

(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2005-294832

(P2005-294832A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.⁷

H01G 9/058

H01G 9/00

F I

H01G 9/00 301A

H01G 9/24 Z

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-97102 (P2005-97102)
 (22) 出願日 平成17年3月30日 (2005.3.30)
 (31) 優先権主張番号 60/558,049
 (32) 優先日 平成16年3月31日 (2004.3.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPAN
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 00
 (74) 代理人 100073139
 弁理士 千田 稔
 (74) 代理人 100112586
 弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー貯蔵装置に有用な電極構造を形成する方法

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー貯蔵装置に有用な電極構造を形成する方法

【解決手段】 本発明は、集電装置上に炭素およびバインダーの混合物をスプレー堆積することを含む方法であって、エネルギー貯蔵装置において有用な電極構造を形成する方法に関する。 加えて、本発明は、集電装置上に炭素およびバインダーの混合物を堆積させるためのスプレー堆積法を使用して製造される電極構造を含むエネルギー貯蔵装置に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) (i) 炭素 ;
- (i i) バインダー ; および
- (i i i) 任意に、導電性添加剤

を含有する混合物を集電装置上にスプレーすることにより集電装置上に多孔性電極を堆積させ ; さらに

(b) (a) の生成物を加熱しバインダーを硬化することを含む、電極構造を形成する方法。

【請求項 2】

混合物が導電性添加剤をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

多孔性電極が静電スプレー堆積法により集電装置上に堆積される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

(c) (b) の生成物を圧延すること
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

多孔性電極を堆積させる前に、集電装置を前処理して、その表面エネルギーを改変することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

混合物中のバインダーの量が 2 ~ 5 0 重量 % の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

バインダーの容積平均粒径が 5 μ m 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

バインダーが、炭素によって示される容積平均粒径の 5 0 % を超えない容積平均粒径を示す請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法により調製される電極構造を含む、エネルギー貯蔵装置。

【請求項 10】

自動車、パワーオリティ、エンジン始動、光電池のためのエネルギー貯蔵、風車のためのエネルギー貯蔵、医療システム、移動推進力システム、軍事エレクトロニクス、輸送システム、商業用エレクトロニクス、消費者用エレクトロニクス、携帯エレクトロニクス、オーディオシステムおよび消費者用機器における、請求項 9 に記載のエネルギー貯蔵装置の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極構造を形成する方法に関する。より詳細には、本発明は、エネルギー貯蔵装置 (e n e r g y s t o r a g e d e v i c e) において使用する電極構造を形成する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

エネルギー貯蔵装置のための電極構造は、従来的には粉末形態の炭素質物質、バインダーおよび溶媒を含有するスラリーから調製される。このスラリーを、典型的にナイフブレードイング (k n i f e b l a d i n g) 法を使用して金属箔集電装置上にコーティングして、集電装置 (c u r r e n t c o l l e c t o r) 上にスラリーの薄い、平坦なコーティングを提供する。コーティングされた集電装置を次いでオープン中で乾燥して、溶媒を除去し、バインダーを硬化させる。電極構造を次いで任意に圧延して、電気化学的活性物質の容積または充填画分を減少させ、電極構造の全多孔度を減少させることにより

50

、集電装置上にコーティングされた電気化学的活性物質の密度を高くすることができる。

【0003】

この方法中の溶媒の使用に関して、電極アセンブリーを形成する、かかる従来方法に関連する多様な不利益が存在する。たとえば、これらの従来方法における溶媒の使用は、揮発性有機化合物（VOC）の環境中への放出に関する環境問題；かかる溶媒の使用と結び付いた追加のコスト、たとえば電極構造からの溶媒の十分な除去を確実にするために必要とされる増加したオープン乾燥時間から生じる追加のエネルギーコスト、を生じさせる場合がある。

【0004】

従来電極アセンブリー法と関連した不利益を克服する一つの試みが、Firsichの米国特許第5,993,996号に開示されている。Firsichは、とりわけ、除去可能なバッキング材上に炭化可能バインダーおよび炭化可能ポリマー前駆体をスプレーコーティングすることによる炭素電極モノリスの形成を開示している。スプレーコートされた材料は、炭化の前または後にバッキング材から除去することができる。炭化された物質は、引き続きの酸処理によって活性化および官能化することができる。しかしながら、活性化された炭素物質を直接集電装置上に堆積するための方法であって、Firsichにより開示された引き続きの炭化を必要とせず、かつ溶媒の必要性を最小化し、または削除する方法を提供することが望まれている。

