなる有無機複合多孔性フィルムを用いれば、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜に見られる熱的安全性の衰弱さを解消することができ、且つ、フィルム内の無機物粒子同士により形成されたマイクロ単位の気孔構造により液体電解液が入れる空間が広がり、リチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率が上がることから、前記有無機複合多孔性フィルムをセパレータ膜として用いる電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることができるということを知見した。
【００１０】
そこで、本発明は、電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることのできる有無機複合多孔性フィルム及びその製造方法と、これを含む電気化学素子を提供することにその目的がある。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明は、（ａ）無機物粒子、及び（ｂ）前記無機物粒子の表面の一部または全部に形成されたバインダー高分子コート層と、を含み、前記バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付いて固定され、無機物粒子同士の間隙によりマイクロ単位の気孔が形成されたことを特徴とする有無機複合多孔性フィルム及びこれを含む電気化学素子、好ましくは、リチウム２次電池を提供する。
【００１２】
また、本発明は、（ａ）高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階、及びｃ）前記段階（ｂ）において得られた無機物粒子と高分子との混合物を基材にコートし乾燥した後、基材を脱着する段階と、を含む有無機複合多孔性フィルムの製造方法を提供する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムによれば、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付いて固定され、フィルムの主成分である無機物粒子同士の間隙により耐熱性マイクロ単位の気孔構造が形成されることによって、電解液が入れる空間が広がり、電解液の含浸率及びリチウムイオン伝導度が高くなる。この結果、これをセパレータ膜として用いたリチウム２次電池は、熱的安全性及び性能の向上を図ることができる。
【発明を実施するための最良の態様】
【００１４】
以下、図面を参照して本発明を詳述する。
【００１５】
本発明は、電池の正極と負極との間の電子的な接触を防ぎながらイオンを通させる従来のセパレータ膜の機能を充実に行うと共に、熱的安全性、優れたリチウムイオン伝導度、及び電解液の含浸率を示す新規な有無機複合多孔性フィルムを提供することを最大の特徴とする。
【００１６】
前記有無機複合多孔性フィルムは、無機物粒子とバインダー高分子を構成成分として製造され、このとき、無機物粒子同士の間隙により形成された均一で且つ耐熱性を有するマイクロ単位の気孔構造によりセパレータ膜として用いることができる。さらに、バインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。
【００１７】
前記有無機複合多孔性フィルムの特徴について詳述すれば、下記の通りである。
【００１８】
１）本発明は、有無機複合多孔性フィルムの構成成分である無機物粒子により熱的安全

性が得られる。
すなわち、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜は、融点が１２０～１４０℃であるために高温において熱収縮が起こるが、前記無機物粒子及びバインダー高分子からなる有無機複合多孔性フィルムは無機物粒子の耐熱性により高温における熱収縮が起こらない。このため、前記有無機複合多孔性フィルムをセパレータ膜として用いる電気化学素子においては、高温、過充電などの厳しい条件下でも正極／負極の内部短絡による安全性の低下が全く起こらないため、従来の電池に比べて極めて高い安全特性を示す。

【００１９】
２）従来の無機物粒子とバインダー高分子を用いてなる固体電解質は、電解質内に気孔構造が存在しないため、または、気孔が存在するとしてもそれが不均一であり、且つ、オングストローム（Å）単位の気孔径及び気孔構造となるため、リチウムイオンを通させるスペーサの役割を充実に果たすことができず、結果として、電池の性能劣化が起こっていた。これに対し、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、図１及び図２に示すように、無機物粒子同士の隙間による均一なマイクロ単位の気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を介してリチウムイオンの円滑な移動が行われ、多量の電解液で満たされることで高い含浸率を示せることから、電池の性能アップをも図ることができる。

【００２０】
３）前記有無機複合多孔性フィルムは、構成成分である無機物粒子の粒径または無機物粒子と高分子との組成比を多様化することにより気孔径及び気孔度を調節することができる。この気孔構造は、後で注入される液状電解質で満たされるが、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダー高分子との間で生じる界面抵抗が格段に低減するという効果が得られる。

【００２１】
４）前記有無機複合多孔性フィルムの構成成分である無機物粒子が高誘電率及び／またはリチウムイオン伝導能を有する場合、無機物粒子の耐熱性のみならず、リチウムイオン伝導度を高めることができることから、電池の性能アップを図ることができる。

【００２２】
５）また、前記有無機複合多孔性フィルムの構成成分であるバインダー高分子が優れた電解液の含浸率を有する場合、電池の組み立て後に注入される電解液は前記高分子に滲み込み、このように滲み込まれた電解液を保持する高分子は、電解質イオン伝導能を有することになる。このため、従来の有無機複合電解質に比べて電気化学素子の性能を高めることができる。さらに、従来の疎水性ポリオレフィン系のセパレータ膜に比べて電池用電解液への濡れ性が改善されるだけではなく、従来には困難であった電池用極性電解液の適用も可能になるというメリットがある。

【００２３】
６）さらに、前記高分子が電解液の含浸時にゲル化可能な高分子である場合、以降に注入される電解液と高分子とが反応してゲル化することにより、ゲル状の有無機複合電解質を形成することができる。このようにして形成された電解質は、従来のゲル状電解質に比べて製造工程が容易であり、しかも高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すことから、電池の性能アップを図ることができる。

【００２４】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムにおける主成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、最終の有無機複合多孔性フィルムを製造する主成分であって、無機物粒子同士に間隙を形成して微細気孔を形成する役割を果たす。また、物理的な形体を保持する一種のスペーサの役割を兼ねる。さらに、前記無機物粒子は、通常、２００℃以上の高温になっても物理的な特性が変化しないという特性を有するため、形成された有無機複合多孔性フィルムが優れた耐熱性を有する。

【００２５】
前記無機物粒子は、電気化学的に安定しているものであれば、その使用に特に制限がない。すなわち、本発明において使用可能な無機物粒子は、適用される電池の動作電圧の範

囲（例えば、Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$を基準として０～５Ｖ）において酸化及び／または還元反応が起こらないものであれば、特に制限がない。特に、イオン伝導能を有する無機物粒子を用いる場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めて性能アップを図ることができるので、できる限りイオン伝導度が高いものが好ましい。さらに、前記無機物粒子が高い密度を有する場合、コーティング時に分散し難いだけではなく、電池の製造時における重量の増大などの不具合が生じるため、できる限り密度が低いものが好ましい。なおかつ、誘電率の高い無機物である場合、液体電解質内の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増加に寄与して電解液のイオン伝導度を高めることができる。

【００２６】

これらの理由から、前記無機物粒子は、誘電率定数が５以上、好ましくは、１０以上の高誘電率の無機物粒子、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子またはこれらの混合体であることが好ましい。

【００２７】

誘電率定数が５以上の無機物粒子の非制限的な例としては、$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$（ＰＺＴ）、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ）、$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）、ハフニア（$HfO_2$）、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、ＭｇＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＺｎＯ、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、ＳｉＣまたはこれらの混合体などがある。

【００２８】

本発明において、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子とは、リチウム元素を含むが、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子を言う。リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子は、粒子構造の内部に存在する一種の欠陥によりリチウムイオンを伝導・移動することができるので、電池内のリチウムイオン伝導度が高まり、これにより、電池の性能アップを図ることができる。前記リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムフォスフェート（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェート（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェート（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$などの（ＬｉＡｌＴｉＰ）$_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$などのリチウムゲルマニウムチオフォスフェート（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、$Li_3N$などのリチウムニトリド（$Li_xN_y$，$0<x<4$，$0<y<2$）、$Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$などのＳｉＳ$_2$系のガラス（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）、$LiI-Li_2S-P_2S_5$などの$P_2S_5$系のガラス（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）またはこれらの混合物などがある。

【００２９】

本発明は、従来よりコート材として用いられてきている無反応性、または、低誘電率の無機物粒子よりも高い誘電率特性を有する無機物粒子を用いるところに特徴があり、さらに、従来には全く使用経験のない無機物粒子を新規用途のセパレータ膜として用いるところに特徴がある。

【００３０】

従来全く使用経験のない無機物粒子、すなわち、$Pb(Zr,Ti)O_3$（ＰＺＴ）、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ）、$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）、ハフニア（$HfO_2$）は、誘電率定数が１００以上と高誘電率特性を示すだけではなく、一定の圧力の印加により伸縮される場合に電荷が発生して両側面間に電位差が生じる圧電性を有することにより、外部衝撃による両電極の内部短絡の発生を防ぎ、結果として、電池の安全性の向上を根本的に図ることができる。また、上述した如き高誘電率無機物粒子とリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を混合して用いる場合、これらのシナジー効果が倍加できる。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 230 of 559

【００３１】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、構成成分である無機物粒子の粒径、無機物粒子の含量及び無機物粒子と高分子の組成を調節することにより、マイクロ単位の気孔を形成することができ、且つ、気孔径及び気孔度を調節することができる。
【００３２】
前記無機物粒子の粒径には制限がないが、均一な厚さのフィルムを形成すると共に、適切な空隙率を得るために、できる限り０．００１ないし１０μｍの範囲であることが好ましい。前記無機物粒子の粒径が０．００１μｍ未満であれば、分散性が低下して有無機複合多孔性フィルムの物性を調節し難く、１０μｍを超えると、同じ固形粉の含量をもって製造される有無機複合多孔性フィルムが厚めになって機械的な物性が低下してしまう。さらに、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部短絡が起こる可能性が高くなる。
【００３３】
前記無機物粒子の含量は、有無機複合多孔性フィルムを構成する無機物粒子とバインダー高分子の混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％の範囲であることが好ましく、特に、６０ないし９５重量％であることが一層好ましい。前記無機物粒子の含量が５０重量％未満であれば、高分子の含量が高過ぎて無機物粒子同士に形成する間隙の減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的に電池の性能劣化が招かれる恐れがある。その一方、前記無機物粒子の含量が９９重量％を超えると、高分子の含量が低過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的に有無機複合多孔性フィルムの機械的な物性が低下する。
【００３４】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムの主成分のうち他の一つは、当業界において通常用いられる高分子である。特に、ガラス転移温度（Ｔｇ）ができる限り低いものを用いることができ、好ましくは、－２００ないし２００℃の範囲である。これは、最終的に製造されるフィルムの柔軟性及び弾性などの機械的な物性を高められるためである。前記高分子は、無機物粒子同士を結び付けて安定的に固定するバインダーの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有無機複合多孔性フィルムの機械的な物性が低下することを防ぐのに寄与する。
【００３５】
また、前記バインダー高分子は、必ずしもイオン伝導能を有する必要はないが、イオン伝導能を有する高分子を用いる場合、電気化学素子の性能を一層高めることができる。このため、バインダー高分子は、できる限り誘電率定数が高いものが好ましい。実際に、電解液において、塩の解離度は電解液溶媒の誘電率定数によるため、前記高分子の誘電率定数が高いほど、本発明の電解質における塩の解離度を高めることができる。前記高分子の誘電率定数は、１．０ないし１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲にあるものが使用可能であり、特に、１０以上であるものが好ましい。
【００３６】
上述した機能の他に、本発明のバインダー高分子は、液体電解液の含浸時にゲル化することで高い電解液の含浸率を示し得るという特徴を有する。これにより、溶解度指数が１５ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の高分子であることが好ましく、一層好ましくは、１５ないし２５ＭＰａ$^{1/2}$及び３０ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の範囲である。このため、ポリオレフィン類などの疎水性高分子よりは、多数の極性基を含む親水性高分子であることが好ましい。なぜならば、溶解度指数が１５ＭＰａ$^{1/2}$未満であるか、または、４５ＭＰａ$^{1/2}$を超える場合、通常の電池用液体電解液では含浸され難いためである。
【００３７】
使用可能なバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライドートリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエ

チルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリイミドまたはこれらの混合体などがある。これらの他にも、上述した特性を含む物質であれば、いかなる材料であっても単独または混合して用いることができる。

【００３８】

本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、上述した無機物粒子及び高分子の他、さらに添加剤を含んでもよい。

【００３９】

無機物粒子とバインダー高分子との混合物を用いてなる本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、大別して３通りの実施形態に従い製造することができるが、必ずしもこれに制限されることではない。

【００４０】

第一として、無機物粒子及び高分子との混合物を用いて単独で有無機複合多孔性フィルムを製造することである。第二として、前記混合物を気孔を有する多孔性基材上にコートすることにより有無機複合多孔性フィルムを製造することであって、この際、多孔性基材上にコートしたフィルムは、多孔性基材の表面、または基材のうち気孔部の一部が無機物粒子及び高分子の混合物でコートされた活性層を含むようになる。第三として、前記混合物を正極及び／または負極にコートすることにより有無機複合多孔性フィルムを製造することができ、この際、製造されたフィルムは電極と一体形となる。

【００４１】

本発明の有無機複合多孔性フィルムの実施の形態のうち、前記無機物粒子と高分子を含む混合物がコートされる多孔性基材は、気孔部を含む多孔性基材であれば特に制限されず、特に、溶融温度２００℃以上である耐熱性多孔性基材であることが好ましい。なぜならば、外部及び／または内部の熱刺激により生じ得る有無機複合多孔性フィルムの熱的安全性を向上させるためである。前記気孔部を有し、溶融温度２００℃以上である多孔性基材材料の非制限的な例としては、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、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドロ及びポリエチレンナフタレンまたはこれらの混合体などがあり、その他、耐熱性エンジニアリングプラスチックを使用してもよい。

【００４２】

前記多孔性基材の厚さは、特に制限されないが、１ないし１００μｍの範囲であることが好ましく、５ないし５０μｍの範囲がより好ましい。１μｍ未満である場合は、機械的物性を保ち難く、１００μｍを超える場合は、抵抗層として作用するようになる。

【００４３】

前記多孔性基材における気孔径及び気孔度は、特に制限されないが、気孔度は５ないし９５％であることが好ましい。気孔径は、０．０１ないし５０μｍが好ましく、０．１ないし２０μｍがより好ましい。気孔径及び気孔度がそれぞれ０．０１μｍ及び１０％未満である場合、抵抗層として作用するようになり、気孔径及び気孔度が５０μｍ及び９５％を超える場合は、機械的物性を保ち難くなる。

【００４４】

前記多孔性基材は、繊維または膜の形態であればよく、繊維の場合は、多孔性ウエブを形成する不織布として、長繊維からなるスパンボンドまたはメルトブローン形態であることが好ましい。

【００４５】

スパンボンド法とは、１つの連続した工程であって、熱を与えられて溶融し長繊維を形成し、これを熱風による延伸してウエブを形成することである。メルトブローン法は、繊維を形成することができる高分子を数百個の小さいオリフィスからなる紡糸口金から紡糸する工程であって、直径が１０μｍ以下の微細繊維が絡み合ってクモの巣状を有する３次元的繊維である。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 232 of 559

【００４６】
本発明に係る各種の実施形態に従い製造可能な有無機複合多孔性フィルムは、いずれもマイクロ単位の気孔構造を含むことを特徴とする。まず、無機物粒子と高分子との混合物だけを単独で使用してなる本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、支持体でかつスペーサの役割を果たす無機物同士の隙間によりマイクロ単位の気孔構造が形成される。また、多孔性基材上に前記混合物をコートしてなる本発明に係る有無機複合多孔性フィルムも同様に、多孔性基材内に気孔部が形成されているのみならず、基材上に形成された無機物粒子同士の隙間により基材と活性層共に気孔構造を形成するようになる。また、電極の表面上に前記混合物をコートする場合も、電極内の電極活物質粒子同士が気孔構造を形成するのと同様に、無機物粒子同士の隙間により均一な気孔構造をなすようになる。従って、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、いかなる形態で実施しても形成されたマイクロ単位の気孔を通して電解液が入る空間が増大するので、リチウムイオンの拡散及び伝導度が上がる効果を奏することができ、この結果、上述した電池の性能アップを図ることができる。

【００４７】
前記有無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の粒径によるが、例えば、粒径が１μｍ以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も１μｍ以下となる。このような気孔構造は、以降に電解液の注液により埋められ、この充填された電解液は、イオン伝導の役割を果たす。このため、前記気孔径及び気孔度は、有無機複合多孔性フィルムのイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。本発明に係る有無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度は、それぞれ０．００１ないし１０μｍ、５ないし９５％の範囲であることが好ましい。

【００４８】
また、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムの厚さには特に制限がなく、電池の性能を考慮して調節すればよい。前記有無機複合多孔性フィルムの厚さは１ないし１００μｍの範囲であることが好ましく、特に、２ないし３０μｍの範囲であることが一層好ましい。前記厚さの範囲を調節することにより、電池の性能アップを図ることができる。

【００４９】
本発明に従い電極上に形成される有無機複合多孔性フィルムにおいて、無機物粒子及び高分子の組成には特に制限がなく、最終的に得られるフィルムの厚さ及び構造に応じて調節可能である。

【００５０】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、最終的に得られる電池の特性に応じて、微細気孔セパレータ膜、例えば、ポリオレフィン系のセパレータ膜を併用して電池に適用することができる。

【００５１】
本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、当業界における通常の方法により製造でき、その一実施の形態を挙げると、（ａ）高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階、及び（ｃ）前記段階（ｂ）の混合物を基材にコートし乾燥した後、基材を脱着する段階と、を含むことができる。

【００５２】
先ず、１）高分子を適宜な有機溶媒に溶解させて高分子溶液を得る。

【００５３】
溶媒としては、使用しようとするバインダー高分子と溶解度指数がほぼ同じであり、しかも沸騰点が低いものであることが好ましい。これは、混合を均一に行うと共に、以降に溶媒を容易に除去するためである。使用可能な溶媒の非制限的な例としては、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、シクロヘキサン、水またはこれらの混合体などがある。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 233 of 559

【００５４】
２）得られた高分子溶液に無機物粒子を加えて分散させ、無機物粒子及び高分子の混合物を得る。
【００５５】
高分子溶液に無機物粒子を加えてから無機物粒子の破砕を行うことが好ましい。このとき、破砕時間は１ないし２０時間であることが好適であり、破砕された無機物粒子の粒度は、上述したように、０．００１ないし１０μｍであることが好ましい。破砕方法としては、通常の方法を採用することができ、特に、ボールミル法であることが好ましい。
【００５６】
無機物粒子及び高分子よりなる混合物の組成には特に制限がなく、これにより、最終的に製造される本発明に係る有無機複合多孔性フィルムの厚さ、気孔径及び気孔度を調節することができる。
【００５７】
すなわち、高分子（Ｐ）に対する無機物粒子（Ｉ）の比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムの気孔度が高くなる。これは、同じ固形粉含量（無機物粒子の重量＋バインダー高分子の重量）において有無機複合多孔性フィルムが厚くなる結果を招く。また、無機物粒子同士に気孔を形成する可能性が高くなって気孔径が大きくなるが、このとき、無機物粒子の直径（粒径）が大きくなるほど無機物同士の間隔が隔たるため、気孔径が大きくなる。
【００５８】
３）得られた無機物粒子及び高分子の混合物を基材上にコートし乾燥した後、前記基材を脱着することにより、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムが得られる。
【００５９】
このとき、基材としては、当業界において通常に使用されるテフロンシートやこれと類似のフィルムであることが好ましいが、特に制限はない。
【００６０】
また、無機物粒子及び高分子の混合物を基材上にコートする方法としては、当業界における通常のコート法を用いることができ、例えば、ディップコート、ダイコート、ロールコート、コンマコートまたはこれらを組み合わせた方式など各種の方式を用いることができる。
【００６１】
前記段階のうち、基材として気孔を有する多孔性基材または予め製造された電極を使用する場合、上述した各種の実施形態に係る有無機複合多孔性フィルムが製造できる。このとき、無機物粒子と高分子との混合物は、気孔を有する多孔性基材の表面、電極の表面のみならず、基材の気孔部の一部にも浸透してコートされる。また、基材から脱着する製造過程を不要とする。
【００６２】
このようにして製造された本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、電気化学素子、好ましくは、リチウム２次電池のセパレータ膜として用いることができる。また、前記有無機複合多孔性フィルムの片面または両面上に当業界における通常の高分子、例えば、電解液含浸可能な高分子をコートしてセパレータ膜として使用可能である。
【００６３】
このとき、フィルムのバインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、前記セパレータ膜を用いて電池を組み立てた後、注入された電解液と高分子が反応してゲル化することにより、ゲル状の有無機複合電解質を形成することができる。
【００６４】
本発明に係るゲル状の有無機複合電解質は、従来の技術によるゲル状の高分子電解質に比べて製造工程が容易であるだけではなく、マイクロ単位の気孔構造により注入される液体電解液で満たす空間が多数存在することで高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示す

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 234 of 559

ため、電池の性能アップを図ることができる。

【００６５】

さらに、本発明は、（ａ）正極と、（ｂ）負極と、（ｃ）前記正極と負極との間に挟まれる本発明に係る有無機複合多孔性フィルム、及び（ｄ）電解液と、を備える電気化学素子を提供する。

【００６６】

電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、その具体例としては、あらゆる種類の１次電池、２次電池、燃料電池，太陽電池またはキャパシタなどがある。特に、前記２次電池のうちリチウム金属２次電池、リチウムイオン２次電池、リチウムポリマー２次電池またはリチウムイオンポリマー２次電池などを含むリチウム２次電池が好適に挙げられる。

【００６７】

前記電気化学素子に含まれた有無機複合多孔性フィルムは、本発明でのようにセパレータ膜の役割を果たし、フィルムの構成成分のうち高分子として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質の役割をも果たす。

【００６８】

このとき、有無機複合多孔性フィルムに加えて、微細気孔セパレータ膜をさらに使用することができる。微細気孔セパレータ膜としては、当業界において通常に使用されるポリオレフィン系のセパレータ膜、または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、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドロ及びポリエチレンナフタレンよりなる群から選ばれた１種以上である、溶融温度が２００℃以上の多孔性基材であればよい。

【００６９】

電気化学素子は、当技術分野における通常の方法に従い製造することができ、その一実施の形態を挙げると、正極と負極との間に上述した如き有無機複合多孔性フィルムを挟んで組み立てた後、電解液を注入することにより製造可能である。

【００７０】

本発明に係る有無機複合多孔性フィルムと共に適用される電極には特に制限がなく、当業界における通常の方法により、電極活物質を電極電流集電体に付着した形態で製造することができる。前記電極活物質のうち正極活物質の非制限的な例としては、従来の電気化学素子の正極に用いられる通常の正極活物質であれば使用可能であり、特に、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物またはこれらの組み合わせにより形成される複合酸化物などのリチウム吸着物質などが好ましい。負極活物質の非制限的な例としては、従来の電気化学素子の負極に使用可能な通常の負極活物質であれば使用可能であり、特に、リチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コークス、活性炭素、グラファイトまたはその他の炭素類などのリチウム吸着物質などが好ましい。正極電流集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組合せにより製造される箔などがあり、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組合せよりなる箔などがある。

【００７１】

本発明において使用可能な電解液は、A^+B^-などの構造の塩であって、A^+はLi^+、Na^+、K^+などのアルカリ金属正イオンまたはこれらの組合せよりなるイオンを含み、B^-は、PF_6^-、BF_4^-、Cl^-、Br^-、I^-、ClO_4^-、ASF_6^-、$CH_3CO_2^-$、$CF_3SO_3^-$、$N(CF_3SO_2)_2^-$、$C(CF_2SO_2)_3^-$などの負イオンまたはこれらの組合せよりなるイオンを含む塩がプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、γ－ブチロラクトンま

たはこれらの混合物よりなる有機溶媒に溶解または解離されたものがあるが、これらに限定されることはない。

【００７２】

前記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に応じて、電池製造工程のうち適宜な段階において行われればよい。すなわち、電池の組み立て前または電池の組み立ての最終段階などにおいて注入すればよい。

【００７３】

本発明に係る有無機複合多孔性フィルムを電池に適用する工程としては、通常の工程である巻き取りの他にも、セパレータ膜と電極の積層及び折り畳み工程を行うことが可能である。

【００７４】

本発明に係る有無機複合多孔性フィルムが前記工程のうち積層工程に適用される場合、電池の熱的安全性の向上効果は著しくなる。これは、通常の巻き取り工程により製造される電池に比べて、積層及び折り畳み工程により製造される電池ではセパレータ膜の熱収縮が激しく起こるためである。また、積層工程は、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムのうち高分子の優れた接着特性により組み立て易くなるというメリットがある。このとき、主成分である無機物粒子及び高分子の含量または高分子の物性により接着特性が調節でき、特に、高分子が極性を示すほど、且つ、ガラス転移温度（Ｔｇ）または溶融温度（Ｔｍ）が低いほど、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムと電極との間の接着が良好に行われる。

【実施例】

【００７５】

以下、本発明への理解の一助となるために本発明の好適な実施例を挙げるが、下記の実施例は単に本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

【００７６】

参照例：無機物粒子の含量変化によるイオン伝導度の変化

本発明に係る有無機複合システムにおいて使用される無機物粒子の含量の変化によるイオン伝導度の変化を観察した。

【００７７】

本発明により製造された有無機複合多孔性フィルムを１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェート（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／ジエチルカーボネート（ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝３０：２０：５０の重量％）系の電解液に含浸した後、電解液により含浸されたフィルムをＭｅｔｒｏｈｍ　７１２機器を用いてイオン伝導度を測定した。このとき、測定温度は２５℃であった。

【００７８】

図７に示すように、無機物粒子の含量が増加するほど、イオン伝導度が上がることが分かり、特に、無機物粒子が５０重量％以上となる場合、イオン伝導度が顕著に上がることが確認できた。

【００７９】

［実施例１～９．有無機複合多孔性フィルム及びこれを用いるリチウム２次電池の製造］

実施例１

１－１．有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$）の製造

ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）高分子をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に約５重量％加えた後、５０℃の温度において約１２時間以上溶解させ、高分子溶液を得た。この高分子溶液に粒径が約４００ｎｍの$BaTiO_3$粉末を全固形粉２０重量％にて加えて分散させて、混合溶液（$BaTiO_3$／ＰＶｄＦ-ＨＦＰ＝８０：２０（重量比））を得た。ドクターブレード法を用いて得た混合溶液をテフロンシート基材上にコートした。コート後、ＴＨＦを乾燥させてから、テフ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 236 of 559

ロンシートから脱着させ、最終的な有無機複合多孔性フィルムを得た（図１参照）。このようにして得た最終フィルムの厚さは約３０μm程度であった。気孔率測定装置で測定した結果、最終の有無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度はそれぞれそれ０．４μm及び６０％であった。

【００８０】

１－２．リチウム２次電池の製造

（正極の製造）

正極活物質として$LiCoO_2$ ９４重量％、導電材としてカーボンブラック3重量％、結合剤としてＰＶｄＦ３重量％を溶剤であるＮ－メチル－２ピロリドン（ＮＭＰ）に加え、正極混合物スラリーを得た。この正極混合物スラリーを厚さが約２０μmの正極集電体としてのアルミニウム薄膜にコートし乾燥して正極を得た。

【００８１】

（負極の製造）

負極活物質として炭素粉末、結合剤としてＰＶｄＦ、導電材としてカーボンブラックをそれぞれ９６重量％、３重量％及び１重量％に調節して溶剤であるＮＭＰに加え、負極混合物スラリーを得た。この負極混合物スラリーを厚さが１０μmの負極集電体としての銅薄膜にコートし乾燥して負極を得た。

【００８２】

（電池の製造）

前記正極、負極及び実施例１－１に従い製造された有無機複合多孔性フィルムをスタッキング方式により組み立てた。次いで、このようにして組み立てられた電池に１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェート（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／ジエチルカーボネート（ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝３０：２０：５０重量％）系の電解液を注入してリチウム２次電池を得た。

【００８３】

実施例２

$BaTiO_3$粉末の代わりに$BaTiO_3$／Al_2O_3が２０：８０％（重量比）で混合された無機物粒子粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$／Al_2O_3）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは２５μmで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．３μm及び５７％であった。

【００８４】

実施例３

$BaTiO_3$粉末の代わりにＰＭＮＰＴ粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＰＭＮＰＴ）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは３０μmで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．３μm及び６０％であった。

【００８５】

実施例４

ＰＶｄＦ－ＨＦＰの代わりにカルボキシルメチルセルロース（ＣＭＣ）高分子を水に約２重量％加え、６０℃の温度において約１２時間以上溶解させて高分子溶液を得、このようにして得られた高分子溶液を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＣＭＣ／$BaTiO_3$）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは２５μmで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μm及び５８％であった。

【００８６】

実施例５

$BaTiO_3$粉末の代わりにＰＺＴ粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＰＺＴ）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 237 of 559

池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは２５μｍで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び６２％であった。

【００８７】

実施例６

$BaTiO_3$粉末の代わりにＰＬＺＴ粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＰＬＺＴ）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは２５μｍで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．３μｍ及び５８％であった。

【００８８】

実施例７

$BaTiO_3$粉末の代わりにHfO_2粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／HfO_2）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの厚さは２８μｍで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び６０％であった。

【００８９】

実施例８

$BaTiO_3$粉末の代わりに粒径が約４００ｎｍのリチウムチタンフォスフェート（$LiTi_2(PO_4)_3$）粉末を全固形分２０重量％にて用いて厚さが約２０μｍの有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$LiTi_2(PO_4)_3$）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性フィルムの気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び６２％であった。

【００９０】

実施例９

$BaTiO_3$粉末の代わりに$BaTiO_3$／$LiTi_2(PO_4)_3$が５０：５０％（重量比）で混合された無機物粒子粉末を用いて有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$LiTi_2(PO_4)_3$－$BaTiO_3$）を製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終のフィルムの厚さは２５μｍで、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．３μｍ及び６０％であった。

【００９１】

［比較例１～４］

比較例１

通常のＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜（図３参照）を用いた以外は、前記実施例１の方法と同様にしてリチウム２次電池を製造した。

【００９２】

比較例２

$BaTiO_3$とＰＶｄＦ－ＨＦＰの組成比を２０：８０％（重量比）にして有無機複合多孔性フィルムを製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性フィルム及びこれを含むリチウム２次電池を製造した。製造した$BaTiO_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰを気孔率測定装置を用いて測定したところ、有無機複合多孔性フィルムの気孔径は０．０１μｍ以下であり、気孔度は１０％レベルであった。

【００９３】

比較例３

$LiTi_2(PO_4)_3$とＰＶｄＦ－ＨＦＰの組成比を１０：９０％（重量比）にして有無機複合多孔性フィルムを製造した以外は、前記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性フィルム及びこれを含むリチウム２次電池を製造した。製造した$LiTi_2(PO_4)_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰを気孔率測定装置を用いて測定したところ、有無機複合多孔性フィルムの気孔径は０．０１μｍ以下であり、気孔度は５％レベルであった。

【００９４】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 238 of 559

比較例４

可塑剤としてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を用意し、ＰＶｄＦ－ＨＦＰとの組成比を３０：７０％（重量比）にし、ＴＨＦを溶媒として多孔性フィルムを得、このようにして得たフィルムにメタノールを用いて可塑剤のジメチルカーボネートを抽出することにより、最終の多孔性フィルム及びこれを含むリチウム２次電池を製造した。製造したＰＶｄＦ－ＨＦＰ多孔性フィルムを気孔率測定装置を用いて測定したところ、気孔径は０．０１μm以下であり、気孔度は約３０％レベルであった（図４参照）。

【００９５】

実験例１．有無機複合多孔性フィルムの表面分析

本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムの表面を分析するために、下記の如き実験を行った。

【００９６】

試料として実施例１に従い製造されたＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$フィルムを用い、対照群として比較例１のＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜及び比較例４で可塑剤を用いて得た多孔性フィルムをそれぞれ用いた。

【００９７】

走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて表面を確認したところ、比較例１のＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜及び比較例４の多孔性フィルムは、通常の微細気孔構造を示していた（図３及び図４参照）。特に、比較例４の多孔性フィルムでは、フィルムの表面上に存在する無機物粒子とは別に粗密な気孔構造が形成されていることが分かり、これは、人為的な可塑剤の抽出により形成されたと判断される。

【００９８】

これとは異なり、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、主構成成分である無機物粒子、例えば、高誘電率及び／またはリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子によりマイクロ単位の気孔が形成されたことが目視できた。また、前記無機物粒子の表面上に高分子がコートされていることが確認できた（図２参照）。

【００９９】

実験例２．有無機複合多孔性フィルムの熱収縮分析

本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを従来のセパレータ膜と比較するために、下記の如き実験を行った。

【０１００】

試料として、実施例１に従い製造されたＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$フィルムを用い、対照群としては、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜及びＰＥセパレータ膜をそれぞれ用いた。

【０１０１】

前記各試料を１５０℃の温度において１時間放置した後、これらを集めて確認したところ、それぞれ異なる様子を示していた。すなわち、対照群としてのＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜は高温により収縮されてほとんど形体のみ残され、ＰＰセパレータ膜は、約１／１０程度に顕著に収縮したことが分かった。これに対し、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは熱収縮がほとんど起こっていない良好な状態を示していた（図５参照）。

【０１０２】

これより、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムは、優れた熱的安全性を有することが確認できた。

【０１０３】

実験例３．リチウム２次電池の安全性評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを含むリチウム２次電池の安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【０１０４】

実験には、実施例１ないし９に従い製造されたリチウム２次電池を用いた。また、対照群として、商用レベルのＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜を用いた比較例１の電池、２０：

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 239 of 559

８０％（重量比）を有するＢａＴｉＯ$_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰフィルムをセパレータ膜として用いた比較例２の電池及び１０：９０％（重量比）を有するＬｉＴｉ$_2$（ＰＯ$_4$）$_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰフィルムをセパレータ膜として用いた比較例３の電池を用いた。

【０１０５】

３－１．ホットボックス実験

各電池を１５０℃及び１６０℃の高温においてそれぞれ１時間保存後、電池の状態を調べて下記表１に示した。

【０１０６】

実験の結果、商用レベルのＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜を用いた比較例１の電池からは、１６０℃の温度下で１時間保存したとき、電池の爆発現象が見られた。これは、高温保存によりポリオレフィン系のセパレータ膜の激しい熱収縮・溶融破壊が進み、その結果、電池の両電極である正極及び負極において内部短絡を引き起こしたことを意味する。これに対し、本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを含むリチウム２次電池は、１６０℃の高温においても発火及び燃焼が起こることなく、安全な状態を示していた（表１参照）。

