

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷H01M 4/02

(11) 공개번호 특2001-0015733

(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호 10-2000-7003887
 (22) 출원일자 2000년04월10일
 번역문제출일자 2000년04월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/US1998/03063 (87) 국제공개번호 WO 1999/19924
 (86) 국제출원출원일자 1998년02월19일 (87) 국제공개일자 1999년04월22일
 (81) 지정국 AP ARIP0특허 : 캐나다 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨 가나 감비아
 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드
 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고
 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 캐나다 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 바베이도스 인도네시아 가나 감비아 기네비조 시에라리온 유고슬라비아

(30) 우선권주장 08/948,573 1997년10월10일 미국(US)
 (71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캠퍼니 스프레이그 로버트 월터
 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
 (72) 발명자 로흐로베르트비
 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427
 랄슨제임스엠
 미국미네소타주55133-3427세이트폴포스트오피스박스33427
 프레데릭슨브리안디
 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427
 (74) 대리인 김승호, 나영환

심사청구 : 없음**(54) 다공성 성분을 보유한 배터리****요약**

종합체 배터리내에 주입하기 위한, 우수한 특성을 가진 다공성 종합체 전극의 제조 방법을 기재하고 있다. 종합체 전극은 그것의 다공성 및 전기 전도성을 증가시키기 위해 추가의 처리를 받을 수 있다. 종합체 전극은 성분들이 함께 적층된 종합체 배터리내에 주입되는 것이 바람직하다.

대표도**도1****명세서**

기술분야

본 발명은 중합체 전극 및 배터리에 관한 것이다.

배경기술

이동성이 증가되고 기술적으로 향상된 사회에서, 배터리는 보다 중요한 역할을 하고 있다. 재충전 가능한, 다시 말해 2차적인 배터리의 중요성은 셀룰러 폰, 휴대용 컴퓨터 등의 사용에 기인하여 특히 급속도로 증가하고 있다. 증가된 배터리 사용과 함께, 1회의 충전으로 더 장기간의 사용과 같은 향상된 수행 성능을 가진 배터리에 대한 요구가 증가되고 있다. 배터리는 통상 이동의 목적으로 사용되므로, 크기 및 중량에 대한 고려도 중요하다.

발명의 상세한 설명

제1의 측면에서, 본 발명은 적층(laminate)을 포함하는 배터리에 사용하기에 적합한 물품을 특징으로 하는데, 상기 적층은

(a) 제1 중합체 전극과 제2 중합체 전극 사이에 있는 다공성 중합체 분리기(separator)로서, 상기 하나 이상의 전극은 다공성 중합체 매트릭스를 포함하며, 상기 하나 이상의 전극은 약 200 내지 약 0.1 오옴-cm의 저항을 가지는 다공성 중합체 분리기; 및

(b) 리튬염 전해질을 포함한다.

제1 중합체 전극 및 제2 중합체 전극은 다공성 중합체 매트릭스를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 매트릭스는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 매트릭스는 열가소성 중합체, 전기 전도성 입자 및 산화환원(redox) 활성 입자를 포함할 수 있는데, 상기 산화환원 활성 입자 및 전기 전도성 입자는 화학적으로 구별된다. 다공성 중합체 매트릭스는 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 전해질은 액체 조성물 또는 겔 조성물을 포함할 수 있다.

일반적으로, 전극 중 하나는 음극(cathode) 활성 물질을 포함하고 다른 전극은 양극(anode) 활성 물질을 포함한다. 중합체 전극 중 하나 이상이 전기 전도성 입자를 약 2 내지 약 12 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 전극 중 하나 이상이 수은 공극측정기에 의해 측정되었을 때, 약 0.01 μ 내지 약 5 μ 의 기공(pore) 크기 분포를 가지는 것이 바람직하다. 물품은 한 쌍의 전류 콜렉터를 포함하는데, 상기 콜렉터 중 하나가 상기 각각의 전극과 전기적으로 접촉하고 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 중합체 화합물 및 및 2 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 입자를 포함하는 다공성 중합체 전극을 특징으로 하는데, 상기 전극은 약 20 내지 약 60 %의 공극 부피를 가지며 5 미크론의 최대 기공 크기를 가진다. 다공성 중합체 전극은 리튬 이온 활성 물질을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 전극은 약 60% 이상의 리튬 이온 음극 활성 물질 또는 약 60% 이상의 리튬 이온-양극 활성 물질을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 전극은 다공성 중합체 조성물 중에 매립된 전도성 전류 콜렉터를 더 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음을 포함하는 다공성 중합체 음극을 특징으로 한다:

(a) 중합체 화합물;

(b) 음극-활성 물질을 포함하는 전기 절연성 또는 반전기 전도성 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 전기 전도성 입자 약 1 내지 약 15 중량%.

전기 전도성 입자는 전기 전도성 탄소를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 음극은 전기 전도성 입자를 약 5 내지 약 12 중량% 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음을 포함하는 절연성의 다공성 중합체 양극을 특징으로 한다:

(a) 중합체 화합물;

(b) 양극 활성 물질을 포함하는 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 양극 활성 물질과 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자 약 1 중량% 이상.

전기 전도성 입자는 흑연 이외의 탄소를 포함할 수 있다. 양극 활성 물질은 흑연을 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 중합체, 산화환원 활성 입자, 산화환원 활성 입자와 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자, 및 상 전이를 일으키기 위한 용해량의 희석제(diluent)의 용융 혼합물을 포함하는 다공성 중합체 전극의 제조 방법을 특징으로 하는데, 여기서 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)) 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함한다. 전기 전도성 입자는 전기 전도성 탄소를 포함한다. 이 방법은 부형제를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

이 방법에서, 희석제가 제거되면 다공성 중합체 전극은 전기 전도성 입자를 약 1 내지 약 12 중량% 포함할 수 있다. 유사하게, 희석제가 제거되면 다공성 중합체 전극은 산화 환원 활성 입자를 약 60 내지 약 94 중량% 포함할 수 있다. 냉각 단계는 전도성 전류 콜렉터의 존재하에 수행되어, 전류 콜렉터가 다공성 중합체 전극에 매립되도록 한다.

다른 측면에서, 본 발명은 필름의 구조적 완전성을 거의 변화시키지 않으면서 포점(bubble point)을 증가시키기에 충분한 시간동안 약 20°C의 중합체 용융 온도 이하의 온도로 다공성 중합체 필름을 가열하는 단계를 포함하는 다공성 중합체 물품의 제조 방법을 특징으로 하는데, 여기서 필름은 탄소유사 또는 규

소유사 물질과 같은 물질을 약 25 부피% 이상 포함한다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 다공성 중합체 전극의 제조 방법을 특징으로 한다:

a) 윤활제, 팽창성 피브릴 형성 중합체 및 산화환원 활성 물질의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혼합물은 응집 항상성(cohesive consistency)을 가지며, 윤활제는 미립자의 흡수 및 흡착 용량을 초과하는 양인 약 3 중량% 이상의 양으로 존재하는 단계;

b) 중합체의 초기 피브릴화(fibrillation)를 유발하기에 충분한 온도 및 시간동안 상기 혼합물을 강하게 혼합하는 단계; 및

c) 중합체의 추가적인 피브릴화를 유발하는 온도 및 시간동안 광택처리용 룻(calendering roll)의 간격 사이에서 덩어리(mass)를 2축으로 광택처리하는 단계로서, 상기 광택처리 단계를 반복하여 독립된 내인성 시이트(self-supporting tear resistant sheet)를 형성하는 단계.

다른 측면에서, 본 발명은 폴리에틸렌 라텍스 및 탄소 입자를 포함하는 전도성 접착제를 특징으로 한다.

바람직한 다공성 전극은 우수한 기계적 강도를 유지하면서 높은 전류 밀도, 높은 전도성 및 높은 활성 물질의 부하량(load)을 조절할 수 있다. 중하체 분리기의 어느 한 면 위에 적층된 바람직한 전극을 사용하여 바람직한 배터리를 제조한다. 바람직한 다공성 전극으로부터 제조된 배터리는 높은 전류를 생성할 수 있다. 또한, 바람직한 배터리는 1회의 충전으로 생성된 총 전류에 있어서, 주어진 크기 및 중량에 비해 높은 용량을 가진다. 배터리내로 적절한 활성 물질을 포함시켜, 바람직한 전극으로부터 재충전 가능한 배터리를 제조할 수 있다.