10

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,993,996号明細書

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様において、(a)(i)炭素；(ii)バインダー；および任意に、(iii)導電性添加剤、を含有する混合物を集電装置上にスプレーすることにより集電装置上に多孔性電極を堆積させ；(b)(a)の生成物を加熱しバインダーを硬化させ；および任意に、(c)(b)の生成物を圧延することを含む、電極構造を形成する方法が提供される。

【0007】

本発明の他の態様において、(a)(i)炭素；(ii)バインダー；および任意に、(iii)導電性添加剤を含有する混合物、を集電装置上に静電スプレー堆積することにより集電装置上に多孔性電極を堆積させ；(b)(a)の生成物を加熱しバインダーを硬化させ；および任意に、(c)(b)の生成物を圧延することを含む、電極構造を形成する方法が提供される。

30

【0008】

本発明の他の態様において、(a)集電装置を前処理して、その表面エネルギーを変更し、(b)(i)炭素；(ii)バインダー；および任意に、(iii)導電性添加剤、を含有する混合物を集電装置上にスプレーすることにより改質された集電装置上に多孔性電極を堆積させ；(b)(a)の生成物を加熱しバインダーを硬化させ；および任意に、(c)(b)の生成物を圧延することを含む、電極構造を形成する方法が提供される。

40

【0009】

本発明の他の態様において、(a)本発明の方法により調製された少なくとも二つの電極構造；(b)少なくとも二つの電極構造の間に挟まれた少なくとも一つの多孔性セパレーター；および(c)少なくとも二つの電極構造および少なくとも一つの多孔性セパレーターと接触する電解液を含む、長期使用可能な2層キャパシタが提供される。

【0010】

本発明の他の態様において、本発明の方法により調製された電極構造を含有するエネルギー貯蔵装置が提供される。

【0011】

本発明の他の態様において、自動車、パワーオリティシステム、エンジン始動システ

50

ム、光電池のためのエネルギー貯蔵システム、風車のためのエネルギー貯蔵システム、医療システム、移動推進力システム、軍事エレクトロニクスシステム、輸送システム、商業用エレクトロニクスシステム、消費エレクトロニクスシステム、携帯エレクトロニクスシステム、オーディオシステムおよび消費機器を含む多様なシステムにおける本発明のエネルギー貯蔵装置の用途が提供される。

【0012】

本発明の堆積方法の使用は、使用者および環境の双方に優しい物質を使用する。従来の液体コーティング適用方法に利用される、有害で不安定な有機溶媒キャリアの必要性は、実質的に取り除かれる。従って、本発明の堆積方法は、揮発性物質の環境への放出が、たとえあったとしても、わずかであり；それにより、かかる揮発性物質と関連した空気汚染および健康問題の双方を緩和することになる。さらに、本発明の方法は、過剰にスプレーされた物質の容易な再使用可能性に少なくとも部分的に基づいた、非常に高いコーティング効率を発揮する。たとえば、本発明の一態様においては、スプレーされた粉末の少なくとも75重量%；あるいはスプレーされた粉末の少なくとも85重量%は、集電装置に移動し、そこに定着する。残存する粉末を、容易に回収し、90重量%以上の率で再使用することができる。

10

【0013】

本発明での使用に好適な堆積技術としては、たとえば、粉末式フレイム溶射、フレイム溶射熱分解、燃焼化学蒸着、高速酸素燃料溶射 (high velocity oxy-fuel spraying)、大気プラズマ溶射、静電スプレー、アーク溶射、および流動浸漬が挙げられる。本発明の一態様において、静電スプレー堆積技術が使用される。本発明の一態様において、微粉碎炭素およびバインダーの混合物は、静電荷が付与され、集電装置に推進される。本発明の他の態様において、標準陰性コロナ静電スプレーガンを、アース接地された集電装置上に炭素およびバインダーの混合物を堆積させるのに使用することができる。かかるスプレーガンの例としては、米国、オハイオ州、アムハーストの Nordson Corporation から商業的に入手可能な Versa Spray II がある。