【０１０７】

これより、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムを含むリチウム２次電池は、優れた熱的安全性を有することが確認できた。

【表１】

	ホットボックス実験の条件	
	１５０℃／１時間	１６０℃／１時間
実施例１	Ｏ	Ｏ
実施例２	Ｏ	Ｏ
実施例３	Ｏ	Ｏ
実施例４	Ｏ	Ｏ
実施例５	Ｏ	Ｏ
実施例６	Ｏ	Ｏ
実施例７	Ｏ	○
実施例８	Ｏ	Ｏ
実施例９	Ｏ	○
比較例１	Ｏ	Ｘ
比較例２	Ｏ	Ｏ
比較例３	Ｏ	Ｏ

【０１０８】

３－２．過充電実験

各電池を６Ｖ／１Ａ及び１０Ｖ／１Ａの条件下で充電後、電池の状態を調べて下記表２に示した。

【０１０９】

実験の結果、商用レベルのＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜を用いた比較例１の電池からは、爆発現象が見られた（図６参照）。これは、電池の過充電によりポリオレフィン系のセパレータ膜が収縮されて電極同士が短絡し、これにより電池の安全性が低下していることを意味する。これに対し、本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを含むリチウム２次電池は、過充電時にも安全な状態を示していた（表２及び図６参照）。

【表２】

	過充電実験の条件	
	６Ｖ／１Ａ	１０Ｖ／１Ａ
実施例１	Ｏ	Ｏ
実施例２	Ｏ	Ｏ
実施例３	Ｏ	Ｏ
実施例４	Ｏ	Ｏ
実施例５	Ｏ	Ｏ
実施例６	Ｏ	Ｏ
実施例７	○	○
実施例８	Ｏ	Ｏ
実施例９	○	○
比較例１	Ｘ	Ｘ
比較例２	Ｏ	Ｏ
比較例３	○	○

【０１１０】

実験例４．リチウム２次電池の性能評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムを含むリチウム２次電池の充放電容量を評価するために、下記の如き実験を行った。

【０１１１】

実験には、実施例１ないし９に従い製造されたリチウム２次電池を用いた。対照群としては、商用レベルのＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜を用いた比較例１の電池、２０：８０％（重量比）を有する$BaTiO_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰフィルムをセパレータ膜として用いた比較例２の電池、１０：９０％（重量比）を有する$LiTi_2(PO_4)_3$／ＰＶｄＦ－ＨＦＰフィルムをセパレータ膜として用いた比較例３の電池、及び可塑剤を用いて得たＰＶｄＦ－ＨＦＰフィルムをセパレータ膜として用いた比較例４の電池を用いた。

【０１１２】

電池の容量が７６０ｍＡｈである各電池に対し、０．５Ｃ、１Ｃ、２Ｃの放電速度にてサイクリングを行った。その後、これらの放電容量をＣ－ｒａｔｅ特性別にまとめ、下記表３に表した。

【０１１３】

実験の結果、高誘電率の無機物粒子とバインダー高分子の組成比が２０：８０％（重量比）である有無機複合多孔性フィルム及びリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子と高分子の組成比が１０：９０％（重量比）である有無機複合多孔性フィルムをそれぞれセパレータ膜として用いた比較例２及び比較例３の電池は、本発明の全ての実施例に従い製造された有無機複合多孔性フィルム及び従来のポリオレフィン系のセパレータ膜を用いた電池に比べて放電速度別の容量が著しく低下していた（表３参照）。これは、無機物粒子の量が高分子に比べて相対的に少ないために無機物粒子同士の間隙により形成された気孔径及び気孔度が格段に下がり、電池の性能低下が招かれていることを意味する。また、可塑剤を用いて人為的な気孔構造が形成された多孔性フィルムをセパレータ膜として用いた比較例４の電池も前記比較例２及び比較例３の電池と同様に、放電速度別の容量が著しく低下していた。

【０１１４】

これに対し、本発明に係る有無機複合多孔性フィルムを備えたリチウム２次電池は、２Ｃの放電速度まで従来のポリオレフィン系のセパレータ膜に等しい高率放電（Ｃ－ｒａｔｅ）特性を示していた（表３参照）。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 241 of 559

【表３】

	放電速度（ｍＡｈ）		
	０．５Ｃ	１Ｃ	２Ｃ
実施例１	７５７	７４６	６９４
実施例２	７５６	７４８	６９３
実施例３	７５６	７４４	６９１
実施例４	７５８	７４７	６９４
実施例５	７５９	７５０	６９８
実施例６	７５５	７４２	６９０
実施例７	７５８	７４７	６９４
実施例８	７５６	７４５	７９３
実施例９	７５７	７４６	７９２
比較例１	７５８	７４６	６９３
比較例２	６９５	５６２	３９７
比較例３	６４２	５５５	３８５
比較例４	６９８	５８５	４２６

【図面の簡単な説明】

【０１１５】

【図１】本発明に従い製造された有無機複合多孔性フィルムの模式図。

【図２】実施例１に従い製造された有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＢａＴｉO_3）のＳＥＭ写真図。

【図３】比較例１に用いられたポリオレフィン系のセパレータ膜（ＰＰ／ＰＥ／ＰＰ）のＳＥＭ写真図。

【図４】比較例４に従い可塑剤を用いて製造された多孔性フィルムのＳＥＭ写真図。

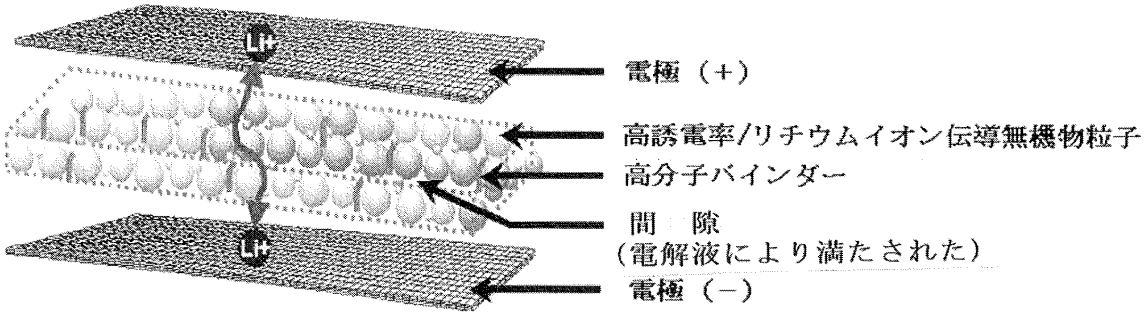
【図５】実施例１に従い製造された有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＢａＴｉO_3）、商用化されたＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜及びＰＥセパレータ膜をそれぞれ１５０℃で１時間放置した後の写真図。

【図６】商用化されたＰＰ／ＰＥ／ＰＰセパレータ膜と実施例１に従い製造された有無機複合多孔性フィルム（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／ＢａＴｉO_3）をそれぞれ備える比較例１及び実施例１のリチウム２次電池に対して過充電実験を行った後の比較写真図。

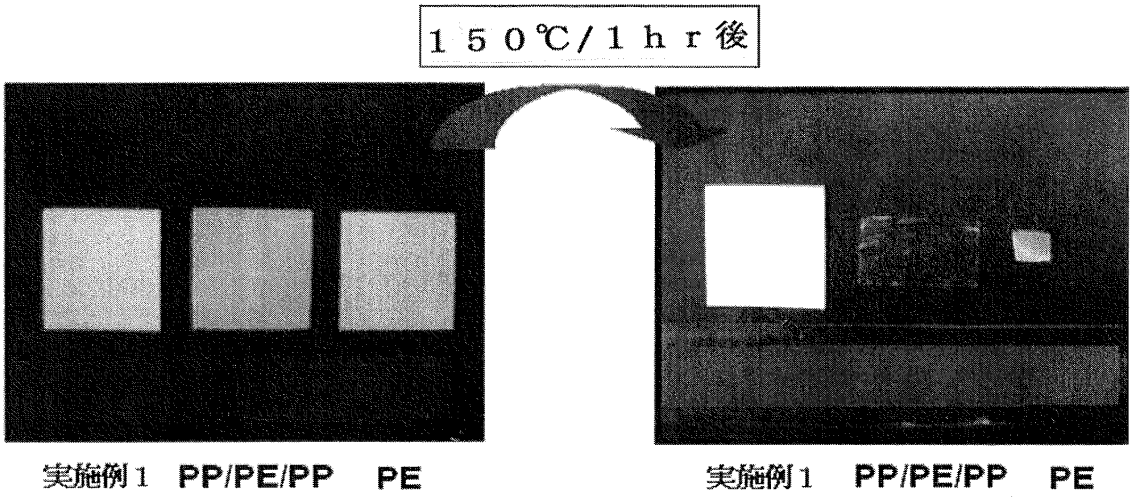
【図７】本発明による有無機複合多孔性フィルムにおいて無機物粒子の含量の変化によるイオン伝導度の変化を示すグラフ。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 242 of 559

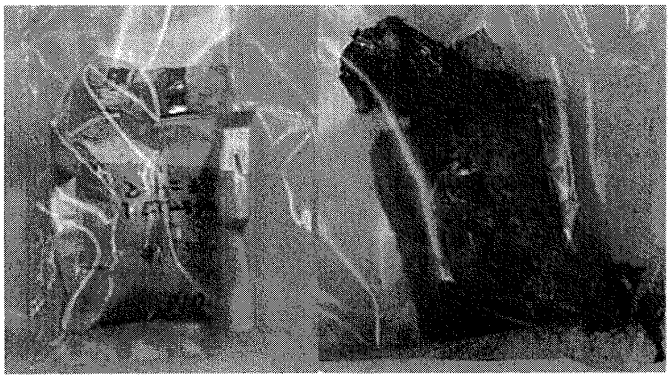
【図１】



【図５】



【図６】



実施例１　　比較例１

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2005/002674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 H01M 2/14

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)
IPC7 H01M 2/14, H01M 2/16, C08J 9/26, C23C 18/12, C01B 31/00, B01J 35/00, B05D 3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975.
Korean Utility models and applications for Utility models since 1975.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
KIPONET II

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6281257 B1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 28 AUGUST 2001 * the whole document *	1, 5 - 12, 17
A		2 - 4, 13 - 16
Y	US 5707567 A (THE MORGAN CRUCIBLE COMPANY PLC) 13 JANUARY 1998 * the whole documents *	1, 5 -12
A		2 - 4, 13 - 17
Y	US 4637990 A (LEONARD B. TOROBIN) 20 JANUARY 1987 * the whole documents *	17
A	KR 2003-79326 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 OCBOBER 2003 * the whole documents *	1 - 17
A	JP 11-80395 A2 (NITTO DENKO CORP.) 26 MARCH 1999 * the whole documents *	18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 application or patent 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 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	Date of mailing of the international search report
28 NOVEMBER 2005 (28.11.2005)	**28 NOVEMBER 2005 (28.11.2005)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer SONG, Won Seon Telephone No. 82-42-481-5735

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2005/002674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6281257 B1	28.08.01	US 2002/0058718 A1	16.05.02
US 5707567 A	13.01.98	NONE	
US 4637990 A	20.01.87	NONE	
KR 2003-79326 A	10.10.03	NONE	
JP 11-80395 A2	26.03.99	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	H01G 9/00 301C	

(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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）
1．テフロン

(72)発明者 ヨン、ヒュン‐ハン
大韓民国ソウル特別市、グロ‐グ、オリュ２‐ドン、１４５－１１３
(72)発明者 リー、サン‐ヤン
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、ジョンミン‐ドン、エクスポ、アパートメント、１０３－９０４
(72)発明者 キム、ソク‐クー
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、ジョンミン‐ドン、エクスポ、アパートメント、２１１－１２０３
(72)発明者 アン、スーン‐ホ
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、シンスン‐ドン、サムスン、ハンウール、アパートメント、１０９－１００４
(72)発明者 スク、ジュン‐ドン
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、エオユン‐ドン、ハンビット、アパートメント、１０１－１５０４

Fターム(参考) 4F074 AA01 AA02 AA33 AA38 AA41 AA42 AA48 AA49 AA54 AA74
AA76 AB02 AC19 AC20 AC21 AC23 AC31 AE06 AF02 AG20
AH04 CB28 CC29Y DA03 DA13 DA49
5E078 AA09 AA11 AB01 CA02 CA06 CA07 CA09 CA17 CA19
5H021 BB12 BB13 CC04 EE02 EE03 EE04 EE05 EE06 EE07 EE08
EE10 EE15 EE20 EE21 EE23 EE28 EE32 HH00 HH01 HH03
HH06

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 246 of 559

Espacenet

Bibliographic data: JP2008524824 (A) — 2008-07-10

ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MICROPOROUS MEMBRANE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE PREPARED THEREBY

No documents available for this priority number.

Inventor(s): LEE SANG-YOUNG [KR]; KIM SEOK-KOO [KR]; SUK JUNG-DON [KR]; YONG HYUN-HANG [KR]; HONG JANG-HYUK [KR]; AHN SOON-HO [KR]

Applicant(s): LG CHEMICAL LTD [KR]; LEE SANG-YOUNG [KR]; KIM SEOK-KOO [KR]; SUK JUNG-DON [KR]; YONG HYUN-HANG [KR]; HONG JANG-HYUK [KR]; AHN SOON-HO [KR]

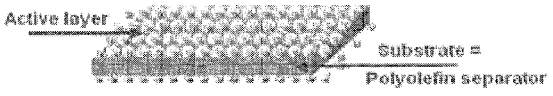
Classification: - **international:*H01M10/36; H01M2/16***
- **cooperative:** **H01M2/145**; **H01M2/166**; **H01M2/1673**; **H01M2/1686**; H01M10/0525; Y02E60/12; Y02T10/7011

Application number: JP20070548077 20051222

Priority number (s): KR20040110402 20041222 ; KR20040110400 20041222 ; WO2005KR04450 20051222

Also published as: WO2006068428 (A1) US2009111025 (A1) US7662517 (B2) TWI311102 (B) RU2007128001 (A) more

Abstract not available for JP2008524824 (A)
Abstract of corresponding document: WO2006068428 (A1)



Disclosed is an organic/inorganic composite porous separator comprising: (a) a polyolef in-based separator substrate; and (b) an active layer formed by coating at least one region selected from the group consisting of a surface of the substrate and a part of pores present in the substrate with a mixture of inorganic particles and a binder polymer, wherein the inorganic particles in the active layer are interconnected among themselves and are fixed by the binder polymer, and interstitial volumes among the inorganic particles form a pore structure. A method for manufacturing the same separator and an electrochemical device including the same separator are also disclosed. An electrochemical device comprising the organic/inorganic composite porous separator shows improved thermal and electrochemical safety and guality, simultaneously.

(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2008-524824
(P2008-524824A)
(43)公表日　平成20年7月10日(2008.7.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5H021
		H01M	2/16	P	
		H01M	2/16	M	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2007-548077 (P2007-548077)
(86)(22)出願日　平成17年12月22日 (2005.12.22)
(85)翻訳文提出日　平成19年6月20日 (2007.6.20)
(86)国際出願番号　PCT/KR2005/004450
(87)国際公開番号　WO2006/068428
(87)国際公開日　平成18年6月29日 (2006.6.29)
(31)優先権主張番号　10-2004-0110402
(32)優先日　平成16年12月22日 (2004.12.22)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　10-2004-0110400
(32)優先日　平成16年12月22日 (2004.12.22)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　502202007
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国、ソウル、ヨンドゥンポ・ク、ヨイド・ドン、２０
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(74)代理人　100109841
弁理士　堅田　健史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有無機複合多孔性セパレータ膜及び該セパレータ膜を用いる電気化学素子

(57)【要約】
有無機複合多孔性セパレータ膜及び該セパレータ膜を用いる電気化学素子を提供することである。本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材、及び（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層と、を含む有無機複合多孔性セパレータ膜であって、上記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成されたことを特徴とする。本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を備える電気化学素子は、熱的、電気化学的安全性、及び性能アップを同時に図ることができる。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 248 of 559

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材と、及び
（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを含んでなる、有無機複合多孔性セパレータ膜であって、
前記活性層は、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成されたことを特徴とする、有無機複合多孔性セパレータ膜。
【請求項２】
前記無機物粒子は、（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子、（ｂ）圧電性を有する無機物粒子、及び（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子よりなる群から選ばれたいずれか１種以上である、請求項１に記載のセパレータ膜。
【請求項３】
前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子が、一定の圧力の印加時に該粒子の両側面間に生じる正の電荷及び負の電荷により電位差が形成される、請求項２に記載のセパレータ膜。
【請求項４】
前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子は、リチウム元素を含み、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる、請求項２に記載のセパレータ膜。
【請求項５】
前記（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子は、$SrTiO_3$，SnO_2，CeO_2，MgO，NiO，CaO，ZnO，ZrO_2，Y_2O_3，Al_2O_3，TiO_2またはＳｉＣであり、
前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子は、$BaTiO_3$，Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ），ＰＢ（$Mg_3Nb_{2/3}$）$O_3$－$PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），またはハフニア（$HfO_2$）であり、
前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子は、リチウムフォスフェイト（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェイト（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェイト（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$(LiAlTiP)_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムゲルマニウムチオフォスフェイト（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、リチウムニトリド（Li_xN_y，$0<x<4$，$0<y<2$）、SiS_2（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）系のガラス、またはP_2S_5（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）系のガラスである、請求項２に記載のセパレータ膜。
【請求項６】
前記無機物粒子の粒径は、０．００１ないし１０μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ膜。
【請求項７】
前記無機物の含量は、無機物粒子とバインダー高分子を含む混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％である、請求項１に記載のセパレータ膜。
【請求項８】
前記バインダー高分子は、溶解度指数が１５ないし４５$MPa^{1/2}$の範囲である、請求項１に記載のセパレータ膜。
【請求項９】
前記バインダー高分子は、誘電率定数が１．０ないし１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲である、請求項１に記載のセパレータ膜。
【請求項１０】
前記バインダー高分子は、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリア

クリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリイミド、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、及びポリビニルアルコールよりなる群から選ばれたいずれか１種以上である、請求項１に記載のセパレータ膜。

【請求項１１】

前記ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の成分は、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、及びポリプロピレンよりなる群から選ばれたいずれか１種以上である、請求項１に記載のセパレータ膜。

【請求項１２】

前記有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは、１ないし１００μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ膜。

【請求項１３】

前記有無機複合多孔性セパレータ膜の気孔径は、０．００１ないし１０μｍの範囲であり、気孔度は、５ないし９５％の範囲である、請求項１に記載のセパレータ膜。

【請求項１４】

正極と、負極と、セパレータ膜、及び電解質を含む電気化学素子であって、

前記セパレータ膜は、請求項１ないし１３のいずれかに記載の有無機複合多孔性セパレータ膜であって、（ｉ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材、及び（ｉｉ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層と、を含み、前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成された有無機複合多孔性セパレータ膜であることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項１５】

前記電気化学素子は、リチウム二次電池である、請求項１４に記載の電気化学素子。

【請求項１６】

（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、

（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、

（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に前記段階（ｂ）において得られた混合物を塗布し乾燥する段階と、

を含んでなり、

請求項１ないし１３のいずれかに記載の有無機複合多孔性セパレータ膜であって、（ｉ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材、及び（ｉｉ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層と、を含み、前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成された、有無機複合多孔性セパレータ膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜に比べて優れた熱的安全性、電気化学的安全性、優れたリチウムイオン伝導度、及び電解液の含浸率などを有する新規な有無機複合多孔性セパレータ膜及び該セパレータ膜を用いることにより、安全性の確保と性能アップを同時に図る電気化学素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年に至り、エネルギー保存技術への関心がますます高まりつつある。携帯電話、カメラ付きビデオ、ノート型パソコン、及びＰＣ、さらには、電気自動車のエネルギーへまで

その適用分野が広がるに伴い、電池の研究・開発に注がれる努力が次第に具体化されてきている。なお、電気化学素子は、これの点で最も注目される分野であり、中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。

【０００３】

現在適用されている二次電池のうち１９９０年代初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるニッケル・マンガン、ニッケル・カドミウム、硫酸・鉛などの従来型電池に比べて動作電圧が高く、しかもエネルギー密度が高いというメリットのため脚光を浴びてきている。しかしながら、上記リチウム二次電池は、有機電解液を用いることによる発火及び爆発などの安全問題を抱えており、またその製造に手間がかかるという短所がある。最近のリチウムイオン高分子電池は、上記のようなリチウム二次イオン電池の短所を改善し、次世代電池の一つとして挙げられているが、未だ電池の容量がリチウム二次イオン電池のそれに比べて相対的に低く、特に低温での放電容量が不十分であるため、それに対する改善が急がれている。

【０００４】

リチウムイオン電池は、隙間が存在する結晶構造の正極活物質（例えば、$LiCoO_2$）と負極活物質（例えば、グラファイト）をそれぞれ、集電体であるアルミニウム箔及び銅箔上に塗布して両電極を作製し、両電極の間にセパレータ膜を介在した後、電解液を注入して製造する。電池の充電の際には、正極活物質の結晶中に挿入されているリチウムが脱離して負極の負極活物質の結晶構造中へ入り、電池の放電の際には、これと逆に、負極活物質中に挿入されているリチウムが脱離して正極の正極活物質の結晶構造中へ挿入される。このように、充放電に伴いリチウムイオンが正極と負極との間を移動しながらエネルギーを伝達することから、ロッキングチェア電池とも呼ばれている。

【０００５】

この種の電池は多くの会社において生産中にあるが、これらの安全特性は相異なる様子を示している。電池の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮さるべき事項である。特に、電池の誤動作によりユーザが傷害を被ることは決してあってはならなく、ゆえに、リチウム二次電池の安全規格は、電池内の発火及び発煙などを厳しく規制している。

【０００６】

このような電池の安全性問題を解決すべく多くの解決方法が提案されてきているが、特に外部からの衝撃による強制的な内部短絡に起因する電池の発火という問題については、未だにこれといった解決策が提案されていない実情である。

【０００７】

近年、電池の内部における樹枝状結晶の成長に起因する内部短絡を防止する目的から、ポリオレフィン系のセパレータ膜に炭酸カルシウム、シリカなどの無機物層を塗布した技術が提案されている（例えば、下記の特許文献１参照）。しかしながら、上記の通常の無機物粒子の使用によっては、外部からの衝撃による内部短絡の際、これを防止するメカニズムがないため、実際には安全性の向上に大きな効果を奏し得ない。また、挙げられた無機物層についても、その膜厚、気孔径、気孔度などが特に設定されていないのみならず、無機物粒子がリチウムイオン伝達機能を持たないため、顕著な電池の性能低下は避けられない。

【特許文献１】アメリカ特許第６，４３２，５８６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明者らは、（１）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材、（２）無機物粒子、及び（３）バインダー高分子を含んでなる有無機複合多孔性セパレータ膜を用いれば、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜に見られる脆弱な熱的安全性を向上することができ、且つ、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材のみならず、上記セパレータ膜基材上に塗布された無機物粒子とバインダー高分子の活性層に存在する両気孔構造により液体電解液が入り込める空間が増大し、リチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率が上がり、この結果、

上記有無機複合多孔性セパレータ膜をセパレータ膜として用いる電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることができるということを知見した。

【０００９】

また、上記活性層成分を有する無機物粒子として高誘電率に起因する圧電性を示す無機物粒子及び／またはリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を主な構成成分として用いれば、外部からの衝撃によって電池内部のセパレータ膜が破裂しても活性層中の無機物粒子による両電極の完全な短絡の発生が抑えられるのみならず、上記無機物粒子のリチウムイオン伝導能及び／または圧電性に起因する電流の流れで電池内の電圧を徐々に下げることによって、電池の爆発といった安全性の低下問題を根本的に解決することができるということを知見した

そこで、本発明は、上記有無機複合多孔性セパレータ膜及びその製造方法、上記有無機複合多孔性セパレータ膜を備えた電気化学素子を提供するところにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

上記目的を達成するするために、本発明は、（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材、及び（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層と、を含む有無機複合多孔性セパレータ膜であって、前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成されたことを特徴とする有無機複合多孔性セパレータ膜及びこれを備える電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池を提供する。

【００１１】

また、本発明は、（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に前記段階（ｂ）において得られた混合物を塗布し乾燥する段階と、を含んでなる有無機複合多孔性セパレータ膜の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１２】

以上で説明した本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、気孔部を有するポリオレフィン系のセパレータ膜基材上にバインダー高分子により結び付いた無機物粒子が付着され、無機物粒子同士の隙間により耐熱性マイクロ単位の気孔構造が形成された活性層を導入することによって、電池の熱的、電気化学的安全性、及び性能の向上を同時に図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明を詳述する。

【００１４】

本発明は、従来の通常的な電池用セパレータ膜として用いられるポリオレフィン系のセパレータ膜に比べて卓越した熱的安全性、電気化学的安全性、優れたリチウムイオン伝導度、及び電解液の含浸率などを有する新規な有無機複合多孔性セパレータ膜を提供することを最大の特徴とする。

【００１５】

前記有無機複合多孔性セパレータ膜は、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に無機物粒子とバインダー高分子からなる活性層を塗布してなり、このとき、セパレータ膜基材そのものに含まれた気孔構造と共に、活性層成分の無機物粒子同士の間隙により形成された均一な気孔構造によりセパレータ膜として用いることができる。また、バインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。

【００１６】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 252 of 559

前記有無機複合多孔性セパレータ膜の特徴について詳述すれば、下記の通りである。

【００１７】

１）従来のポリオレフィン系のセパレータ膜上に無機物粒子、または無機物粒子とバインダー高分子が適用された複合セパレータ膜は、セパレータ膜中に気孔構造が存在しないか、または存在するとしても不均一であり、且つÅ単位の気孔径及び気孔構造となるため、リチウムイオンを通させるスペーサの役割を充実に果たすことができなかった（図３参照）。また、気孔構造を作るために人為的な方法を用いたが、その大半は、可塑剤の抽出などを通じてゲル状高分子電解質中に微細気孔構造を形成することであり、これらの方法によれば、電池の性能劣化が必然として起こっていた。

【００１８】

これに対し、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、図２及び図３に示すように、活性層及びポリオレフィン系のセパレータ膜基材の両方ともに均一な気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を通してリチウムイオンの円滑な移動が行われ、多量の電解液が入り込んで高い含浸率を示し得ることから、電池の性能向上をも図ることができる。

【００１９】

２）また、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜は、融点が１２０～１４０℃であるために高温において熱収縮が起こるが（図５ａ参照）、上記無機物粒子及びバインダー高分子からなる有無機複合多孔性セパレータ膜は、無機物粒子の耐熱性により高温における熱収縮が起こることがない（図５ｂ参照）。従って、上記有無機複合多孔性セパレータ膜をセパレータ膜として用いる電気化学素子では、高温、過充電、外部からの衝撃などの内部または外部要因による過酷な条件下でも電池内部においてセパレータ膜が破裂しても有無機複合多孔性活性層により両電極が完全に短絡し難く、仮に短絡が生じてもその短絡領域が大きく拡大することが抑えられ、電池の安全性の向上が図られる。

【００２０】

３）独立フィルム（ｆｒｅｅ　ｓｔａｎｄｉｎｇ　ｆｉｌｍ）状に製造された後に電極と共に組み立てられる従来のセパレータ膜または高分子電解質とは異なり、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、ポリオレフィン系のセパレータ膜上に直接に塗布して形成されたものであるため、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面の気孔と活性層が絡み合っている状態で存在する。その結果、活性層と多孔性基材が物理的に強固に結合される。このため、壊れやすさなどの機械的な物性の問題が改善できるだけではなく、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材と活性層との間の界面接着力が良好になり、結果として、界面抵抗が減少するという特徴がある。実際に、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、形成された有無機複合活性層と多孔性基材とが互いに有機的に結合されているだけではなく、上記活性層により多孔性基材中に存在する気孔構造が影響を受けることなくそのまま保持され、しかも、活性層中においても無機物粒子により均一な気孔構造が形成されていることが分かる（図２及び図３参照）。この気孔構造は、後から注入される液体電解質で埋められるが、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダー高分子との間における界面抵抗が格段に減少するという効果が得られる。

【００２１】

４）従来の技術として、ポリオレフィン系のセパレータ膜上に金属酸化物または金属酸化物と高分子とからなる混合層が適用された技術などが提案されたことがある。しかし、該技術の大半は、無機物粒子を支えながら結合するバインダー高分子を用いておらず、上記高分子を用いるとしても多量の高分子を用いることで気孔構造が存在しないか、または不均一な気孔部が主に高分子中に存在していたためリチウムイオンを通らせるセパレータ膜としての機能を充実に果たし得なかった（図４参照）。また、一緒に用いられる無機物粒子の物性、粒径、これらの均一性、及びこれらにより形成される気孔構造についての正確な認識が全くなかったため、電池の性能低下が招かれていた。即ち、無機物粒子の粒径がやや大きい場合には、同じ固形粉の含量にて製造される有無機塗布層の厚さが厚めになってしまい機械的な物性が低下し、また、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 253 of 559

短絡が起こる確率が高くなる。さらに、上記無機物粒子を基材上に固着する役割を果たすバインダの不在により、最終的に製造されたセパレータ膜の機械的な物性が低下し、また、電池の組立て工程上における実際の適用、例えば、積層工程などを適用することが困難であった。　これに対し、本発明においては、最終的に製造された有無機複合多孔性セパレータ膜の気孔度及び気孔径を調節することが、電池の性能調節に影響を及ぼす一つの要素であることを認識し、無機物粒子の粒径または無機物粒子とバインダー高分子との組成比などを多様化させ最適化する工程を行って本発明に完成するに至った。実際のところ、ポリオレフィン系のセパレータ膜上に無機物粒子同士の隙間により気孔構造が形成された本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜中に人為的な気孔構造が形成された従来のセパレータ膜に比べてイオン伝導度が遥かに高いことを、後述する実験例から確認することができた（図４参照）。さらに、活性層成分として用いられるバインダー高分子が、無機物粒子同士、無機物粒子と耐熱性多孔性基材の表面及び基材中の気孔部の一部を結合し安定的に固定するバインダの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造された有無機複合多孔性セパレータ膜の機械的な物性の低下が防がれる。

【００２２】

５）本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、セパレータ膜中の活性層成分である無機物粒子とバインダー高分子の含量を調節することにより優れた接着力を示し得るため、電池の組立工程が容易になるという特徴がある。

【００２３】

本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜における、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に形成される活性層成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、その粒子同士に隙間を形成することで微細気孔を形成する役割と、物理的形態が保持できる一種のスペーサの役割を合わせ持つ。さらに、上記無機物粒子は、通常、２００℃以上と高温になっても物理的特性が変わらないという特性を有するため、形成された有無機複合多孔性セパレータ膜が優れた耐熱性を有する。

【００２４】

上記無機物粒子は、電気化学的に安定しているものであれば、その使用に特に制限がない。即ち、本発明において使用可能な無機物粒子は、適用される電池の動作電圧の範囲（例えば、Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$を基準として０～５Ｖ）において酸化及び／または還元反応が起こらないものであれば、特に制限がない。特に、イオン伝導能を有する無機物粒子を用いる場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めて性能アップを図ることができるので、できる限りイオン電伝導度の高いものが好ましい。さらに、上記無機物粒子が高い密度を有する場合、塗布時に分散させ難いのみならず、製造後の電池の重量増大につながるため、できる限り密度の低いものが好ましい。なおかつ、誘電率の高い無機物を用いる場合、液体電解質中の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増大に寄与して電解液のイオン伝導度を高めることができる。

【００２５】

これらの理由から、上記無機物粒子は、その誘電率定数が５以上、好ましくは１０以上の高誘電率の無機物粒子、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子、圧電性を有する無機物粒子、またはこれらの混合体が好ましい。

【００２６】

圧電性を有する物質は、常圧では不導体であるが、所定圧力が加えられる場合、内部構造の変化により電気が流れる物性を示すものであって、誘電率定数が１００以上の高い誘電率を示すのみならず、所定圧力が加えられて引張または圧縮する際に電荷が発生し、一方の面は正に、他方の面は負にそれぞれ帯電することによって、両面間に電位差が生じる機能を有する無機物粒子である。

【００２７】

上記のような特徴を有する無機物粒子を多孔性活性層成分として用いれば、局部的な圧

壊、くぎなどによる外部からの衝撃により両電極の内部短絡が起こる場合、セパレータ膜に塗布されている無機物粒子により正極と負極とが直接に接触しないのみならず、図１に示すように、無機物粒子の圧電性により粒子内における電位差が生じ、この結果、両電極間における電子の移動、即ち、微電流が流れることによって、緩やかな電池の電圧減少、及びこれによる安全性アップを図ることができる（図７参照）。従って、通常の無機物粒子が適用されたセパレータ膜が、外部からの衝撃による両電極の内部短絡が発生した時、塗布された無機物粒子により爆発などのような現象を一次的に防ぐことができたが、実際のところ、上記無機物粒子が電気伝導性を持っていない関係から、電池の内部が損傷を受けたまま両電極の電位差が保たれる潜在的な危険状況が続いており、このため、時間が経つにつれ、または引き続く第２次衝撃が加えられる場合、電池の発火または爆発といった危険状況が必然として起こったが、本発明では、かかる問題点を解決することができる。上記圧電性を有する無機物粒子の非制限的な例としては、$BaTiO_3$，Pb（Zr，Ti）O_3（PZT），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（PLZT），PB（$Mg_3Nb_{2/3}$）$O_3$－$PbTiO_3$（PMN－PT），ハフニア（$HfO_2$），またはこれらの混合体などが挙げられる。

【００２８】

リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子とは、リチウム元素を含むが、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子をいう。リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子は、粒子構造の内部に存在する一種の欠陥によりリチウムイオンを伝導・移動することができるので、電池内のリチウムイオン伝導度が高まり、これにより、電池の性能アップを図ることができる。上記リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムフォスフェイト（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェイト（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェイト（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$などの$(LiAlTiP)_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$などのリチウムゲルマニウムチオフォスフェイト（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、$Li_3N$などのリチウムニトリド（$Li_xN_y$，$0<x<4$，$0<y<2$）、$Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$などの$SiS_2$系のガラス（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）、$LiI-Li_2S-P_2S_5$などの$P_2S_5$系のガラス（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）またはこれらの混合物などが挙げられる。