A. 배터리 구조

도1에 있어서, 배터리(100)는 분리기(106)의 반대쪽 면에 양극(102) 및 음극(104)을 가지고 있다. 전류 콜렉터(108), 9110은 양극(102) 및 음극(104) 각각에 부착되어 있다. 전류 콜렉터는 외부 구성 요소와 배터리의 전기적 접촉을 제공한다. 배터리 성분의 형상 및 크기는 광범위하게 달라질 수 있다.

전지에 동력을 공급하는 산화/환원의 화학적 반응은 전극, 즉 양극 및 음극에서 일어난다. 전극은 전류 콜렉터에 전기적 저속을 제공하기 위해 전기 전도성을 가지고 있다. 분리기는 양극 활성 조성물 및 음극 활성 조성물이 접촉하는 것을 방지한다. 반응물이 조금이라도 접촉하는 것을 방지하는 것은 중요한데, 그 이유는 이러한 접촉이 전기 부족을 유발하여 전지 성능의 저하를 가지오기 때문이다.

대안적인 구체예에서, 다수의 양극, 음극 및/또는 분리기는 하나의 전지내에서 조합될 수 있는데, 예를 들어 하나의 양극을 둘러싸고 있는 2개의 음극 및 2개의 분리기가 가능하다. 또한, 다수의 전류 콜렉터가 각각의 양극에 대해 사용될 수 있다. 다수의 전지는 용량 또는 전압을 증가시키기 위해 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다.

본원 명세서에 기재된 배터리는 하나 이상의 다공성 중합체 성분을 사용한다. 다공성 성분은 양극, 음극 또는 분리기일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 성분이 다공성이다. 전극 및 분리기 모두가 다공성인 것이 더 바람직하다. 일반적으로, 양극/분리기/음극 구조는 변동적이다.

바람직한 다공성 성분은 하기에 제시된 바와 같이 적절히 선택된 물질을 결합시키는 조립 방법에 의해 제조된다. 이들 다공성 성분은 전자를 통한 이온의 수송 속도를 증가시킨다. 동시에, 이들은 용이하게 배터리내로 조립될 수 있는 강하지만 가요성있는 물질을 제공한다. 또한, 바람직한 다공성 전극은 매우 높은 전기활성 물질의 부하량 및 우수한 전기 전도성을 모두 가질 수 있는데, 이는 전류 수거기와 인터페이스로 잘 접속하기 위해서 필요하다.

배터리를 완성하기 위해, 전해질이 필요하다. 전해질은 전극 사이의 전하 흐름의 측면에서 전기적 중성을 유지하기 위해 배터리를 통한 이온의 전도를 보조한다. 바람직한 형태의 전해질 성분은 전극에서의 반응 특성에 따라 좌우된다.

전해질은 다양한 형태 또는 이러한 형태의 조합일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질은 이온을 수송하는 중합체 물질이다. 또한, 고체 전해질은 분리기로서의 기능을 할 수 있다. 단독으로 사용된 고체 전해질은 임의의 성분에 비해 다공성을 완전히 이용하지 못하므로, 다른 형태의 전해질을 단독으로, 또는 고체 전해질과 함께 사용하는 것이 바람직하다. 중합체가 가소제에 의해 팽창되는 범위에서, 전해질은 겔일 수 있다. 예로서, 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,418,091호(비닐리덴 공중합체), 제 4,830,939호(아크릴레이트 중합체) 및 제 4,303,748호(아크릴화된 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 중합체) 참고. 다른 구체예에서, 전해질은 액체이다.

다양한 성분이 다양한 다른 전기화학적 산화환원 반응을 기초로 하는 배터리를 구성하는 데 적합하다. 반쪽 반응(half reaction)이 각각의 전극에서 일어난다. 각각의 산화환원 반응은 적당한 양극 활성 조성물, 음극 활성 조성물 및 전해질을 규정한다.

성분은 반응물과 상용성이 있도록 선택된다. 예를 들어, 납 산 배터리에 있어서 중합체는 부식 환경에 대해 저항성을 가지고도록 선택된다. 방식성 중합체(corrosion resistant polymer)는 불소화 폴리비닐리덴, 폴리(테트리플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함한다.

본 발명의 배터리는 거의 모든 산화환원 반응, 예를 들어 통상의 납산 배터리 및 알카라인 배터리에 사용되는 반응을 이용할 수 있다. 특히 중요한 것은 리튬 이온에 관계된 반응이다. 리튬 이온에 관계된 반응은 특히 유용한 전압, 재충전 가능한 배터리에 적합한 반응 및 종량당 고용량을 제공한다. 다른 적합한 산화환원 반응은 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,601,949호에 기재된 2가 알카리 토금속 이온과 같은 다가 이온에 기초를 둘 수 있다.

리튬 이온 전지용으로 적당한 양극 활성 물질은 예를 들어 흑연 탄소, 무정형 탄소, TiS_2 , $LiTis_2$, WO_2 , $Li_xFe(Fe_2)O_4$, Fe_2O_3 의 리튬 화합물, 기타 산화철, Nb_2O_5 , 무정형 V_2O_5 및 리튬 이온의 삽입에 의해 기본 결정 구조가 변화된 기타 칼코겐화물(chalcogenide)을 포함한다. 다른 바람직한 양극 활성 물질은 캐나다 특허 출원 번호 제 2,134,052호에 기재된 바와 같이 주기율표의 IIIB, IVB 또는 VB족의 원소를 하나 이상 함유하는 물질을 포함한다.

리튬 이온 배터리용으로 적합한 음극 활성 물질은 예를 들어 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ 를 포함한다. 적절한 전해질은 예를 들어 PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $N(SO_2C_2F_5)_2$ 의 리튬염을 포함하는데, 이것은 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이터, 디에틸 카보네이트 및 디에톡시 에탄과 같은 용매 중에 1 몰의 농도로 존재한다.

B. 전극

각 전극은 중합체 및 산화환원 활성 조성물을 포함한다. 일반적으로 전극은 다공성이거나 비다공성일 수 있다. 적절한 고체 전극은 예를 들어 미국 특허 제 5,406,904호에 기재되어 있다. 고체 전극은 반응의 진행을 보조하는 데 필요한 이온을 흡수한다.

다공성인 전극이 바람직한데, 이는 전해질과 접촉한 유효 표면적을 증가시킨다. 확장된 표면적은 전극에 의해 생성될 수 있는 전류 밀도를 증가시킨다.

일반적으로 약 0.01 미크론 내지 약 1 미크론의 직경을 가진 기공이 바람직하다. 따라서, 다공성 전극은 바람직하게는 약 10% 내지 약 50%, 더 바람직하게는 약 25 내지 약 35%의 공극 부피를 가진다. 하기 식에 의해 공극 부피가 백분율로 계산된다.

$$\text{공극 부피} = [1 - AD/MD] \times 100.$$

MD는 전극내 성분의 상대적인 중량에 기준으로 한 물질의 평균 밀도 및 이들의 밀도이다. AD는 전극의 실측 밀도이다.

하기의 방법을 사용하여 제조된 다공성 전극의 향상된 물리적 및 전기적 성질에 기인하여, 우수한 성능을 보유하면서도 더 두꺼운 전극을 사용할 수 있다. 두꺼운 전극은 동일한 배터리 용량 및 적당한 전류를 얻으면서도, 분리기 물질을 비교적 적게 사용하도록 한다. 전극이 약 0.001 인치(1 밀리미터) 내지 약 0.050 인치(50 밀리미터) 두께인 것이 바람직하고, 약 0.005 인치(5 밀리미터) 내지 약 0.025 인치(25 밀리미터)인 것이 더 바람직하다. 전극은 소정의 배터리를 구성하기에 적절한 임의의 크기 및 형상을 취할 수 있다.