20

【0014】

炭素、バインダーおよび任意に導電性添加剤の、スプレーされる混合物は、たとえば、伝導性、対流性、放射性、誘導的熱エネルギー、電磁放射エネルギーまたはそれらの組み合わせにより硬化される。一態様において、炭素、バインダーおよび任意に、導電性添加剤の、スプレーされる混合物は、バインダーのガラス転移温度より上であるが、バインダーの分解温度より下の温度まで、2~120分間；あるいは2~60分間；あるいは2~30分間、加熱される。

30

【0015】

本発明の方法は、任意に集電装置の前処理操作を含むことができる。たとえば、集電装置を表面処理に付して、その表面エネルギーを変更し、そのぬれ性および/またはその付着特性を促進することができる。

【0016】

本発明の使用に好適な集電装置の表面前処理操作としては、たとえば、コロナエッチング、メカニカルアブレーション、化学エッチング、熱処理および化学処理が挙げられる。

40

【0017】

一態様において、本発明の方法により堆積される多孔性電極は、25~500 μm ；あるいは50~250 μm ；あるいは50~150 μm の平均硬化厚を示す。

【0018】

一態様において、本発明の方法により形成される多孔性電極は、10%未満；あるいは5%未満；あるいは2%未満；あるいは1%未満まで変動する均一な厚さを示す。

【0019】

本発明の電極構造に使用する好適な集電装置を、実質的に任意の導電体から製造することができる。当業者は、所定の用途の集電装置のための構築に適した材料を選択すること

50

を認知している。たとえば、当業者は、二層ウルトラキャパシタに組み入れられる電極構造についての集電装置は、デバイスに使用される電解物質に対し電気化学的および化学的防食性を発揮する導電性物質から製造されるべきであることを認識している。一態様において、集電装置を、アルミニウム、ステンレス鋼、亜鉛、チタン、タンタル、銅、金、ニッケルまたはこれらの組み合わせから選択される材料；あるいは銅およびアルミニウムから選択される材料；あるいはアルミニウムから製造することができる。

【0020】

一態様において、集電装置は、たとえば、箔、三次元構造の発泡金属、エキスパンデッドメタル、網、メッシュ、ウールまたはこれらの組み合わせを含む形態となり得る。この態様の一側面においては、集電装置はアルミニウム箔から製造することができる。

10

【0021】

一態様において、本発明の集電装置は、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ ；あるいは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ；あるいは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の平均厚を示す。

【0022】

本発明の一態様において、炭素、バインダーおよび任意に導電性添加剤、の混合物は、 $50 \sim 98$ 重量%の炭素；あるいは $50 \sim 95$ 重量%の炭素；あるいは $50 \sim 90$ 重量%の炭素、あるいは $50 \sim 85$ 重量%の炭素、あるいは $50 \sim 80$ 重量%の炭素を含むことができる。

【0023】

本発明の一態様において、炭素、バインダーおよび任意に導電性添加剤、の混合物は、 50 重量%を超えないバインダー；あるいは $0.5 \sim 50$ 重量%のバインダー；あるいは $2 \sim 50$ 重量%のバインダー、あるいは 15 重量%未満のバインダー、あるいは $0.5 \sim 10$ 重量%のバインダー、あるいは 5 重量%未満のバインダーを含むことができる。

20

【0024】

本発明の一態様において、炭素、バインダーおよび任意に導電性添加剤、の混合物は、 10 重量%以下の導電性添加剤；あるいは 5 重量%未満の導電性添加剤；あるいは 2 重量%未満の導電性添加剤を含むことができる。

【0025】

本発明の使用に好適な炭素としては、たとえば、活性炭、マクロレティキュラー炭素、カーボンナノチューブおよびフラーレンが挙げられる。

30

【0026】

一態様において、炭素は、 10F/g をこえる静電容量を発揮する活性炭である。

【0027】

他の態様において、炭素は、Brunauer、Emmett、Teller (BET) 分析法を使用して決定される表面積が少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $50 \sim 3,000\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは少なくとも $500\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $500 \sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $800 \sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $1,000 \sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $1,300 \sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ 、あるいは $1,500 \sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ を示す活性炭である。