【００２９】

誘電率定数が５以上の無機物粒子の非制限的な例としては、$SrTiO_3$，SnO_2，CeO_2，MgO，NiO，CaO，ZnO，ZrO_2，Y_2O_3，Al_2O_3，TiO_2、SiC、またはこれらの混合物などが挙げられる。上述した高誘電率を有する無機物粒子と、圧電性を有する無機物粒子と、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を混合して用いる場合、これらのシナジー効果が倍加できる。

【００３０】

本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、そのセパレータ膜基材の活性層の構成成分である無機物粒子の粒径、無機物粒子の含量、及び無機物粒子と高分子の組成を調節することにより、セパレータ膜基材に含まれている気孔と共に活性層の気孔構造を形成することができ、且つ、気孔径及び気孔度をも調節することができる。

【００３１】

上記無機物粒子の粒径は、特に制限がないが、均一な厚さのセパレータ膜を形成すると共に、適切な空隙率を得るために、できる限り０．００１ないし１０μｍの範囲であることが好ましい。上記無機物粒子の粒径が０．００１μｍ未満であれば、分散性が低下して有無機複合多孔性セパレータ膜の物性を調節し難く、１０μｍを超えると、同じ固形粉の含量にて製造される有無機複合多孔性セパレータ膜が厚くなって機械的な物性が低下して

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 255 of 559

しまう。また、気孔径が大き過ぎると、電池の充放電時に内部短絡が起こる確率が高くなる。

【００３２】

上記無機物粒子の含量は、特に制限がないが、有無機複合多孔性セパレータ膜を構成する無機物粒子とバインダー高分子の混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％の範囲であることが好ましく、特に、６０ないし９５重量％であることが一層好ましい。上記無機物粒子の含量が５０重量％未満であれば、高分子の含量が多過ぎて無機物粒子間に形成される間隙の減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的には電池の性能劣化が招かれるおそれがある。その一方、上記無機物粒子の含量が９９重量％を超えると、高分子の含量が少な過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的には有無機複合多孔性セパレータ膜の機械的な物性が低下する。

【００３３】

本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜において、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に形成される活性層の成分のうち他の一つは、当業界において通常用いられる高分子である。特に、ガラス転移温度（Ｔｇ）ができる限り低いものを用いればよく、好ましくは、－２００ないし２００℃の範囲である。これは、最終セパレータ膜の柔軟性及び弾性などの機械的な物性を高められるためである。上記高分子は、無機物粒子同士、無機物粒子とセパレータ膜基材の表面及びセパレータ膜中の気孔部の一部を結合し安定的に固定するバインダの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有無機複合多孔性セパレータ膜の機械的な物性が低下することを防ぐのに寄与する。

【００３４】

また、上記バインダー高分子は、必ずしもイオン伝導能を有する必要はないが、イオン伝導能を有する高分子を用いる場合、電気化学素子の性能を一層高めることができる。このため、バインダー高分子は、できる限り誘電率定数が高いものが好ましい。実際に、電解液において、塩の解離度は電解液溶媒の誘電率定数によるため、上記高分子の誘電率定数が高いほど、本発明の電解質における塩の解離度を高めることができる。上記高分子の誘電率定数は、１．０ないし１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲にあるものが使用可能であり、特に、１０以上であるものが好ましい。

【００３５】

上述した機能の他に、本発明のバインダー高分子は、液体電解液の含浸時にゲル化して高い電解液の含浸率を示し得るという特徴を有する。実際に、上記バインダー高分子が優れた電解液の含浸率を有する高分子である場合、電池の組み立て後に注入される電解液は上記高分子にしみ込み、そのしみ込まれた電解液を保有する高分子は、電解質イオン伝導能を有することになる。このため、従来の有無機複合電解質に比べて電気化学素子の性能を高めることができる。さらに、従来の疎水性ポリオレフィン系のセパレータ膜に比べて電池用電解液への濡れ性が改善されるだけではなく、従来には困難であった電池向け極性電解液の適用も可能になるという長所がある。加えて、上記高分子が電解液の含浸時にゲル化可能な高分子である場合、後から注入される電解液と高分子とが反応しゲル化することにより、ゲル状の有無機複合電解質を形成することができる。このようにして得られた電解質は、従来のゲル状電解質に比べて製造工程が容易であり、しかも高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すことから、電池の性能アップを図ることができる。従って、溶解度指数が１５ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の高分子であることが好ましく、より好ましくは、１５ないし２５ＭＰａ$^{1/2}$及び３０ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の範囲である。なぜならば、溶解度指数が１５ＭＰａ$^{1/2}$未満であるか、または、４５ＭＰａ$^{1/2}$を超える場合、通常の電池向け液体電解液により含浸され難いためである。

【００３６】

使用可能なバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテ

ート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリイミドまたはこれらの混合体などが挙げられる。これらの他にも、上述した特性を含む材料であれば、単独または混合して用いることができる。

【００３７】

上記活性層成分である無機物粒子及びバインダー高分子の組成比は、特に制約がないが、１０：９０ないし９９：１重量％の範囲内で調節可能であり、８０：２０ないし９９：１重量％の範囲が好ましい。１０：９０重量％未満である場合、高分子の含量が多過ぎてしまって無機物粒子の間に形成された隙間が減少し、これは、気孔径及び気孔度を減少させて最終的に電池の性能劣化をもたらし、また、９９：１重量％を超える場合、高分子の含量が小さ過ぎてしまって無機物粒子間の接着力を弱化させ、これは、最終的に有無機複合多孔性セパレータ膜の機械的な物性を低下させる。

【００３８】

本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜を構成する活性層は、上述した如き無機物粒子及び高分子の他、通常に知られている添加剤を活性層成分としてさらに含むことができる。

【００３９】

本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜において、上記活性層成分である無機物粒子とバインダー高分子との混合物で塗布される基材は、当業界において通常に用いられているポリオレフィン系のセパレータ膜である。上記ポリオレフィン系のセパレータ膜成分の非制限的な例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。

【００４０】

上記ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の厚さは、特に制限がないが、１ないし１００μｍの範囲であることが好ましく、５ないし５０μｍの範囲であることがより好ましい。１μｍ未満である場合、機械的な物性を保ち難く、１００μｍを超える場合、抵抗層として作用することがある。

【００４１】

ポリオレフィン系のセパレータ膜基材中の気孔径及び気孔度は、特に制限がないが、気孔度は、１０ないし９５％の範囲、気孔径は、０．１ないし５０μｍであることが好ましい。気孔径及び気孔度がそれぞれ０．１μｍ及び１０％未満である場合、抵抗層として作用し、気孔径及び気孔度がそれぞれ５０μｍ及び９５％を超える場合、機械的な物性を保ち難くなる。なお、上記ポリオレフィン系のセパレータ膜基材は、繊維または膜形態であればよい。

【００４２】

ポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に無機物粒子とバインダー高分子の混合物を塗布してなる本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、上述したように、セパレータ膜基材自体の中に気孔部が含まれているのみならず、基材上に塗布された無機物粒子同士の間隙により基材と活性層の両方ともに気孔構造が形成されることになる。上記有無機複合多孔性セパレータ膜の気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の粒径によるが、例えば、粒径が１μｍ以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も１μｍ以下となる。このような気孔構造は、後から注入される電解液により埋められ、該電解液は、イオンを伝導する役割を果たす。このため、上記気孔径及び気孔度は、有無機複合多孔性セパレータ膜のイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。

【００４３】

ポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に上記混合物を塗布してなる気孔構造が形成された活性層の厚さは、特に制限がないが、０．０１ないし１００μｍの範囲であることが

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 257 of 559

好ましい。また、上記活性層の気孔径及び気孔度は、それぞれ０．００１ないし１０μｍ、及び５ないし９５％の範囲であることが好ましいが、必ずしもこれに制限されることではない。

【００４４】

本発明の最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の気孔径及び気孔度は、それぞれ０．００１ないし１０μｍ、５ないし９５％の範囲であることが好ましい。なお、本発明の最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは、特に制限がないが、電池の性能を考慮して適宜調節すればよく、１ないし１００μｍの範囲が好ましく、特に、１ないし３０μｍの範囲がより好ましい。

【００４５】

本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、当業界における通常の方法により製造すればよく、その一実施の形態を挙げると、（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を上記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に前記段階（ｂ）において得られた無機物粒子と高分子の混合物を塗布し乾燥する段階と、を含む方法がある。

【００４６】

先ず、１）高分子を適宜の有機溶媒に溶解させて高分子溶液を得る。

【００４７】

溶媒としては、使用したいバインダー高分子と溶解度指数がほぼ同じであり、しかも沸騰点が低いものであることが好ましい。これは、均一な混合と、以降の溶媒の除去を容易にするためである。使用可能な溶媒の非制限的な例としては、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、シクロヘキサン、水またはこれらの混合体などが挙げられる。

【００４８】

２）得られた高分子溶液に無機物粒子を加えて分散させ、無機物粒子及び高分子の混合物を得る。

【００４９】

高分子溶液に無機物粒子を加えた後、無機物粒子の破砕を行うことが好ましい。このとき、破砕時間は１ないし２０時間であることが好適であり、破砕した無機物粒子の粒度は、上述したように、０．００１ないし１０μｍであることが好ましい。破砕方法としては、通常の方法を採用すればよく、特に、ボールミル法であることが好ましい。

【００５０】

無機物粒子及び高分子よりなる混合物の組成には特に制限がなく、これにより、最終的に製造される本発明の有無機複合多孔性セパレター膜の厚さ、気孔径及び気孔度を調節することができる。

【００５１】

即ち、高分子（Ｐ）に対する無機物粒子（Ｉ）の比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜の気孔度が高くなり、れは、同じ固形粉含量（無機物粒子の重量＋バインダー高分子の重量）において有無機複合多孔性セパレータ膜が厚くなる結果を招く。また、無機物粒子同士で気孔を形成する可能性が高くなって気孔径が大きくなるが、このとき、無機物粒子の粒径が大きくなるほど無機物間の間隔が大きくなるため、気孔径が大きくなる。

【００５２】

３）得られた無機物粒子及び高分子の混合物を、用意したポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に塗布し乾燥することにより、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜が得られる。

【００５３】

このとき、無機物粒子及び高分子の混合物をポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に塗布する方法としては、当業界における通常の塗布法を用いればよく、例えば、ディップ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 258 of 559

コート、ダイコート、ロールコート、コンマコートまたはこれらを組み合わせた方式など各種の方式を用いればよい。また、無機物粒子及び高分子の混合物をポリオレフィン系のセパレータ膜基材上に塗布するとき、上記ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の両面に塗布を行っても良く、片面にのみ選択的に行っても良い。

【００５４】

このようにして得られた本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池のセパレータ膜として用いることができる。特に、活性層成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、上記セパレータ膜を用いて電池を組み立てた後、注入された電解液と高分子が反応してゲル化することによりゲル状の有無機複合電解質を形成することができる。

【００５５】

本発明のゲル状の有無機複合電解質は、従来の技術によるゲル状の高分子電解質に比べて製造工程が容易であるのみならず、マイクロ単位の気孔構造により注入される液体電解液が入れる空間が多数存在することで高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すため、電池の性能アップを図ることができる。

【００５６】

このとき、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池のセパレータ膜として用いる場合、セパレータ膜基材のみならず、多孔性形態の活性層を通してリチウムイオンが伝達でき、しかも外部からの衝撃により内部短絡が生じた場合には、上述した安全性の向上といった効果を奏し得る。

【００５７】

さらに、本発明は、正極と、負極と、上記正極と負極との間に挟まれる本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜と、電解液と、を備える電気化学素子を提供する。

【００５８】

上記電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、その具体例としては、あらゆる種類の一次電池、二次電池、燃料電池，太陽電池またはキャパシタなどがある。特に、上記二次電池のうちリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が好適に挙げられる。

【００５９】

電気化学素子は、当業界における通常の方法に従い製造することができ、その一実施の形態を挙げると、正極と負極との間に有無機複合多孔性セパレータ膜を挟んで組み立てた後、電解液を注入することにより製造可能である。

【００６０】

有無機複合多孔性セパレータ膜と共に適用される電極としては、特に制限がなく、正極活物質は、従来の電気化学素子の正極に用いられる通常の正極活物質が使用可能であり、その非制限的な例としては、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物またはこれらの組み合わせにより形成される複合酸化物などのリチウム吸着物質などが挙げられる。また、負極活物質は、従来の電気化学素子の負極に使用可能な通常の負極活物質が使用可能であり、その比制限的な例としては、リチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コークス、活性炭素、グラファイトまたはその他の炭素類などのリチウム吸着物質などが挙げられる。両電極は、上述した両電極活物質をそれぞれ正極集電体、即ち、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組合せにより製造される箔、及び負極集電体、即ち、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組合せにより製造される箔に付着させて得る。

【００６１】

本発明において使用可能な電解液は、A^+B^-などの構造の塩であって、A^+はLi^+，Na^+，K^+などのアルカリ金属正イオンまたはこれらの組合せよりなるイオンを含み、B^-は、PF_6^-，BF_4^-，Cl^-，Br^-，I^-，ClO_4^-，AsF_6^-，$CH_3CO_2^-$，$CF_3SO_3^-$，$N(CF_3SO_2)_2^-$，$C(CF_2SO_2)_3^-$などの

負イオンまたはこれらの組合せよりなるイオン含有塩がプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、γ－ブチロラクトンまたはこれらの混合物よりなる有機溶媒に溶解及び解離されたものが好ましい。

【００６２】

上記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に応じて、電池製造工程のうち適宜な段階において行えばよい。即ち、電池の組み立て前または電池の組み立ての最終段階などにおいて注入すればよい。

【００６３】

本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を電池に適用する工程としては、通常の工程である巻き取りの他にも、セパレータ膜と電極の積層及び折り畳み工程が可能である。

【００６４】

本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を積層工程により電池に適用する場合、活性層中の高分子の優れた接着力特性により組み立て易いという長所がある。このとき、主成分である無機物粒子及び高分子の含量または高分子の物性により接着力特性が調節でき、特に、高分子が極性を示すほど、且つ、ガラス転移温度（Ｔｇ）または溶融温度（Ｔｍ）が低いほど、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜と電極との間の接着が良好に行われる。

【実施例】

【００６５】

以下、本発明への理解の一助となるために本発明の好適な実施例を挙げるが、下記の実施例は単に本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

【００６６】

参照例：有無機複合システムのイオン伝導度評価

本発明の有無機複合システムに用いられる無機物粒子とバインダー高分子の組成の変化によるイオン伝導度の変化を観察した。

【００６７】

無機物粒子とバインダー高分子としては、それぞれ$BaTiO_3$とＰＶｄＦ－ＣＴＦＥを用いた。これらの組成比（無機物粒子：バインダー高分子の重量％）を０：１００～７０：３０の範囲で様々に変化させて有無機複合多孔性セパレータ膜を作製し、該セパレータ膜を１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェイト（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／ジエチルカーボネート（ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝３０：２０：５０重量％）系の電解液に含浸させた。その後、電解液により含浸されたセパレータ膜をメトローム　７１２（Ｍｅｔｒｏｈｍ　７１２）機器を使ってイオン伝導度を測定した。このとき、測定温度は２５℃であった。

【００６８】

図４に示すように、無機物粒子の含量が多くなるほどイオン伝導度が向上することが分かり、特に、無機物粒子を５０重量％以上にした場合、イオン伝導度が顕著に向上することが確認できた。

【００６９】

従って、無機物粒子と高分子からなるが、高分子の含量が無機物粒子の含量より多く含まれてなる従来のセパレータ膜に比べて、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜のイオン伝導度が遥かに高いとのことが類推できる。

【００７０】

［実施例１～７］

実施例１

１－１．有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）の製造

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 260 of 559

ポリビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共重合体（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ）高分子をアセトンに約５重量％加えた後、５０℃の温度において約１２時間以上溶解させて高分子溶液を得た。この高分子溶液に$BaTiO_3$粉末を$BaTiO_3$／ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ＝９０／１０（重量％）になるように加え、１２時間以上ボールミル法を用いて$BaTiO_3$粉末を破砕及び分散させてスラリーを得た。このようにして得られたスラリーの$BaTiO_3$粒径は、ボールミル法に用いられるビーズのサイズ（粒度）、及びボールミルの適用時間に応じて制御できるが、本実施例１では、約４００ｎｍにて粉砕してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーをディップ・コート法を用いて厚さ１８μｍほどのポリエチレンセパレータ膜（気孔度４５％）に約３μｍの厚さにて塗布した。その後、気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンセパレータ膜基材に塗布された活性層中の気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５８％であったし、その構造図は、図１に示すとおりである。

【００７１】

１－２．リチウム二次電池の製造

（正極の製造）

正極活物質として$LiCoO_2$ ９４重量％、導電材としてカーボンブラック３重量％、結合剤としてＰＶｄＦ３重量％を溶剤であるＮ－メチル－２ピロリドン（ＮＭＰ）に加え、正極混合物スラリーを得た。この正極混合物スラリーを厚さが約２０μｍの正極集電体としてのアルミニウム薄膜に塗布し乾燥して正極を得、この正極に対してロールプレスを行った。

【００７２】

（負極の製造）

負極活物質として炭素粉末、結合剤としてポリビニリデンフルオライド（ＰＶｄＦ）、導電材としてカーボンブラックをそれぞれ９６重量％、３重量％及び１重量％に調節して溶剤であるＮＭＰに加え、負極混合物スラリーを得た。この負極混合物スラリーを厚さが１０μｍの負極集電体としての銅薄膜に塗布し乾燥して負極を得、この負極に対してロールプレスを行った。

【００７３】

（電池の製造）

前記正極、負極及び実施例１－１に従い製造された各有無機複合多孔性セパレータ膜をスタック／折り畳み方式により組み立てた。次いで、このようにして組み立てられた電池に１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェイト（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（ＥＣ／ＥＭＣ＝１：２、体積比）系の電解液を注入してリチウム二次電池を得た。

【００７４】

実施例２

ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥの代わりにＰＶｄＦ－ＨＦＰを用いて有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７５】

実施例３

$BaTiO_3$粉末の代わりにＰＭＮＰＴを用いて有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＰＭＮＰＴ）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５７％であった。

【００７６】

実施例４

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 261 of 559

$BaTiO_3$粉末の代わりに$BaTiO_3$：Al_2O_3＝９０：１０（重量％）の混合粉末を用いて有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$－Al_2O_3）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７７】

実施例５

$BaTiO_3$粉末の代わりに$LiTi_2(PO_4)_3$粉末を用いて有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$LiTi_2(PO_4)_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンセパレータ膜に塗布された活性層中の気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５８％であった。

【００７８】

実施例６

$BaTiO_3$粉末とＰＶｄＦ－ＣＴＦＥの代わりに$LiTi_2(PO_4)_3$粉末とＰＶｄＦ－ＨＦＰを用い、この$LiTi_2(PO_4)_3$の粒径を約５００ｎｍに粉砕してスラリーを得た以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$LiTi_2(PO_4)_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７９】

実施例７

$BaTiO_3$粉末の代わりに$Li(Ti_2(PO_4)_3$／$BaTiO_3$＝５０：５０（重量％）の混合粉末を用いて有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$LiTi_2(PO_4)_3$－$BaTiO_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有無機複合多孔性セパレータ膜の厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５７％であった。

【００８０】

［比較例１～２］

比較例１

ポリエチレン（ＰＥ）セパレータ膜を用いた以外は、上記実施例１の方法と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

【００８１】

比較例２

高分子（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ）と無機物（$BaTiO_3$）の組成比を７０：３０重量％にして有無機複合多孔性セパレータ膜を製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして複合膜及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。

【００８２】

実験例１．有無機複合多孔性セパレータ膜の表面分析

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜の表面を分析するために、下記の如き実験を行った。

【００８３】

試料としては、ポリエチレンセパレータ膜上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物を塗布してなる実施例１に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）を用いた。

【００８４】

これを走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて表面を確認したところ、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、ポリエチレンセパレータ膜基材のみならず（図２ｂ参照）、

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 262 of 559

無機物粒子が含まれている活性層のすべてにわたって均一な気孔構造が形成されていることを確認することができた（図２ａ参照）。

【００８５】

実験例２．有無機複合多孔性セパレータ膜の熱収縮分析

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜を従来の通常のセパレータ膜と比較するために、下記の如き実験を行った。

【００８６】

試料としては、実施例１ないし実施例７に従い製造した有無機複合多孔性セパレータ膜を用い、対照群としては、ＰＥセパレータ膜をそれぞれ用いた。

【００８７】

上記各試料を１５０℃の温度において１時間放置した後、これらを集めて確認したところ、それぞれ異なる様子を示していた。対照群としてのＰＥセパレータ膜は、高温により収縮して形体のみが残る程度に形状変化したのに対し（図５ａ参照）、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、熱収縮が全くみられない良好な状態を示していた（図５ｂ参照）。

【００８８】

実験例３．有無機複合多孔性セパレータ膜の安全性評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜を、従来の通常のセパレータ膜と比較するために、下記の如き実験を行った。

【００８９】

試料としては、実施例１ないし実施例７に従い製造した有無機複合多孔性セパレータ膜を用い、対照群としては、ＰＥセパレータ膜を用いた。

【００９０】

一般に、外部または内部要因により電池の内部短絡が起こる場合、セパレータ膜の破裂による両電極の直接的な接触及びこれによる急激な発熱、及び上記短絡部位の拡大などが伴うことで電池の安全性が低下する。本発明では、かかる内部短絡時における電池の安全性を評価すべく、擬似内部短絡（ｐｅｓｕｄｏ　ｉｎｔｅｒｎａｌ　ｓｈｏｒｔ）実験を行った。

【００９１】

４５０℃程度に昇温された針状導体を使ってセパレータ膜の所定の部位を破裂させて人為的な内部短絡を引き起こさせた結果、比較例１のＰＥセパレータ膜は、針状導体によるセパレータ膜の破裂領域が大きく拡大していくことが分かり（図６ａ）、かかるセパレータ膜の破裂領域の拡大は、電池の内部短絡の可能性を格段に増大させるであろう。これに対し、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、針状導体によるセパレータ膜の破裂領域が顕著に抑えられることが分かった（図６ｂ参照）。これは、電池の内部においてセパレータ膜が破裂しても有無機複合多孔性活性層により両電極が完全に短絡し難く、仮に短絡が発生しても短絡した領域が大きく拡大していくことが抑えられ、電池の安全性の向上が図られることを立証している。

【００９２】

実験例４．リチウム二次電池の内部短絡の安全性評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜を備えたリチウム二次電池の内部短絡についての安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【００９３】

実験には実施例１に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータ膜を備えた比較例１の電池を用いて、局部圧壊実験を行った。

【００９４】

局部圧壊評価は、直径が１ｃｍのコインを電池上に置き、一定の速度にて押圧して人為的に正極と負極とが当接する内部短絡を発生させ、電池の爆発の発生有無を観察する実験である。

【００９５】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 263 of 559

実験の結果、従来のポリオレフィン系のセパレータ膜を備えた比較例１の電池の場合、セパレータ膜が電池の内部短絡により直ぐ爆発し（図８ａ参照）、電池の電圧が０に急落することが分かった（図７参照）。

【００９６】

これに対し、有無機複合多孔性セパレータ膜が適用された実施例１の電池は、爆発することなく（図８ｂ参照）、電池の電圧がゆっくり落ちていた（図７参照）。これは、外部からの衝撃によりセパレータ膜が破裂しても無機物粒子により完全な内部短絡の発生が抑えられ、しかも無機物粒子の圧電性により両電極間に極めて弱い電流が流れることによって電池の電圧が緩やかに落ちていき、電池の安全性が向上することを意味する。

【００９７】

これにより、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を備えたリチウム二次電池は、優れた安全性を有することが確認できた。

【００９８】

実験例５．リチウム二次電池の過充電の安全性評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜を備えたリチウム二次電池の過充電についての安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【００９９】

実験には実施例１に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータ膜を備えた比較例１の電池を用いて、過充電実験を行った。

【０１００】

過充電実験は、一定の過電圧及び過電流下での電池の爆発有無を確認する実験である。

【０１０１】

実験の結果、比較例１の電池は過充電時の安全領域が非常に小さいのに対し（図９ａ参照）、実施例１の電池は、過充電時の安全領域が大きく拡大していることが確認できた（図９ｂ参照）。これは、本発明の優れた熱的特性に起因すると判断される。

【０１０２】

実験例６．リチウム二次電池の性能評価

本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜を備えたリチウム二次電池のＣ－ｒａｔｅ特性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【０１０３】

実験には実施例１ないし７に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータ膜を備えた比較例１の電池、３０：７０重量比（％）の組成を有するＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$フィルムを複合セパレータ膜として含む比較例２の電池を用いた。電池の容量が７６０ｍＡｈである各電池に対し、０．５Ｃ，１Ｃ，２Ｃの放電速度にてサイクリングを行った。これらの放電容量をＣ－ｒａｔｅ特性別にまとめ、下記表１に示した。

【０１０４】

実験の結果、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜を備えた実施例１ないし７のリチウム二次電池は、２Ｃの放電速度まで従来のポリオレフィン系のセパレータ膜と等しい高率放電（Ｃ－ｒａｔｅ）特性を示していた。これに対し、高分子含量の多い複合セパレータ膜を備えた比較例２の電池は、放電速度の増加に伴い容量が著しく低下していき、電池の性能低下が招かれていることが確認できた（表１参照）。

【表１】

	放電速度（ｍＡｈ）		
	０．５Ｃ	１Ｃ	２Ｃ
実施例１	７５６	７４４	６９２
実施例２	７５５	７４６	６９３
実施例３	７５３	７４２	６９０
実施例４	７５４	７４５	６９１
実施例５	７５３	７４２	６９４
実施例６	７５４	７４４	６９０
実施例７	７５６	７４５	６９２
比較例１	７５５	７４６	６９３
比較例２	７３６	６８８	５３８

【図面の簡単な説明】

【０１０５】

【図１】本発明に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜の構造及び電池内での機能を示す模式図である。

【図２】実施例１に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）のＳＥＭ写真図であって、図２ａ及び図２ｂは、それぞれ活性層及びセパレータ膜基材を示している。

【図３】無機物粒子と高分子を含み、無機物粒子より高分子の組成が多い比較例２の複合セパレータ膜のＳＥＭ写真図である。

【図４】本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜を構成する無機物粒子とバインダー高分子の組成変化によるイオン伝導度の変化を示すグラフである。

【図５】セパレータ膜の熱収縮実験結果を示す写真図であって、図５ａと図５ｂは、商用レベルのＰＥセパレータ膜と実施例１に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）をそれぞれ１５０℃で１時間放置した後の状態を示している。

【図６】セパレータ膜の仮想内部短絡実験結果を示す写真図であって、図６ａと図６ｂは、商用レベルのＰＥセパレータ膜と実施例１に従い製造された有無機複合多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）を示している。

【図７】実施例１の有無機多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）及び比較例１のポリエチレンセパレータ膜をそれぞれ用いて製造したリチウム二次電池に人為的な内部短絡を生じさせた後の電池の電圧変化を示すグラフである。

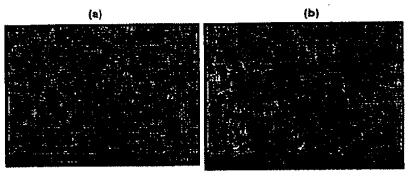
【図８】電池に人為的な内部短絡を生じさせた後の電池の安全性評価結果を示す写真図であって、図８ａ及び図８ｂは、それぞれ商用レベルのＰＥセパレータ膜と実施例１に従い製造された有無機多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）を示している。

【図９】過充電後の電池の安全性評価結果を示すグラフであって、図９ａ及び図９ｂは、それぞれ商用レベルのＰＥセパレータ膜と実施例１に従い製造された有無機多孔性セパレータ膜（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）を示している。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 265 of 559

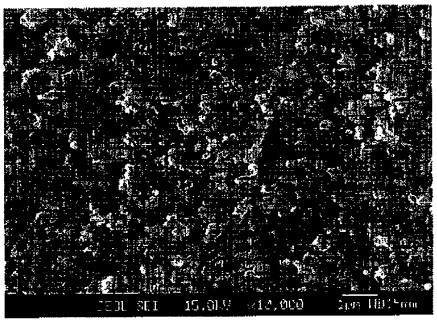
【図２】

FIG. 2



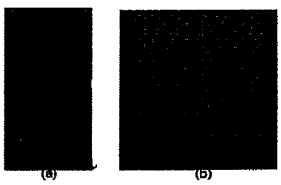
【図３】

FIG. 3



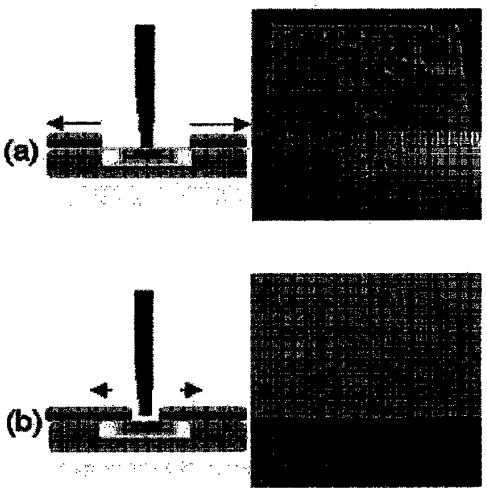
【図５】

FIG. 5

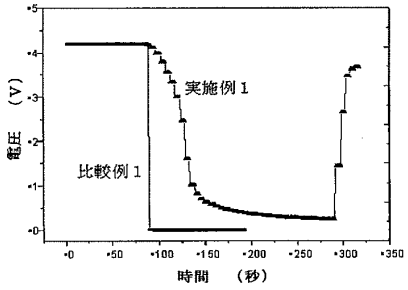


【図６】

FIG. 6

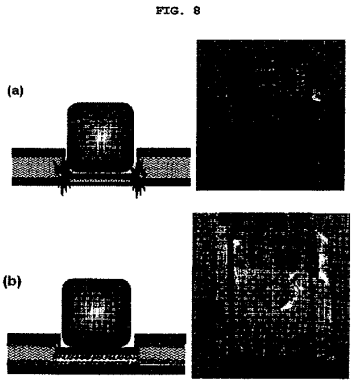


【図７】

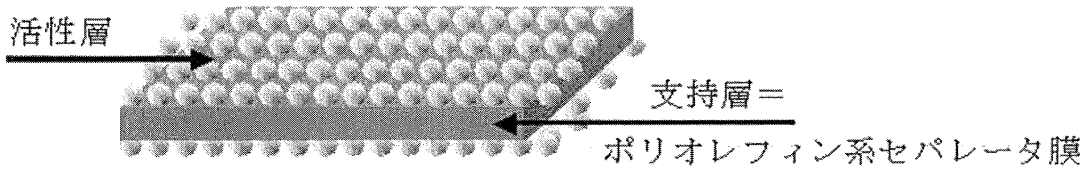


【図８】

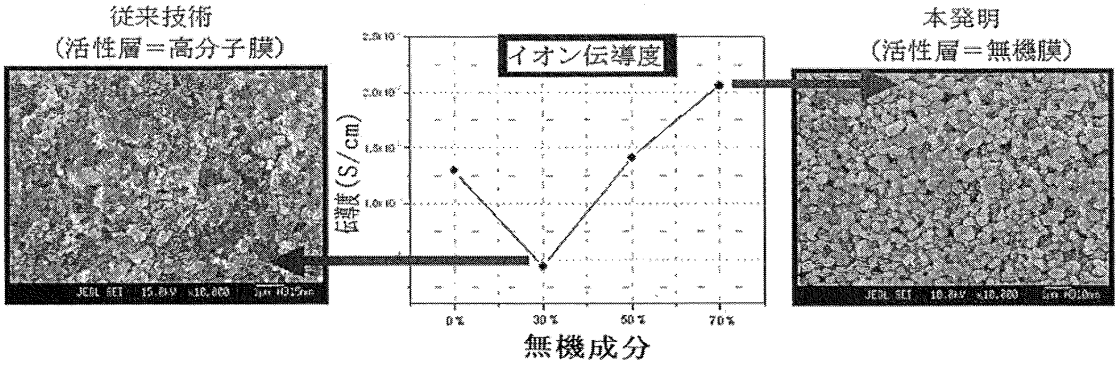
FIG. 8



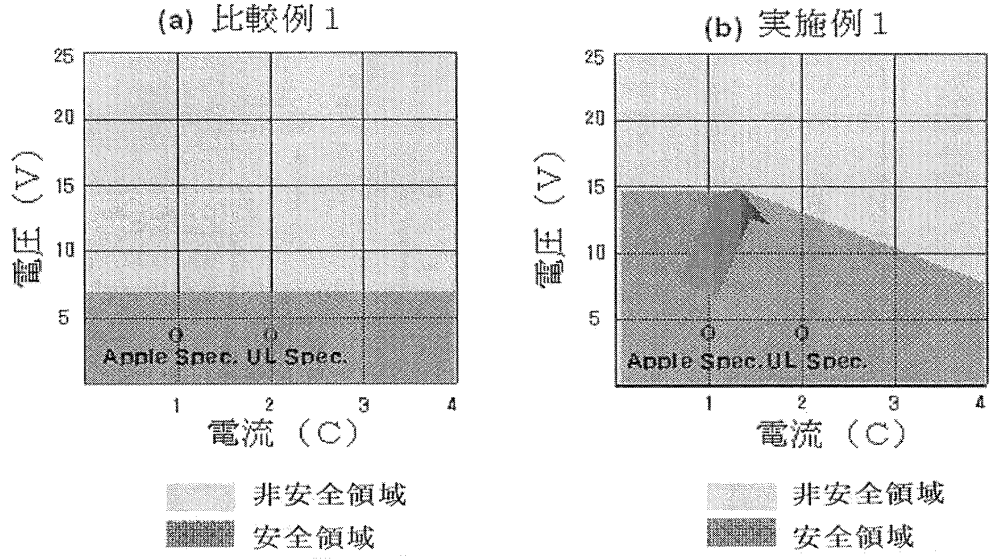
【図１】


活性層
支持層＝
ポリオレフィン系セパレータ膜

【図４】


従来技術
（活性層＝高分子膜）
イオン伝導度
本発明
（活性層＝無機膜）
無機成分

【図９】


(a) 比較例１
(b) 実施例１
電圧（V）
電流（C）
Apple Spec. UL Spec.
非安全領域
安全領域

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2005/004450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i