산화환원 활성 조성물은 일반적으로 중합체 매트릭스내에 분산된 입자이다. 바람직한 중합체는 전지내의 화학 반응물에 대해 불활성이다. 바람직한 Li^{+1} 이온 배터리는 활성기를 보유하는 중합체와 반응할 수 있는 화합물을 포함한다. 그러므로, 리튬 이온 배터리용으로 바람직한 중합체는 중요한 작용기가 없는 폴리올레핀과 같은 중합체를 포함한다. 바람직한 중합체는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)), 폴리프로필렌, 불소화 폴리비닐리덴 및 이들 물질의 공중합체를 포함한다.

중합체 전극은 높은 입자 부하량을 가지는 것이 바람직하다. 중합체는 입자를 결합시켜 매트릭스를 형성한다. 전극은 바람직하게는 약 50 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 약 75 내지 95 중량%를 포함한다. 이들 입자 크기가 100 미크론이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 0.1 미크론 내지 약 10 미크론인 것이 바람직하다.

입자 대부분은 일반적으로 산화환원 반응에서 활성인 물질이다. 적절한 양극 활성 물질 및 음극 활성 물질은 배터리용으로 적합한 다른 산화 및 환원 반응에 대해 전기한 바와 같다.

전극에서 산화환원 활성 물질은 전기 전도성이거나 아닐 수 있다. 전극이 전도성이므로, 산화환원 활성 성분이 전도성이 것이 바람직하지만, 이것이 가능하지 않거나 편리하지 않을 수 있다. 일반적으로, 산화환원 활성 조성물에 비반응성 또는 약한 반응성인 전도성 물질을 첨가하는 것이 바람직하거나 필요하다. 바람직한 전도성 물질은 탄소 물질, 예를 들어 카본 블랙, 흑연, 경질 탄소 및 탄소 피브릴과 같은 탄소 입자를 포함한다.

이들 전도성 입자는 전극 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 2 내지 약 15 중량%, 보다 바람직하게는 음극에 대해서는 약 5 내지 약 12 중량% 및 양극에 대해서는 약 2 내지 약 10 중량%의 양으로 포함된다. 본 발명의 바람직한 구조에 기인하여, 비교적 소량의 전도성 입자가 유용한 전도성 수치를 가진 전극을 얻는데 사용될 수 있다.

전극은 바람직하게는 약 200 오옴-cm 내지 약 0.1 오옴-cm, 더 바람직하게는 약 50 오옴-cm 내지 약 0.1 오옴-cm의 저항을 가진다. 또한, 전극은 바람직하게는 약 400 초/50 cc 내지 약 10 초/50 cc, 더 바람직하게는 약 60 초/50 cc 내지 약 10 초/50 cc의 걸리(Gurley) 값을 가진다.

다공성 전극의 제조를 위한 2가지 공정은 다음과 같다.

1. TIPT 공정

다공성 전극의 제조를 위한 제1 공정은 열에 의해 유도된 상 전이(thermally induced phase transition: TIPT)를 포함한다. TIPT 공정은 고온에서 희석제에 가용성이고 비교적 저온에서 희석제에 불용성인 중합체를 사용하는 것을 기초로 한다. '상 전이'는 고체-액체 상 분리, 액체-액체 상 분리 또는 겔로 액체의 상 전이를 포함할 수 있다. '상 전이'는 열동력학적 변수의 불연속성을 수반할 필요가 없으므로, 상기 삼중점 등을 일으키는, 하나의 상으로부터 다른 상으로의 전이는 '상 전이'로 간주될 수 있다.

TIPT 공정용으로 적합한 중합체는 열가소성 중합체, 열민감성 중합체 또는 이들 중합체들의 혼합물을 포함한다. 초고분자량의 폴리에틸렌(UHMWPE)과 같은 열민감성 중합체는 용융 처리에 적합하도록 충분히 점도를 저하시킨 가소제 또는 희석제의 존재하에 처리될 수 있다. 적합한 중합체는 결정성 또는 무정성일 수 있다. 대표적인 중합체는 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 폴리아크릴레이트[예: 폴리메틸메타크릴레이트, 불소화 폴리비닐리덴, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)](테플론 PFA) 및 이들의 혼합물 및 공중합체를 포함한다.

적합한 희석제는 실온에서 액체 또는 고체이고 중합체의 용융 온도에서 액체이다. 저분자량 희석제가 바람직한데, 그 이유는 이것이 고분자량 희석제보다 쉽게 추출될 수 있기 때문이다. 그러나, 희석제 중합체 및 매트릭스 중합체가 용융 상태에서 혼화성인 경우, 저분자량 내지 중간 정도의 분자량을 가진 중합체는 희석제로 사용될 수 있다. 중합체의 용융 온도 이하의 비점을 가진 중합체는 중합체 용융 온도에서 액체를 생성하기에 충분한 초대기압을 사용함으로써 희석제로서 사용될 수 있다.

희석제와 중합체의 상용성은 통상 투명한 균질 용액의 존재로 표시되는 바와 같이 단일 액상이 형성되었는가의 여부를 결정하기 위해 중합체 및 희석제를 가열 및 혼합함으로써 평가할 수 있다. 적절한 중합체는 중합체의 용융 온도에서 용해되거나 희석제와 하나의 상을 형성하지만, 중합체의 용융 온도 이하의 온도로 냉각시에 연속적인 네트워크를 형성한다. 연속적인 네트워크는, 희석제가 중합체 네트워크를 팽창시키는 가소제로서 작용하는 걸 또는 희석제와는 개별적인 상 중 하나이다.

비극성 중합체에 있어서, 비극성 유기 액체는 일반적으로 희석제로서 바람직하다. 유사하게, 극성 유기상은 극성 중합체에 있어서 바람직하다. 중합체의 혼합물이 사용되는 경우, 희석제가 중합체 각각과 상용적인 것이 바람직하다. 중합체가 블록 공중합체인 경우, 희석제는 각각의 중합체 블록과 상용적인 것이 바람직하다. 2 이상의 액체의 혼합물은, 중합체가 중합체의 용융 온도에서 액체 혼합물 중에서 가용성인 한, 희석제로서 사용될 수 있으며, 냉각시에 중합체 네트워크의 형성과 함께 상 전이가 일어난다.

다양한 유기 화합물이 희석제로서 유용한데, 지방족; 방향족; 지방족 알콜; 방향족 알콜; 고리형 알콜; 알데히드; 1차 아민; 2차 아민; 방향족 아민; 에톡시화 아민; 디아민; 아미드; 세바케이트, 프탈레이트, 스테아레이트, 아디페이트 및 시이트레이트와 같은 에스테르 및 디에스테르; 에테르; 캐톤; 에폭시 에스테르(예: 에폭시화된 식물유); 인산염 에스테르(트리크레실 인산염); 다양한 탄화수소(예: 에이코산, 쿠마린-인덴 수지 및 테르펜 수지) 및 이들의 혼합물(예: 윤활유 및 연료 오일을 비롯한 석유 오일, 탄화수소 수지 및 아스팔트); 및 다양한 헤테로시클릭 화합물 등의 광범위한 부류의 화합물을 포함한다.

적절한 다공성 물질을 제조하는 데 유용한 중합체 및 희석제의 특정한 혼합물의 예는 지방족 탄화수소[예: 광유 및 광주정(mineral spirit)], 왁스, 에스테르(예: 디옥틸 프탈레이트 및 디부틸 프탈레이트) 또는 에테르(예: 디벤질 에테르)와 같은 지방족 탄화수소를 보유한 프로필렌; 광유 또는 왁스를 보유한 초고분자량 폴리에틸렌; 광유, 지방족 캐톤(예: 메틸 노닐 캐톤) 또는 에스테르(예: 디옥틸 프탈레이트)와 같은 지방족 탄화수소를 보유한 고밀도 폴리에틸렌; 지방족산(예: 데카노인산 및 올레인산) 또는 1차 알콜(예: 데실 알콜)을 보유한 저밀도 폴리에틸렌; 광유를 보유한 폴리프로필렌-폴리에틸렌 공중합체; 디부틸 프탈레이트를 보유한 불소화 폴리비닐리덴을 포함한다.