【0028】

他の態様において、炭素は、窒素吸着技術により $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ より大きい細孔容積を示す活性炭である。

40

【0029】

他の態様において、炭素は、Horvath-Kawazoe (H-K) 法により 0.1 と 5.0nm の間に少なくとも一つのピークを有する細孔サイズ分布を示す活性炭である。

【0030】

他の態様において、炭素は、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法により 2.0 と 50.0nm の間に少なくとも一つのピークを有する細孔サイズ分布を示す。

50

【0031】

他の態様において、炭素は、 $H-K \text{ } dv/d \log(W)$ 細孔サイズ分布を使用して測定した場合に2 nm以下の細孔サイズにおいて少なくとも一つの第一の明確なピークを有し、および $B-JH \text{ } dv/d \log(D)$ 細孔サイズ分布を使用して測定した場合に2 nmより大きい、あるいは3 nmより大きい、あるいは5 nmより大きい、あるいは10 nmより大きい、あるいは12.5 nmより大きい細孔サイズにおいて少なくとも一つの第二の明確なピークを有する細孔サイズ分布を示す。

【0032】

他の態様において、炭素は、50 μm 未満の容積平均粒径を示す活性炭である。

【0033】

他の態様において、炭素は、ミクロポア、メソポアおよびマクロポアの分布、ならびに少なくとも500 m^2/g のBET表面積を示し、そのBET表面積の10~80%が1.7~10,000 nmの直径を有する細孔に寄与している活性炭である。

10

【0034】

他の態様において、炭素は、10 F/gより大きい静電容量；50 m^2/g より大きい、あるいは50~3,000 m^2/g 、あるいは少なくとも500 m^2/g 、あるいは500~2,500 m^2/g 、あるいは800~2,500 m^2/g 、あるいは1,000~2,500 m^2/g 、あるいは1,300~2,500 m^2/g 、あるいは1,500~2,500 m^2/g のBET表面積；0.1 cm^3/g より大きい細孔容積；0.1と50 nmの間に少なくとも一つのピークを有する細孔サイズ分布および50 μm 未満の容積平均粒径を示す活性炭である。この態様の一側面においては、炭素はマクロレティキュラー炭素質物質である。この態様の他の側面において、炭素は粉末である。

20

【0035】

本発明についての使用に好適な活性炭は、たとえば、フェノール-ホルムアルデヒドポリマー、メラミン-ホルムアルデヒドポリマー、レゾルシノール-ホルムアルデヒドポリマー、ポリアニリン、ポリアクリロニトリル、キネル(kynel)、レーヨン、ココナツ殻、炭水化物(たとえばスクロース)、ピッチ、木材およびこれらの混合物を含む多様な出発物質から製造することができる。

【0036】

本発明の使用に好適なバインダーとしては、たとえば、ポリアミド、ポリエステル、セルロースエステル、メチルセルロース、(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフェニルスルホン、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、発泡ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、スチレン類およびこれらの組み合わせが挙げられる。本発明の使用に好適な商業的に入手可能なバインダーは、米国、ペンシルバニア州、フィラデルフィアのAtofina Chemicalsから入手可能なKynar(登録商標)761およびKynar(登録商標)2801が含まれる。当業者は、本発明の電極構造を含む与えられた装置における使用に好適なバインダー物質を選択することを認知している。たとえば、二層ウルトラキャパシタにおいて使用される電極構造については、当業者は、デバイスに使用される電極と両立し得るバインダー材料を選択することを認知している。

30

40

【0037】

一態様において、バインダーは、5 μm 以下の容積平均粒径を示す。他の態様において、バインダーは、炭素によって示された容積平均粒径の50%を超えない容積平均粒径を示す。

【0038】

本発明の使用に好適な導電性添加剤としては、たとえば、カーボンブラック、グラファイト、酸化チタン、酸化ルテニウムおよびこれらの混合物が挙げられる。一態様において、導電性添加剤は、伝導性炭素を含有する。この態様の一側面において、伝導性炭素は、