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)
IPC 8 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
KR.JP : classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002187401 AA, (SEUNG-JIN LEE, etc.), 12 December 2002 (12.12.2002) see the abstract and claimes.	1, 10, 11
Y		1 - 4, 6 - 16
X	US 2003104273 AA, (SEUNG-JIN LEE, etc.), 05 Jun 2003 (05.06.2003) see the abstract and claimes.	1, 10, 11
Y		1 - 4, 6 - 16
X	KR 2001095623 A, (KIM, SEONG HUN), 07 November 2001 (07.11.2001) see the abstract and claimes.	1, 10, 11
Y		1 - 3, 10 - 12
Y	US 20020119374 A1, (KAIYUAN YANG), 29 August 2002 (29.08.2002) see the claime 19.	5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 application or patent 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 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	Date of mailing of the international search report
07 APRIL 2006 (07.04.2006)	**07 APRIL 2006 (07.04.2006)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	JOUNG, Meyoung Ju Telephone No. 82-42-481-8493

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2005/004450

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2002187401 AA	12.12.2002	CN1388993	01.01.2003
		CN1388993A	01.01.2003
		EP01310005 A1	14.05.2003
		EP1310005 A1	14.05.2003
		JP16506542	04.03.2004
		JP2004506542 T2	04.03.2004
		KR1020020071203	12.09.2002
		KR2002071203 A	12.09.2002
		US20020187401 A1	12.12.2002
		US2002187401 A1	12.12.2002
		WO0215299 A1	21.02.2002
		WO0200215299 A1	21.02.2002
US2003104273 AA	05.06.2003	CN1457517 A	19.11.2003
		EP01285468 A1	26.02.2003
		EP1285468 A1	26.02.2003
		EP1285468 A4	21.07.2004
		JP16519824	02.07.2004
		JP2004519824 T2	02.07.2004
		KR1020020071204	12.09.2002
		KR2002071204 A	12.09.2002
		US20030104273 A1	05.06.2003
		US2003104273 A1	05.06.2003
		WO02071509 A1	12.09.2002
		WO02002071509 A1	12.09.2002
KR1020010095623	07.11.2001	KR2001095623 A	07.11.2001
US20020119374 A1	29.08.2002	AU200124605 A1	09.07.2001
		AU200124605 A5	09.07.2001
		CA2394146 AA	05.07.2001
		CA2394146 A1	05.07.2001
		EP01247303 A1	09.10.2002
		EP1247303 A1	09.10.2002
		KR1020020064367	07.08.2002
		MXPA02006464 A	29.11.2002
		US06623886	23.09.2003
		US2002119374 AA	29.08.2002
		US2003206852 AA	06.11.2003
		US6623886B	23.09.2003
		WO0148842 A1	05.07.2001
		WO0200148842 A1	05.07.2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 リー、サン‐ヨン
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、ジョンミン‐ドン、エクスポ、アパートメント、１０３－９０４
(72)発明者 キム、ソク‐コー
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、ジョンミン‐ドン、エクスポ、アパートメント、２１１－１２０３
(72)発明者 スク、ジュン‐ドン
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、エオユン‐ドン、ハンビット、アパートメント、１０１－１５０４
(72)発明者 ヨン、ヒュン‐ハン
大韓民国ソウル特別市、グロ‐グ、オリュ２‐ドン、１４５－１１３
(72)発明者 ホン、ジャン‐ヒュク
大韓民国テジョン、ソ‐グ、サムチョン‐ドン、９９１、グクワ、アパートメント、１０５－６０６
(72)発明者 アン、ソン‐ホ
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、シンスン‐ドン、サムスン、ハンウル、アパートメント、１０９－１００４

Fターム(参考) 5H021 BB12 CC04 CC05 EE04 EE11 EE15 EE21 EE22 HH01 HH02 HH03 HH10

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成23年8月11日(2011.8.11)

【公表番号】特表2008-524824(P2008-524824A)
【公表日】平成20年7月10日(2008.7.10)
【年通号数】公開・登録公報2008-027
【出願番号】特願2007-548077(P2007-548077)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｌ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｍ

【誤訳訂正書】
【提出日】平成23年6月10日(2011.6.10)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機無機複合多孔性セパレータであって、
（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ基材と、及び
（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選択される一種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された気孔構造を備えてなることを特徴とする、有機無機複合多孔性セパレータ。
【請求項２】
前記無機物粒子が、
（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子、
（ｂ）圧電性を有する無機物粒子、及び
（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子よりなる群から選択されるいずれか一種以上である、請求項１に記載のセパレータ。
【請求項３】
前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子が、一定の圧力の印加時に該粒子の両側面間に生じる正の電荷及び負の電荷により電位差が形成される、請求項２に記載のセパレータ。
【請求項４】
前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、リチウム元素を含み、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる、請求項２に記載のセパレータ。
【請求項５】
前記（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子が、$SrTiO_3$，SnO_2，CeO_2，MgO，NiO，CaO，ZnO，ZrO_2，Y_2O_3，Al_2O_3，TiO_2またはSiCであり、
前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子が、$BaTiO_3$，Pb（Zr，Ti）O_3（PZT），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（PLZT），Pb（$Mg_{1/3}Nb_2$

／$_3$）O_3－$PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），またはハフニア（HfO_2）であり、
前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、リチウムフォスフェイト（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェイト（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェイト（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$(LiAlTiP)_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムゲルマニウムチオフォスフェイト（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、リチウムニトリド（Li_xN_y，$0<x<4$，$0<y<2$）、SiS_2（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）系のガラス、またはP_2S_5（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）系のガラスである、請求項２に記載のセパレータ。

【請求項６】
前記無機物粒子の粒径が、０．００１～１０μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項７】
前記無機物の含量が、無機物粒子とバインダー高分子を含む混合物１００重量％当たり５０～９９重量％である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項８】
前記バインダー高分子が、溶解度指数が１５～４５$MPa^{1/2}$の範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項９】
前記バインダー高分子が、誘電率定数が１．０～１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１０】
前記バインダー高分子が、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリイミド、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、及びポリビニルアルコールよりなる群から選択されるいずれか一種以上である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１１】
前記ポリオレフィン系のセパレータ基材の成分が、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、及びポリプロピレンよりなる群から選択されるいずれか一種以上である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１２】
前記有機無機複合多孔性セパレータの厚さが、１～１００μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１３】
前記有機無機複合多孔性セパレータの気孔径が、０．００１～１０μｍの範囲であり、
前記気孔度が、５～９５％の範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１４】
正極と、負極と、セパレータと、及び電解質とを備えてなる電気化学素子であって、
前記セパレータが、請求項１～１３の何れか一項に記載の有機無機複合多孔性セパレータであることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項１５】
前記電気化学素子が、リチウム二次電池である、請求項１４に記載の電気化学素子。

【請求項１６】
（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、

（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、
（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び前記基材中の気孔部の一部よりなる群から選択される一種以上の領域に前記段階（ｂ）において得られた混合物を塗布し乾燥する段階とを含んでなる、請求項１～１３のいずれか一項に記載の有機無機複合多孔性セパレータの製造方法。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】有機無機複合多孔性セパレータ及び該セパレータを用いる電気化学素子
【技術分野】
【０００１】
本発明は、従来のポリオレフィン系のセパレータに比べて優れた熱的安全性、電気化学的安全性、優れたリチウムイオン伝導度、及び電解液の含浸率などを有する新規な有機無機複合多孔性セパレータ及び該セパレータを用いることにより、安全性の確保と性能アップを同時に図る電気化学素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年に至り、エネルギー保存技術への関心がますます高まりつつある。携帯電話、カメラ付きビデオ、ノート型パソコン、及びＰＣ、さらには、電気自動車のエネルギーへまでその適用分野が広がるに伴い、電池の研究・開発に注がれる努力が次第に具体化されてきている。なお、電気化学素子は、これの点で最も注目される分野であり、中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。
【０００３】
現在適用されている二次電池のうち１９９０年代初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるニッケル・マンガン、ニッケル・カドミウム、硫酸・鉛などの従来型電池に比べて動作電圧が高く、しかもエネルギー密度が高いというメリットのため脚光を浴びてきている。しかしながら、上記リチウム二次電池は、有機電解液を用いることによる発火及び爆発などの安全問題を抱えており、またその製造に手間がかかるという短所がある。最近のリチウムイオン高分子電池は、上記のようなリチウム二次イオン電池の短所を改善し、次世代電池の一つとして挙げられているが、未だ電池の容量がリチウム二次イオン電池のそれに比べて相対的に低く、特に低温での放電容量が不十分であるため、それに対する改善が急がれている。
【０００４】
リチウムイオン電池は、隙間が存在する結晶構造の正極活物質（例えば、$LiCoO_2$）と負極活物質（例えば、グラファイト）をそれぞれ、集電体であるアルミニウム箔及び銅箔上に塗布して両電極を作製し、両電極の間にセパレータを介在した後、電解液を注入して製造する。電池の充電の際には、正極活物質の結晶中に挿入されているリチウムが脱離して負極の負極活物質の結晶構造中へ入り、電池の放電の際には、これと逆に、負極活物質中に挿入されているリチウムが脱離して正極の正極活物質の結晶構造中へ挿入される。このように、充放電に伴いリチウムイオンが正極と負極との間を移動しながらエネルギーを伝達することから、ロッキングチェア電池とも呼ばれている。
【０００５】
この種の電池は多くの会社において生産中にあるが、これらの安全特性は相異なる様子を示している。電池の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮すべき事項である。特に、電池の誤動作によりユーザが傷害を被ることは決してあってはならなく、ゆえに、リチウム二次電池の安全規格は、電池内の発火及び発煙などを厳しく規制している。

【０００６】
このような電池の安全性問題を解決すべく多くの解決方法が提案されてきているが、特に外部からの衝撃による強制的な内部短絡に起因する電池の発火という問題については、未だにこれといった解決策が提案されていない実情である。
【０００７】
近年、電池の内部における樹枝状結晶の成長に起因する内部短絡を防止する目的から、ポリオレフィン系のセパレータに炭酸カルシウム、シリカなどの無機物層を塗布した技術が提案されている（例えば、下記の特許文献１参照）。
しかしながら、上記の通常の無機物粒子の使用によっては、外部からの衝撃による内部短絡の際、これを防止するメカニズムがないため、実際には安全性の向上に大きな効果を奏し得ない。また、挙げられた無機物層についても、その膜厚、気孔径、気孔度などが特に設定されていないのみならず、無機物粒子がリチウムイオン伝達機能を持たないため、顕著な電池の性能低下は避けられない。
【特許文献１】アメリカ特許第６，４３２，５８６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明者らは、（１）ポリオレフィン系のセパレータ基材、（２）無機物粒子、及び（３）バインダー高分子を備えてなる有機無機複合多孔性セパレータを用いれば、従来のポリオレフィン系のセパレータに見られる脆弱な熱的安全性を向上することができ、且つ、ポリオレフィン系のセパレータ基材のみならず、上記セパレータ基材上に塗布された無機物粒子とバインダー高分子の活性層に存在する両気孔構造により液体電解液が入り込める空間が増大し、リチウムイオン伝導度及び電解液の含浸率が上がり、この結果、上記有機無機複合多孔性セパレータをセパレータとして用いる電気化学素子の性能及び安全性を同時に高めることができるということを知見した。
【０００９】
また、上記活性層成分である無機物粒子として、高誘電率に起因する圧電性を示す無機物粒子及び／またはリチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を主な構成成分として用いれば、外部からの衝撃によって電池内部のセパレータが破裂しても活性層中の無機物粒子により両電極の完全な短絡の発生が抑えられるのみならず、上記無機物粒子のリチウムイオン伝導能及び／または圧電性に起因する電流の流れで電池内の電圧を徐々に下げることによって、電池の爆発といった安全性の低下問題を根本的に解決することができるということを知見した。
そこで、本発明は、上記有機無機複合多孔性セパレータ（膜）及びその製造方法、上記有機無機複合多孔性セパレータ（膜）を備えた電気化学素子を提供するところにその目的がある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記目的を達成するために、本発明は、有機無機複合多孔性セパレータであって、（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ基材と、及び（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた一種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された気孔構造を備えてなることを特徴とする有機無機複合多孔性セパレータ及びこれを備える電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池を提供する。
【００１１】
また、本発明は、（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を前記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び前記基材中の気孔部の一部よ

りなる群から選ばれた一種以上の領域に前記段階（ｂ）において得られた混合物を塗布し乾燥する段階と、を含んでなる有機無機複合多孔性セパレータの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１２】

以上で説明した本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、気孔部を有するポリオレフィン系のセパレータ基材上にバインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された耐熱性マイクロ単位の気孔構造が活性層に導入されることによって、電池の熱的、電気化学的安全性、及び性能の向上を同時に図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明を詳述する。

【００１４】

本発明は、従来の通常的な電池用セパレータとして用いられるポリオレフィン系のセパレータに比べて卓越した熱的安全性、電気化学的安全性、優れたリチウムイオン伝導度、及び電解液の含浸率などを有する新規な有機無機複合多孔性セパレータを提供することを最大の特徴とする。

【００１５】

前記有機無機複合多孔性セパレータは、ポリオレフィン系のセパレータ基材上に無機物粒子とバインダー高分子からなる活性層を塗布してなり、このとき、セパレータ基材そのものに含まれた気孔構造と共に、活性層成分の無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）により形成された均一な気孔構造によりセパレータとして用いることができる。また、バインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。

【００１６】

前記有機無機複合多孔性セパレータの特徴について詳述すれば、下記の通りである。

【００１７】

１）従来のポリオレフィン系のセパレータ上に無機物粒子、または無機物粒子とバインダー高分子が適用された複合セパレータは、セパレータ中に気孔構造が存在しないか、または存在するとしても不均一であり、且つÅ単位の気孔径及び気孔構造となるため、リチウムイオンを通させるスペーサの役割を充実に果たすことができなかった（図３参照）。また、気孔構造を作るために人為的な方法を用いたが、その大半は、可塑剤の抽出などを通じてゲル状高分子電解質中に微細気孔構造を形成することであり、これらの方法によれば、電池の性能劣化が必然として起こっていた。

【００１８】

これに対し、本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、図２及び図３に示すように、活性層及びポリオレフィン系のセパレータ基材の両方ともに均一な気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を通してリチウムイオンの円滑な移動が行われ、多量の電解液が入り込んで高い含浸率を示し得ることから、電池の性能向上をも図ることができる。

【００１９】

２）また、従来のポリオレフィン系のセパレータは、融点が１２０～１４０℃であるために高温において熱収縮が起こるが（図５ａ参照）、上記無機物粒子及びバインダー高分子からなる有機無機複合多孔性セパレータは、無機物粒子の耐熱性により高温における熱収縮が起こることがない（図５ｂ参照）。

従って、上記有機無機複合多孔性セパレータをセパレータとして用いる電気化学素子では、高温、過充電、外部からの衝撃などの内部または外部要因による過酷な条件下でも電池内部においてセパレータが破裂しても有機無機複合多孔性活性層により両電極が完全に短絡し難く、仮に短絡が生じてもその短絡領域が大きく拡大することが抑えられ、電池の安全性の向上が図られる。

【００２０】

３）独立フィルム（ｆｒｅｅ ｓｔａｎｄｉｎｇ ｆｉｌｍ）状に製造された後に電極と共に組み立てられる従来のセパレータまたは高分子電解質とは異なり、本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、ポリオレフィン系のセパレータ上に直接に塗布して形成されたものであるため、ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面の気孔と活性層が絡み合っている状態で存在する。その結果、活性層と多孔性基材が物理的に強固に結合される。このため、壊れやすさなどの機械的な物性の問題が改善できるだけではなく、ポリオレフィン系のセパレータ基材と活性層との間の界面接着力が良好になり、結果として、界面抵抗が減少するという特徴がある。実際に、本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、形成された有機無機複合活性層と多孔性基材とが互いに有機的に結合されているだけではなく、上記活性層により多孔性基材中に存在する気孔構造が影響を受けることなくそのまま保持され、しかも、活性層中においても無機物粒子により均一な気孔構造が形成されていることが分かる（図２及び図３参照）。この気孔構造は、後から注入される液体電解質で埋められるが、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダー高分子との間における界面抵抗が格段に減少するという効果が得られる。

【００２１】

４）従来の技術として、ポリオレフィン系のセパレータ上に金属酸化物または金属酸化物と高分子とからなる混合層が適用された技術などが提案されたことがある。しかし、該技術の大半は、無機物粒子を支えながら結合するバインダー高分子を用いておらず、上記高分子を用いるとしても多量の高分子を用いることで気孔構造が存在しないか、または不均一な気孔部が主に高分子中に存在していたためリチウムイオンを通らせるセパレータとしての機能を充実に果たし得なかった（図４参照）。また、一緒に用いられる無機物粒子の物性、粒径、これらの均一性、及びこれらにより形成される気孔構造についての正確な認識が全くなかったため、電池の性能低下が招かれていた。即ち、無機物粒子の粒径がやや大きい場合には、同じ固形粉の含量にて製造される有機無機塗布層の厚さが厚めになってしまい機械的な物性が低下し、また、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部短絡が起こる確率が高くなる。さらに、上記無機物粒子を基材上に固着する役割を果たすバインダの不在により、最終的に製造されたセパレータの機械的な物性が低下し、また、電池の組立て工程上における実際の適用、例えば、積層工程などを適用することが困難であった。

これに対し、本発明においては、最終的に製造された有機無機複合多孔性セパレータの気孔度及び気孔径を調節することが、電池の性能調節に影響を及ぼす一つの要素であることを認識し、無機物粒子の粒径または無機物粒子とバインダー高分子との組成比などを多様化させ最適化する工程を行って本発明に完成するに至った。実際のところ、ポリオレフィン系のセパレータ上に無機物粒子同士のインタースティシャル・ボリュームにより気孔構造が形成された本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、従来のポリオレフィン系のセパレータ中に人為的な気孔構造が形成された従来のセパレータに比べてイオン伝導度が遥かに高いことを、後述する実験例から確認することができた（図４参照）。

さらに、活性層成分として用いられるバインダー高分子が、無機物粒子同士、無機物粒子と耐熱性多孔性基材の表面及び基材中の気孔部の一部を結合し安定的に固定するバインダの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造された有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性の低下が防がれる。

【００２２】

５）本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、セパレータ中の活性層成分である無機物粒子とバインダー高分子の含量を調節することにより優れた接着力を示し得るため、電池の組立工程が容易になるという特徴がある。

【００２３】

本発明による有機無機複合多孔性セパレータにおける、ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に形成される活性層成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、その粒子同士にインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）を形成することで微細気孔を形

成する役割と、物理的形態が保持できる一種のスペーサの役割とを兼ね備えてなる。さらに、上記無機物粒子は、通常、２００℃以上と高温になっても物理的特性が変わらないという特性を有するため、形成された有機無機複合多孔性セパレータが優れた耐熱性を有する。

【００２４】

上記無機物粒子は、電気化学的に安定しているものであれば、その使用に特に制限がない。即ち、本発明において使用可能な無機物粒子は、適用される電池の動作電圧の範囲（例えば、Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$を基準として０～５Ｖ）において酸化及び／または還元反応が起こらないものであれば、特に制限がない。特に、イオン伝導能を有する無機物粒子を用いる場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めて性能アップを図ることができるので、できる限りイオン伝導度の高いものが好ましい。さらに、上記無機物粒子が高い密度を有する場合、塗布時に分散させ難いのみならず、製造後の電池の重量増大につながるため、できる限り密度の低いものが好ましい。なおかつ、誘電率の高い無機物を用いる場合、液体電解質中の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増大に寄与して電解液のイオン伝導度を高めることができる。

【００２５】

これらの理由から、上記無機物粒子は、その誘電率定数が５以上、好ましくは１０以上の高誘電率の無機物粒子、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子、圧電性を有する無機物粒子、またはこれらの混合体が好ましい。

【００２６】

圧電性を有する物質は、常圧では不導体であるが、所定圧力が加えられる場合、内部構造の変化により電気が流れる物性を示すものであって、誘電率定数が１００以上の高い誘電率を示すのみならず、所定圧力が加えられて引張または圧縮する際に電荷が発生し、一方の面は正に、他方の面は負にそれぞれ帯電することによって、両面間に電位差が生じる機能を有する無機物粒子である。

【００２７】

上記のような特徴を有する無機物粒子を多孔性活性層成分として用いれば、局部的な圧壊、くぎなどによる外部からの衝撃により両電極の内部短絡が起こる場合、セパレータに塗布されている無機物粒子により正極と負極とが直接に接触しないのみならず、図１に示すように、無機物粒子の圧電性により粒子内における電位差が生じ、この結果、両電極間における電子の移動、即ち、微電流が流れることによって、緩やかな電池の電圧減少、及びこれによる安全性アップを図ることができる（図７参照）。従って、通常の無機物粒子が適用されたセパレータは、外部からの衝撃による両電極の内部短絡が発生した時、塗布された無機物粒子により爆発などのような現象を一次的に防ぐことができたが、実際のところ、上記無機物粒子が電気伝導性を持っていない関係から、電池の内部が損傷を受けたまま両電極の電位差が保たれる潜在的な危険状況が続いており、このため、時間が経つにつれ、または引き続く第２次衝撃が加えられる場合、電池の発火または爆発といった危険状況が必然として起こったが、本発明では、かかる問題点を解決することができる。上記圧電性を有する無機物粒子の非制限的な例としては、$BaTiO_3$，Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ），$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），ハフニア（$HfO_2$），またはこれらの混合体などが挙げられる。

【００２８】

リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子とは、リチウム元素を含むが、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子をいう。リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子は、粒子構造の内部に存在する一種の欠陥によりリチウムイオンを伝導・移動することができるので、電池内のリチウムイオン伝導度が高まり、これにより、電池の性能アップを図ることができる。上記リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムフォスフェイト（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェイト（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，０＜ｘ＜２，０＜ｙ＜３）、リチウムアル

ミニウムチタンフォスフェイト（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$などの$(LiAlTiP)_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$などのリチウムゲルマニウムチオフォスフェイト（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、$Li_3N$などのリチウムニトリド（$Li_xN_y$，$0<x<4$，$0<y<2$）、$Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$などの$SiS_2$系のガラス（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）、$LiI-Li_2S-P_2S_5$などの$P_2S_5$系のガラス（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）またはこれらの混合物などが挙げられる。

【００２９】

誘電率定数が５以上の無機物粒子の非制限的な例としては、$SrTiO_3$，SnO_2，CeO_2，MgO，NiO，CaO，ZnO，ZrO_2，Y_2O_3，Al_2O_3，TiO_2、SiC、またはこれらの混合物などが挙げられる。上述した高誘電率を有する無機物粒子と、圧電性を有する無機物粒子と、リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子を混合して用いる場合、これらのシナジー効果が倍加できる。

【００３０】

本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、そのセパレータ基材の活性層の構成成分である無機物粒子の粒径、無機物粒子の含量、及び無機物粒子とバインダー高分子の組成を調節することにより、セパレータ基材に含まれている気孔と共に活性層の気孔構造を形成することができ、且つ、気孔径及び気孔度をも調節することができる。

【００３１】

上記無機物粒子の粒径は、特に制限がないが、均一な厚さのセパレータを形成すると共に、適切な空隙率を得るために、できる限り０．００１ないし１０μｍの範囲であることが好ましい。上記無機物粒子の粒径が０．００１μｍ未満であれば、分散性が低下して有機無機複合多孔性セパレータの物性を調節し難く、１０μｍを超えると、同じ固形粉の含量にて製造される有機無機複合多孔性セパレータが厚くなって機械的な物性が低下してしまう。また、気孔径が大き過ぎると、電池の充放電時に内部短絡が起こる確率が高くなる。

【００３２】

上記無機物粒子の含量は、特に制限がないが、有機無機複合多孔性セパレータを構成する無機物粒子とバインダー高分子の混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％の範囲であることが好ましく、特に、６０ないし９５重量％であることが一層好ましい。上記無機物粒子の含量が５０重量％未満であれば、高分子の含量が多過ぎて無機物粒子間に形成されるインタースティシャル・ボリュームの減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的には電池の性能劣化が招かれるおそれがある。その一方、上記無機物粒子の含量が９９重量％を超えると、高分子の含量が少な過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的には有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性が低下する。

【００３３】

本発明による有機無機複合多孔性セパレータにおいて、ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に形成される活性層の成分のうち他の一つは、当業界において通常用いられる高分子である。特に、ガラス転移温度（Ｔｇ）ができる限り低いものを用いればよく、好ましくは、－２００ないし２００℃の範囲である。これは、最終セパレータの柔軟性及び弾性などの機械的な物性を高められるためである。上記高分子は、無機物粒子同士、無機物粒子とセパレータ基材の表面及びセパレータ中の気孔部の一部を結合し安定的に固定するバインダの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造される有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性が低下することを防ぐのに寄与する。

【００３４】

また、上記バインダー高分子は、必ずしもイオン伝導能を有する必要はないが、イオン

伝導能を有する高分子を用いる場合、電気化学素子の性能を一層高めることができる。このため、バインダー高分子は、できる限り誘電率定数が高いものが好ましい。実際に、電解液において、塩の解離度は電解液溶媒の誘電率定数によるため、上記高分子の誘電率定数が高いほど、本発明の電解質における塩の解離度を高めることができる。上記高分子の誘電率定数は、１．０ないし１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲にあるものが使用可能であり、特に、１０以上であるものが好ましい。

【００３５】

上述した機能の他に、本発明のバインダー高分子は、液体電解液の含浸時にゲル化して高い電解液の含浸率を示し得るという特徴を有する。実際に、上記バインダー高分子が優れた電解液の含浸率を有する高分子である場合、電池の組み立て後に注入される電解液は上記高分子にしみ込み、そのしみ込まれた電解液を保有する高分子は、電解質イオン伝導能を有することになる。このため、従来の有機無機複合電解質に比べて電気化学素子の性能を高めることができる。さらに、従来の疎水性ポリオレフィン系のセパレータに比べて電池用電解液への濡れ性が改善されるだけではなく、従来には困難であった電池向け極性電解液の適用も可能になるという長所がある。加えて、上記高分子が電解液の含浸時にゲル化可能な高分子である場合、後から注入される電解液と高分子とが反応しゲル化することにより、ゲル状の有機無機複合電解質を形成することができる。このようにして得られた電解質は、従来のゲル状電解質に比べて製造工程が容易であり、しかも高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すことから、電池の性能アップを図ることができる。従って、溶解度指数が１５ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の高分子であることが好ましく、より好ましくは、１５ないし２５ＭＰａ$^{1/2}$及び３０ないし４５ＭＰａ$^{1/2}$の範囲である。なぜならば、溶解度指数が１５ＭＰａ$^{1/2}$未満であるか、または、４５ＭＰａ$^{1/2}$を超える場合、通常の電池向け液体電解液により含浸され難いためである。

【００３６】

使用可能なバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリイミドまたはこれらの混合体などが挙げられる。これらの他にも、上述した特性を含む材料であれば、単独または混合して用いることができる。

【００３７】

上記活性層成分である無機物粒子及びバインダー高分子の組成比は、特に制約がないが、１０：９０ないし９９：１重量％の範囲内で調節可能であり、８０：２０ないし９９：１重量％の範囲が好ましい。１０：９０重量％未満である場合、高分子の含量が多過ぎてしまって無機物粒子の間に形成されたインタースティシャル・ボリュームが減少し、これは、気孔径及び気孔度を減少させて最終的に電池の性能劣化をもたらし、また、９９：１重量％を超える場合、高分子の含量が小さ過ぎてしまって無機物粒子間の接着力を弱化させ、これは、最終的に有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性を低下させる。

【００３８】

本発明による有機無機複合多孔性セパレータを構成する活性層は、上述した如き無機物粒子及び高分子の他、通常に知られている添加剤を活性層成分としてさらに含むことができる。

【００３９】

本発明による有機無機複合多孔性セパレータにおいて、上記活性層成分である無機物粒子とバインダー高分子との混合物で塗布される基材は、当業界において通常に用いられているポリオレフィン系のセパレータである。上記ポリオレフィン系のセパレータ成分の非制限的な例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 279 of 559

レン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。

【００４０】

上記ポリオレフィン系のセパレータ基材の厚さは、特に制限がないが、１ないし１００μｍの範囲であることが好ましく、５ないし５０μｍの範囲であることがより好ましい。１μｍ未満である場合、機械的な物性を保ち難く、１００μｍを超える場合、抵抗層として作用することがある。

【００４１】

ポリオレフィン系のセパレータ基材中の気孔径及び気孔度は、特に制限がないが、気孔度は、１０ないし９５％の範囲、気孔径は、０．１ないし５０μｍであることが好ましい。気孔径及び気孔度がそれぞれ０．１μｍ及び１０％未満である場合、抵抗層として作用し、気孔径及び気孔度がそれぞれ５０μｍ及び９５％を超える場合、機械的な物性を保ち難くなる。なお、上記ポリオレフィン系のセパレータ基材は、繊維または膜形態であればよい。

【００４２】

ポリオレフィン系のセパレータ基材上に無機物粒子とバインダー高分子の混合物を塗布してなる本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、上述したように、セパレータ基材自体の中に気孔部が含まれているのみならず、基材上に塗布された無機物粒子同士のインターステイシャル・ボリュームにより基材と活性層の両方ともに気孔構造が形成されることになる。上記有機無機複合多孔性セパレータの気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の粒径によるが、例えば、粒径が１μｍ以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も１μｍ以下となる。このような気孔構造は、後から注入される電解液により埋められ、該電解液は、イオンを伝導する役割を果たす。このため、上記気孔径及び気孔度は、有機無機複合多孔性セパレータのイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。

【００４３】

ポリオレフィン系のセパレータ基材上に上記混合物を塗布してなる気孔構造が形成された活性層の厚さは、特に制限がないが、０．０１ないし１００μｍの範囲であることが好ましい。また、上記活性層の気孔径及び気孔度は、それぞれ０．００１ないし１０μｍ、及び５ないし９５％の範囲であることが好ましいが、必ずしもこれに制限されることではない。

【００４４】

本発明の最終の有機無機複合多孔性セパレータの気孔径及び気孔度は、それぞれ０．００１ないし１０μｍ、５ないし９５％の範囲であることが好ましい。なお、本発明の最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは、特に制限がないが、電池の性能を考慮して適宜調節すればよく、１ないし１００μｍの範囲が好ましく、特に、１ないし３０μｍの範囲がより好ましい。

【００４５】

本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、当業界における通常の方法により製造すればよく、その一実施の形態を挙げると、（ａ）バインダー高分子を溶媒に溶解させて高分子溶液を得る段階と、（ｂ）無機物粒子を上記段階（ａ）において得られた高分子溶液に加えて混合する段階と、（ｃ）ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び基材中の気孔部の一部よりなる群から選ばれた１種以上の領域に前記段階（ｂ）において得られた無機物粒子と高分子の混合物を塗布し乾燥する段階と、を含む方法がある。

【００４６】

先ず、１）高分子を適宜の有機溶媒に溶解させて高分子溶液を得る。

【００４７】

溶媒としては、使用したいバインダー高分子と溶解度指数がほぼ同じであり、しかも沸騰点が低いものであることが好ましい。これは、均一な混合と、以降の溶媒の除去を容易にするためである。使用可能な溶媒の非制限的な例としては、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピ

ロリドン（ＮＭＰ）、シクロヘキサン、水またはこれらの混合体などが挙げられる。

【００４８】

２）得られた高分子溶液に無機物粒子を加えて分散させ、無機物粒子及び高分子の混合物を得る。

【００４９】

高分子溶液に無機物粒子を加えた後、無機物粒子の破砕を行うことが好ましい。このとき、破砕時間は１ないし２０時間であることが好適であり、破砕した無機物粒子の粒度は、上述したように、０．００１ないし１０μｍであることが好ましい。破砕方法としては、通常の方法を採用すればよく、特に、ボールミル法であることが好ましい。

【００５０】

無機物粒子及び高分子よりなる混合物の組成には特に制限がなく、これにより、最終的に製造される本発明の有機無機複合多孔性セパレター膜の厚さ、気孔径及び気孔度を調節することができる。

【００５１】

即ち、高分子（Ｐ）に対する無機物粒子（Ｉ）の比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど、本発明の有機無機複合多孔性セパレータの気孔度が高くなり、これは、同じ固形粉含量（無機物粒子の重量＋バインダー高分子の重量）において有機無機複合多孔性セパレータが厚くなる結果を招く。また、無機物粒子同士で気孔を形成する可能性が高くなって気孔径が大きくなるが、このとき、無機物粒子の粒径が大きくなるほど無機物間の間隔（interstitial distance）が大きくなるため、気孔径が大きくなる。

【００５２】

３）得られた無機物粒子及び高分子の混合物を、用意したポリオレフィン系のセパレータ基材上に塗布し乾燥することにより、本発明の有機無機複合多孔性セパレータが得られる。

【００５３】

このとき、無機物粒子及び高分子の混合物をポリオレフィン系のセパレータ基材上に塗布する方法としては、当業界における通常の塗布法を用いればよく、例えば、ディップコート、ダイコート、ロールコート、コンマコートまたはこれらを組み合わせた方式など各種の方式を用いればよい。また、無機物粒子及び高分子の混合物をポリオレフィン系のセパレータ基材上に塗布するとき、上記ポリオレフィン系のセパレータ基材の両面に塗布を行っても良く、片面にのみ選択的に行っても良い。

【００５４】

このようにして得られた本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池のセパレータとして用いることができる。特に、活性層成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、上記セパレータを用いて電池を組み立てた後、注入された電解液と高分子が反応してゲル化することによりゲル状の有機無機複合電解質を形成することができる。

【００５５】

本発明のゲル状の有機無機複合電解質は、従来の技術によるゲル状の高分子電解質に比べて製造工程が容易であるのみならず、マイクロ単位の気孔構造により注入される液体電解液が入れる空間が多数存在することで高いイオン伝導度及び電解液の含浸率を示すため、電池の性能アップを図ることができる。