중합체와 희석제의 특정한 조합은 하나 이상의 중합체 및/또는 하나 이상의 희석제를 포함할 수 있다. 광유 및 광주정은, 이들이 통상 탄화수소 액체의 혼합물이므로, 화합물의 혼합물인 희석제의 각각의 예이다. 유사하게, 액체 및 고체의 혼합물은 희석제로서 작용할 수 있다.

열가소성 중합체에 있어서, 용융 혼합물이 열가소성 중합체를 약 10 중량부 내지 약 80 중량부, 희석제를 약 90 중량부 내지 약 20 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 열가소성 중합체 및 희석제의 적절한 상대량은 각각의 조합에 따라 달라진다. 열민감성 중합체의 예인 UHMWPE 중합체에 있어서, 용융 혼합물은 약 2 중량부 내지 약 50 중량부의 중합체, 약 98 중량부 내지 약 50 중량부의 희석제를 포함하는 것이 바람직하다.

결정성 중합체에 있어서, 주어진 시스템에서 고체-액체 또는 액체-액체 상 분리용으로 사용될 수 있는 중합체 농도는 중합체-액체 시스템에 대한 온도-조성 그래프(그 예는 도2에 제시되어 있음)를 참고로 하여 측정될 수 있다. 이러한 그래프는 스몰더, 반 마트센 및 스탠베르겐의 문헌[Kolloid-Zu Z. Polymere, 243:14-20 (1971)]에 기재된 바와 같이, 용이하게 개선될 수 있다. 상 전이는 시스템이 평형 상태 근처에 존재하는 매우 느린 냉각 속도에서 일련의 조성물에 대한 담점을 측정함으로써 알아낼 수 있다. T_{ucst} 는 시스템의 더 높은 임계 온도를 나타낸다. 알파로부터 베타에 이르는 곡선의 일부는 액체-고체 상 분리의 평형 상태를 나타낸다. 희석제는, 결정화 가능한 중합체 및 희석제 시스템이 전체 조성비에 걸쳐 액체-고체 상분리 또는 액체-액체 상 분리를 나타내도록 선택될 수 있다.

Φ_{ucst} 는 임계 조성을 나타낸다. 소정의 다공성 중합체를 형성하기 위해서, 특정 시스템에 사용되는 중합체 농도가 Φ_{ucst} 보다 큰 것이 바람직하다. 중합체 농도가 임계 온도(Φ_{ucst})보다 낮은 경우, 냉각시에 상분리는 통상적으로 분산되거나 약하게 결합된 중합체 입자를 가진 희석제의 연속상을 형성할 것이고, 생성된 중합체 조성물은 사용하기에 불충분한 강도를 가질다.

주어진 냉각 속도에 있어서, 희석제-중합체 혼합물의 온도-농도 곡선은 시차주사열량법(DSC)에 의해 측정될 수 있다. 중합체 농도 대 융점으로 얻어진 플롯은 고체-액체 및 액체-액체 상 분리를 일으키는 농도 범위를 보여준다. 이 곡선으로부터, 주어진 냉각 온도에서 소정의 다공성 구조를 생성하는 중합체 및 액체의 농도 범위를 예측할 수 있다. DSC에 의해 융점 온도-농도 곡선을 결정하는 것은 결정성 중합체에 대한 평형 온도-조성의 곡선을 결정하는 방법에 대해 대안적이다.

상 도표에 대한 전술한 논의는 액체-액체 상 분리만이 일어나는 점을 제외하고는 무정형 중합체에 적용 가능하다. 이러한 경우, 담점은 일반적으로 특정한 상 전이를 나타낸다. 유사하게, 걸 형성 중합체에 있

어서, 기준 상 전이는 균질한 용액으로부터 겔로의 전이를 수반한다. 겔 형성 중합체의 경우에 있어서, 담점이 일부 경우에 관찰될 수도 있지만, 정도의 갑작스런 증가는 용융 상태로부터 겔 상태로의 상 전이를 의미한다.

다수의 액체-중합체 시스템에 있어서, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 느린 경우 액체-액체 상 분리는 거의 균일한 크기를 가진 다수의 액적을 형성하는 것과 거의 동시에 일어난다. 상기 액적이 형성되기에 충분할 정도로 냉각 속도가 느리다면, 생성된 다공성 중합체는 셀의 미소구조를 가진다. 대조적으로, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 빠른 경우, 용액은 척추 분해(spinodal decomposition)를 거치며 생성된 다공성 중합체는 액적 형성 후 얻어진 것과 질적으로 다른 형상 및 물성을 가진 미세한 개방-셀 구조를 가진다. 미세한 다공성 구조는 레이스 구조로 불린다.

초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)의 경우에, 냉각 후에 얻어진 물품은 겔 상태로 존재할 것이다. 냉각 후 하부 중합체 네트워크의 성질은 냉각 속도에 영향을 받는다. 신속하게 냉각된 것은 대부분 겔 형성을 촉진하는 반면, 느리게 냉각된 것은 보다 결정화가 많이 일어나도록 한다. 겔 형성은 희석제/UHMWPE 중량비가 약 80:20 인 경우에 우세한 반면, 결정화는 희석제/UHMWPE 중량비가 약 80:20 이하인 경우에 우세하다. 희석제를 추출한 다음 SEM으로 측정시에 많은 입자로 충전된 UHMWPE의 경우, 중합체 네트워크가 미세한 기공을 가진 고밀도의 구조가 되는 경향이 있다. 네트워크의 구조는 추출 공정에 의해 변화될 수 있다. 고도의 입자로 충전되고 TIPT 공정에 의해 제조된 UHMWPE 필름은 추출 또는 스트레칭과 관계없이 추출후에 다공성이다.

액체-고체 상 분리가 일어나는 경우, 물질은, 간격이 있으며 무작위적으로 처리된 비균일한 형상을 가진 다수의 중합체의 입자에 의해 특징지워진 내부 구조를 가진다. 물질을 통해 인접한 입자는 서로 분리되어, 상호연결되고 중합체로 구성된 다수의 피브릴에 의해 서로 연결된 미소기공의 네트워크를 가진 물질을 제공한다. 배향에 따라 피브릴이 연장되어 중합체 입자간에 더 큰 간격 및 증가된 다공성을 제공한다. 또한, 충전된 입자는 형성된 구조의 열가소성 중합체에 부착되거나 그 내부에 위치한다.

필요한 경우, 중합체는 중합체에 가용성이거나 분산성이 특정 첨가제와 혼합될 수 있다. 이들 첨가제의 양은 다공성 물질의 형성을 방해하지 않을 정도로 적어야 한다. 첨가제가 사용되는 경우, 첨가제는 일반적으로 중합체 성분의 10 중량% 이하, 바람직하게는 약 2 중량% 이하이다. 통상의 첨가제는 예를 들어 항산화제 및 점도 조절제를 포함한다.

용융 혼합물은 전극에 포함되는 미립자를 더 포함한다. 관여된 상 전이 형태를 불문하고, 이들 고도로 충전된 조성을 모두에 있어서, 다공성 필름은 필름의 추출과 스트레칭 동안 물리적인 제한 없이 희석제의 추출에 의해 얻어질 수 있다. 그러나 어떤 경우에는 추출시 필름을 제한하여, 제한 없이 추출된 동일한 필름 보다 더 큰 포정 및 더 작은 걸리 갱을 얻을 수 있다. 미립자는 물질의 혼합물일 수 있다. 전극의 제조에 있어서, 미립자는 산화환원 활성 물질 및/또는 전도성 입자를 포함한다. 미립자는 희석제 중에서 분산액을 형성하고, 중합체 및 희석제의 용융 혼합물 중에 불용성인 것이 바람직하다. 물질이 중합체 및 희석제와 적당히 상용성을 가지고 있는 한, 적절한 형태의 물질은 전술한 바와 같다.