50

カーボンブラック、グラファイトおよびこれらの混合物である。本発明の使用に好適な商業的に入手可能なカーボンブラックとしては、たとえば、Akzo NobelおよびCarbot Corporationからそれぞれ入手可能なketjen blackおよびアセチレンブラックが含まれる。他の態様において、導電性添加剤は、50 μm以下の容積平均粒径を示す。

【0039】

本発明の電極構造は、たとえば、電気二層キャパシタ（また、ウルトラキャパシタとしても知られる）、バッテリー、燃料電池、動力安定装置および電子容量型脱イオン化装置を含む多様なエネルギー貯蔵装置に使用することができる。本発明の電極構造を含むエネルギー貯蔵装置は、たとえば、自動車システム、エンジン始動システム、光電池のためのエネルギー貯蔵システム、風車のためのエネルギー貯蔵システム、医療システム、移動推進力システム、軍事エレクトロニクスシステム、輸送システム、商業用エレクトロニクスシステム、消費者用エレクトロニクスシステム、携帯エレクトロニクスシステム、オーディオシステムおよび消費者用機器を含む多様なシステムにおいて使用することができる。

10

【0040】

一態様において、本発明の電極構造は、キャパシタにおいて使用することができる。この態様の一側面は、キャパシタは本発明の方法により調製された少なくとも二つの電極構造、少なくとも二つの電極構造の間に挟まれた少なくとも一つの多孔性セパレーター、並びにその少なくとも二つの電極構造および少なくとも一つの多孔性セパレーターと接触している電解液を含有する二層キャパシタである。

20

【0041】

本発明の使用に好適な電解液としては、たとえば、有機電解液および電解水溶液が挙げられる。一態様において、電解液は、有機電解液である。この態様の一側面において、有機電解液は、電解質を有機溶媒または有機溶媒の混合物中に溶解させることにより得ることができる。

【0042】

本発明の電解液においての使用に好適な有機溶媒としては、たとえば、電気化学的に安定な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；γ-ブチロラクトン；スルホラン；スルホラン誘導体；3-メチルスルホラン；1,2-ジメトキシエタン；アセトニトリル；グルタロニトリル；バレロニトリル；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；テトラヒドロフラン；ジメトキシエタン；メチルホルメート；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およびこれらの混合物が挙げられる。

30

【0043】

有機溶媒との使用について好適な電解質としては、たとえば、 $R_1 R_2 R_3 R_4 N^+$ または $R_1 R_2 R_3 R_4 P^+$ で表される第4級オニウムカチオンを有する塩が挙げられる。ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して C_{1-6} アルキル基および、たとえば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ および $(SO_2R_5)(SO_2R_6)N^-$ から選択されるアニオンであり、ここで、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して C_{1-4} アルキル基、アルキレン基および組合された環構造である。一態様において、電解質は $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ および $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ を含む群から選択される。一態様において、記載された塩の一つを、0.1~2.5モル/L、あるいは0.5~2モル/Lの濃度において有機溶液に溶解することができる。

40

【0044】

本発明での使用に好適なセパレーターは、たとえば、ポリプロピレン繊維の不織布、グラスファイバーの不織布、合成セルロース、天然セルロースまたはこれらの組み合わせから製造することができる。

【0045】

本発明のいくつかの態様は、下記の実施例にここで詳細に記載される。実施例において

50

下記に示される全ての画分およびパーセンテージは、断りのない限り重量による。

【実施例】

【0046】

実施例 1

電極構造の調製

三つの異なる活性炭を、実施例 1 ~ 36 において使用した。

【0047】

「BP-15」として表 I に示された炭素は、日本のクラレケミカルから BP-15 として商業的に入手可能である。

【0048】

「EGL-572」として表 I に示された炭素は、米国、ペンシルバニア州、フィラデルフィアのローム・アンド・ハースカンパニーから商業的に入手可能な製品 Ambersorb (商標) 572 を 30 ミクロン未満の粒径まで粉砕することにより調製した。

【0049】

「EGL-923」として表 I に示された炭素は、米国、ペンシルバニア州、フィラデルフィアのローム・アンド・ハースカンパニーから商業的に入手可能な製品 Amberlite (商標) XAD-761 を 1,000 において炭化し、次に二酸化炭素のもとで活性化することにより調製した。これらの条件下で製造されたマクロレティキュラー炭素を、次いで、30 ミクロン未満の粒径まで粉砕した。