【００５６】

このとき、本発明の有機無機複合多孔性セパレータを電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池のセパレータとして用いる場合、セパレータ基材のみならず、多孔性形態の活性層を通してリチウムイオンが伝達でき、しかも外部からの衝撃により内部短絡が生じた場合には、上述した安全性の向上といった効果を奏し得る。

【００５７】

さらに、本発明は、正極と、負極と、上記正極と負極との間に挟まれる本発明による有機無機複合多孔性セパレータと、電解液と、を備える電気化学素子を提供する。

【００５８】
上記電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、その具体例としては、あらゆる種類の一次電池、二次電池、燃料電池，太陽電池またはキャパシタなどがある。特に、上記二次電池のうちリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が好適に挙げられる。
【００５９】
電気化学素子は、当業界における通常の方法に従い製造することができ、その一実施の形態を挙げると、正極と負極との間に有機無機複合多孔性セパレータを挟んで組み立てた後、電解液を注入することにより製造可能である。
【００６０】
有機無機複合多孔性セパレータと共に適用される電極としては、特に制限がなく、正極活物質は、従来の電気化学素子の正極に用いられる通常の正極活物質が使用可能であり、その非制限的な例としては、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物またはこれらの組み合わせにより形成される複合酸化物などのリチウム吸着物質などが挙げられる。また、負極活物質は、従来の電気化学素子の負極に使用可能な通常の負極活物質が使用可能であり、その比制限的な例としては、リチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コークス、活性炭素、グラファイトまたはその他の炭素類などのリチウム吸着物質などが挙げられる。両電極は、上述した両電極活物質をそれぞれ正極集電体、即ち、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組合せにより製造される箔、及び負極集電体、即ち、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組合せにより製造される箔に付着させて得る。
【００６１】
本発明において使用可能な電解液は、A^+B^-などの構造の塩であって、A^+はLi^+，Na^+，K^+などのアルカリ金属正イオンまたはこれらの組合せよりなるイオンを含み、B^-は、PF_6^-，BF_4^-，Cl^-，Br^-，I^-，ClO_4^-，AsF_6^-，$CH_3CO_2^-$，$CF_3SO_3^-$，$N(CF_3SO_2)_2^-$，$C(CF_2SO_2)_3^-$などの負イオンまたはこれらの組合せよりなるイオン含有塩がプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、γ－ブチロラクトンまたはこれらの混合物よりなる有機溶媒に溶解及び解離されたものが好ましい。
【００６２】
上記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に応じて、電池製造工程のうち適宜な段階において行えばよい。即ち、電池の組み立て前または電池の組み立ての最終段階などにおいて注入すればよい。
【００６３】
本発明の有機無機複合多孔性セパレータを電池に適用する工程としては、通常の工程である巻き取りの他にも、セパレータと電極の積層及び折り畳み工程が可能である。
【００６４】
本発明の有機無機複合多孔性セパレータを積層工程により電池に適用する場合、活性層中の高分子の優れた接着力特性により組み立て易いという長所がある。このとき、主成分である無機物粒子及び高分子の含量または高分子の物性により接着力特性が調節でき、特に、高分子が極性を示すほど、且つ、ガラス転移温度（Ｔｇ）または溶融温度（Ｔｍ）が低いほど、本発明の有機無機複合多孔性セパレータと電極との間の接着が良好に行われる。
【実施例】
【００６５】
以下、本発明への理解の一助となるために本発明の好適な実施例を挙げるが、下記の実

施例は単に本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

【００６６】

参照例：有機無機複合システムのイオン伝導度評価

本発明の有機無機複合システムに用いられる無機物粒子とバインダー高分子の組成の変化によるイオン伝導度の変化を観察した。

【００６７】

無機物粒子とバインダー高分子としては、それぞれ$BaTiO_3$と$PVdF-CTFE$を用いた。これらの組成比（無機物粒子：バインダー高分子の重量％）を０：１００～７０：３０の範囲で様々に変化させて有機無機複合多孔性セパレータを作製し、該セパレータを１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェイト（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／ジエチルカーボネート（ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝３０：２０：５０重量％）系の電解液に含浸させた。その後、電解液により含浸されたセパレータをメトローム７１２（Ｍｅｔｒｏｈｍ ７１２）機器を使ってイオン伝導度を測定した。このとき、測定温度は２５℃であった。

【００６８】

図４に示すように、無機物粒子の含量が多くなるほどイオン伝導度が向上することが分かり、特に、無機物粒子を５０重量％以上にした場合、イオン伝導度が顕著に向上することが確認できた。

【００６９】

従って、無機物粒子と高分子からなるが、高分子の含量が無機物粒子の含量より多く含まれてなる従来のセパレータに比べて、本発明による有機無機複合多孔性セパレータのイオン伝導度が遥かに高いとのことが類推できる。

【００７０】

［実施例１～７］

実施例１

１－１．有機無機複合多孔性セパレータ（$PVdF-CTFE$／$BaTiO_3$）の製造

ポリビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン共重合体（$PVdF-CTFE$）高分子をアセトンに約５重量％加えた後、５０℃の温度において約１２時間以上溶解させて高分子溶液を得た。この高分子溶液に$BaTiO_3$粉末を$BaTiO_3$／$PVdF-CTFE$＝９０／１０（重量％）になるように加え、１２時間以上ボールミル法を用いて$BaTiO_3$粉末を破砕及び分散させてスラリーを得た。このようにして得られたスラリーの$BaTiO_3$粒径は、ボールミル法に用いられるビーズのサイズ（粒度）、及びボールミルの適用時間に応じて制御できるが、本実施例１では、約４００ｎｍにて粉砕してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーをディップ・コート法を用いて厚さ１８μｍほどのポリエチレンセパレータ（気孔度４５％）に約３μｍの厚さにて塗布した。その後、気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンセパレータ基材に塗布された活性層中の気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５８％であったし、その構造図は、図１に示すとおりである。

【００７１】

１－２．リチウム二次電池の製造

（正極の製造）

正極活物質として$LiCoO_2$ ９４重量％、導電材としてカーボンブラック３重量％、結合剤として$PVdF$ ３重量％を溶剤であるＮ－メチル－２ピロリドン（ＮＭＰ）に加え、正極混合物スラリーを得た。この正極混合物スラリーを厚さが約２０μｍの正極集電体としてのアルミニウム薄膜に塗布し乾燥して正極を得、この正極に対してロールプレスを行った。

【００７２】

（負極の製造）

負極活物質として炭素粉末、結合剤としてポリビニリデンフルオライド（ＰＶｄＦ）、

導電材としてカーボンブラックをそれぞれ９６重量％、３重量％及び１重量％に調節して溶剤であるＮＭＰに加え、負極混合物スラリーを得た。この負極混合物スラリーを厚さが１０μｍの負極集電体としての銅薄膜に塗布し乾燥して負極を得、この負極に対してロールプレスを行った。

【００７３】

（電池の製造）

前記正極、負極及び実施例１－１に従い製造された各有機無機複合多孔性セパレータをスタック／折り畳み方式により組み立てた。次いで、このようにして組み立てられた電池に１Ｍのリチウムヘキサフルオロフォスフェイト（$LiPF_6$）が溶解されているエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（ＥＣ／ＥＭＣ＝１：２、体積比）系の電解液を注入してリチウム二次電池を得た。

【００７４】

実施例２

ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥの代わりにＰＶｄＦ－ＨＦＰを用いて有機無機複合多孔性セパレータを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$BaTiO_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７５】

実施例３

$BaTiO_3$粉末の代わりにＰＭＮＰＴを用いて有機無機複合多孔性セパレータを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＰＭＮＰＴ）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５７％であった。

【００７６】

実施例４

$BaTiO_3$粉末の代わりに$BaTiO_3$：Al_2O_3＝９０：１０（重量％）の混合粉末を用いて有機無機複合多孔性セパレータを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$－Al_2O_3）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７７】

実施例５

$BaTiO_3$粉末の代わりに$LiTi_2(PO_4)_3$粉末を用い、この$LiTi_2(PO_4)_3$の粒径を約５００ｎｍに粉砕してスラリーを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$LiTi_2(PO_4)_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、ポリエチレンセパレータに塗布された活性層中の気孔径及び気孔度はそれぞれ０．５μｍ及び５８％であった。

【００７８】

実施例６

$BaTiO_3$粉末とＰＶｄＦ－ＣＴＦＥの代わりに$LiTi_2(PO_4)_3$粉末とＰＶｄＦ－ＨＦＰを用い、この$LiTi_2(PO_4)_3$の粒径を約５００ｎｍに粉砕してスラリーを得た以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ／$LiTi_2(PO_4)_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５６％であった。

【００７９】

実施例７

$BaTiO_3$粉末の代わりに$Li(Ti_2(PO_4)_3$／$BaTiO_3$＝５０：５０（重量％）の混合粉末を用いて有機無機複合多孔性セパレータを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$LiTi_2(PO_4)_3$－$BaTiO_3$）及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。気孔率測定装置を用いて測定したところ、最終の有機無機複合多孔性セパレータの厚さは３μｍであり、気孔径及び気孔度はそれぞれ０．４μｍ及び５７％であった。

【００８０】

［比較例１～２］

比較例１

ポリエチレン（ＰＥ）セパレータを用いた以外は、上記実施例１の方法と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

【００８１】

比較例２

高分子（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ）と無機物（$BaTiO_3$）の組成比を７０：３０重量％にして有機無機複合多孔性セパレータを製造した以外は、上記実施例１の方法と同様にして複合膜及びこれを備えるリチウム二次電池を製造した。

【００８２】

実験例１．有機無機複合多孔性セパレータの表面分析

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータの表面を分析するために、下記の如き実験を行った。

【００８３】

試料としては、ポリエチレンセパレータ上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物を塗布してなる実施例１に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）を用いた。

【００８４】

これを走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて表面を確認したところ、本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、ポリエチレンセパレータ基材のみならず（図２ｂ参照）、無機物粒子が含まれている活性層のすべてにわたって均一な気孔構造が形成されていることを確認することができた（図２ａ参照）。

【００８５】

実験例２．有機無機複合多孔性セパレータの熱収縮分析

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータを従来の通常のセパレータと比較するために、下記の如き実験を行った。

【００８６】

試料としては、実施例１ないし実施例７に従い製造した有機無機複合多孔性セパレータを用い、対照群としては、ＰＥセパレータをそれぞれ用いた。

【００８７】

上記各試料を１５０℃の温度において１時間放置した後、これらを集めて確認したところ、それぞれ異なる様子を示していた。対照群としてのＰＥセパレータは、高温により収縮して形体のみが残る程度に形状変化したのに対し（図５ａ参照）、本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、熱収縮が全くみられない良好な状態を示していた（図５ｂ参照）。

【００８８】

実験例３．有機無機複合多孔性セパレータの安全性評価

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータを、従来の通常のセパレータと比較するために、下記の如き実験を行った。

【００８９】

試料としては、実施例１ないし実施例７に従い製造した有機無機複合多孔性セパレータを用い、対照群としては、ＰＥセパレータを用いた。

【００９０】
一般に、外部または内部要因により電池の内部短絡が起こる場合、セパレータの破裂による両電極の直接的な接触及びこれによる急激な発熱、及び上記短絡部位の拡大などが伴うことで電池の安全性が低下する。本発明では、かかる内部短絡時における電池の安全性を評価すべく、擬似内部短絡（ｐｅｓｕｄｏ ｉｎｔｅｒｎａｌ ｓｈｏｒｔ）実験を行った。
【００９１】
４５０℃程度に昇温された針状導体を使ってセパレータの所定の部位を破裂させて人為的な内部短絡を引き起こさせた結果、比較例１のＰＥセパレータは、針状導体によるセパレータの破裂領域が大きく拡大していくことが分かり（図６ａ）、かかるセパレータの破裂領域の拡大は、電池の内部短絡の可能性を格段に増大させるであろう。これに対し、本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、針状導体によるセパレータの破裂領域が顕著に抑えられることが分かった（図６ｂ参照）。これは、電池の内部においてセパレータが破裂しても有機無機複合多孔性活性層により両電極が完全に短絡し難く、仮に短絡が発生しても短絡した領域が大きく拡大していくことが抑えられ、電池の安全性の向上が図られることを立証している。
【００９２】
実験例４．リチウム二次電池の内部短絡の安全性評価
本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータを備えたリチウム二次電池の内部短絡についての安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。
【００９３】
実験には実施例１に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータを備えた比較例１の電池を用いて、局部圧壊実験を行った。
【００９４】
局部圧壊評価は、直径が１ｃｍのコインを電池上に置き、一定の速度にて押圧して人為的に正極と負極とが当接する内部短絡を発生させ、電池の爆発の発生有無を観察する実験である。
【００９５】
実験の結果、従来のポリオレフィン系のセパレータを備えた比較例１の電池の場合、セパレータが電池の内部短絡により直ぐ爆発し（図８ａ参照）、電池の電圧が０に急落することが分かった（図７参照）。
【００９６】
これに対し、有機無機複合多孔性セパレータが適用された実施例１の電池は、爆発することなく（図８ｂ参照）、電池の電圧がゆっくり落ちていた（図７参照）。これは、外部からの衝撃によりセパレータが破裂しても無機物粒子により完全な内部短絡の発生が抑えられ、しかも無機物粒子の圧電性により両電極間に微電流が流れることによって電池の電圧が緩やかに落ちていき、電池の安全性が向上することを意味する。
【００９７】
これにより、本発明の有機無機複合多孔性セパレータを備えたリチウム二次電池は、優れた安全性を有することが確認できた。
【００９８】
実験例５．リチウム二次電池の過充電の安全性評価
本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータを備えたリチウム二次電池の過充電についての安全性を評価するために、下記の如き実験を行った。
【００９９】
実験には実施例１に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータを備えた比較例１の電池を用いて、過充電実験を行った。
【０１００】
過充電実験は、一定の過電圧及び過電流下での電池の爆発有無を確認する実験である。
【０１０１】

実験の結果、比較例１の電池は過充電時の安全領域が非常に小さいのに対し（図９ａ参照）、実施例１の電池は、過充電時の安全領域が大きく拡大していることが確認できた（図９ｂ参照）。これは、本発明の優れた熱的特性に起因すると判断される。

【０１０２】

実験例６．リチウム二次電池の性能評価

本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータを備えたリチウム二次電池のＣ－ｒａｔｅ特性を評価するために、下記の如き実験を行った。

【０１０３】

実験には実施例１ないし７に従い製造されたリチウム二次電池を用い、対照群として商用レベルのＰＥセパレータを備えた比較例１の電池、３０：７０重量比（％）の組成を有するＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$フィルムを複合セパレータとして含む比較例２の電池を用いた。電池の容量が７６０ｍＡｈである各電池に対し、０．５Ｃ，１Ｃ，２Ｃの放電速度にてサイクリングを行った。これらの放電容量をＣ－ｒａｔｅ特性別にまとめ、下記表１に示した。

【０１０４】

実験の結果、本発明による有機無機複合多孔性セパレータを備えた実施例１ないし７のリチウム二次電池は、２Ｃの放電速度まで従来のポリオレフィン系のセパレータと等しい高率放電（Ｃ－ｒａｔｅ）特性を示していた。これに対し、高分子含量の多い複合セパレータを備えた比較例２の電池は、放電速度の増加に伴い容量が著しく低下していき、電池の性能低下が招かれていることが確認できた（表１参照）。

【表１】

	放電速度（ｍＡｈ）		
	０．５Ｃ	１Ｃ	２Ｃ
実施例１	７５６	７４４	６９２
実施例２	７５５	７４６	６９３
実施例３	７５３	７４２	６９０
実施例４	７５４	７４５	６９１
実施例５	７５３	７４２	６９４
実施例６	７５４	７４４	６９０
実施例７	７５６	７４５	６９２
比較例１	７５５	７４６	６９３
比較例２	７３６	６８８	５３８

【図面の簡単な説明】

【０１０５】

【図１】本発明に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータの構造及び電池内での機能を示す模式図である。

【図２】実施例１に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／$BaTiO_3$）のＳＥＭ写真図であって、図２ａ及び図２ｂは、それぞれ活性層及びセパレータ基材を示している。

【図３】無機物粒子と高分子を含み、無機物粒子より高分子の組成が多い比較例２の複合セパレータのＳＥＭ写真図である。

【図４】本発明の有機無機複合多孔性セパレータを構成する無機物粒子とバインダー高分子の組成変化によるイオン伝導度の変化を示すグラフである。

【図５】セパレータの熱収縮実験結果を示す写真図であって、図５ａと図５ｂは、商用レベルのＰＥセパレータと実施例１に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＢａＴｉＯ$_3$）をそれぞれ１５０℃で１時間放置した後の状態を示している。

【図６】セパレータの仮想内部短絡実験結果を示す写真図であって、図６ａと図６ｂは、商用レベルのＰＥセパレータと実施例１に従い製造された有機無機複合多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＢａＴｉＯ$_3$）を示している。

【図７】実施例１の有機無機多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＢａＴｉＯ$_3$）及び比較例１のポリエチレンセパレータをそれぞれ用いて製造したリチウム二次電池に人為的な内部短絡を生じさせた後の電池の電圧変化を示すグラフである。

【図８】電池に人為的な内部短絡を生じさせた後の電池の安全性評価結果を示す写真図であって、図８ａ及び図８ｂは、それぞれ商用レベルのＰＥセパレータと実施例１に従い製造された有機無機多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＢａＴｉＯ$_3$）を示している。

【図９】過充電後の電池の安全性評価結果を示すグラフであって、図９ａ及び図９ｂは、それぞれ商用レベルのＰＥセパレータと実施例１に従い製造された有機無機多孔性セパレータ（ＰＶｄＦ－ＣＴＦＥ／ＢａＴｉＯ$_3$）を示している。

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成24年5月17日(2012.5.17)

【公表番号】特表2008-524824(P2008-524824A)
【公表日】平成20年7月10日(2008.7.10)
【年通号数】公開・登録公報2008-027
【出願番号】特願2007-548077(P2007-548077)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｌ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｍ

【誤訳訂正書】
【提出日】平成24年3月26日(2012.3.26)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】請求項１
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【請求項１】
有機無機複合多孔性セパレータであって、
（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ基材と、及び
（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選択される一種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士間における空き空間（interstitial volume：インタースティシャル・ボリューム）により形成された気孔構造を備え、該気孔構造が、前記バインダー高分子（Ｐ）に対する前記無機物粒子（Ｉ）の比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど高くなる気孔度を供することを特徴とする、有機無機複合多孔性セパレータ。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００１０
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００１０】
上記目的を達成するために、本発明は、有機無機複合多孔性セパレータであって、（ａ）ポリオレフィン系のセパレータ基材と、及び（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた一種以上の領域に無機物粒子及びバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層が、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士間における空き空間（interstitial volume：インタースティシャル・ボリューム）により形成された気孔構造を備えてなることを特徴とする有機無機複合多孔性セパレータ及びこれを備える電気化学素子、好ましくは、リチウム二次電池を提供する。
【誤訳訂正３】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００１２

【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００１２】
以上で説明した本発明による有機無機複合多孔性セパレータは、気孔部を有するポリオレフィン系のセパレータ基材上にバインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き固定され、無機物粒子同士間における空き空間（interstitial volume：インタースティシャル・ボリューム）により形成された耐熱性マイクロ単位の気孔構造が活性層に導入されることによって、電池の熱的、電気化学的安全性、及び性能の向上を同時に図ることができる。
【誤訳訂正４】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００１５
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００１５】
前記有機無機複合多孔性セパレータは、ポリオレフィン系のセパレータ基材上に無機物粒子とバインダー高分子からなる活性層を塗布してなり、このとき、セパレータ基材そのものに含まれた気孔構造と共に、活性層成分の無機物粒子同士間における空き空間（interstitial volume：インタースティシャル・ボリューム）により形成された均一な気孔構造によりセパレータとして用いることができる。また、バインダー高分子成分として液体電解液の含浸時にゲル化可能な高分子を用いる場合、電解質としても用いることができる。
【誤訳訂正５】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２１
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２１】
４）従来の技術として、ポリオレフィン系のセパレータ上に金属酸化物または金属酸化物と高分子とからなる混合層が適用された技術などが提案されたことがある。しかし、該技術の大半は、無機物粒子を支えながら結合するバインダー高分子を用いておらず、上記高分子を用いるとしても多量の高分子を用いることで気孔構造が存在しないか、または不均一な気孔部が主に高分子中に存在していたためリチウムイオンを通らせるセパレータとしての機能を充実に果たし得なかった（図４参照）。また、一緒に用いられる無機物粒子の物性、粒径、これらの均一性、及びこれらにより形成される気孔構造についての正確な認識が全くなかったため、電池の性能低下が招かれていた。即ち、無機物粒子の粒径がやや大きい場合には、同じ固形粉の含量にて製造される有機無機塗布層の厚さが厚めになってしまい機械的な物性が低下し、また、大き過ぎる気孔径により電池の充放電時に内部短絡が起こる確率が高くなる。さらに、上記無機物粒子を基材上に固着する役割を果たすバインダの不在により、最終的に製造されたセパレータの機械的な物性が低下し、また、電池の組立て工程上における実際の適用、例えば、積層工程などを適用することが困難であった。
これに対し、本発明においては、最終的に製造された有機無機複合多孔性セパレータの気孔度及び気孔径を調節することが、電池の性能調節に影響を及ぼす一つの要素であることを認識し、無機物粒子の粒径または無機物粒子とバインダー高分子との組成比などを多様化させ最適化する工程を行って本発明に完成するに至った。実際のところ、ポリオレフィン系のセパレータ上に無機物粒子同士間における空き空間により気孔構造が形成された本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、従来のポリオレフィン系のセパレータ中に人為的な気孔構造が形成された従来のセパレータに比べてイオン伝導度が遥かに高いことを、後述する実験例から確認することができた（図４参照）。

さらに、活性層成分として用いられるバインダー高分子が、無機物粒子同士、無機物粒子と耐熱性多孔性基材の表面及び基材中の気孔部の一部を結合し安定的に固定するバインダの役割を充実に果たすことにより、最終的に製造された有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性の低下が防がれる。

【誤訳訂正６】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２３
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２３】
本発明による有機無機複合多孔性セパレータにおける、ポリオレフィン系のセパレータ基材の表面及び／または基材中の気孔部の一部に形成される活性層成分のうち一つは、当業界において通常用いられる無機物粒子である。この無機物粒子は、その粒子同士間における空き空間（interstitial volume：インタースティシャル・ボリューム）を形成することで微細気孔を形成する役割と、物理的形態が保持できる一種のスペーサの役割とを兼ね備えてなる。さらに、上記無機物粒子は、通常、２００℃以上と高温になっても物理的特性が変わらないという特性を有するため、形成された有機無機複合多孔性セパレータが優れた耐熱性を有する。

【誤訳訂正７】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００３２
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００３２】
上記無機物粒子の含量は、特に制限がないが、有機無機複合多孔性セパレータを構成する無機物粒子とバインダー高分子の混合物１００重量％当たり５０ないし９９重量％の範囲であることが好ましく、特に、６０ないし９５重量％であることが一層好ましい。上記無機物粒子の含量が５０重量％未満であれば、高分子の含量が多過ぎて無機物粒子間に形成される空き空間の減少により気孔径及び気孔度が下がり、最終的には電池の性能劣化が招かれるおそれがある。その一方、上記無機物粒子の含量が９９重量％を超えると、高分子の含量が少な過ぎて無機物同士の接着力が弱くなり、最終的には有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性が低下する。

【誤訳訂正８】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００３７
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００３７】
上記活性層成分である無機物粒子及びバインダー高分子の組成比は、特に制約がないが、１０：９０ないし９９：１重量％の範囲内で調節可能であり、８０：２０ないし９９：１重量％の範囲が好ましい。１０：９０重量％未満である場合、高分子の含量が多過ぎてしまって無機物粒子間に形成された空き空間が減少し、これは、気孔径及び気孔度を減少させて最終的に電池の性能劣化をもたらし、また、９９：１重量％を超える場合、高分子の含量が小さ過ぎてしまって無機物粒子間の接着力を弱化させ、これは、最終的に有機無機複合多孔性セパレータの機械的な物性を低下させる。

【誤訳訂正９】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００４２
【訂正方法】変更
【訂正の内容】

【００４２】
ポリオレフィン系のセパレータ基材上に無機物粒子とバインダー高分子の混合物を塗布してなる本発明の有機無機複合多孔性セパレータは、上述したように、セパレータ基材自体の中に気孔部が含まれているのみならず、基材上に塗布された無機物粒子同士間における空き空間により基材と活性層の両方ともに気孔構造が形成されることになる。上記有機無機複合多孔性セパレータの気孔径及び気孔度は、主として無機物粒子の粒径によるが、例えば、粒径が１μｍ以下の無機物粒子を用いる場合に形成される気孔も１μｍ以下となる。このような気孔構造は、後から注入される電解液により埋められ、該電解液は、イオンを伝導する役割を果たす。このため、上記気孔径及び気孔度は、有機無機複合多孔性セパレータのイオン伝導度を調節する上で重要な要素である。

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成26年2月13日(2014.2.13)

【公表番号】特表2008-524824(P2008-524824A)
【公表日】平成20年7月10日(2008.7.10)
【年通号数】公開・登録公報2008-027
【出願番号】特願2007-548077(P2007-548077)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｌ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｍ

【誤訳訂正書】
【提出日】平成25年12月18日(2013.12.18)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機無機複合多孔性セパレータであって、
（ａ）ポリオレフィン系の多孔性セパレータ基材と、及び
（ｂ）前記基材の表面及び前記基材に存在する気孔部の一部に無機物粒子及びバインダー高分子（水溶性ポリマーを除く）の混合物であって該無機物粒子の含量が該混合物１００重量％当たり６０～９９重量％である混合物で塗布された活性層とを備えてなり、
前記活性層中の前記無機物粒子同士はバインダー高分子により結び付き固定され、無機物粒子同士間にインターステイシャル・ボリューム（interstitial volume）を形成し、
前記インターステイシャル・ボリュームはリチウムイオンが前記活性層を通過するための気孔構造を形成し、
前記気孔構造が、前記バインダー高分子（Ｐ）に対する前記無機物粒子（Ｉ）の重量比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど高くなる気孔度を供することを特徴とする、有機無機複合多孔性セパレータ。
【請求項２】
前記無機物粒子が、
（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子、
（ｂ）圧電性を有する無機物粒子、及び
（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子よりなる群から選択されるいずれか一種以上である、請求項１に記載のセパレータ。
【請求項３】
前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子が、一定の圧力の印加時に該粒子の両側面間に生じる正の電荷及び負の電荷により電位差が形成される、請求項２に記載のセパレータ。
【請求項４】
前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、リチウム元素を含み、リチウムを保存せずにリチウムイオンを移動させる、請求項２に記載のセパレータ。
【請求項５】
前記（ａ）誘電率定数が５以上の無機物粒子が、$SrTiO_3$，SnO_2，CeO_2，M

ｇＯ，ＮｉＯ，ＣａＯ，ＺｎＯ，ZrO_2，Y_2O_3，Al_2O_3，TiO_2またはＳｉＣであり、

前記（ｂ）圧電性を有する無機物粒子が、$BaTiO_3$，Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ），$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），またはハフニア（$HfO_2$）であり、

前記（ｃ）リチウムイオン伝導能を有する無機物粒子が、リチウムフォスフェイト（Li_3PO_4）、リチウムチタンフォスフェイト（$Li_xTi_y(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンフォスフェイト（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$，$0<x<2$，$0<y<1$，$0<z<3$）、$(LiAlTiP)_xO_y$系のガラス（$0<x<4$，$0<y<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$，$0<x<2$，$0<y<3$）、リチウムゲルマニウムチオフォスフェイト（$Li_xGe_yP_zS_w$，$0<x<4$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<w<5$）、リチウムニトリド（Li_xN_y，$0<x<4$，$0<y<2$）、SiS_2（$Li_xSi_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<2$，$0<z<4$）系のガラス、またはP_2S_5（$Li_xP_yS_z$，$0<x<3$，$0<y<3$，$0<z<7$）系のガラスである、請求項２に記載のセパレータ。

【請求項６】

前記無機物粒子の粒径が、０．００１～１０μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項７】

前記バインダー高分子が、溶解度指数が１５～４５$MPa^{1/2}$の範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項８】

前記バインダー高分子が、誘電率定数が１．０～１００（測定周波数＝１ｋＨｚ）の範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項９】

前記ポリオレフィン系のセパレータ基材の成分が、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、及びポリプロピレンよりなる群から選択されるいずれか一種以上である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１０】

前記有機無機複合多孔性セパレータの厚さが、１～１００μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１１】

前記有機無機複合多孔性セパレータの気孔径が、０．００１～１０μｍの範囲である、請求項１に記載のセパレータ。

【請求項１２】

正極と、負極と、セパレータと、及び電解質とを備えてなる電気化学素子であって、前記セパレータが、請求項１～１１の何れか一項に記載の有機無機複合多孔性セパレータであることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項１３】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池である、請求項１２に記載の電気化学素子。

【誤訳訂正２】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】００１８

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【００１８】

これに対し、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、図２に示すように、活性層及びポリオレフィン系のセパレータ膜基材の両方ともに均一な気孔構造が多数形成されており、これらの気孔を通してリチウムイオンの円滑な移動が行われ、多量の電解液が入り込んで高い含浸率を示し得ることから、電池の性能向上をも図ることができる。

【誤訳訂正３】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２０
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２０】
３）独立フィルム（ｆｒｅｅ　ｓｔａｎｄｉｎｇ　ｆｉｌｍ）状に製造された後に電極と共に組み立てられる従来のセパレータ膜または高分子電解質とは異なり、本発明の有無機複合多孔性セパレータ膜は、ポリオレフィン系のセパレータ膜上に直接に塗布して形成されたものであるため、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材の表面の気孔と活性層が絡み合っている状態で存在する。その結果、活性層と多孔性基材が物理的に強固に結合される。このため、壊れやすさなどの機械的な物性の問題が改善できるだけではなく、ポリオレフィン系のセパレータ膜基材と活性層との間の界面接着力が良好になり、結果として、界面抵抗が減少するという特徴がある。実際に、本発明による有無機複合多孔性セパレータ膜は、形成された有無機複合活性層と多孔性基材とが互いに有機的に結合されているだけではなく、上記活性層により多孔性基材中に存在する気孔構造が影響を受けることなくそのまま保持され、しかも、活性層中においても無機物粒子により均一な気孔構造が形成されていることが分かる（図２参照）。この気孔構造は、後から注入される液体電解質で埋められるが、これにより、無機物粒子同士または無機物粒子とバインダー高分子との間における界面抵抗が格段に減少するという効果が得られる。
【誤訳訂正４】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００２７
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００２７】
上記のような特徴を有する無機物粒子を多孔性活性層成分として用いれば、局部的な圧壊、くぎなどによる外部からの衝撃により両電極の内部短絡が起こる場合、セパレータ膜に塗布されている無機物粒子により正極と負極とが直接に接触しないのみならず、図７に示すように、無機物粒子の圧電性により粒子内における電位差が生じ、この結果、両電極間における電子の移動、即ち、微電流が流れることによって、緩やかな電池の電圧減少、及びこれによる安全性アップを図ることができる（図７参照）。従って、通常の無機物粒子が適用されたセパレータ膜が、外部からの衝撃による両電極の内部短絡が発生した時、塗布された無機物粒子により爆発などのような現象を一次的に防ぐことができたが、実際のところ、上記無機物粒子が電気伝導性を持っていない関係から、電池の内部が損傷を受けたまま両電極の電位差が保たれる潜在的な危険状況が続いており、このため、時間が経つにつれ、または引き続く第２次衝撃が加えられる場合、電池の発火または爆発といった危険状況が必然として起こったが、本発明では、かかる問題点を解決することができる。上記圧電性を有する無機物粒子の非制限的な例としては、$BaTiO_3$，Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3（ＰＺＴ），$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ），$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ），ハフニア（$HfO_2$），またはこれらの混合体などが挙げられる。
【誤訳訂正５】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００３６
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００３６】
使用可能なバインダー高分子の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド－トリクロロエチレン、ポリメ

チルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシルメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリイミドまたはこれらの混合体などが挙げられる（但し、水溶性ポリマーを除く）。これらの他にも、上述した特性を含む材料（但し、水溶性ポリマーを除く）であれば、単独または混合して用いることができる。

【誤訳訂正６】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００３７
【訂正方法】削除
【訂正の内容】
【誤訳訂正７】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】００５１
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【００５１】
即ち、高分子（Ｐ）に対する無機物粒子（Ｉ）の重量比（Ｉ／Ｐ）が高くなるほど、本発明の有無機複合多孔性セパレータの気孔度が高くなる。したがって、同じ固形分（無機物粒子の重量＋バインダー高分子の重量）において有無機複合多孔性セパレータが厚くなる結果を招く。また、無機物粒子同士での気孔形成に応じて気孔径が大きくなるが、このとき、無機物粒子のサイズ（粒径）が大きくなるほど無機物粒子間のインターステイシャル間隔（interstitial distance）が大きくなるため、気孔径が大きくなる。

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Espacenet

Bibliographic data: JP2010015917 (A) — 2010-01-21

SEPARATOR FOR BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

No documents available for this priority number.