이들 미립자의 일부, 특히 작은 입도의 탄소 입자는 기핵제(nucleating agent)로 작용한다. 기핵제는 중합체의 결정화 온도에서 고체 또는 겔될 수 있다. 광범위한 고체 물질이 이것의 크기, 결정형, 및 다른 물리적 파라메타에 따라 기핵제로 사용될 수 있다. 작은 고형 입자, 예를 들어 서브미크론 단위의 입자는 기핵제로서 우수한 작용을 한다. 기핵제가 약 0.01 미크론 내지 약 0.1 미크론의 크기인 것이 바람직하고, 약 0.01 미크론 내지 약 0.05 미크론인 것이 더 바람직하다. 폴리프로필렌과 같은 특정 중합체는 기핵제를 사용한 TIPT 공정에서 우수한 성능을 발휘한다.

기핵제의 존재하에, 결정화가 시작되는 부위의 수는 기핵제가 없는 경우의 수보다 증가한다. 생성된 중합체 입자는 작은 크기를 가진다. 또한, 단위 용적단 중합체 입자를 연결하는 피브릴의 수가 증가된다. 물질의 장력은 기핵제 없이 제조된 다공성 필름에 비해 증가된다.

다공성 구조에서, 입자는 중합체 매트릭스에 균일하게 분포되고, 이들이 차후에 용제를 사용한 희석제의 추출 과정에서 세척으로 제거되지 않도록 중합체 구조내에 확실히 보유되어 있는 것이 바람직하다. 평균 입자의 간격은 중합체 내의 입자의 용적 부하량에 따라 좌우되는데, 전도성 입자의 경우 입자가 전기 전도성을 유지할 수 있을 정도로 근접해 있는 것이 바람직하다. 중합체 매트릭스 중의 입자, 특히 전도성 탄소 입자를 처리하는 것에 주의가 필요한데, 그 이유는 부족 혼합시에 입자의 덩어리를 특징으로 하는 불량한 분산액이 생성될 수 있고, 과혼합시에는 집합체가 중합체 중에서 완전히 분산될 수 있기 때문이다. 전도성 입자의 근접도는 높은 수준의 전도성을 얻는데 중요하다. 그러므로, 양극단적인 혼합은 혼합물의 전도성에 있어서 좋지 않다.

용융 혼합물은 약 40 부피% 내지 약 50 부피%의 분산 입자를 포함할 수 있다. 높은 부형제 농도와 입자의 높은 용적 백분율의 조합에 의해, 희석제가 상 분리된 중합체 조성을로부터 추출된 후 높은 중량%의 입자가 얻어질 수 있다. 추출 및 건조된 중합체 물질은 바람직하게는 약 50 내지 약 98 중량%의 입자를 포함하고, 보다 바람직하게는 약 70 내지 약 98 중량%의 입자를 포함하며, 더더욱 바람직하게는 약 90 내지 98 중량%의 입자를 포함한다.

희석제는 결국 물질로부터 제거되어, 입자로 충전된 거의 액체가 없는 다공성 중합체 물질이 생성된다. 희석제는 예를 들어 용제 추출, 승화, 휘발 또는 임의의 간편한 방법에 의해 제거될 수 있다. 희석제를 제거한 다음, 입자의 상이 다공성 구조내에 바람직하게는 약 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 99% 이상의 레벨로 포획된 상태를 유지한다. 환연하면, 예를 들어 용제 세척 용기 내에 미립자가 없는 것에 의해 입증되는 바와 같이, 희석제가 제거될 때 미립자는 거의 제거되지 않는다.

TIPT 공정을 수행하기 위한 특정한 접근법을 제시한다. 본원 명세서에 교시된 것을 기초로 하여 제시된 접근법을 변화시키는 것이 가능하다. 한가지 구체예인 TIPT 공정의 제1 단계에서, 입자는 희석제의 표면 바로 아래에 분포하고 포획된 공기는 혼합물로부터 제거된다. 약 수분 내지 약 60분동안 수백 RPM에서 수천 RPM에서 작동하는 표준 고속 전단 혼합기는 이 단계를 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 적절한 고

속 전단 혼합기는 예를 들어 프리미어 밀 코포레이션(Premier Mill Corp., Reading, Pennsylvania) 및 샤르 인코포레이티드(Shar Inc., Fort Wayne, Indiana)에서 제조된다.

제1 혼합 단계 후에 추가의 분산이 필요하다면, 압출기로부터 분산액을 끌어올리기 전에 분산액을 분쇄하거나 또는 압출기 내로 분산시킨 구성 요소를 도입함으로써 수행할 수 있다. UHMWPE와 같은 전단 민강성 중합체에 있어서, 압출기 내로 분산액을 펌프질하기 전에 대부분의 미립자를 분산시켜 압출기에서 필요로 하는 전단을 최소화한다. 대안적으로, 희석제내로 미립자를 분산시키는 것은 미립자를 분산시키는 압출기의 제1 구간에서 수행되고 UHMWPE는 과도한 전단이 UHMWPE에 적용되는 것을 방지하기 위해 다음의 구간으로 첨가된다.

바람직한 분산도는 이것의 전도성을 측정하고 반전지(half-cell)중에서 평가하는 방법에 의해 최종 전극 필름을 검사함으로써 결정될 수 있다. 표면은 육안으로 관찰할 수 있을 정도로 큰 돌출부가 없으면서 균일하고 평坦하여야 한다. 미립자의 불충분한 분산 결과 미세한 내지 조야한 샌드페이퍼의 조직을 가진 거친 표면을 보유한 필름을 생성된다. 어떤 경우, 미립자를 단순히 습윤시키는 데 사용되는 전단에 의해 충분한 분산을 얻을 수 있으므로, 분쇄는 필요하지 않다. 희석제 및 초기 입자와 같은 성분의 적절한 선택이 분산 단계를 크게 촉진할 수 있다.

추가의 분산이 필요하거나 요구되는 경우, 미립자 물질을 포함한 희석제는 밀(mill) 내에서 처리될 수 있다. 유용한 밀은 예를 들어 어트리터(attritor), 수평 비이드 밀 및 샌드 밀을 포함한다. 통상적으로, 보통의 중등도의 속도(즉, 밀의 최대 통과 속도에 비해 중등도의 속도)로 수평 비이드 밀을 1회 통과시키는 것으로 충분하다. 상당한 양의 분산액이 요구되는 경우, 밀을 통해 분산액을 재순환하는 데 필요한 분쇄 시간이 1 시간 이하면 충분할 것이다, 약 4시간 내지 약 8시간의 분쇄 시간이 필요한 경우도 있다.

입자/희석제 분쇄는, 그 분쇄 조작이 보다 효율적인 비교적 높은 점도에서 수행되는 것이 바람직하다. 작은 뱃지를 처리하기 위한 적절한 기구의 예는 일본의 동경에 소재하는 이가라치 키카이 세이조 컴퍼니 리미티드에서 제조하는 어트리터 모델 6TSG-1-4이다. 이 어트리터는 약 500cc의 물질을 처리하는 용량으로 약 1500 RPM에서 작동하는 약 1 리터의 부침을 가진 물로 냉각된 외부를 가진다.

더 큰 뱃지에 있어서, 적절한 기구는 예를 들어 슬드 머신 코포레이션(플로리다의 세인트 페테르스부르그에 소재)에서 제조하는 0.5 갤론의 수직 샌드 밀 및 프리미어 밀에서 시판하는 수평 비이드 밀을 포함한다. 이 비이드 밀은 분쇄 매질로서 1.3 mm의 스테인레스 스틸 볼을 약 1300 cc를 소모할 수 있고 약 300 내지 약 3300 ft/분의 말단 속도로 작동할 수 있다. 기어 펌프를 사용하여 물질을 연속적으로 공극하여 시간당 약 0.25 내지 10 갤론의 터리 속도를 얻는다.