【0050】

六つの異なるバインダーを、実施例 1 ~ 36 において使用した。

【0051】

「PVDF」として表 I に示されたバインダーは、米国、ペンシルバニア州、フィラデルフィアの Atofina Chemicals から Kynar (登録商標) 711 として商業的に入手可能である。

【0052】

「PTFE」として表 I に示されたバインダーは、米国、ニュージャージー州、デイトンの Shamrock Technologies, Inc. から Fluoro (商標) C-369 として商業的に入手可能である。

【0053】

「AP」として表 I に示されたバインダーは、実施例 2 に記載されたエマルションポリマーを乾燥して粉末形態にすることにより調製された、12 重量%ポリ(ブチルアクリレート)/88 重量%ポリ(メチルメタクリレート)エマルションポリマーのアクリル粉末である。

【0054】

「AE」として表 I に示されたバインダーは、実施例 2 に記載された手順を使用して調製された、水性、12 重量%ポリ(ブチルアクリレート)/88 重量%ポリ(メチルメタクリレート)エマルションポリマーのアクリルエマルションである。

【0055】

「Epoxy」として表 I に示されたバインダーは、米国、ニューヨーク州、タリータウンのチバスペシャリティーケミカルズから Araldite (登録商標) GT7013 として商業的に入手可能である。

【0056】

実施例 2 ~ 19 および 27 ~ 29 のそれぞれにおいて、乾燥粉末化活性炭を、表 I に記載の画分において AP と混合した。

【0057】

実施例 20 ~ 26 および 30 ~ 36 のそれぞれにおいて、乾燥粉末化活性炭を、表 I に記載の画分において AE と混合し、次いで真空下で 60 において 24 時間乾燥した。

【0058】

実施例 2 ~ 36 のそれぞれにおいて、活性炭およびバインダーの混合物を、30 秒 ~ 5

10

20

30

40

50

分、I K A (登録商標) A 1 1 ベーシックミキサーを使用して機械的に混合した。

【0059】

三つの異なる金属を、実施例1～36において集電装置として使用した。「Al箔」として表Iに示された集電装置材は、米国、バージニア州、リッチモンドのAlco Inc.の一部門、Reynolds Consumer Productsからダイヤモンドアルミニウム foil として商業的に入手可能である。「Cu箔」として表Iに示された集電装置材は、米国、ニューヨーク州、フーシックフォールのOak Mitsui Companyから商業的に入手可能である。「All-Foils」として表Iに示された集電装置材は、米国、オハイオ州、クリーブランドのAll-Foilsから商業的に入手可能なアルミニウム箔である。

10

【0060】

実施例1～36のそれぞれにおいて、活性炭/バインダー混合物を、米国、オハイオ州、アムハーストのNordson Corporationから入手可能な標準陰性コロナ静電スプレーガンである重力送りVersaSpray IIを使用して、表Iに示された集電装置材の75mm×125mm片上に静電堆積した。静電堆積プロセスの間、集電装置材をアース接地した。静電スプレーガンの制御パラメーターは次の通りであった。すなわち、10psiのフィード空気圧、10psiのノズル空気圧および100kVの電圧であった。

【0061】

実施例1～36において、集電装置上に堆積された炭素/バインダー混合物を有する集電装置を、米国、イリノイ州、ブルーアイランドのBlue M Electric Co.から商業的に入手可能なモデルNo. OV-580C-2対流オープンにおいて、熱硬化した。オープンを、各実施例のそれぞれについて表Iにおいて記載された温度に加熱した。集電装置上に堆積された炭素/バインダー混合物を有する集電装置を、次いで表Iに記載された期間、記載された温度においてオープン温度を維持しながらオープン中で硬化した。