Inventor(s):	SATO YOSHINOBU; KATAYAMA HIDEAKI ± (SATO YOSHINOBU, ; KATAYAMA HIDEAKI)
Applicant(s):	HITACHI MAXELL ± (HITACHI MAXELL LTD)
Classification:	**- international:** ***H01M2/16***
	- cooperative: Y02E60/12
Application number:	JP20080176572 20080707
Priority number (s):	JP20080176572 20080707

Abstract of JP2010015917 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator capable of constituting a nonaqueous electrolyte battery superior in load characteristic and security, and to provide the nonaqueous electrolyte battery having the separator. ; SOLUTION: The separator for battery comprises a multilayered porous membrane including at least a resin porous layer containing a thermoplastic resin as a main component and a heat-resistant porous layer containing heat-resistant particulates as main components. The heat-resistant particulates have average particle size of 0.2-1 [mu]m, and the proportion of the particulates whose particle size are larger than 2 [mu]m is 10 vol.% or less. The nonaqueous electrolyte battery has the separator for battery. Preferably, the heat-resistant particulates have polyhedral shapes or almost spherical shapes whose aspect ratio is 1-3. ; COPYRIGHT: (C)2010,JPO&INPIT

Last updated: 11.12.2013 Worldwide Database 5.8.15.10; 93p

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-15917
(P2010-15917A)
(43)公開日　平成22年1月21日(2010.1.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5H021
		H01M	2/16	P	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2008-176572 (P2008-176572)
(22)出願日　平成20年7月7日 (2008.7.7)

(71)出願人　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　100078064
弁理士　三輪　鐵雄
(74)代理人　100115901
弁理士　三輪　英樹
(72)発明者　佐藤　吉宣
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　片山　秀昭
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 CC04　EE02　EE04　EE22　HH01
HH03

(54)【発明の名称】電池用セパレータおよび非水電解液電池

(57)【要約】
【課題】　負荷特性および安全性に優れた非水電解液電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解液電池を提供する。
【解決手段】　熱可塑性樹脂を主体とする樹脂多孔質層と、耐熱性微粒子を主体として含む耐熱多孔質層とを少なくとも有する多層多孔質膜からなる電池用セパレータであって、前記耐熱性微粒子は、平均粒子径が０．２～１μｍであり、かつ粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合が１０体積％以下であることを特徴とする電池用セパレータ、および前記電池用セパレータを有することを特徴とする非水電解液電池により、前記課題を解決する。耐熱性微粒子は、アスペクト比が１～３の、多面体形状または略球形状であることが好ましい。
【選択図】　なし

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 298 of 559

【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性樹脂を主体とする樹脂多孔質層と、耐熱性微粒子を主体として含む耐熱多孔質層とを少なくとも有する多層多孔質膜からなる電池用セパレータであって、
前記耐熱性微粒子は、平均粒子径が０．２～１μｍであり、かつ粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合が１０体積％以下であることを特徴とする電池用セパレータ。
【請求項２】
耐熱性微粒子は、アスペクト比が１～３の、多面体形状または略球形状である請求項１に記載の電池用セパレータ。
【請求項３】
耐熱多孔質層の厚みが２～４μｍである請求項１または２に記載の電池用セパレータ。
【請求項４】
耐熱多孔質層は、耐熱性微粒子１００質量部に対して１～１０質量部の樹脂バインダを含有している請求項１～３のいずれかに記載の電池用セパレータ。
【請求項５】
１５０℃の雰囲気下に静置した際の熱収縮率が０～１０％である請求項１～４のいずれかに記載の電池用セパレータ。
【請求項６】
Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極と、Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極と、有機電解液と、セパレータとを備えており、前記セパレータとして、請求項１～５のいずれかに記載の電池用セパレータを有することを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、負荷特性と安全性に優れた非水電解液電池を構成し得る電池用セパレータと、該セパレータを有する非水電解液電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
非水電解液電池の一種であるリチウム二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。例えば、リチウム二次電池では、携帯機器の高性能化に伴って高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。
【０００３】
現行のリチウム二次電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが２０～３０μｍ程度のポリオレフィン系の微多孔膜が使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレンが適用されることがある。
【０００４】
ところで、こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸または二軸延伸したフィルムが用いられている。このようなセパレータは、単独で存在する膜として供給されるため、作業性などの点で一定の強度が要求され、これを前記延伸によって確保している。しかし、このような延伸フィルムでは構成樹脂の結晶化度が増大しており、シャットダウン温度も、電池の熱暴走温度に近い温度にまで高まっているため、電池の安全性確保のためのマージンが十分とは言い難い。
【０００５】
また、前記延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、

残留応力によって収縮が起こるという問題がある。収縮温度は、融点、すなわちシャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の微多孔膜セパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡の危険性があるからである。

【０００６】

このようなセパレータの熱収縮による短絡を防止し、電池の信頼性を高める技術として、例えば、耐熱性の高い層を備えた多層構造のセパレータが提案されている（例えば、特許文献１～５）。

【０００７】

【特許文献１】特開２００６－３５１３８６号公報
【特許文献２】国際公開第２００７／６６７６８号
【特許文献３】特開２００７－２７３１２３号公報
【特許文献４】特開２００７－２７３４４３号公報
【特許文献５】特開２００７－２８０９１１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

ところで、現在の非水電解液電池に対する要求は更なる高まりを見せており、安全性を高めながらも、出力特性を高いレベルに維持することが求められる。前記の特許文献に開示の技術は、非水電解液電池の安全性向上において一定の効果を有するものであるが、このような要請への対応に関して、更なる改良の余地がある。

【０００９】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、負荷特性および安全性に優れた非水電解液電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解液電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

前記課題を解決し得た本発明の電池用セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とする樹脂多孔質層と、耐熱性微粒子を主体として含む耐熱多孔質層とを少なくとも有する多層多孔質膜からなる電池用セパレータであって、前記耐熱性微粒子は、平均粒子径が０．２～１μｍであり、かつ粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合が１０体積％以下であることを特徴とするものである。

【００１１】

また、本発明の電池は、Ｌｉ（リチウム）イオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極と、Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極と、有機電解液と、セパレータとを備えており、前記セパレータとして、本発明の電池用セパレータを有することを特徴とするものである。

【００１２】

なお、本明細書でいう樹脂多孔質層（I）における「熱可塑性樹脂を主体とする」とは、樹脂多孔質層内の固形分比率で、熱可塑性樹脂が５０体積％以上であることを意味している。更に、本明細書でいう耐熱多孔質層における「耐熱性微粒子を主体として含む」とは、層内の固形分比率で、耐熱性微粒子が５０体積％以上であることを意味している。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、負荷特性および安全性に優れた非水電解液電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解液電池を提供できる。すなわち、本発明の非水電解液電池は、負荷特性および安全性が優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 300 of 559

【００１４】
本発明の電池用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という場合がある）は、熱可塑性樹脂を主体とする樹脂多孔質層と、耐熱性微粒子を主体として含む耐熱多孔質層とを少なくとも有する多層多孔質膜からなるものである。樹脂多孔質層は、正極と負極の短絡を防止しつつ、イオンを透過するセパレータ本来の機能を有する層であり、耐熱多孔質層はセパレータに耐熱性を付与する役割を担う層である
【００１５】
耐熱多孔質層において、耐熱性微粒子は、その主体となり、基材となる樹脂多孔質層の熱収縮および破膜を防止する役割を担っている。また、電池内が異常に発熱し、樹脂多孔質層が溶融した際にも、耐熱性微粒子を主体として含む耐熱多孔質層によって、正極と負極とが隔てられ、電池の安全性が確保される。
【００１６】
しかしながら、耐熱多孔質層は、前記の通り、セパレータの耐熱性を高め得る一方で、セパレータ中を通過するＬｉイオンの運動の障害となり、電池の負荷特性低下の原因ともなる。そこで、本発明では、耐熱多孔質層の主体となる耐熱性微粒子の形態を調整し、耐熱性の低下を抑えつつ耐熱多孔質層を可及的に薄くできるようにして、耐熱多孔質層によるＬｉイオンの運動への影響を小さくし、良好な負荷特性を有する電池を構成し得るようにしている。
【００１７】
耐熱多孔質層の含有する耐熱性微粒子は、その平均粒子径が、１μｍ以下、好ましくは０．８μｍ以下である。耐熱性微粒子の平均粒子径が大きすぎると、耐熱多孔質層を薄く形成するのが難しくなる。また、耐熱多孔質層内部の空孔の経路長が長くなって、セパレータ中をＬｉイオンが通過する際の障害となり、電池の負荷特性が低下しやすくなる。一方、耐熱性微粒子が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、耐熱多孔質層中での耐熱性微粒子の分散性が低下したり、耐熱性微粒子の付着水が増加して、電池内の水分量の制御が困難となる。電池内の水分量が多くなると、電池特性が低下する虞がある。よって、こうした問題の発生を抑えて、良好な特性の電池を構成し得るようにする観点から、耐熱性微粒子の平均粒子径は、０．２μｍ以上とするのがよい。
【００１８】
また、耐熱多孔質層の含有する耐熱性微粒子が、前記の平均粒子径を満足していても、粗大な粒子が多く含まれていると、耐熱多孔質層を薄くし難くなり、また、強度の低下などの問題が生じやすくなる。よって、耐熱多孔質層の含有する全耐熱性微粒子に含まれる粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合は、１０体積％以下であり、７体積％以下であることが好ましい。一方、耐熱性微粒子の分散性、付着水分などの適正化の観点から、耐熱性微粒子には、粒子径が０．２μｍよりも小さな粒子の割合が一定値以下であることが好ましく、具体的には、耐熱性微粒子に含まれる粒子径が０．２μｍよりも小さな粒子の割合は、３０体積％以下であることがより好ましく、２０体積％以下であることが更に好ましく、１０体積％以下であることが特に好ましい。
【００１９】
なお、本明細書でいう耐熱性微粒子の平均粒子径は、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、微粒子を膨潤させたり溶解させたりしない媒体（例えば水）に分散させて測定した体積基準の積算分率における５０％での粒径（Ｄ５０）である。また、耐熱性微粒子中の粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合、および粒子径が０．２μｍよりも小さな粒子の割合も、前記の平均粒子径を求める際の粒度分布測定により求めることができる。
【００２０】
耐熱性微粒子としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する有機電解液や、耐熱多孔質層形成用組成物（溶媒を含む組成物）に用いる溶媒に安定であり、高温状態で有機電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。なお、本明細書でいう「有機電解液に対して安定な耐熱性微粒子」とは、有機電解液（非水電解液電池の

電解液として使用される有機電解液）中で変形および化学的組成変化の起こらない耐熱性微粒子を意味している。また、本明細書でいう「高温状態」とは、具体的には１５０℃以上の温度であり、このような温度の有機電解液中で変形および化学的組成変化の起こらない安定な粒子であればよい。更に、本明細書でいう「電気化学的に安定な」とは、電池の充放電の際に化学変化が生じないことを意味している。

【００２１】

このような耐熱性微粒子の具体例としては、例えば、酸化鉄、SiO_2（シリカ）、Al_2O_3（アルミナ）、TiO_2、$BaTiO_3$、ＺｒＯなどの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイトなどの鉱物資源由来物質またはそれらの人造物；などの無機微粒子が挙げられる。また、金属微粒子；SnO_2、スズ－インジウム酸化物（ＩＴＯ）などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、前記の電気絶縁性の耐熱性微粒子を構成する材料など）で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。また、更には、架橋ポリメタクリル酸メチル（架橋ＰＭＭＡ）などの高分子微粒子を用いることもできる。耐熱性微粒子には、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００２２】

耐熱性微粒子の形態としては、球状、粒子状、板状、針状など種々の形態が挙げられるが、セパレータの熱収縮をより良好に抑制する観点からは、アスペクト比が１以上３以下の、多面体形状または略球形状（真球形のものを含む）であることが好ましい。ここでいう「多面体形状の粒子」とは、略多角形（多角形を含む）の面で囲まれた粒子を指し、略菱面体形状（菱面体形状を含む）、略六角柱形状（六角柱形状を含む）、略立方体形状（立方体形状を含む）などの粒子が例示される。

【００２３】

なお、多面体形状の粒子のアスペクト比とは、粒子の中心（重心）から一番遠い面中心までの距離Ｌｆ（μｍ）を、粒子の中心から一番近い面中心までの距離Ｌｎ（μｍ）で除した値、すなわち、「Ｌｆ／Ｌｎ」を意味している。また、略球形状の粒子のアスペクト比とは、球の長軸径（最長の径）Ｌ１（μｍ）を、球の短軸径（最短の径）Ｌｓ（μｍ）で除した値、すなわち、「Ｌ１／Ｌｓ」を意味している。なお、これらの定義から、耐熱性微粒子のアスペクト比は、１以上となる。

【００２４】

耐熱性微粒子が、アスペクト比が１以上３以下の、多面体形状または略球形状の場合には、セパレータが高温に曝され樹脂多孔質層が収縮しようとすることで、耐熱多孔質層に圧縮応力がかかった場合に、応力の集中を制御できることから、前記圧縮応力に対する耐熱多孔質層の耐性をより高めることができ、セパレータの熱収縮をより良好に抑制できるようになる。その理由を、多面体形状の耐熱性微粒子を例に取り、図面を用いて説明する。

【００２５】

図１および図２は、本発明のセパレータに係る耐熱多孔質層の要部断面を模式的に示したもの（ただし、断面の背面側は省略している。）であり、図１の耐熱多孔質層は、耐熱性微粒子１として、平均粒子径が０．２μｍ、アスペクト比が１．０の粒子を含有しており、図２の耐熱多孔質層は、耐熱性微粒子１として、平均粒子径が１．０μｍ、アスペクト比が５．０の板状粒子を含有している。

【００２６】

図１に示す耐熱多孔質層においては、耐熱性微粒子１の方向性は存在しない。これに対し、図２に示す耐熱多孔質層においては、耐熱性微粒子１は板状粒子であるため、一方向［例えば、図中横方向（樹脂多孔質層に平行な方向）］に配向しやすい傾向を示しつつも

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 302 of 559

、粒子１ｂのように、樹脂多孔質層に対して平行な方向に向かない粒子も幾つか存在する。このような図１および図２に示す耐熱多孔質層に、樹脂多孔質層の熱収縮に伴って、単位面積あたり同一の圧縮応力Ｆ（ＭＰａ）がかかった場合、図１の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂに比べて、図２の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂには、より大きな応力が加わる。

【００２７】

ここで、図１の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂ、および図２の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂが、それぞれ粒子１ａ、１ｃと、ほぼ同じ接着面積で、かつ同一の接着力ｔ（ＭＰａ）で接着しているとする。この場合、図１の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂに比べて、図２の耐熱多孔質層に係る粒子１ｂでは、粒子１ａ、１ｃとの接着面において応力がより集中するため、より少ない圧縮応力で、粒子１ｂと、粒子１ａまたは粒子１ｃとの剥離が生じ得る。つまり、図２に示すようなアスペクト比の大きな耐熱性微粒子１を使用して構成した耐熱多孔質層に比べて、図１に示すようなアスペクト比の小さな耐熱性微粒子１を使用して構成した耐熱多孔質層では、樹脂多孔質層の熱収縮に伴う圧縮応力がより大きくても、耐熱多孔質層の破壊が生じ難いと考えられる。樹脂多孔質層の熱収縮に伴って耐熱多孔質層が破壊してしまうと、セパレータ全体が収縮する。そのため、よりアスペクト比の小さな耐熱性微粒子、具体的には、アスペクト比が１以上３以下の耐熱性微粒子を用いることで、樹脂多孔質層の熱収縮に伴って生じる耐熱多孔質層の破壊をより高度に抑制できるため、セパレータの熱収縮をより良好に抑えることができるようになる。このような効果がより良好となる点で、耐熱性微粒子のアスペクト比は、２以下であることが更に好ましい。

【００２８】

なお、前記と同様の理由から、耐熱性微粒子中に粗大な粒子が多量に含まれていると、樹脂多孔質層の熱収縮に伴う圧縮応力によって、耐熱多孔質層の破壊が生じやすくなる。特に、耐熱性微粒子が、粒子径が２μｍを超える粒子を１０体積％よりも多く含有している場合には、樹脂多孔質層の熱収縮に伴う圧縮応力による耐熱多孔質層の破壊が、より生じやすくなることを、本発明者らは確認している。

【００２９】

耐熱多孔質層には、耐熱性微粒子同士を接着したり、耐熱性微粒子と樹脂多孔質層とを接着したりする目的で、樹脂バインダを用いることが好ましい。樹脂バインダとしては、耐熱多孔質層の構成成分同士を良好に接着でき、電気化学的に安定で、更に有機電解液に対して安定であれば特に制限はない。具体的には、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ、酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、アクリレート共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの樹脂が挙げられ、また、これらの樹脂の一部に、有機電解液への溶解を防止するために架橋構造を導入したものも用いることができる。これらの樹脂バインダは１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、架橋構造を有するアクリレート共重合体が特に好ましい。

【００３０】

また、前記の樹脂バインダ以外にも、公知の樹脂にアミン化合物やポリアクリル酸樹脂などを混合して柔軟性を高めたり、ガラス転移温度（Ｔｇ）を下げたり、公知の可塑剤（フタル酸エステル類など）の柔軟性付与添加剤を配合したりするなどして、破断伸びを向上させたものを用いることができる。更に、カルボキシル基を導入することで、樹脂バインダの接着性を高めることもできる。なお、樹脂のＴｇを下げる方法としては、架橋密度の低い架橋構造の導入、長鎖の側鎖の導入などの公知の各種方法が採用できる。

【００３１】

前記の樹脂バインダを使用する際には、後述する耐熱多孔質層形成用の組成物の媒体（溶媒）に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

【００３２】

耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量は、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、７０

体積％以上であることが好ましく、８０体積％以上であることがより好ましく、９０体積％以上であることが更に好ましい。耐熱多孔質層において、耐熱性微粒子を前記のように高含有量とすることで、電池が高温となった際の正極と負極との直接の接触による短絡の発生をより良好に抑制することができ、また、セパレータ全体の熱収縮をより良好に抑制することができる。

【００３３】

また、耐熱多孔質層には、前記の通り、樹脂バインダを含有させることが好ましく、このような観点から、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子量は、例えば、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、９９体積％以下であることが好ましい。なお、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量を７０体積％未満とすると、例えば、耐熱多孔質層中の樹脂バインダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱多孔質層の空孔が樹脂バインダによって埋められやすく、セパレータとしての機能が低下する虞があり、また、開孔剤などを用いて多孔質化した場合には、耐熱性微粒子同士の間隔が大きくなりすぎて、熱収縮を抑制する効果が低下する虞がある。

【００３４】

また、耐熱多孔質層における樹脂バインダの量は、樹脂バインダの使用による効果をより良好に確保し、樹脂多孔質層からの耐熱多孔質層の剥離や耐熱性微粒子の剥離を抑える観点から、耐熱性微粒子１００質量部に対して、１質量部以上であることが好ましい。ただし、樹脂バインダ量が多すぎると、耐熱多孔質層の空孔が塞がれて電池の負荷特性向上効果が小さくなる虞があることから、耐熱多孔質層における樹脂バインダの量は、耐熱性微粒子１００質量部に対して、３０質量部以下であることが好ましい。

【００３５】

耐熱多孔質層の厚み（セパレータが耐熱多孔質層を複数有する場合には、その合計厚み。耐熱多孔質層の厚みについて、以下同じ。）は、樹脂多孔質層の熱収縮をより良好に抑制する観点から、２μｍ以上とすることが好ましい。また、耐熱多孔質層の厚みが２．５μｍ以上であると、樹脂多孔質層の熱収縮率をより一層抑制しやすくなるので、特に好ましい。更に、セパレータの全厚みを小さくして電池の容量や負荷特性をより向上させる観点から、耐熱多孔質層の厚みは４μｍ以下であることが好ましく、電池の負荷特性を更に高め得ることから、３．６μｍ以下であることが特に好ましい。

【００３６】

本発明のセパレータを構成する多層多孔質膜に係る樹脂多孔質層は、８０～１８０℃で軟化して空孔が閉塞され、かつ電池の有する有機電解液に溶解しない熱可塑性樹脂を主体とするものであることが好ましい。なお、８０～１８０℃で軟化する熱可塑性樹脂としては、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が８０～１８０℃の熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。また、ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン；ポリプロピレン；などが挙げられる。熱可塑性樹脂は、前記例示のものを１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３７】

樹脂多孔質層の形態としては、必要な電池特性が得られるだけのイオン伝導度を有していればどのような形態でもよいが、多孔質層、より具体的には、微粒子が集合した形態の多孔質層や、従来から知られている溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の微多孔膜（電池のセパレータとして汎用されている微多孔フィルム）で構成された層などが例示できる。

【００３８】

なお、樹脂多孔質層が、例えば熱可塑性樹脂の微粒子を集合して形成したものである場合には、必要に応じて、微粒子同士を結着したり、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層や電極とを一体化するために、樹脂多孔質層に樹脂バインダを含有させてもよい。樹脂バインダとしては、耐熱多孔質層に含有させ得るものとして例示した各種樹脂バインダと同じものが

使用でき、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、樹脂バインダを使用する際には、耐熱多孔質層の場合と同様に、後記する樹脂多孔質層形成用の組成物の媒体（溶媒）に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

【００３９】

樹脂多孔質層における熱可塑性樹脂の含有量は、電池内が高温になった際に樹脂多孔質層を構成する熱可塑性樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぐ、いわゆるシャットダウンの効果をより得やすくするために、例えば、下記のようであることが好ましい。セパレータの全構成成分中における熱可塑性樹脂の体積は、１０体積％以上であることが好ましく、２０体積％以上であることがより好ましい。また、熱可塑性樹脂の体積が、樹脂多孔質層の全構成成分中、５０体積％以上であることが好ましく、７０体積％以上であることがより好ましく、８０体積％以上であることがより好ましい［熱可塑性樹脂が１００体積％であってもよい。］。更に、後記の方法により求められる耐熱多孔質層の空孔率が２０～６０％であり、かつ熱可塑性樹脂の体積が、耐熱多孔質層の空孔体積の５０％以上であることが好ましい。

【００４０】

樹脂多孔質層の厚み（セパレータが樹脂多孔質層を複数有する場合には、その合計厚み。樹脂多孔質層の厚みについて、以下同じ。）は、シャットダウン特性を良好に確保する観点から、８μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。また、セパレータの全厚みを小さくして、電池の容量や負荷特性をより向上させる観点から、樹脂多孔質層の厚みは、４０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましく、１６μｍ以下であることが更に好ましく、１２μｍ以下であることが特に好ましい。

【００４１】

更に、樹脂多孔質層は、その孔径が３μｍ以下であることが好ましい。孔径が前記のように小さな樹脂多孔質層であれば、正極や負極から小片が脱離しても、これによる短絡の発生を良好に抑制することができる。

【００４２】

セパレータは、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とを、それぞれ１層ずつ有していてもよいが、例えば、樹脂多孔質層の両面に耐熱多孔質層を有するなど耐熱多孔質層を複数有していたり、また、樹脂多孔質層を複数有したりしていてもよい。ただし、層数を増やすことでセパレータの厚みが増え、内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、セパレータを構成する層（樹脂多孔質層および耐熱多孔質層）の総数は５層以下であることが好ましく、２層であることがより好ましい。

【００４３】

セパレータの全厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、１０μｍ以上であることが好ましく、電池の容量や負荷特性をより向上させる観点から、５０μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以下であることがより好ましく、１５μｍ以下であることが更に好ましい。

【００４４】

また、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とは一体化してセパレータを構成していてもよく、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とが一体化しておらず、それぞれ独立の膜として存在していたり、樹脂多孔質層または耐熱多孔質層が個別に電極と一体化しているなどしていてもよい。樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とが一体化していないセパレータの場合には、非水電解液電池内で樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とが重ね合わせされることで、セパレータを構成する。

【００４５】

セパレータ全体の空孔率としては、非水電解液の保持量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、３０％以上であることが好ましい。一方、セパレータ強

度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、７０％以下であることが好ましい。なお、セパレータの空孔率：Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（１）式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

$$P = 100 - (\Sigma a_i / \rho_i) \times (m / t) \quad (1)$$

ここで、前記式中、a_i：質量％で表した成分ｉの比率、ρ_i：成分ｉの密度（ｇ／ｃｍ^3）、ｍ：セパレータの単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）、ｔ：セパレータの厚み（ｃｍ）である。

【００４６】

また、前記（１）式において、ｍを樹脂多孔質層の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを樹脂多孔質層の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて樹脂多孔質層の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる樹脂多孔質層の空孔率は、非水電解液の保持量を高める観点から、好ましくは３０％以上、より好ましくは４０％以上であり、また、樹脂多孔質層の物理的強度を高めたり、シャットダウン特性をより良好に確保したりする観点から、好ましくは８０％以下、より好ましくは７０％以下である。

【００４７】

更に、前記（１）式において、ｍを耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを耐熱多孔質層の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて耐熱多孔質層の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる耐熱多孔質層の空孔率は、２０～６０％であることが好ましい。

【００４８】

また、本発明のセパレータは、１５０℃の雰囲気下に静置した際の熱収縮率が、例えばＭＤ方向（セパレータを構成する多層多孔質膜の製造時の引き取り方向）およびＴＤ方向（ＭＤ方向に直交する方向）のいずれにおいても収縮し難いことが好ましく、具体的には、その熱収縮率が０～１０％であることが好ましい。このような特性のセパレータであれば、電池内部が１５０℃程度になっても、セパレータの収縮が殆ど生じないため、正負極の接触による短絡をより確実に防止することができ、高温での電池の安全性をより高めることができる。セパレータを前記の構成とすることで、前記の熱収縮率を確保することができる。

【００４９】

ここでいう熱収縮率は、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とが一体化している場合は、その一体化したセパレータ（多層多孔質膜）全体の収縮率を指し、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とが、それぞれ独立している場合には、それぞれの収縮率の小さい方の値を指す。また、樹脂多孔質層および／または耐熱多孔質層は、電極と一体化する構成とすることもできるが、その場合は、電極と一体化した状態で測定した熱収縮率を指す。

【００５０】

なお、前記の「１５０℃の雰囲気下に静置した際の熱収縮率」とは、後記の実施例において採用する測定法により得られる値である。

【００５１】

本発明のセパレータ（セパレータを構成するための多層多孔質膜）は、例えば、耐熱多孔質層を構成する耐熱性微粒子および樹脂バインダなどを、水や有機溶媒といった媒体に分散させてスラリー状やペースト状の耐熱多孔質層形成用組成物（樹脂バインダは、媒体に溶解していてもよい）を調製し、これを樹脂多孔質層表面に塗布し、乾燥する方法により製造することができる。

【００５２】

なお、樹脂多孔質層が熱可塑性樹脂製の微多孔膜から構成されるものである場合には、前記微多孔膜の表面に耐熱多孔質層形成用組成物を公知の塗工装置により塗布したり、前記微多孔膜を耐熱多孔質層形成用組成物中に含浸させたりして、樹脂多孔質層の表面に耐熱多孔質層形成用組成物を塗布することができる。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 306 of 559

【００５３】
他方、樹脂多孔質層が熱可塑性樹脂微粒子を集合させて構成したものである場合には、樹脂多孔質層を構成する熱可塑性樹脂微粒子や、必要に応じて使用される樹脂バインダなどを、水や有機溶媒といった媒体に分散させてスラリー状やペースト状の樹脂多孔質層層形成用組成物（樹脂バインダは、媒体に溶解していてもよい）を調製し、これを基材に塗布し、乾燥させて樹脂多孔質層を一旦形成した後に、微多孔膜の場合と同様の方法によって樹脂多孔質層の表面に耐熱多孔質層形成用組成物を塗布し、乾燥してセパレータ（多層多孔質膜）を製造することができる。また、反対に、耐熱多孔質層形成用組成物を基材に塗布し、乾燥させて耐熱多孔質層を一旦形成し、この耐熱多孔質層の表面に樹脂多孔質層形成用組成物を塗布し、乾燥してセパレータ（多層多孔質膜）を製造してもよい。

【００５４】
更に、前記の耐熱多孔質層形成用組成物および樹脂多孔質層形成用組成物のいずれか一方を基材に塗布し、これらの組成物が完全に乾燥する前に、他方の組成物を塗布して、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とを同時に形成することもできる。

【００５５】
樹脂多孔質層形成用組成物や耐熱多孔質層形成用組成物に用いられる媒体は、熱可塑性樹脂微粒子や耐熱性微粒子などを均一に分散でき、また、樹脂バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般的な有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの媒体に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、樹脂バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、前記の通り水を媒体としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

【００５６】
樹脂多孔質層形成用組成物および耐熱多孔質層形成用組成物は、その固形分含量を、例えば１０～８０質量％とすることが好ましい。

【００５７】
なお、樹脂多孔質層には、耐熱多孔質層との接着性を高めるために、表面改質を行うことができる。特にポリオレフィンで構成された樹脂多孔質層の場合、その表面の接着性は一般に高くないため、表面改質が有効であることが多い。

【００５８】
樹脂多孔質層の表面改質方法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線照射処理などが挙げられる。なお、環境問題への対応の観点から、例えば耐熱多孔質層形成用組成物の媒体には水を用いることがより望ましく、このことからも、表面改質によって、樹脂多孔質層表面の親水性を高めておくことは非常に好ましい。

【００５９】
本発明の非水電解液電池は、本発明のセパレータを有していれば特に制限はなく、従来から知られている非水電解液電池で採用されている構成、構造が適用できる。なお、本発明の非水電解液電池には、一次電池と二次電池が含まれるが、以下には、特に主要な用途である二次電池の構成を例示する。

【００６０】
非水電解液電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

【００６１】
正極としては、従来から知られている非水電解液二次電池に用いられている正極、すなわち、Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する正極であれば特に制限はない。例え

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 307 of 559

ば、活物質として、$Li_{1+x}MO_2$（－０．１＜ｘ＜０．１、Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｓｎなど）の一般式で代表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、$LiMn_2O_4$やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、$LiMPO_4$（Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅなど）で表されるオリビン型化合物などを用いることが可能である。前記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、$LiCoO_2$や$LiNi_{1-x}Co_{x-y}Al_yO_2$（０．１≦ｘ≦０．３、０．０１≦ｙ≦０．２）などのほか、少なくともＣｏ、ＮｉおよびＭｎを含む酸化物（$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$、$LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O_2$など）などを例示することができる。

【００６２】

導電助剤としては、カーボンブラックなどの炭素材料が用いられ、バインダとしては、ＰＶＤＦなどのフッ素樹脂が用いられ、これらの材料と活物質とが混合された正極合剤により正極合剤層が、例えば集電体表面に形成される。

【００６３】

また、正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが１０～３０μｍのアルミニウム箔が好適に用いられる。

【００６４】

正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【００６５】

負極としては、従来から知られている非水電解液二次電池に用いられている負極、すなわち、Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の１種または２種以上の混合物が用いられる。また、Ｓｉ，Ｓｎ、Ｇｅ，Ｂｉ，Ｓｂ、Ｉｎなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または$Li_4Ti_5O_{12}$などの酸化物などの、リチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム／アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やＰＶＤＦなどのバインダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体（負極合剤層）に仕上げたもの、または前記の各種合金やリチウム金属の箔を単独もしくは集電体表面に積層したものなどが用いられる。

【００６６】

負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は３０μｍであることが好ましく、下限は５μｍであることが望ましい。また、負極側のリード部は、正極側のリード部と同様にして形成すればよい。

【００６７】

電極は、前記の正極と前記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層電極体や、更にこれを巻回した巻回電極体の形態で用いることができる。

【００６８】

有機電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離してLi^+イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限は無い。例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$などの無機リチウム塩、ＬｉＣＦ

$_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（n≧2）、$LiN(RfOSO_2)_2$〔ここでRfはフルオロアルキル基〕などの有機リチウム塩などを用いることができる。

【００６９】

有機電解液に用いる有機溶媒としては、前記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル；γ－ブチロラクトンなどの環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、１，３－ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどの鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類；エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられ、これらは２種以上混合して用いることもできる。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの電解液に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、１，３－プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、ｔ－ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

【００７０】

このリチウム塩の有機電解液中の濃度としては、０．５～１．５ｍｏｌ／ｌとすることが好ましく、０．９～１．２５ｍｏｌ／ｌとすることがより好ましい。

【００７１】

また、前記の有機溶媒の代わりに、エチル－メチルイミダゾリウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ヘプチル－トリメチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ピリジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、グアジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミドといった常温溶融塩を用いることもできる。

【００７２】

更に、前記の有機電解液に、ＰＶＤＦ、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶＤＦ－ＨＦＰ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体、主鎖あるいは側鎖にエチレンオキシド鎖を含む架橋ポリマー、架橋したポリ（メタ）アクリル酸エステルといった公知のゲル電解質形成可能なホストポリマーを用いてゲル化した電解質を用いることもできる。

【００７３】

本発明の非水電解液電池は、各種電子機器の電源用途など、従来から知られている非水電解液電池が用いられている各種用途と同じ用途に適用することができる。

【実施例】

【００７４】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

【００７５】

実施例１

（セパレータの作成）

水：１０００ｇ中に、耐熱性微粒子である多面体形状のベーマイト合成品（アスペクト比１．４、平均粒子径：Ｄ５０＝０．６３μｍ、Ｄ１０＝０．３１μｍ、Ｄ９０＝０．９２μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：０．５体積％）：１０００ｇと、樹脂バインダであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 309 of 559

とする市販のアクリレート共重合体；耐熱性微粒子１００質量部に対して３質量部）、とを、スリーワンモーターを用いて１時間攪拌させて分散させ、均一なスラリー（耐熱多孔質層形成用組成物）を調製した。

【００７６】

樹脂多孔質層を構成するための微多孔膜として、片面にコロナ処理を施したポリエチレン製微多孔膜（厚み１６μｍ、空孔率４０％）を用意した。前記微多孔膜のコロナ処理を施した表面に、ダイコーターを用いて前記のスラリーを均一塗布し、乾燥して、厚みが２．５μｍの耐熱多孔質層を樹脂多孔質層の片面に有する多層多孔質膜を得た。この多層多孔質膜における耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．３４ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。また、前記の多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層について、ベーマイトの比重を３ｇ／ｃｍ^3、樹脂バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^{3}として算出した耐熱性微粒子の体積比率は、９１．７体積％であった。前記の多層多孔質膜を幅：４７ｍｍにスリットして、セパレータを得た。

【００７７】

（負極の作製）

負極活物質である黒鉛：９５質量部とバインダであるＰＶＤＦ：５質量部とを、ＮＭＰを溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ：１０μｍの集電体の両面に、塗布長が表面：３２０ｍｍ、裏面：２６０ｍｍになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が１４２μｍになるように負極合剤層の厚みを調整し、幅：４５ｍｍになるように切断して、長さ：３３０ｍｍ、幅：４５ｍｍの負極を作製した。更にこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【００７８】