분쇄는 집합체를 더 작은 집합체 또는 1차 입자로 감소시키만, 일반적으로 1차 입자를 더 작은 입자로 분해하지는 않는다. 만약 큰 입자가 필요한 것보다 많이 존재한다면, 여과가 사용될 수 있다. 적절한 여과는 예를 들어 브룬스윅 테크닉스(티모늄, MD)에서 제조된 모델 C3B4U 3 미크론의 로프가 감긴 필터를 포함하는데, 이는 약 3 미크론보다 큰 입자 또는 집합된 입자를 제거한다. 여과하면 더 균일한 물품이 생성되며 밀접한 내성 기어 펌프에 의한 가압하에 이후의 분해없이 분산을 계측할 수 있게 되는데, 이는 큰 입자가 펌프를 막하게 하는데 기인한다.

분산제는 희석제와 입자의 혼합물에 첨가되어 희석제중 입자의 분산을 안정화하고 입자가 응집되지 않은 상태를 유지하도록 돋는다. 분산제가 사용되는 경우, 희석제-입자 혼합물이 입자의 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 약 100 중량%의 분산제를 함유하는 것이 바람직하다. 입자의 농도는 예를 들어 뉴저지주의 하이츠타운에 소재하는 메틀러-톨레도 인코포레이티드에서 제조하는 모델 DMA-4S 메틀러/파르 밀도 측정기를 사용하여 측정될 수 있다. 적량의 분산제는 입자 및 희석제의 유형에 의해 결정된다.

음이온성, 양이온성 및 비이온성 분산제가 사용될 수 있다. 광유와 같은 희석제 중에서, 유용한 분산제의 예는 텍사스주의 휴스톤에 소재하는 세브론 캐미칼 컴퍼니에서 시판하는 숙신이미드 윤활유 첨가제인 오로아 1200 및 델라웨어주의 월밍تون에 소재하는 ICI 어메리카에서 시판하는 하이퍼머™ LP1 및 LP4를 포함한다. 전기활성 탄소를 포함하는 전극에 대해서는, 순환(cycling)에서 용량의 손실에 의해 입증된 바와 같이 탄소를 손상시키지 않는 분산제를 선택하여야 한다.

희석제-입자 혼합물을 약 150°C로 가열하여 일반적으로 혼합물을 압출기로 끌어올리기 전에 탈기한다. 혼합물은 주변 온도로 냉각되거나 냉각되지 않고 압출기내로 끌어올려질 수 있다. 통상적으로, 중력측정 또는 용적측정의 공급기를 사용하여 중합체를 압출기의 공급 구간내로 공급한다. (대안적인 구체예에서, 입자의 적어도 일부는 중합체와 함께 압출기로 첨가될 수 있다). 열가소성 중합체에 있어서, 공급 구간과 용융 구간의 온도는, 중합체가 희석제에 접촉하기 전에 적어도 부분적으로 용융되도록 선택된다. 입자가 쉽게 분산된다면, 입자는 압출기내로 제어된 속도로 공급될 것이고 희석제는 압출기내로 개별적으로 계측될 수 있다. 또한, 다양한 즉석(in-line) 혼합기가 시판되는데, 이는 입자 및 액체의 흐름으로부터 연속적인 즉석 기제 상에 미립자의 분산액을 제공한다.

이어서, 용융 혼합물이 압출기내에서 중합체에 의해 생성된다. 압출기내에서 충분한 혼합에 이어서, 용융 혼합물이 소정의 형상으로 주조된다. 통상적으로, 필름이 필요하므로, 용융 혼합물이 드롭 다이(drop die)를 사용하여 온도에 의해 제어되는 주조 훨 위에 압출된다. 2중 스크류 압출기가 바람직하다.

소정의 형상의 물질을 형성한 다음, 물질을 냉각하여(바람직하게는 신속하게) 상 전이를 일으킨다. 급냉 조건은 필름의 두께, 압출 속도, 소정의 필름 특성에 따라 좌우된다. 특정 필름에 대한 바람직한 조건은 쉽게 결정될 수 있다. 높은 급냉 온도에 있어서, 필름 강도는 더 낮은 급냉 온도에서 형성된 필름에 비해 감소될 수 있다. 급속한 냉각은, 예를 들어 충분한 저온의 공기중에서 냉각하는 것, 하나 이상의 면을 온도에 의해 조절되는 주조 훨에 접촉시켜 냉각하거나 온도에 의해 제어되는 액체에 물질을 침지시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 급냉시킨 후, 희석제를 제거한다. 희석제를 제거하기 위해 용제가 사용된다면, 잔존하는 용제는 증발에 의해 제거된다.

주어진 중합체-희석제 조합에 있어서, 주조 훈을 사용하여 광학활성 필름을 생성할 수 있다. 주조 온도가 낮아짐에 따라, 생성된 필름이 광학활성일 확률이 증가된다. 통상적으로, 주조 훈을 향한 필름의 면은 더 작은 기공을 가지고 더 밀도가 큰 '외막(skin)'을 가진다. 대안적으로, 공기 온도에 비해 더 높은 주조 훈 온도는 공기 면상에 더 밀도가 큰 표면 층을 형성할 것이다. 일반적으로 낮은 주조 훈 온도는 주조 훈 면상에 강하고 밀도가 큰 필름을 생성할 것이고, 이는 작은 포점 및 높은 결리 수치를 가질 것이다.

2. 중합체-피브릴화 (PF) 공정

다공성 전극을 형성하기 위한 제2의 바람직한 공정은 피브릴-형성 중합체, 윤활제 및 불용성 비팽윤성 입자의 혼합물을 제조하는 것에 관계된다. 비-팽윤성 입자는 50 % 이하로 팽창되는 것이 바람직하다. 시이트 형성 및 윤활제의 제거 후에, 다공성 복합체 물품이 남는다. 이 방법은 다공성 및 평균 기공 크기를 제어할 수 있게 한다. 입자는 복합체 상에 거의 균일하게 분포하고, 피브릴을 형성하는 중합체종에 걸리게 된다. 이 공정은 본원 명세서 중에 참고로 포함된 미국 특허 제 4,153,661호, 제 4,460,642호, 제 5,071,610호, 제 5,113,860호 및 제 5,147,539호에 개략적으로 나타난 공정에 적합하다.

바람직한 중합체는 할로겐화된 비닐 중합체(예: 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE))를 포함한다. 건조 분말 PRFE(예: 텤플론TM 6C)는 출발 물질로서 사용될 수 있다. 대안적으로, 이 공정은 PTFE 입자(예: 델라웨어주의 월밍تون에 소재하는 이 아이 듀폰 데 네무르 캐미칼 노포레이션에서 시판하는 텤플론 30TM, 텤플론 30bTM 및 텤플론 42TM)의 시판용 수성 분산액을 사용하여 수행될 수 있고, 여기서 물은 차후의 공정에 대한 윤활제로서 작용한다. 유백색의 수성 혼탁액은 약 0.05 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터의 입자 크기를 가진 미세한 PTFE 입자를 가질 수 있다. PTFE 분산액은 일반적으로 고체의 대부분이 PTFE 입자로 이루어진, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%의 고체를 함유한다.

시판되는 PTFE 수성 혼탁액은 계면활성제 및 안정화제와 같은 기타 성분을 함유할 수 있는데, 이들은 PTFE 입자의 연속된 혼탁을 촉진한다. 일부 적용에서, 계면활성제를 제거하는 것이 유리한데, 이들이 존재하는 경우 공정 중점에서 소정의 시점에서 추출에 의해 제거한다.