20

【0062】

実施例1～36のそれぞれの結果は、表Iにおいて提供される。均一な多孔性電極の堆積を生じた各実施例は、表Iにおいて「均一多孔性電極」欄において、チェックマークで示される。均一な多孔性電極は、目視検査による決定をした場合に、集電装置を完全に覆い、かつそれに接着する炭素/バインダーの均一な層として定義される。表Iは、また、実施例9、10、15、20～26および30～36(即ち、均一な多孔性電極の堆積を生じる各実施例)において堆積された多孔性電極により発揮された相対接着強度の表示を含む。「1」は、多孔性電極が比較的貧弱な接着を発揮したことを示す。「2」は、多孔性電極が比較的良好的な接着を発揮したことを示す。「3」は、多孔性電極が比較的強い接着を発揮したことを示す。多孔性電極の相対接着強度は、手動でこすることにより決定した。

30

【0063】

【表 1】

表 1

実施例 番号	集電装置	炭素	バインダー 種類	炭素 画分 (重量%)	バインダー 画分 (重量%)	硬化 温度 (°F)	硬化 時間 (分)	均一 多孔性 電極	相対 接着 強度
1	A 1 箔	EGL-572	-	100	0	450	10		
2		EGL-572	PVDF	95	5	450	10		
3		EGL-572	PVDF	95	5	500	15		
4		EGL-572	PVDF	95	5	450	10		
5		EGL-572	PVDF	85	15	450	10		
6		EGL-572	PVDF	85	15	500	15		
7		EGL-572	Epoxy	85	15	450	10		
8		EGL-572	PVDF	85	15	450	5		
9		EGL-572	PVDF	50	50	450	10	√	2
10	C u 箔	EGL-572	PVDF	50	50	450	10	√	1
11		EGL-923	PTFE	50	50	350	10		
12		EGL-923	PTFE	50	50	500	5		
13		EGL-923	PVDF	95	5	500	10		
14		EGL-923	PVDF	85	15	500	10		
15		EGL-923	PVDF	50	50	500	10	√	2
16		EGL-923	PVDF	95	5	500	105		
17		EGL-923	AP	50	50	400	15		
18		EGL-923	AP	85	15	400	15		
19		EGL-923	AP	95	5	400	15		
20		EGL-923	AE	50	50	400	15	√	3
21		EGL-923	AE	85	15	400	15	√	1
22		EGL-923	AE	95	5	400	15	√	1
23		BP-15	AE	50	50	400	15	√	3
24		BP-15	AE	85	15	400	15	√	1
25		EGL-923	AE	50	50	400	15	√	3
26		EGL-923	AE	95	5	400	15	√	3
27	All-Foils	EGL-923	AP	50	50	400	15		
28		EGL-923	AP	85	15	400	15		
29		EGL-923	AP	95	5	400	15		
30		EGL-923	AE	50	50	400	15	√	3
31		EGL-923	AE	85	15	400	15	√	1
32		EGL-923	AE	95	5	400	15	√	1
33		BP-15	AE	50	50	400	15	√	3
34		BP-15	AE	85	15	400	15	√	1
35		EGL-923	AE	50	50	400	15	√	3
36		EGL-923	AE	95	5	400	15	√	3