（正極の作製）

正極活物質である$LiCoO_2$：８５質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：１０質量部と、バインダであるＰＶＤＦ：５質量部とを、ＮＭＰを溶剤として均一になるように混合して正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを、アルミニウム箔からなる厚さ：１５μｍの集電体の両面に、塗布長が表面：３２０ｍｍ、裏面：２６０ｍｍになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が１５０μｍになるように正極合剤層の厚みを調整し、幅：４３ｍｍになるように切断して、長さ：３３０ｍｍ、幅：４３ｍｍの正極を作製した。更にこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【００７９】

（電池の組み立て）

前記のようにして得られた正極と負極とを、前記のセパレータを介して渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み６ｍｍ、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍでのアルミニウム製外装缶に入れ、有機電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを１：２の体積比で混合した溶媒に、$LiPF_6$を濃度１ｍｏｌ／ｌで溶解させた溶液）を２．４ｍｌ注入した後に封止を行って、図３に示す構造で、図４に示す外観の非水電解液電池を作製した。

【００８０】

ここで図３および図４に示す電池について説明すると、図１の（ａ）は平面図、（ｂ）はその部分断面図であって、図１（ｂ）に示すように、正極２と負極３は前記のようにセパレータ４を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回体電極群６として、角筒形の外装缶５に電解液と共に収容されている。ただし、図１では、煩雑化を避けるため、正極２や負極３の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。また、セパレータ４についても、樹脂多孔質層と耐熱多孔質層とを区別していない。

【００８１】

外装缶５はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この外装缶５は

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 310 of 559

正極端子を兼ねている。そして、外装缶５の底部にはポリエチレンシートからなる絶縁体１６が配置され、正極２、負極３およびセパレータ４からなる扁平状巻回体電極群６からは、正極２および負極３のそれぞれ一端に接続された正極リード体７と負極リード体８が引き出されている。また、外装缶５の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板９にはポリプロピレン製の絶縁パッキング１０を介してステンレス鋼製の端子１１が取り付けられ、この端子１１には絶縁体１２を介してステンレス鋼製のリード板１３が取り付けられている。

【００８２】

そして、この蓋板９は外装缶５の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、外装缶５の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図３の電池では、蓋板９に非水電解液注入口１４が設けられており、この非水電解液注入口１４には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている（従って、図３および図４の電池では、実際には、非水電解液注入口１４は、非水電解液注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、非水電解液注入口１４として示している）。更に、蓋板９には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント１５が設けられている。

【００８３】

この実施例１の電池では、正極リード体７を蓋板９に直接溶接することによって外装缶５と蓋板９とが正極端子として機能し、負極リード体８をリード板１３に溶接し、そのリード板１３を介して負極リード体８と端子１１とを導通させることによって端子１１が負極端子として機能するようになっているが、外装缶５の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

【００８４】

図４は前記図３に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図４は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図４では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図３においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

【００８５】

実施例２

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比１．４、平均粒子径：Ｄ５０＝０．８６μｍ、Ｄ１０＝０．４７μｍ、Ｄ９０＝１．１８μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：１．２体積％の、多面体形状のベーマイト合成品に変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが３．５μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．４７ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００８６】

実施例３

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比２．５、平均粒子径：Ｄ５０＝０．４０μｍ、Ｄ１０＝０．２８μｍ、Ｄ９０＝０．７９μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：１体積％の、多面体形状のベーマイト合成品に変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが３．５μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．４７ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００８７】

実施例４

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比１．０、平均粒子径：Ｄ５０＝０．６６μｍ、Ｄ１０＝０．４９μｍ、Ｄ９０＝０．８７μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：２．５体積％の、球状アルミナ合成品に変更し、また、耐熱多孔

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 311 of 559

質層の厚みが３．５μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層について、アルミナの比重を４ｇ／ｃｍ^3、樹脂バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^{3}として算出した耐熱性微粒子の体積比率は、８９．３体積％であり、耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．６２ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００８８】

実施例５

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比１．０、平均粒子径：Ｄ５０＝０．９９μｍ、Ｄ１０＝０．６４μｍ、Ｄ９０＝１．５５μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：７．３体積％の、球状アルミナ合成品に変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが４μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．７４ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００８９】

実施例６

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比１０、平均粒子径：Ｄ５０＝０．９５μｍ、Ｄ１０＝０．４３μｍ、Ｄ９０＝１．７８μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：５．５体積％の、板状ベーマイトに変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが２．８μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．３６ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００９０】

比較例１

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比２．０、平均粒子径：Ｄ５０＝１．２６μｍ、Ｄ１０＝０．７８μｍ、Ｄ９０＝１．９５μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：３．５体積％の、粒状ベーマイトに変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが３．５μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．４５ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００９１】

比較例２

多層多孔質膜の形成に使用する耐熱性微粒子を、アスペクト比２．０、平均粒子径：Ｄ５０＝１．００μｍ、Ｄ１０＝０．４５μｍ、Ｄ９０＝２．１０μｍ、粒子径が２μｍよりも大きな粒子の割合：１８．６体積％の、粒状ベーマイトに変更し、また、耐熱多孔質層の厚みが３．５μｍとなるようにした以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、セパレータを構成する多層多孔質膜に係る耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量は、０．４５ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００９２】

比較例３

実施例１で多層多孔質膜に係る樹脂多孔質層に用いたものと同じポリエチレン製微多孔膜を、耐熱多孔質層を設けることなくセパレータに用いた以外は、実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。

【００９３】

実施例１～６および比較例１～３の非水電解液電池の組み立てに用いたものと同じセパレータ（実施例１～６および比較例１～３のセパレータ）、並びに実施例１～６および比

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 312 of 559

較例１～３の非水電解液電池について、下記の各評価を行った。セパレータの評価結果を表１に、非水電解液電池の評価結果を表２に示す。

【００９４】

＜セパレータの熱収縮率＞

各セパレータ（多層多孔質膜）から、１０ｃｍ×５ｃｍの短冊状のサンプル片を切り出した。これらのサンプル片に、長辺方向の中心と短辺方向の中心とで交差するように、長辺方向および短辺方向に平行に、それぞれ３ｃｍの長さの直線を、油性ペンでマークした。なお、前記の２つの直線の中点は、両直線の交点となるようにした。

【００９５】

前記の各サンプル片を恒温槽中に吊るし、槽内温度を５℃／分の速度で上昇させ、１５０℃に到達後、この温度で保った。槽内温度が１５０℃に到達してから３時間後における各サンプルの長辺方向および短辺方向の直線の長さを測定して恒温槽中に吊るす前の直線の長さ（３ｃｍ）からの変化量を求め、これらの変化量の、恒温槽中に吊るす前の直線の長さに対する比率を百分率で表して、より比率の大きい方の値をサンプルの熱収縮率とした。前記の熱収縮率は、各実施例、比較例とも３回測定し、その平均値を求めた。

【００９６】

＜非水電解液電池の負荷特性評価＞

各電池について、０．２Ｃの電流値で電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、次いで、４．２Ｖでの定電圧充電を行う定電流－定電圧充電を行った。充電終了までの総充電時間は１５時間とした。充電後の各電池を、０．２Ｃの放電電流で、電池電圧が３．０Ｖになるまで放電させて放電容量を測定した（この放電容量を「０．２Ｃ放電容量」という。）。次に、各電池について、前記と同じ条件で充電を行った後、２Ｃの放電電流で、電池電圧が３．０Ｖになるまで放電させて放電容量を測定した（この放電容量を「２Ｃ放電容量」という。）。各電池の０．２Ｃ放電容量に対する２Ｃ放電容量の割合を百分率で表して、負荷特性を評価した。なお、前記の充電および放電は、全て温度が２０℃に制御された試験室内で行った。

【００９７】

＜電池加熱試験＞

２０．０～２５℃の大気雰囲気下で、表面温度が大気雰囲気温度と同じである各電池について、０．５Ｃの電流値で電池電圧が４．３５Ｖになるまで定電流充電を行った。充電後の各電池を恒温槽に入れ、槽内温度を５℃／分の速度で上昇させ、１５０℃に到達後、この温度で３時間保った。１５０℃で３時間保持する間の各電池の表面温度を、電池表面に接続した熱電対により測定し、その最高温度を求めた。前記の最高温度は、各実施例、比較例とも３回測定し、その平均値を求めた。

【００９８】

【表１】

	耐熱性微粒子				耐熱多孔質層の厚み（μm）	熱収縮率（%）
	種類	D50（μm）	アスペクト比	粒子径が2μmより大きな粒子の割合（体積%）		
実施例1	ベーマイト	0.63	1.4	0.5	2.5	6.7
実施例2	ベーマイト	0.86	1.4	1.2	3.5	3.3
実施例3	ベーマイト	0.40	2.5	1	3.5	5
実施例4	アルミナ	0.66	1.0	2.5	3.5	5
実施例5	アルミナ	0.99	1.0	7.3	4	6.7
実施例6	ベーマイト	0.95	10	5.5	2.8	20
比較例1	ベーマイト	1.26	2.0	3.5	3.5	5
比較例2	ベーマイト	1.00	2.0	18.6	3.5	33
比較例3	—	—	—	—	—	53.3

【００９９】
【表２】

	電池加熱試験時の最高温度（℃）	負荷特性（2C／0.2C）（%）
実施例1	153	90
実施例2	152	89
実施例3	154	89
実施例4	154	91
実施例5	151	90
実施例6	160	88
比較例1	155	72
比較例2	163	68
比較例3	167	91

表２から明らかなように、実施例１～６の非水電解液電池は、加熱試験時において、電池の温度上昇が殆ど見られず、安全性が良好であり、かつ負荷特性も優れている。

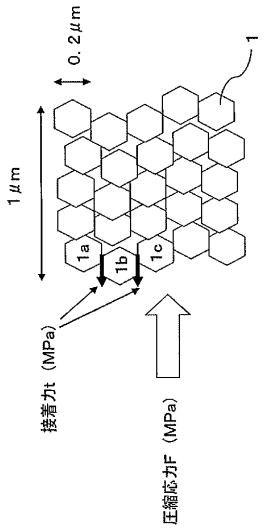
【図面の簡単な説明】

【０１００】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 314 of 559

【図１】アスペクト比の小さな耐熱性微粒子を含有する耐熱多孔質層の要部断面の模式図である。
【図２】アスペクト比の大きな耐熱性微粒子を含有する耐熱多孔質層の要部断面の模式図である。
【図３】本発明の非水電解液電池の一例を示す模式図であり、（ａ）平面図、（ｂ）断面図である。
【図４】図３の斜視図である。
【符号の説明】
【０１０１】
１、１ａ、１ｂ、１ｃ　耐熱性微粒子
２　正極
３　負極
４　セパレータ

【図１】



【図２】

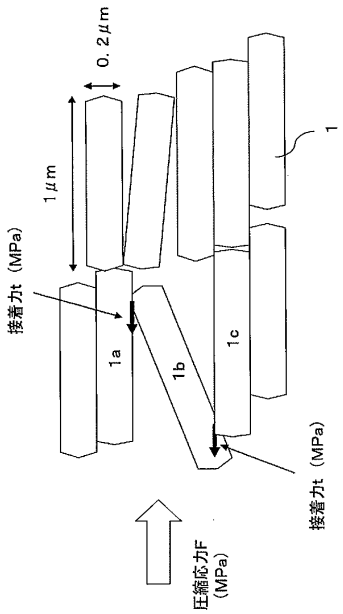
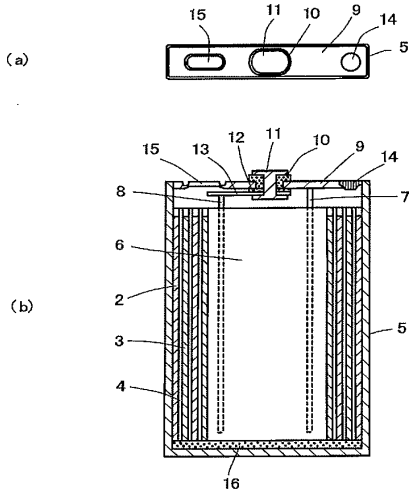
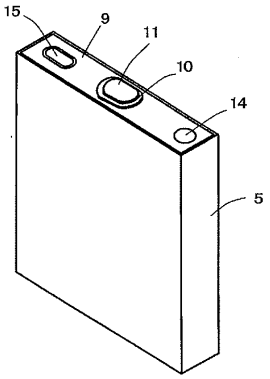


Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 315 of 559

【図３】



【図４】



Espacenet

Bibliographic data: JP2010160939 (A) — 2010-07-22

SEPARATOR FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

No documents available for this priority number.

Inventor(s): KOZUKI AYUMI; ONO TAKAHISA ± (KOZUKI AYUMI, ; ONO TAKAHISA)

Applicant(s): TEIJIN LTD ± (TEIJIN LTD)

Classification: **- international:** ***H01M2/16***
- cooperative: Y02E60/12

Application number: JP20090001654 20090107

Priority number(s): JP20090001654 20090107

Abstract of JP2010160939 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high quality separator for a nonaqueous secondary battery in which there is less adhesion amount of agglomerates, and there is no effect on battery characteristics. ; SOLUTION: In the separator for the nonaqueous secondary battery in which a porous coating layer containing an organic polymer compound is laminated on one face or both faces of a base material membrane, and the separator for the nonaqueous secondary battery in which in an area 1 m<SP>2</SP>of the separator surface, there exists no agglomerates of the maximum diameter 300 [mu]m or more composed of a structure of the coating layer, and there are five pieces or less of the agglomerates of the maximum diameters 5 [mu]m or more and 300 [mu]m or less composed of a constituent of the coating layer. ; COPYRIGHT: (C)2010,JPO&INPIT

Last updated: 11.12.2013 Worldwide Database 5.8.15.10; 93p

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-160939
(P2010-160939A)
(43)公開日　平成22年7月22日(2010.7.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5H021
		H01M	2/16	P	
		H01M	2/16	M	

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2009-1654 (P2009-1654)
(22)出願日　平成21年1月7日 (2009.1.7)

(71)出願人　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号
(74)代理人　100099678
弁理士　三原　秀子
(72)発明者　上月　亜由美
山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内
(72)発明者　大野　隆央
山口県岩国市日の出町２番１号　帝人株式会社岩国研究センター内

Ｆターム(参考)　5H021 BB01 BB12 BB13 BB20 CC03 CC04 EE02 EE03 EE04 EE07 EE08 EE22 HH03 HH04

(54)【発明の名称】非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池

(57)【要約】
【課題】本発明では、凝集物の付着量が少なく、電池特性にも影響を及ぼさない高品質の非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とする。
【解決手段】基材膜の片面又は両面に、有機高分子化合物を含む多孔質の塗工層が積層された非水系二次電池用セパレータであって、該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当りには、前記塗工層の構成物から成る最大径が３００μｍ以上の凝集物が存在せず、かつ、前記塗工層の構成物から成る最大径が５μｍ以上３００μｍ未満の凝集物が５個以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材膜の片面又は両面に、有機高分子化合物を含む多孔質の塗工層が積層された非水系二次電池用セパレータであって、
該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当りには、前記塗工層の構成物から成る最大径が３００μｍ以上の凝集物が存在せず、かつ、前記塗工層の構成物から成る最大径が５μｍ以上３００μｍ未満の凝集物が５個以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
【請求項２】
前記塗工層は無機フィラーを含むことを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池用セパレータ。
【請求項３】
前記塗工層表面４００μｍ^{2}における最大径０．５μｍ以上５μｍ未満の前記凝集物が２０個以上であることを特徴とする請求項１又は２記載の非水系二次電池用セパレータ。
【請求項４】
前記凝集物を起因とする幅０．０５～１ｍｍ、長さ１ｃｍ以上の筋が該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当り５本以下であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
【請求項５】
リチウムのドープ・脱ドープにより起電力を得る非水系二次電池であって、請求項１～４のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータを用いたことを特徴とする非水系二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、非水系二次電池用セパレータの用途に適するフィルムとして、通気性の基材上に多孔質層を被覆したコーティング膜が知られている（例えば、特許文献１，２参照）。このようなコーティング膜においては、多孔質層は、通常、耐熱性や電解液保持特性等の諸機能を追加的に付与する目的で設けられる。例えば、特許文献１に記載のコーティング膜は、ポリエチレン微多孔膜上に全芳香族ポリアミド等の多孔質層を被覆したリチウムイオン二次電池用セパレータであるが、この場合、多孔質層は主にセパレータの耐熱性を向上することを目的として設けられている。また、特許文献２には、ポリプロピレン微多孔膜上にポリフッ化ビニリデン共重合体からなる多孔質層を積層した複合多孔膜が示されているが、この場合、多孔質層はリチウムイオン電池の電解液に対する膨潤性・保持性等を向上する目的で設けられている。
【０００３】
かかるコーティング膜の製造方法としては、(ｉ)多孔質の塗工層を構成する有機高分子化合物および水溶性有機溶媒を含む塗工液を作製する工程と、(ii)塗工液を基材膜の片面もしくは両面に塗工する工程と、(iii)この塗工層を有した基材膜を、水又は水と水溶性有機溶剤の混合液からなる凝固液を有する凝固浴中に浸漬し、当該塗工層を凝固させる工程と、(iv)水洗及び乾燥する工程から成る湿式塗工法が広く知られている。特に、特許文献２に示されたように、上記(ii)から(iv)までの工程間において基材を連続的に搬送する連続式の湿式塗工法は、生産性が高く、良質のコーティング膜を得やすいという観点から優れた方法と言える。かかる連続式の湿式塗工法においては、より生産性を高めるためにも、基材をより速く搬送することが望まれている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】

【特許文献１】国際公開第２００８／０６２７２７号公報
【特許文献２】特開２００３－１７１４９５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、塗工層の組成や製法によっては、高速で凝固浴に浸漬することで凝固前の塗工層の一部が欠落し、この欠落した塗工層の構成物質によって凝固浴が汚染されてしまうことがある。そして、凝固浴中に存在する塗工層の構成物質は凝集して、かかる凝集物が順次凝固浴に搬送される塗工膜の表面に付着する場合がある。このようなコーティング膜表面に付着した凝集物は、非水系二次電池用セパレータの品質を悪化させ、非水系二次電池の特性にも影響を及ぼしかねない。よって、セパレータ表面における凝集物の付着量を極力低下させることが望ましいが、完全に凝集物を排除することは現実的には困難であり、製法を改善したとしても凝集物はある程度は付着してしまうのが現実である。しかし、現状は、どの程度の凝集物であれば電池特性に悪影響を与えないのかについて、明確な知見を示した例は存在しない。
【０００６】
そこで、本発明では、凝集物の付着量が少なく、電池特性にも影響を及ぼさない高品質の非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明は、上記課題を解決すべく、以下の構成を採用する。
（１）　基材膜の片面又は両面に、有機高分子化合物を含む多孔質の塗工層が積層された非水系二次電池用セパレータであって、該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当りには、前記塗工層の構成物から成る最大径が３００μｍ以上の凝集物が存在せず、かつ、前記塗工層の構成物から成る最大径が５μｍ以上３００μｍ未満の凝集物が５個以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
（２）　前記塗工層は無機フィラーを含むことを特徴とする上記（１）に記載の非水系二次電池用セパレータ。
（３）　前記塗工層表面４００μｍ^{2}における最大径０．５～５μｍの前記凝集物が２０個以上であることを特徴とする上記（１）又は（２）記載の非水系二次電池用セパレータ。
（４）　前記凝集物を起因とする幅０．０５～１ｍｍ、長さ１ｃｍ以上の筋が該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当り５本以下であることを特徴とする上記（１）～（３）のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
（５）　リチウムのドープ・脱ドープにより起電力を得る非水系二次電池であって、上記（１）～（４）のいずれかに記載の非水系二次電池セパレータを用いたことを特徴とする非水系二次電池。
【発明の効果】
【０００８】
本発明では、凝集物の付着量が少なく、電池特性にも影響を及ぼさない高品質の非水系二次電池セパレータを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】本発明の非水系二次電池用セパレータを製造するためのコーティングシステムを示した模式図である。
【図２】上記のコーティングシステムにおけるプレ凝固部の各種態様を示した模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

［非水系二次電池セパレータ］

本発明の非水系二次電池セパレータは、基材膜の片面又は両面に、有機高分子化合物を含む多孔質の塗工層が積層された非水系二次電池用セパレータであって、該セパレータ表面の面積１ｍ^{2}当りには、前記塗工層の構成物から成る最大径が３００μｍ以上の凝集物が存在せず、かつ、前記塗工層の構成物から成る最大径が５μｍ以上３００μｍ未満の凝集物が５個以下であることを特徴とする。

【００１１】

このような非水系二次電池セパレータであれば、表面平滑性が高く、被着部材との密着性が高いため、膜抵抗が低くサイクル特性に優れた非水系二次電池を得ることができる。なお、最大径が３００μｍ以上の凝集物が存在すると、電池の膜抵抗およびサイクル特性を著しく悪化させるため、存在してはならない。また、最大径が５μｍ以上３００μｍ未満の凝集物が５個より多く存在すると、表面平滑性や塗工層の均一性が失われ、凝集物が原因の筋や剥れなどの欠点が多数発生しやすくなる。結果として、膜抵抗の上昇や、セパレータと電極との接触性の保持が困難となる問題がある。また、最大径が５μｍ未満の凝集物は、表面平滑性、塗工層の均一性に関して影響しないため、含まれていても問題がない。

【００１２】

ここで、本発明における凝集物とは、塗工層を構成する高分子化合物や無機フィラーで主に構成される固体を意味する。凝集物の形状は、主に円形、楕円形、長方形が挙げられるが、形は様々である。なお、本発明において、セパレータ表面面積１ｍ^{2}当りの凝集物の個数は、塗工層が基材膜の両面に形成されている場合、および、表裏片面にのみ形成されている場合のいずれであっても、セパレータの１ｍ^{2}当りの表裏両面における凝集物の合計の個数を意味する。

【００１３】

本発明では、前記塗工層表面４００μｍ^{2}における最大径０．５μｍ以上５μｍ未満の前記凝集物が２０個以上であることが好ましい。このようにすれば、高速搬送にも耐えうる滑り性をもつため、ハンドリング性に優れたセパレータとなる。

【００１４】

本発明では、前記凝集物を起因とする幅０．０５～１ｍｍ、長さ１ｃｍ以上の筋がセパレータ表面の面積１ｍ^{2}当り５本以下であることが好ましい。幅０．０５～１ｍｍ、長さ１０ｃｍ以上の筋が表面の面積１ｍ^{2}当り５本よりも多く存在すると、表面平滑性が失われ、塗工層の均一性が失われる。その結果、品位だけではなく、機械物性や熱収縮といったコーティング膜の性能にも影響を与えてしまう場合がある。筋の幅が０．０５μｍ未満の場合や、長さ１ｃｍ以下の筋の場合、セパレータの熱収縮等に及ぼす影響が殆どなく、電池特性に与える影響は無視できるレベルである。また、幅が１ｍｍを超えるような筋は湿式塗工法においては殆ど形成されず、仮に形成されたとしても電池セパレータとして使用することは困難である。なお、本発明において、セパレータ表面積１ｍ^{2}当りの筋の本数は、塗工層が基材膜の両面に形成されている場合、および、表裏片面にのみ形成されている場合のいずれであっても、セパレータの１ｍ^{2}当りの表裏両面における筋の合計の本数を意味する。また、凝集物に起因する筋とは、凝集物が塗工層表面上に付着してその凝集物が当該表面上をひきずられた結果形成された筋を言い、通常、筋の端部に凝集物が付着した状態で観察される。

【００１５】

ここで、本発明における基材膜としては、微多孔膜、不織布、紙状シート、高分子その他三次元ネットーワーク構造を有するシート等を挙げることができるが、基材膜のハンドリング性や生産性を考慮すると、微多孔膜が好ましい。また、基材膜を構成する材料は、有機材料あるいは無機材料のいずれをも使用できるが、基材膜のハンドリング性や強度、生産性を考慮すると、ポリオレフィン、特にポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。特に、シャットダウン機能（高温下で基材膜が溶融して孔を閉塞し、電池の安全性を高める機能）が得られる観点から、ポリエチレン微多孔膜が好ましい。

【００１６】
また、前記基材膜としては、基材膜の搬送速度の向上およびコーティング膜の品質向上の観点から、機械物性、表面平滑性に優れるものが好ましい。例えば基材膜の引張り強度は、０．５Ｎ／ｃｍ以上が好ましい。基材膜の突刺強度は、３０ｇ以上が好適である。表面粗さ（Ｒａ）は２μｍ以下であれば望ましい。表面粗さ（Ｒａ）が２μｍを超える場合、高い表面平滑性を持ったコーティング膜を作ることが困難となることがある。また、基材膜の厚さは３μｍ以上であることが好ましい。膜厚が３μｍより薄いと、引張強度や突刺強度といった機械物性が不十分となり、基材の高速搬送中に破断が発生してしまうおそれがある。

【００１７】
本発明における塗工層とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層を意味する。この塗工層は、主として有機高分子化合物を含んで構成されており、場合によっては無機フィラーをさらに含んでいてもよい。有機高分子化合物は、水溶性有機溶剤に溶解可能であればいずれをも採用することができる。例えば、セパレータの耐熱性を向上させる観点では、有機高分子化合物は芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドからなる群から選ばれる１種又は２種以上ものが好ましい。特に、耐熱性に優れかつ良好な多孔構造が得られる点で、メタ型全芳香族ポリアミドであるポリメタフェニレンイソフタルアミドが好ましい。また、電解液の保持特性を向上する観点では、有機高分子化合物としてはポリフッ化ビニリデンやその共重合体等を用いることもできる。

【００１８】
無機フィラーは、セパレータの滑り性を向上させたり、塗工層の多孔構造を制御できたりする点で、塗工層中に添加することが好ましい。また、無機フィラーの物性によって、塗工層に様々の機能を付与することができる。例えば、セパレータの耐熱性や耐酸化性を向上する上では、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアなどの金属酸化物や、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタニウムなどの金属窒化物が好ましい。また、セパレータの難燃性を向上させる上では、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素などの金属水酸化物が好ましい。その他、目的に応じて、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩や、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物等を用いることもできる。なお、上述した各種無機フィラーは、それぞれ単独で使用しても２種以上を組み合わせて使用してもよい。無機フィラーの平均粒子径は、０．０１～１０μｍの範囲で適応範囲であるが、０．１～１μｍの範囲にあるものが好ましい。

【００１９】
本発明の非水系二次電池用セパレータの膜厚は３０μｍ以下が好ましく、さらに２０μｍ以下が好ましい。セパレータの膜厚が３０μｍを超えるとこれを適用した電池のエネルギー密度や出力特性が低下し好ましくない。セパレータの物性としては、ガーレ値（ＪＩＳ・Ｐ８１１７）が１０～１０００ｓｅｃ／１００ｃｃであること好ましく、さらに１００～４００ｓｅｃ／１００ｃｃであることが好ましい。膜抵抗は０．５～１００ｏｈｍ・ｃｍ^2、好ましくは１～５ｏｈｍ・ｃｍ^{2}である。

【００２０】
本発明において塗工層は、基材膜の少なくとも一方の面に形成すればよいが、カール抑制の観点から、表裏両面に形成した方がより好ましい。そして、塗工層が基材膜の両面に形成されている場合は塗工層の厚みの合計が３μｍ以上１２μｍ以下であるか、または、塗工層が基材膜の片面にのみ形成されている場合は該耐熱性多孔質層の厚みが３μｍ以上１２μｍ以下であることが好ましい。

【００２１】
［非水系二次電池用セパレータの製造方法］
本発明の非水系二次電池用セパレータの製造方法は、上述した凝集物範囲を満足するセ

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 322 of 559

パレータを製造できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば次の(i)～(iv)の工程を含む方法を採用することができる。

(i) 塗工層を構成する有機高分子化合物、および、この有機高分子化合物を溶解する水溶性有機溶媒を含む塗工液を、前記基材膜の片面もしくは両面に塗工する工程。

(ii) この水溶性有機溶媒を含んだ状態の塗工層の最表面のみを凝固させる工程。

(iii) 前記(ii)の工程後の塗工層を有した基材膜を、水又は水と前記水溶性有機溶剤の混合液からなる凝固液を有する凝固浴中に搬送し、当該未凝固の塗工層を凝固させる工程。

(iv) 水洗及び乾燥する工程。

【００２２】

かかる製造方法は、例えば図１に示すようなコーティングシステムによって実現することができる。すなわち、図１において、コーティングシステムは、基材膜１を連続搬送しながら上記(i)～(iv)の工程を実施するものであり、塗工部２と、プレ凝固部３と、完全凝固部４とを備えている。なお、各部の詳細については、以下において説明する。また、図１では工程(iv)については図示省略している。

【００２３】

上記工程(i)は、塗工層を構成する有機高分子化合物、および、この有機高分子化合物を溶解する水溶性有機溶媒を、前記基材膜の片面もしくは両面に塗工する工程である。この工程（i）において、水溶性有機溶媒としては、用いる有機高分子化合物を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばＮ－メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒が挙げられる。また、塗工液には、有機高分子化合物に対して貧溶剤となる溶剤を添加してもよい。このような溶剤を適用することでミクロ相分離構造が誘発され、塗工層の多孔質構造を良好に形成することが可能となる。かかる貧溶剤としては、アルコールの類が好適であり、特にグリコールのような多価アルコールが好適である。塗工液の高分子濃度は４～９重量％が好ましい。塗工膜に無機フィラーを加える場合は、この工程(i)における塗工液に無機フィラーを混合すればよい。無機フィラーの添加量は、有機高分子化合物と無機フィラーの合計重量において４０～８０重量％であることが好ましい。塗工液の基材膜への塗工量は１０～６０ｇ／ｍ^{2}程度が好ましい。塗工方法としては、ナイフコーター法、グラビアコーター法、スクリーン印刷法、マイヤーバー法、ダイコーター法、リバースロールコーター法、インクジェット法、スプレー法、ロールコーター法などが挙げられる。塗膜を均一に塗布するという観点において、特にリバースロールコーター法が好適である。例えば、図１における塗工部２はマイヤーバー法によるものであり、この塗工部２は、塗工液２１を貯留する塗工浴２２と、この塗工浴２２の底部開口部に設けられた一対のマイヤーバー２３とを備えている。この塗工部２では、基材膜１を塗工浴２２内および一対のマイヤーバー２３の間を通過させて、基材膜１の両面に均一かつ平滑な塗工膜を同時に形成できるようになっている。

【００２４】

上記工程(ii)は、塗工層の表面から水溶性有機溶媒を除去する工程であり、例えば図１に示すプレ凝固部３にて実施される。この工程(ii)としては、例えば、水溶性有機溶媒を含んだ状態の塗工層の表面に対して、送風処理、加熱処理、水又は水と水溶性有機溶剤の混合液からなる処理液をシャワー状にして吹き付ける処理（以下、シャワー処理と適宜称す）、および、当該処理液の蒸気またはミスト中に暴露する処理（以下、暴露処理と適宜称す）の少なくともいずれかの処理を施すことが好ましい。

【００２５】

送風処理は、水溶性有機溶媒を含んだ状態の塗工層の表面に対して、空気を吹き付けることによって、塗工層表面のみを凝固させる処理である。風速としては、好ましくは５～５０ｍ/秒であり、特に好ましくは１０～３０ｍ/秒である。風速が高いほど乾燥効率は上がるが、５０ｍ/秒を越えるとコーティング膜の表面平滑性が損なわれてしまう場合がある。送風角度はコーティング表面の平滑性を観察しながら、０～１８０°で任意である。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 323 of 559

送風時間は乾燥風量に応じて、適宜設定すればよく、例えば１秒～１０秒である。空気は適宜加熱してもよく、例えば６０～８０℃が好適である。このような乾燥処理は、例えば図２（Ａ）に示すような装置を用いて実施することができる。すなわち、図２（Ａ）において、プレ凝固部３は、基材膜１の搬入窓および搬出窓を有した乾燥室３１と、この乾燥室３１中に設けられたフィルム用ドライヤー等の乾燥手段３２とを備えている。なお、乾燥室３１内の空気はブロア等により外部の回収手段へと導出されて、この回収手段にて空気中に混入した溶媒を冷却回収する等の処理が施されることが好ましい。

【００２６】

加熱処理は、塗工後の基材膜を加熱して、塗工膜表面の水溶性有機溶媒を揮発させることにより、塗工層表面のみを凝固させる処理である。加熱温度は、６０℃～１８０℃が好ましい。６０℃未満であると塗工層表面のみを短時間に凝固することが難しくなる。１８０℃以上は、基材によっては熱収縮による寸法変化が起こってしまう恐れがある。例えば、セパレータ用途のコーティングの場合、ポリエチレン基材が多く使用されており、８０～１２０℃が適当である。加熱時間は乾燥温度に応じて、適宜設定すればよく、例えば約０．５秒～５秒である。このような加熱処理は、例えば図２（Ｂ）に示すような装置を用いて実施することができる。すなわち、図２（Ｂ）において、プレ凝固部３は、基材膜１の搬入窓および搬出窓を有した加熱室３３と、この加熱室３３中に設けられた遠赤外線ヒータ等の加熱手段３４とを備えている。なお、加熱室３３内の空気についても上述したような回収手段にて回収されることが好ましい。

【００２７】

シャワー処理は、処理液をシャワー状にして、これを水溶性有機溶媒を含んだ状態の塗工層の表面に対して噴射することによって、塗工層表面のみを凝固させる処理である。処理液は、水、又は、水と水溶性有機溶剤の混合液からなり、混合液としては後述する凝固液と同じものを使用することができる。処理液の温度は１０～９０℃であることが好ましい。塗工された基材膜の表面に対するシャワーの供給方向はフィルムに対して平行であることが好ましい。平行であると膜にシャワーがあたる衝撃が少なく、塗工層の乱れが起きにくいためである。また、シャワーの噴射速度は、フィルムの搬送速度に合わせることが好ましい。シャワー処理時間は適宜設定すればよく、例えば約０．１秒～２秒である。このようなシャワー処理は、例えば図２（Ｃ）に示すような装置を用いて実施することができる。すなわち、図２（Ｃ）において、プレ凝固部３は、基材膜１の搬入窓および搬出窓を有したシャワー室３５と、このシャワー室３５中に設けられたシャワー手段３６とを備えている。シャワー手段３６には、図示しない供給手段から処理液が供給されるようになっている。かかる供給手段は、新しい処理液を供給してもよいが、シャワー室３５の底部に貯まった処理液を回収して、これをフィルタリングした処理液を使用してもよい。