윤활제는 중합체가 윤활제 중에 용해되지 않도록 선택될 수 있다. 바람직한 윤활제는 세척이나 건조에 의해 용이하게 제거되는 물, 유기 용매 및 물과 혼화성이 유기 용매의 혼합물을 포함한다. 유기 용제는 예를 들어 알콜, 케톤, 에스테르 및 에테르를 포함한다. 알콜이 특히 바람직한데, 그 이유는 이들이 용매 추출 또는 건조에 의해 물품을 구성한 후에 유효하게 제거될 수 있기 때문이다. 수-알콜 혼합물은 임의의 비율로 형성될 수 있는데, 바람직하게는 약 4:1 내지 약 1:4, 더 바람직하게는 약 1:1의 비율로 형성될 수 있다. 바람직한 알콜은 C₁-C₆ 알칸올을 포함한다. 다른 바람직한 윤활제는 예를 들어 퍼플루오로화 화합물, 예를 들어 플루오리너트(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판) 등의 조성물을 포함한다. 퍼플루오르화는 불소 원자에 의해 치환된 거의 모든 수소 원자를 나타내기 위해 사용된다. 대안적인 퍼플루오르화된 액체는 갈덴TM 및 풀블린TM 퍼플루오르화된 유체(뉴저지주의 토로페어에 소재하는 오시몬트 USA; 이탈리아의 밀란에 소재하는 몬데디손 그룹의 오시몬트 S.p.A.)를 포함한다.

바람직한 입자는 혼합 온도에서 100 g의 윤활제를 약 1.0 g 이하의 용해도를 가진 것이다. 입자는 윤활제에 대해 흡수성이거나 흡착성을 나타낼 수 있으나, 반드시 그럴 필요는 없다. 윤활제에 대한 입자의 흡수능 및 흡착능은 약 10 중량% 이하인 것이 바람직하고, 1 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 입자는 평균 직경이 약 200 미크론 이하인 것이 바람직하고, 약 1.0 내지 약 100.0 미크론인 것이 더 바람직하고, 약 1.0 미크론 내지 약 40 미크론인 것이 가장 바람직하다. 특정한 탄소 입자를 포함하는 특정 입자의 습윤성 때문에, 이들 입자들이 다량으로 사용되는 경우에는 비수성, 유기 윤활제가 바람직하다.

입자는 조성물의 혼합물을 포함할 수 있다. 입자는 일반적으로 산화환원 활성 물질 및 전도성 물질을 포함하는데, 이들은 천가되어 전극의 기능성을 나타내게 된다. 적절한 산화환원 활성 및 전도성 물질은, 입자들이 불용성이고 비팽윤성인 한, 전술한 바와 같다.

산화환원 활성 및/또는 전도성 물질외에, 혼합물은 비팽윤성 개질제를 포함할 수 있는데, 이는 수용성일 수 있다. 대표적인 비-팽윤성 개질제는 코팅된 입자, 이온 교환 입자, 탄산칼슘, 탄산암모늄, 카울린, 자당, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 제올라이트, 키친, 질석, 점토, 세라믹, 킬레이트화 입자 등을 포함한다. 선택적인, 비-팽윤성 개질제는 총 혼합물의 중량을 기준으로 약 0 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.0 중량%의 양으로 존재한다.

또한, 혼합물은 미립자 중량을 기준으로 하여 수-팽윤성 개질제를 바람직하게는 약 25 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 1 중량% 이하 포함한다. 대표적인 팽윤성 개질제는 전분, 키토산, 개질된 전분(예: 스웨덴의 파마시아에서 시판하는 세파덱스TM 및 세파로즈TM), 아가로즈, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 디비닐벤젠 공중합체, 폴리아크릴아미드, 셀룰로오스 섬유, 카제인, 제인, 가교된 하이드 아교(hide glue), 글리세린에 의해 선택적으로 가소화된 폴리아미드, 및 코팅된 입자(예: 폴리아크릴아미드로 코팅된 실리카)를 포함한다.

과충전 방지를 위한 전하 이동제 및 특정한 작용 첨가제(예: 과충전시에 이산화탄소를 생성하여 배터리의 압력 분출구를 활성화시키는 것을 돋는 탄산리튬)와 같은 소량의 다른 유용한 첨가제가 첨가될 수 있다.

불용성 입자 대 중합체의 중량비는 약 400:1 내지 약 4:1인 것이 바람직하다. 윤활제는, 입자의 흡수능 및 흡착능을 조과하는 양인 약 3 중량% 이상 중합체 덩어리(mass)가 그것의 완전성을 상실하는 양 이하로 첨가되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 약 5 중량% 이상 약 200 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 25 중량% 이상 약 200 중량% 이하, 그보다 더 바람직하게는 약 40 중량% 이상 약 150 중량% 이하로 첨가된다.

입자의 흡수 용량은, 윤활제의 분리없이 소량의 물이 더이상 퍼티와 같은 덩어리내로 흡입되지 않을 때 초과된다. 페이스트로부터 슬러리로의 전이에 따라서 큰 점도 변화가 일어난다. 입자의 흡수 용량을 초과하는 윤활제의 양이 전체 혼합 공정동안 유지되어야 한다. 공극 부피 및 다공성은 사용된 윤활제의 양에 의해 제어된다.

최종 입자의 평균 공극 크기는 일반적으로 0.01 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터이고, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1.0 마이크로미터인 것이 바람직하다. 기공 크기의 분포에 비해, 기공의 약 90% 이상이 약 1 마이크로미터 이하의 크기를 가지는 것이 바람직하다. 수은 주입 공극도에 의해 측정되었을 때 공극 부피이 약 10% 이상 50% 이하인 것이 바람직하고, 약 25% 내지 약 35%인 것이 더 바람직하다.

대안적으로, 필름의 다공성은 필름의 걸리 수치에 의해 정량될 수 있는데, 즉 주어진 용적의 기체가 정해진 면적의 필름을 통과하는 데 소요되는 시간이다. 이 걸리 수치는 50 cc 또는 10 cc의 기체를 사용하는 ASTM 표준 D 726-58(1983)에 주어진 과정에 따라 측정될 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 필름에 대한 걸리 수치는 10 cc 당 2초 내지 100초이다. 필름이 10cc 당 약 50초 이하의 걸리 수치를 나타내는 것이 바람직하고, 10cc 당 약 40 초 이하의 걸리 수치를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

윤활제의 양이 증가되면 공극 부피 및 평균 기공 크기도 증가된다. 공극 부피 및 평균 기공 크기는 피브릴화 공정동안 존재하는 윤활제의 양에 따라 달라지며, 종합체의 양, 입자의 유형 및 크기, 혼합 시간, 온도 및 다른 공정 파라메터를 비롯한 다른 모든 변수는 일정하게 유지된다. 다른 변수는 다공성에 영향을 줄 수 있으나, 윤활제 양에 의해 제공되는 정확한 제어 효과를 가지지는 않는다. 이들 모든 변수의 제어는 생성된 다공성 전극의 높은 수준의 재현성을 제공한다.

PF 공정을 수행하기 위해서, 물질을 혼합하여 연성의 반죽과 같은 혼합물을 형성한다. 고체 분말화된 중합체가 사용되는 경우, 낮은 표면 에너지의 용제가 사용되어 중합체를 혼합물 중에 분산시킬 수 있다. 혼합물은 중합체 입자의 초기 피브릴화를 일으키기에 충분한 온도 및 시간에서 혼합된다. 이 혼합 온도는 용제가 액체 형태를 유지하도록 선택된다. 수성 윤활제를 사용하는 경우, 온도는 약 0 내지 약 90°C인 것이 바람직하고, 약 20 내지 약 60°C인 것이 보다 더 바람직하다.

초기 피브릴화는 성분의 초기 혼합과 동시에 일어날 수 있다. 추가 혼합이 필요한 경우, 피브릴을 형성하는 중합체의 초기 피브릴화를 얻는데 일반적으로 필요한 혼합 시간은 약 0.2분 내지 약 2분이다. 초기 피브릴화는 일반적으로 모든 성분이 퍼티와 같은 상태로 함께 완전히 흡입되는 시점으로부터 약 90초 이내인 것이 최적이다. 더 길거나 짧은 혼합 시간은 열등한 특성을 가진 복합체 사이트를 생성할 수 있다. 최대 점도를 거친 후 또는 도달한 후에 혼합이 종료되는 것이 바람직하다. 이 초기 혼합 결과, 피브릴을 형성하는 중합체 입자의 부분적으로 혼돈된 피브릴화가 일어난다.