10

20

30

40

【0064】

実施例 2

B A / M M A エマルションポリマーバインダーの調製

12重量%のポリ(ブチルアクリレート)と88重量%のポリ(メチルメタクリレート)のポリマー組成物を以下の手順を使用して調製した。

【0065】

(A)(i) 1267部の脱イオン水；

50

- (i i) 0 . 2 0 部の酒石酸 ;
 (i i i) 0 . 0 1 8 部の硫酸第一鉄 ; および
 (i v) 1 7 . 8 部のラウリル硫酸ナトリウムの 2 8 % 水溶液
 を、パドル攪拌器、加熱マントルおよび温度計を装備した 5 リットル、四つ口丸底フラスコに添加した。
- (B) 次いで、丸底フラスコの内容物を窒素でスパージしながら 4 8 に加熱した。
- (C) 第一乳化モノマー混合物 (E M M) は、
 (i) 1 1 7 . 4 部のメチルメタクリレート ;
 (i i) 1 6 . 0 部のブチルアクリレート ;
 (i i i) 9 9 . 5 部の脱イオン水 ; および
 (i v) 3 . 4 6 部のラウリル硫酸ナトリウムの 2 8 % 水溶液
 を混合することにより調製した。
- (D) 次いで、(C) の生成物を高速機械ミキサーで乳化した。
- (E) 次いで、(D) の生成物を丸底フラスコの内容物に添加した。
- (F) 丸底フラスコの内容物の反応温度を 4 5 に調整した。
- (G) 0 . 0 7 2 部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 2 水和物を、3 . 5 3 部の脱イオン水に溶解した。
- (H) 次いで、(G) の生成物を丸底フラスコの内容物に添加した。
- (I) 0 . 0 7 4 部の t - ブチルヒドロペルオキシド、および追加の 0 . 0 7 4 部の t - ブチルヒドロペルオキシド (水中 7 0 %) を次いで丸底フラスコの内容物に添加した。
- (J) 次いで、第二の E M M を、2 3 4 . 8 部のメチルメタクリレート、3 2 . 0 部のブチルアクリレート、1 4 4 . 2 部の脱イオン水および 1 . 6 2 部のラウリル硫酸ナトリウム 2 8 % 水溶液を混合することにより調製した。
- (K) 次いで、(J) の生成物を丸底フラスコの内容物に添加した。
- (L) 次いで、丸底フラスコの内容物の温度を 5 7 に調整した。
- (M) 次に、0 . 3 0 9 部のラウリル硫酸ナトリウム 2 8 % 水溶液および 0 . 3 1 4 部の 7 0 % t e r t - ブチルヒドロペルオキシドを丸底フラスコの内容物に添加した。
- (N) 次いで、第三の E M M を 3 5 2 . 2 部のメチルメタクリレート、4 8 . 0 部のブチルアクリレート、1 9 3 . 4 部の脱イオン水および 2 . 3 8 部のラウリル硫酸ナトリウム 2 8 % 水溶液を混合することにより調製した。
- (O) 次いで、(N) の生成物を丸底フラスコに添加した。
- (P) 次いで、反応温度を 5 2 に調整した。
- (Q) 0 . 4 6 4 部のラウリル硫酸ナトリウム 2 8 % 溶液 (2 2 . 7 部の脱イオン水に溶解) および次いで 0 . 4 6 0 部の 7 0 % t - ブチルヒドロペルオキシドを丸底フラスコの内容物に添加した。
- (R) 次に、第四の E M M は
 (i) 4 6 9 . 7 部のメチルメタクリレート ;
 (i i) 6 4 . 0 部のブチルアクリレート ;
 (i i i) 2 5 9 . 5 部の脱イオン水 ; および
 (i v) 3 . 4 0 部のラウリル硫酸ナトリウム 2 8 % 水溶液
 を混合することにより調製した。
- (S) 次いで、(R) の生成物を丸底フラスコの内容物に添加した。
- (T) 次いで、反応温度を 4 9 に調整した。
- (U) 2 . 1 4 部のラウリル硫酸ナトリウム (1 0 4 . 6 部の脱イオン水に溶解) および 2 . 1 4 部の過硫酸カリウム (1 0 4 . 6 部の脱イオン水に溶解) を丸底フラスコの内容物に添加した。
- (V) 0 . 2 1 3 部の 2 8 % ラウリル硫酸ナトリウム (1 0 . 4 部の脱イオン水に溶解) および次いで 0 . 3 2 2 部の 7 0 % t - ブチルヒドロペルオキシドを丸底フラスコの内容物に添加した。
- (W) 1 5 分後、0 . 2 1 3 部の 2 8 % ラウリル硫酸ナトリウム (1 0 . 4 部の脱イオン

水に溶解) および次いで 0 . 3 2 2 部の 7 0 % t - ブチルヒドロペルオキシドを丸底フラスコの内容物に添加した。および
(X) 1 5 分後、丸底フラスコの内容物を 3 0 に冷却してポリマー生成物を与えた。

フロントページの続き

- (72)発明者 サンジェー・チャターベディ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 4 6 , ランズデール, ハイポイント・サークル・1 1 1 6
- (72)発明者 ウィリアム・ジョセフ・グリエコ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 , カレッジビル, ダニエル・ドライブ・7 5 6
- (72)発明者 エリック・グスタフ・ランドキスト
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 5 4 , ノース・ウェールズ, チャーチル・サークル・1 0
7

【 外国語明細書 】

2005294832000001.pdf

2005294832000002.pdf

2005294832000003.pdf