【００２８】

暴露処理は、処理液を蒸気化あるいはミスト化した雰囲気中に、塗工後の基材膜を曝すことによって、塗工層表面のみを凝固させる処理である。処理液は、水、又は、水と水溶性有機溶剤の混合液からなり、混合液としては後述する凝固液と同じものを使用することができる。水蒸気またはミストの供給量は０．１～１０００mg/sec・cm^{2}程度であることが好ましく、０．５～５００mg/sec・cm^{2}程度であることがより好ましい。暴露時間は搬送速度に応じて、適宜設定すればよく、例えば約０．１～２秒である。このような暴露処理は、例えば図２（Ｄ）に示すような装置を用いて実施することができる。すなわち、図２（Ｄ）において、プレ凝固部３は、基材膜１の搬入窓および搬出窓を有した暴露室３７と、この暴露室３７中に設けられた超音波霧化装置などの霧化手段３８とを備えている。霧化手段３８には、図示しない供給手段から処理液が供給されるようになっている。かかる供給手段は、新しい処理液を供給してもよいが、暴露室３７の底部に貯まった処理液を回収して、これをフィルタリングした処理液を使用してもよい。

【００２９】

この暴露処理を行うことにより、塗工層内部に多数の微細孔を形成する際、これら微細孔が連結された構造を作ることが容易になり、より通気性の高いセパレータを得ることが

できるため、本発明のセパレータを作製する上では特に好ましい。

【００３０】

上記工程(iii)は、工程（ii）において、塗工層表面のみが凝固されたコーティング膜を、前記高分子化合物を凝固させることが可能な凝固液中に浸漬することで、塗工層を凝固させる。凝固の方法としては、例えば図１に示したような、内部に凝固液４１が貯留された凝固浴４２中に浸漬する方法などが挙げられる。凝固液は、前記高分子化合物を凝固できるものであれば特に限定されないが、水又は塗工に用いた良溶媒に水を適当量混合させたものが好ましい。ここで、水の混合量は凝固液に対して４０～８０重量％が好適である。水の量が４０重量％より少ないと前記高分子を凝固するのに必要な時間が長くなり、凝固が不十分になるという問題が生じる。また、８０重量％より多いと溶剤回収においてコスト高となり、良好な多孔構造が得られない場合がある。

【００３１】

上記工程(iv)は、工程(iii)後のコーティング膜を水洗および乾燥するものである。水洗処理は、コーティング膜に付着した凝固液等を水で除去するものであるが、例えば水洗浴の中にコーティング膜を浸漬することにより実施される。乾燥処理は、コーティング膜に付着した水等を乾燥除去するものであるが、乾燥方法は特に限定されない。乾燥温度は４０～８０℃が適当であり、高い乾燥温度を適用する場合は、熱収縮による寸法変化が起こらないようにするためにロールに接触させるような方法を適用することが好ましい。

【００３２】

なお、セパレータ表面の凝集物を上述した本発明の範囲内に調整するには、上記(ii)のようなプレ凝固工程を行うことが好適であるが、このようなプレ凝固工程を行わずとも当該範囲内に調整することは可能である。すなわち、例えば、基材膜の搬送速度を低減することや、凝固浴内の凝固液を定期的あるいは連続的に回収してフィルタリングを行うことによっても、凝固浴内での凝集物の発生を防ぐことができ、本発明における凝集物の範囲内に収めることができる。

【００３３】

［非水系二次電池］

本発明の非水系二次電池用セパレータは、公知のいかなる構成の非水系二次電池にも適用することができ、各種の性能に優れた電池が得られる。適用される非水系二次電池の種類や構成は、何ら限定されるものではないが、本発明の非水系二次電池用セパレータは、リチウムのドープ・脱ドープにより起電力を得る非水系二次電池に好適に応用することができる。中でも、リチウムイオン二次電池への適用が好ましい。

【００３４】

一般に非水系二次電池とは、負極と正極がセパレータを介して対向している電池要素に電解液が含浸され、これが外装に封入された構造となっているものをいう。負極は、負極活物質、導電助剤、バインダーからなる負極合剤が集電体（銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等）上に成形された構造となっている。負極活物質としては、リチウムを電気化学的にドープすることが可能な材料、例えば、炭素材料、シリコン、アルミニウム、スズが用いられる。正極は、正極活物質、導電助剤、バインダーからなる正極合剤が集電体上に成形された構造となっている。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$が用いられる。電解液は、リチウム塩、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$を非水系溶媒に溶解した構成である。非水系溶媒としては、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、γ－ブチロラクトン、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。外装材は金属缶またはアルミラミネートパック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型などがあるが、本発明のセパレータはいずれの形状においても好適に適用することが可能である。

【実施例】

【００３５】

本発明の実施例および比較例における試験方法は次の通りである。

【００３６】

［凝集物の検出方法］

（１）最大径が５μｍ以上の凝集物について

実施例及び比較例で得られた長さ１ｍ以上のセパレータの背面から、三波長昼白色蛍光灯（ＦＰＬ２７ＥＸ－Ｎ／：ナショナル社製）を３０ｃｍ離して照射し、これらセパレータの全範囲の凝集物個数をセパレータの表面側から目視にて計測し、凝集物の数を平均した。その後、マークした凝集物をデジタル顕微鏡（キーエンス社製、ＶＨＺ－４５０）で観察し、デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、ＶＨ－７０００、２点間距離計測モード)を用いて、当該凝集物の外周の任意の２点間距離を測定した。そのときの最大径を本発明における最大径とみなした。

【００３７】

（２）最大径が０．５μｍ以上５μｍ未満の凝集物について

実施例及び比較例で得られたセパレータの表面について、電子顕微鏡（日立製作所製、Ｓ－２４００）を用いて２０００倍で１０箇所観察し、４００μｍ^{2}の範囲内における０．５～５μｍに当てはまる表面の凝集物の数を測定し、平均化した。なお、凝集物のサイズは、凝集物の外周の任意の２点間距離を測定し、そのときの最大径を本発明における最大径とみなした。

【００３８】

［筋の検出方法］

実施例及び比較で得られた長さ１ｍ以上のコーティング膜の背面から三波長昼白色蛍光灯（ナショナル社製、ＦＰＬ２７ＥＸ－Ｎ）を３０ｃｍ離して照射し、これら全範囲の筋の本数をコーティング膜の表面側から目視にて計測し、筋の数を計測し、平均した。

【００３９】

［膜厚］

接触式の膜厚計（ミツトヨ社製）にて２０点測定し、これを平均することで求めた。ここで接触端子は底面が直径０．５ｃｍの円柱状のものを用いた。

【００４０】

［ガーレ値］

ガーレ値（ｓｅｃ／１００ｃｃ）はＪＩＳ・Ｐ８１１７に従い測定した。このガーレ値が低い程、通気性に優れていることを意味する。

【００４１】

［膜抵抗］

本発明の実施例および比較例で作成したコーティング膜をサンプルセパレータとし、このセパレータをそれぞれ２．６ｃｍ×２．０ｃｍのサイズに切り出した。非イオン性界面活性剤（花王社製；エマルゲン２１０Ｐ）を３重量％溶解したメタノール溶液に、切り出したセパレータを浸漬した後、風乾させた。厚さ２０μｍのアルミ箔を２．０ｃｍ×１．４ｃｍに切り出しリードタブを付け、このアルミ箔を２枚用意して、アルミ箔間に切り出したセパレータをアルミ箔が短絡しないように挟んだ。セパレータに、電解液である１Ｍ・ＬｉＢＦ$_4$・プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート（１／１重量比）を含浸させ、これをアルミラミネートパック中に、タブがアルミパックの外に出るようにして減圧封入した。このようなセルを、アルミ箔中にセパレータが１枚、２枚、３枚となるようにそれぞれ作製した。該セルを２０℃の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅１０ｍＶ、周波数１００ｋＨｚにて該セルの抵抗を測定した。測定されたセルの抵抗値をセパレータの枚数に対してプロットし、このプロットを線形近似し傾きを求めた。この傾きに、電極面積である２．０ｃｍ×１．４ｃｍを乗じて、セパレータ１枚当たりの膜抵抗（ｏｈｍ・ｃｍ^2）を求めた。

【００４２】

［電池サイクル特性］

本発明の実施例および比較例で作成したコーティング膜を用いて、以下の通りリチウム

イオン二次電池のセパレータを作成し、その電池サイクル特性を評価した。

【００４３】

１）正極

コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$、日本化学工業社製）粉末８９．５重量部と、アセチレンブラック４．５重量部及びＰＶｄＦの乾燥重量が６重量部となるように、６重量％のＰＶｄＦのＮＭＰ溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを、厚さ２０μｍのアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ９７μｍの正極を得た。

【００４４】

２）負極

負極活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ、大阪瓦斯化学社製）粉末８７重量部と、アセチレンブラック３重量部及びＰＶｄＦの乾燥重量が１０重量部となるように、６重量％のＰＶｄＦのＮＭＰ溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを、厚さ１８μｍの銅箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ９０μｍの負極を作製した。

【００４５】

３）電解液

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを３：７の重量比で混合した溶液に、$LiPF_6$が１mol／Ｌとなるように溶解したものを用いた。

【００４６】

４）リチウムイオン二次電池の試作

上記正極（２cm×１．４cm）及び負極（２．２cm×１．６cm）を以下の実施例および比較例で作製したセパレータ（２．６cm×２．２cm）を介して対向させた。これに上記電解液（０．１５～０．１９ｇ）を含浸させアルミラミネートフィルムからなる外装に封入してリチウムイオン二次電池を作製した。

【００４７】

５）サイクル試験

作製したリチウムイオン二次電池について、充放電測定装置（北斗電工社製　ＨＪ－１０１ＳＭ６）を使用し、充放電を１００サイクル繰り返した（充放電の条件として、充電については、１．６ｍＡ／ｈで４．２Ｖまでの充電を行い、放電については１．６ｍＡ／ｈで２．７５Ｖまでの放電を行った）。そして、１サイクル目の放電容量と１００サイクル目の放電容量から、サイクル特性を以下の式により算出した。

サイクル特性（％）＝（１００サイクル目の放電容量）÷（１サイクル目の放電容量）×１００

【００４８】

［滑り性］

ＳＵＳ板上にセパレータをのせて引張ったとき容易に滑ったものを○、滑り難かったものを×とした。

【００４９】

［熱収縮率］

熱収縮率は次のように測定した。１８ｃｍ（ＭＤ方向）×６ｃｍ（ＴＤ方向）にサンプルを切り出す。ＴＤ方向を２等分にする線上に上部から２ｃｍ、１７ｃｍの箇所（点Ａ、点Ｂ）に印をする。また、ＭＤ方向を２等分する線上に左から１ｃｍ、５ｃｍの箇所（点Ｃ、点Ｄ）に印をする。これにクリップをつけ１７５℃に調整したオーブンの中につるし、無張力下で３０分間熱処理する。２点ＡＢ間、ＣＤ間長さを熱処理前後で測定し、以下の式から熱収縮率を求めた。

ＭＤ方向熱収縮率＝｛（熱処理前のＡＢ間長さ－熱処理後のＡＢ間長さ）／熱処理前のＡＢ間長さ｝×１００

ＴＤ方向熱収縮率＝｛（熱処理前のＣＤ間長さ－熱処理後のＣＤ間長さ）／熱処理前のＡＢ間長さ｝×１００

【００５０】

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 327 of 559

［実施例１］
ポリエチレンパウダーとしてＴｉｃｏｎａ社製のＧＵＲ２１２６（重量平均分子量４１５万、融点１４１℃）とＧＵＲＸ１４３（重量平均分子量５６万、融点１３５℃）を用いた。ＧＵＲ２１２６とＧＵＲＸ１４３を１：９（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が３０重量％となるように流動パラフィンとデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝３０：４５：２５（重量比）である。このポリエチレン溶液を１４８℃でダイから押し出し、水浴中で冷却して、６０℃で８分、９５℃で１５分乾燥し、ゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う２軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は５．５倍、延伸温度は９０℃、横延伸は延伸倍率１１．０倍、延伸温度は１０５℃とした。横延伸の後に１２５℃で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、５０℃で乾燥し、１２０℃でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の膜厚は１３μｍ、突刺強度は３７９ｇであった。

【００５１】
メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）と無機フィラーとして平均粒子径０．８μｍのα－アルミナ（昭和電工社製；ＡＬ１６０ＳＧ－３）を用い、重量比で２５：７５となるように調整し、これらをメタ型全芳香族ポリアミド濃度が５．５重量％となるようにジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）とトリプロピレングリコール（ＴＰＧ）が重量比５０：５０となっている混合溶媒に混合し塗工用スラリーを得た。

【００５２】
製膜には図１に示した装置を用いて、計量・平滑化治具にはマイヤーバー（ヨシミツ精機社製　８番　直径２０ｍｍ）を用いた。２本のマイヤーバーと凝固浴間に図２（Ｄ）に示したプレ凝固装置を設置した。２本のマイヤーバーとプレ凝固装置間のエアギャップは５ｃｍとした。プレ凝固の装置と凝固浴の間のエアギャップは７ｃｍとした。２本のマイヤーバー間のクリアランスを２０μｍとし、ポリエチレン微多孔膜が２本のマイヤーバー間のほぼ中央にくるように設置した。その後、調製したスラリー（温度：３０℃）及び凝固液（温度：４０℃）を所定の容器にいれ、製膜の準備を整えた。

【００５３】
ポリエチレン微多孔膜を１０ｍ/ｍｉｎの速度で搬送させ、塗工させた後、プレ凝固装置内において、水：ＤＭＡｃ：ＴＰＧ＝５０：２５：２５となっている凝固液を５００ｍｇ/ｓｅｃ・ｃｍ^2 の供給量でミスト化した雰囲気中に２秒ほど曝すことによって、塗工層表面のみを凝固させた。
これを重量比で水：ＤＭＡｃ：ＴＰＧ＝５０：２５：２５で４０℃となっている凝固液中に浸漬した。次いで水洗・乾燥を行い、該ポリエチレン微多孔膜の表裏に多孔質層を形成し、コーティング膜を得た。以下の例も含め、得られたセパレータの各種データは表１、２にまとめて示した。

【００５４】
［実施例２］
実施例１において、ポリエチレン微多孔膜を２０ｍ／ｍｉｎの速さで搬送したこと以外は、実施例１と同様にして、コーティング膜を得た。

【００５５】
［実施例３］
実施例１において、ポリエチレン微多孔膜を３０ｍ／ｍｉｎの速さで搬送したこと以外は、実施例１と同様にして、コーティング膜を得た。

【００５６】
［実施例４］
実施例１において、スラリーに無機フィラーを使用しなかった点以外は、実施例１と同様にして、コーティング膜を得た。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 328 of 559

【００５７】
［比較例１］
実施例１において、プレ凝固装置を取り外して、ミスト中への暴露処理を行わなかった以外は、実施例１と同様にしてコーティング膜を得た。
【００５８】
［比較例２］
実施例２において、プレ凝固装置を取り外して、ミスト中への暴露処理を行わなかった以外は、実施例２と同様にしてコーティング膜を得た。
【００５９】
【表１】

	無機ﾌｨﾗｰ	膜厚 (μm)	300μm以上の凝集物 (個/m²)	5～300μm未満の凝集物 (個/m²)	0.5～5μm未満の凝集物(個/４００μm²)	幅0.05～1mm、長さ１ｃｍ以上の筋(本/m²)
実施例１	有り	17	0	1	25	1
実施例２	有り	17	0	2	21	1
実施例３	有り	17	0	2	26	6
実施例４	無し	17	0	1	7	2
比較例１	有り	18	1	7	32	9
比較例２	有り	17	2	10	25	16

【００６０】
【表２】

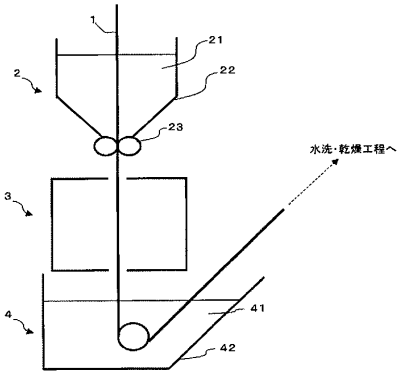
	ガーレ値 (sec/100cc)	膜抵抗 (ohm・cm²)	電池サイクル特性 (%)	滑り性	熱収縮率(%)	
					MD	TD
実施例１	389	3.5	93	○	15	19
実施例２	411	3.0	90	○	13	16
実施例３	429	3.2	91	○	16	19
実施例４	422	3.2	90	×	18	21
比較例１	402	3.0	68	○	26	19
比較例２	434	5.1	59	○	36	24

【符号の説明】
【００６１】
１…基材膜
２…塗工部
３…プレ凝固部
４…完全凝固部
２１…塗工液
２２…塗工浴
２３…マイヤーバー
３１…乾燥室
３２…乾燥手段
３３…加熱室
３４…加熱手段
３５…シャワー室
３６…シャワー手段

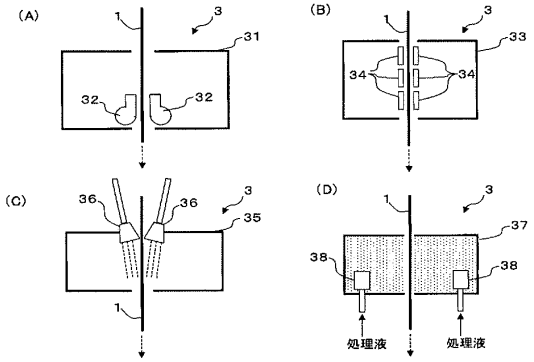
Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 329 of 559

３７…暴露室
３８…霧化手段
４１…凝固液
４２…凝固浴

【図１】



【図２】



Espacenet

Bibliographic data: JP2010240936 (A) — 2010-10-28

MULTILAYERED POROUS FILM

No documents available for this priority number.

Inventor(s): ISHIKAWA MASAKI ± (ISHIKAWA MASAKI)

Applicant(s): ASAHI KASEI E MATERIALS CORP ± (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP)

Classification: **- international:** ***B32B27/32; H01G9/02; H01M10/0566; H01M2/16***
- cooperative: Y02E60/12; Y02E60/13

Application number: JP20090090754 20090403

Priority number(s): JP20090090754 20090403

Abstract of JP2010240936 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayered porous film which can attain successful heat resistance compatible with successful ion permeability. ; SOLUTION: This multilayered porous film has a porous layer including an inorganic filler and a resin binder, formed at least, on one side of a polyolefin resin porous film. The film thickness of the polyolefin resin porous film is 0.1 to 15 [mu]m, and the average pore diameter is 0.04 to 0.1 [mu]m. Further, the R value of the porous layer is 0.01 g/m<SP>2</SP>to 0.6 g/m<SP>2</SP>. ; COPYRIGHT: (C)2011,JPO&INPIT

Last updated: 11.12.2013 Worldwide Database 5.8.15.10; 93p

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-240936
(P2010-240936A)
(43)公開日　平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B32B	***27/32***	***(2006.01)***	B32B	27/32	Z	4F100
H01M	***2/16***	***(2006.01)***	H01M	2/16	P	5E078
H01M	***10/0566***	***(2010.01)***	H01M	2/16	M	5H021
H01G	***9/02***	***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5H029
			H01M	10/00	111	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-90754 (P2009-90754)
(22)出願日　平成21年4月3日 (2009.4.3)

(71)出願人　309002329
旭化成イーマテリアルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　石川　真己
滋賀県守山市小島町５１５番地　旭化成イーマテリアルズ株式会社内

Ｆターム(参考)　4F100 AA00B AA03B AA19 AA19B AK01B AK03A AK04 AK07 AK21 BA02 BA25A CA23B DE01B DJ00A DJ00B EH46 EJ38 EJ86 GB41 GB56 JA03 JA03A JJ03
5E078 AB02 CA06 CA07 CA09 CA10 CA19

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層多孔膜

(57)【要約】
【課題】良好な耐熱性と良好なイオン透過性とを両立する多層多孔膜を提供する。
【解決手段】ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層を備え、ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚が０．１μｍ以上１５μｍ以下、平均孔径が０．０４μｍ以上０．１μｍ以下であり、多孔層のＲ値が０．０１ｇ／ｍ^{2}以上０．６ｇ／ｍ^{2}以下である多層多孔膜。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層を備え、
前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚が０．１μｍ以上１５μｍ以下、平均孔径が０．０４μｍ以上０．１μｍ以下であり、
前記多孔層のＲ値が０．０１ｇ／ｍ^{2}以上０．６ｇ／ｍ^{2}以下
である多層多孔膜。
【請求項２】
前記多層多孔膜の１５０℃での熱収縮率が長さ方向（ＭＤ）、幅方向（ＴＤ）共に１５％以下である請求項１に記載の多層多孔膜。
【請求項３】
前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮応力の最大値が、ＭＤ、ＴＤ共に８ｇ以下である請求項１又は２に記載の多層多孔膜。
【請求項４】
前記ポリオレフィン樹脂多孔膜のＭＤ熱収縮最大応力と、ＴＤ熱収縮最大応力との比が０．５以上３．０以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の多層多孔膜
【請求項５】
前記無機フィラーがアルミニウム酸化物である請求項１～４のいずれか１項に記載の多層多孔膜。
【請求項６】
前記無機フィラーが層状ケイ酸塩鉱物である請求項１～４のいずれか１項に記載の多層多孔膜。
【請求項７】
前記無機フィラーの平均粒径が０．１μｍ以上１．５μｍ以下である請求項１～６のいずれか１項に記載の多層多孔膜。
【請求項８】
前記多孔層の層厚が、多層多孔膜の膜厚に占める割合が７０％以下である請求項１～７のいずれか１項に記載の多層多孔膜。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１項に記載の多層多孔膜を用いた捲回体。
【請求項１０】
請求項１～８のいずれか１項に記載の多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。
【請求項１１】
請求項１０に記載の電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを用いた非水電解液電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、多層多孔膜に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリオレフィン樹脂多孔膜は優れた電気絶縁性、イオン透過性を示すことから電池やコンデンサー等におけるセパレータとして広く利用されている。特に近年では携帯機器の多機能化、軽量化に伴いその電源として高出力密度、高容量密度のリチウムイオン二次電池が使用されており、このような電池用セパレータにも主としてポリオレフィン樹脂多孔膜が用いられている。
近年、リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどの小型機器用電源として用いられている。この電池に用いられるセパレータには、イオン透

過性に優れることが要求される。また、電池の安全性を確保するために、電池が１３０～１５０℃程度まで過熱された際にシャットダウンできることもセパレータに要求される。ここで、「シャットダウン」とは、電池内の温度が上昇した際に、多孔膜を構成するポリマーの溶融によってその連通孔が閉塞し、膜の電気抵抗が増大してリチウムイオンの流れが遮断される現象である。

【０００３】

そして、これらの要求を満足するために、セパレータとしてはポリオレフィンを主成分とする多孔膜が主に採用されている。

一方、リチウムイオン二次電池は高い出力密度、容量密度を持つ反面、電解液に有機溶媒を用いているために短絡や過充電などの異常事態に伴う発熱によって電解液が分解し、最悪の場合には発火に至ることがある。高いエネルギーを有する電池においては熱暴走時の発熱量が大きく、シャットダウン温度を超えても温度が上昇し続けた場合、セパレータの破膜（「ショート」と表記することがある）により両極が短絡し、さらなる発熱を引き起こす危険性がある。

【０００４】

このような問題を解決するために、セパレータと電極の間に絶縁性無機フィラーを主成分とする層を形成する方法等が提案されている（特許文献１～７）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特許第３７５６８１５号公報
【特許文献２】特許第３７５２９１３号公報
【特許文献３】特開２００５－２７６５０３号公報
【特許文献４】特開２００４－２２７９７２号公報
【特許文献５】特開２０００－４０４９９号公報
【特許文献６】特開平１１－８０３９５号公報
【特許文献７】特開平９－２３７６２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、良好な耐熱性（耐ショート性）と良好なイオン透過性とを両立するセパレータを実現する観点からは、なお改良の余地があった。

本発明は、良好な耐熱性と良好なイオン透過性とを両立する多層多孔膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は下記の通りである。

［１］ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層を備え、前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚が０．１μｍ以上１５μｍ以下、平均孔径が０．０４μｍ以上０．１μｍ以下であり、前記多孔層のＲ値が０．０１ｇ／ｍ^{2}以上０．６ｇ／ｍ^{2}以下である多層多孔膜。

［２］前記多層多孔膜の１５０℃での熱収縮率が長さ方向（ＭＤ）、幅方向（ＴＤ）共に１５％以下である［１］に記載の多層多孔膜。

［３］前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮応力の最大値が、ＭＤ、ＴＤ共に８ｇ以下である［１］又は［２］のいずれかに記載の多層多孔膜。

［４］前記ポリオレフィン樹脂多孔膜のＭＤ熱収縮最大応力と、ＴＤ熱収縮最大応力との比が０．５以上３．０以下である［１］～［３］のいずれかに記載の多層多孔膜

［５］前記無機フィラーがアルミニウム酸化物である［１］～［４］のいずれかに記載の多層多孔膜。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 334 of 559

［６］前記無機フィラーが層状ケイ酸塩鉱物である［１］～［４］のいずれかに記載の多層多孔膜。
［７］前記無機フィラーの平均粒径が０．１μｍ以上１．５μｍ以下である［１］～［６］のいずれかに記載の多層多孔膜。
［８］多孔層の層厚が、多層多孔膜の膜厚に占める割合が７０％以下である［１］～［７］のいずれかに記載の多層多孔膜。
［９］［１］～［８］のいずれかに記載の多層多孔膜を用いた捲回体。
［１０］［１］～［８］いずれかに記載の多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。
［１１］［１０］に記載の電池用セパレータを用いた非水電解液電池。

【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、良好な耐熱性と良好なイオン透過性とを両立する多層多孔膜が提供される。

【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、「実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
本実施形態の多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層を備え、前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚が０．１μｍ以上１５μｍ以下、平均孔径が０．０４μｍ以上０．１μｍ以下であり、前記多孔層のＲ値が０．０１ｇ／ｍ^{2}以上０．６ｇ／ｍ^{2}以下であることを特徴とする。
なお、「Ｒ値」とは、後述する方法で測定された、単位面積当たりに積層された多孔層重量（いわゆる「目付け」）の最大値と最小値の差である。
【００１０】
［ポリオレフィン樹脂多孔膜］
前記ポリオレフィン樹脂多孔膜は、電池用セパレータとして用いた場合のシャットダウン性能などの観点から、ポリオレフィン樹脂を５０質量％以上、好ましくは７０～１００質量％含むポリオレフィン樹脂組成物にて形成される。なお本実施形態においては、ポリオレフィン樹脂が１００質量％である場合にも便宜上、ポリオレフィン樹脂組成物と記載する。
【００１１】
ポリオレフィン樹脂とは、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形等に使用するポリオレフィン樹脂をいい、エチレン、プロピレン、１-ブテン、４-メチル-１-ペンテン、１－ヘキセン、及び１-オクテン等のホモ重合体及び共重合体、多段重合体等を使用することができる。また、これらのホモ重合体及び共重合体、多段重合体の群から選んだポリオレフィンを単独、もしくは混合して使用することもできる。前記重合体の代表例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、エチレン－プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。
【００１２】
ポリオレフィン樹脂には耐熱性向上の観点からポリプロピレンを含有させることが好ましい。ポリプロピレン含有量が大きいほど多孔膜の耐熱性は高まる傾向にあるが、ポロプロピレン含有量が数質量％程度でも十分な耐熱性向上効果がある。一方、本実施形態の多層多孔膜を電池用セパレータとして使用する場合、シャットダウン温度において膜が熱溶融して多孔が閉塞することが求められる。ポリプロピレンは比較的高い融点を有するが、ポリプロピレン含有量を一定量以下とすることは、シャットダウンを適切に生じさせること、又は、より低い温度でシャットダウンを生じさせる観点から好ましい。

Exhibit 2019
Ningde Amperex Technology Ltd.
IPR2023-00587, U.S. Patent No. 10,964,987
Page 335 of 559

したがって、耐熱性と良好なシャットダウン機能の両立の観点から、ポリオレフィン樹脂中の総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合は、１～３５質量％であることが好ましく、より好ましくは３～２０質量％、さらに好ましくは４～１０質量％である。

【００１３】

ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量（Ｍｖ）としては、５万～３００万であることが好ましい。このＭｖは、得られる多孔膜の機械的強度を高める観点から５万以上であることが好ましく、生産時の成形性を良好にする観点から３００万以下であることが好ましい。同様の観点から、Ｍｖは１０万～１００万であるとより好ましく、２０万～８０万であると更に好ましい。また、多孔膜の機械的強度を制御するために、Ｍｖの異なるポリオレフィンを２種以上混合したものを用いてもよい。さらに、Ｍｖが１００万未満であれば、電池用セパレータとして使用した場合に、温度上昇時に孔を閉塞しやすく良好なシャットダウン機能が得られやすいので好ましい。

【００１４】

なお、前記ポリオレフィン樹脂組成物には、本実施形態の利点を損なわない範囲で必要に応じて、フェノール系やリン系やイオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等の添加剤を混合して使用できる。

前記ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚としては、０．１μｍ以上１５μｍ以下が好ましく、より好ましくは１μｍ以上１４μｍ以下、さらに好ましくは３μｍ以上１３μｍ以下、最も好ましくは５μｍ以上１３μｍ以下である。得られる多層多孔膜の機械的強度の観点から０．１μｍ以上が好ましく、後述の無機フィラー含有樹脂溶液塗布量のばらつき抑制及び電池の高容量化の観点から１５μｍ以下が好ましい。１５μｍ以下の膜厚のポリオレフィン樹脂多孔膜を用いることは、無機フィラー含有樹脂溶液塗布時の張力を低減でき、塗布量のばらつき及び得られる多層多孔膜の反りを抑制できる観点から好ましい。

【００１５】

ポリオレフィン樹脂多孔膜の孔径としては、０．０４μｍ以上０．１μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．０５μｍ以上０．０９μｍ以下、さらに好ましくは０．０６μｍ以上０．０９μｍ以下、最も好ましくは０．０７μｍ以上０．０９μｍ以下である。後述の無機フィラー含有樹脂溶液塗布後の透気度上昇抑制、及び塗布量のばらつき抑制の観点から０．０４μｍ以上０．１μｍ以下が好ましい。

ポリオレフィン樹脂多孔膜の気孔率としては、好ましくは２５％以上６０％以下、より好ましく３０％以上５５％以下、更に好ましくは３５％以上５０％以下である。後述の無機フィラー含有樹脂溶液塗布後の透気度上昇抑制の観点から２５％以上が好ましく、塗布量のばらつき抑制の観点から６０％以下が好ましい。

【００１６】

ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮応力の最大値としては、ＭＤ、ＴＤ共に８ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは６ｇ以下、更に好ましくは４ｇ以下、最も好ましくは３ｇ以下である。８ｇ以下のポリオレフィン樹脂多孔膜を採用することは、優れた耐熱性と透過性を同時に達成する観点から好ましい。

ポリオレフィン樹脂多孔膜の熱収縮応力のＭＤとＴＤの比としては、０．５以上３．０以下であることが好ましく、より好ましくは０．６以上２．５以下、更に好ましくは０．７以上２．０以下である。０．５以上３．０以下のポリオレフィン樹脂多孔膜を採用することは、ＭＤ方向、ＴＤ方向共に熱収縮率の小さい多層多孔膜を得る観点から好ましい。

なお、ポリオレフィン樹脂多孔膜の膜厚、孔径、気孔率、熱収縮応力の最大値、熱収縮応力のＭＤとＴＤの比については、延伸時の倍率や温度で調整する方法、熱固定時の倍率や温度で調整する方法、等により調整可能である。

【００１７】

［多孔層］

前記多孔層は無機フィラーと樹脂製バインダとを含み、樹脂製バインダにより無機フィラーとポリオレフィン樹脂多孔膜及び／又は無機フィラー同士が結着された多孔構造であ

る。

前記多孔層に含まれる無機フィラーとしては、２００℃以上の融点をもち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【００１８】

無機フィラーとしては、中でも、多層多孔膜の耐熱性、透過性の観点から、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、タルクなどの層状ケイ酸塩鉱物、アルミナなどのアルミニウム酸化物が好ましい。また、カオリナイト等のカオリン鉱物で主に構成されているカオリンには焼成カオリン、湿式カオリンがあるが、いずれも好ましく用いることができる。

前記無機フィラーの平均粒径としては、より薄い多孔層での耐熱性発現の観点から、好ましくは０．１μｍ以上１．５μｍ以下、より好ましくは０．２μｍ以上１．５μｍ、更に好ましくは０．２μｍ以上１．２μｍ以下である。

【００１９】

前記多孔層に含まれる樹脂製バインダとしては、無機フィラーを結着でき、リチウムイオン二次電池の電解液に対して不溶であり、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であることが好ましい。

より具体的には、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体やエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体及びその水素化物、メタクリル酸エステル－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂が挙げられる。

【００２０】

なお、樹脂製バインダに使用するポリオレフィンの粘度平均分子量は、１０００以上１２００万未満が好ましく、より好ましくは２０００以上２００万未満、さらに好ましくは５０００以上１００万未満である。

前記樹脂製バインダが、前記無機フィラーと前記樹脂製バインダとの総量に占める割合としては、両者の結着性の点から、体積分率で好ましくは０．５％以上、より好ましくは０．７％以上、更に好ましくは１．２％以上であり、特に好ましくは１．５％以上であり、最も好ましくは１．７％以上であり、上限として好ましくは８％以下である。当該比率を０．５％以上とすることは、無機フィラーを十分に結着させ、剥離、欠落等が生じにくくする観点（良好な取り扱い性を十分に確保する観点）から好適である。一方、当該比率を８％以下とすることは、セパレータの良好なイオン透過性を実現する観点から好適である。

【００２１】

前記多孔層の層厚は、耐熱性向上の点から０．５μｍ以上が好ましく、透過性や電池の高容量化の点から１０μｍ以下が好ましく、より好ましくは１μｍ以上９μｍ以下、更に