집중적인 혼합을 수행하기에 적합한 장치는 때에 따라 내부 혼합기, 니딩(kneading) 혼합기, 이중 날 벗치 혼합기, 내부 혼합기 및 혼합물을 화합시키는 이중 스크류 압출기로 명명되는 시판용 혼합 기구를 포함한다. 이 형태의 가장 많이 사용되는 혼합기로는 시그마-블레이드 혼합기 및 시그마-암 혼합기를 포함한다. 이 형태의 시판용 혼합기는 밴버리 혼합기(코네티컷주의 안소니아에 소재하는 파렐 코포레이션에서 시판), 모걸 혼합기(켄터키주의 플루오렌스에 소재하는 리틀포드 데이 인코포레이티드에서 시판), 브래밴더 프레프 혼합기 및 브래밴더 시그마 블레이드 혼합기(뉴저지주의 사우스 핵캔삭에 소재하는 씨더블유 브래밴더 인스트루먼트에서 시판) 및 로스 혼합기(코네티컷주의 체사이어에 소재하는 알링-랜더컴퍼니에서 시판)의 상표명으로 시판되는 혼합기를 포함한다.

혼합후, 연성의 퍼티와 유사한 덩어리를 광택 장치내로 이동시킨다. 혼합물을 광택기 를 사이에서 반복적으로 2축 광택처리하여 종합체의 추가적인 피브릴화를 일으킨다. 전형적인 윤활제/종합체 조합에 있어서, 광택처리 률은 바람직하게는 약 125°C의 온도, 더 바람직하게는 약 0°C 내지 약 100°C의 온도, 그보다 더 바람직하게는 약 20°C 내지 약 60°C의 온도에서 유지된다. 증발에 의한 윤활제 소실은 캘린더를 통과하는 사이에 치환될 수 있다. 비수성-윤활제에 있어서, 윤활제가 액체인 온도에 따라 조정될 수 있다. 광택처리 동안, 윤활제의 레벨은 충분한 피브릴화가 일어나서 소정의 공극 부피 및 다공성을 생성할 때까지 고체의 흡수능을 초과하는 약 3 종량% 이상의 레벨로 유지된다.

광택처리를 반복하여 독립된 내인성 사이트를 제조한다. 광택처리 를 사이의 간격은 일반적으로 각각의 연속적인 통과로 인해 감소된다. 물질은 통상적으로 풀딩되어 있으나, 반드시 그런 것은 아니며, 캘린더의 통로 사이에서 90도로 회전된다. 캘린더의 통과 회수, 풀딩된 수 및 캡 설정은 생성되는 사이트의 소정의 성질을 얻기 위해 조정될 수 있다. 광택처리가 반복됨에 따라, 인장 강도는 추가의 광택처리로 더 저하되는 최고점에 도달한다. 일반적으로, 최고 인장 강도에 도달한 다음 최저 허용가능한 인장 강도이 하로 악화되기 전에 광택처리를 중단한다. 일반적으로 캘리더 률을 통해 약 10회 내지 약 20회 통과시키는 것이 적절하다. 소정의 두께의 웨브를 얻은 다음, 실온에서 공기 건조시키거나 적절한 온도의 대류 오븐에 두어서 과량의 불활성 유체를 제거한다. 필름이 약 0.1 mm 내지 약 1.0 mm의 최종 두께를 가지는 것이 바람직하며, 약 0.2 mm 내지 약 0.4mm의 두께를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

생성된 사이트가 약 1 메가파스칼 이상의 인장 강도를 가지는 것이 바람직하고, 약 3 메가파스칼 이상의 인장 강도를 가지는 것이 더욱 바람직하다. 사이트는 질적적으로 균일한 다공성을 가지며, 입자가 중합체 피브릴 매트릭스에 일반적으로 균일하게 분포되어 있다. 거의 모든 입자들이 서로서로 분리되어 있지만, 입자들이 우수한 전기 전도성을 얻을 수 있을 정도로 충분히 인접한 상태를 유지한다.

C. 분리기

분리기는 중합체를 포함할 수 있고, 다공성 또는 고체일 수 있다. 분리기는 전극을 생성하는 데 사용되는 유사한 공정에 의해 제조될 수 있다. 전극에 비해 분리기는 전기화학적으로 불활성이다. 환연하면, 분리기는 배터리내에서 산화환원 반응에 관여하지 않는다. 분리기 기능의 일부는 2개의 반쪽 반응에 관여하는 반응물을 분리하여 배터리가 단명하는 것을 방지한다. 이 분리기는 이온성 전도를 제공하여야 하

고 전기적으로 절연성이다.

고체 분리기는 이온의 전도를 제공하여 이온의 총 유동량이 배터리내의 전기적 중성을 유지하는 데 필요하다. 고체 분리기는 물질에 분산된 전해질 이온을 포함하여, 물질중 이온의 혼입에 있어서 액체 용제를 필요로 하지 않고 전이를 제공한다.

전해질은, 액체 가소제를 함유하는 용해된 전해질로 고체 분리기를 팽윤시킴으로써 전체 배터리를 제조하거나 분리기를 형성한 후 고체 분리기의 구조내로 포함될 수 있다. 가소제가 제거된 후 중합체 분리기 내에 이온성 전해질이 남아있을 수 있다. 고체 분리기는 또한 고체 전해질로 불리는데, 이 두번째 용어는 다소 다른 범위를 가질 수 있다.

바람직한 분리기는 다공성이다. 다공성 분리기는 일반적으로 고체 분리기보다 분리기를 가로지르는 주어진 전압에 대해 더 적은 내성을 가진 더 큰 이온 전도성을 제공한다. 다공성 분리기가 중합체 내에 혼입된 입자를 반드시 가져야 하는 것은 아니다. 바람직한 다공성 분리기는 중합체 내에 입자를 포함한다. 구조내에 입자의 존재는 다공성을 파괴시키지 않고 광범위한 효과적인 적층 조건을 제공한다. 일반적으로, 입자로 충전된 분리기는 미충전된 다공성 분리기보다 압축에 대해 저항성을 가지고 있다. 바람직한 입자는 불활성이 있고 전기적으로 전도성을 가지지 않는 것이다. 바람직한 입자는 예를 들어 실리카, 알루미나, 알루미늄 옥사이드, 미카, 점토, CaSiO_x , AlSiO_x 및 유리를 포함한다. 분리기가 약 20 내지 약 98 부피%의 입자를 가지는 것이 바람직하고, 약 40 내지 약 70 부피%의 입자를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

분리기는 이온 전도성을 제공할 필요가 있는데, 바람직하게는 이온 전도성이 전류 생성에서 제한적인 단계가 되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 다공성 분리기는 다공성 중합체 전극보다 높은 공극 부피를 가질 수 있는데, 그 이유는 이들이 활성 물질에 의해 부하되지 않기 때문이다. 다공성 분리기는 약 30 내지 약 80 %의 공극 부피를 가지는 것이 바람직하고, 약 50 내지 약 80 %의 공극 부피를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

분리기의 다공성 및 공극 부피은, 분리기가 합당한 기계적 강도 및 충분한 구조적 완전성을 유지하여 전극이 충분한 절연성을 유지하고 전류를 생성하지 않으면서 산화환원 반응을 일으키지 않도록 하는 조건에 의해서만 제한된다.

분리기가 전극보다 얇아서, 용적을 최소화하고 이온 수송을 최대화하는 것이 바람직하다. 분리기가 약 0.0005 내지 약 0.002 인치인 것이 바람직하고, 약 0.0005 내지 약 0.001인치인 것이 더욱 바람직하다. 분리기의 면적은 전극과 동일하거나 약간 큰 것이 바람직한데, 전극은 분리기에 인접하게 위치하여 전극이 접촉하는 것을 방지한다.

다공성 분리기는 다공성 전극의 생성에 대해 전술한 2가지 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이 공정은 구조내에 전도성 또는 반응성 입자를 포함하지 않기 때문에 분리기의 제조에 적합하다. 분리기를 잡아당겨 기공 크기를 증가시킬 수 있다.

D. 배터리 구성

전술한 바와 같이, 배터리는 중합체 전극 및 분리기(바람직하게는, 하나 이상의 요소가 다공성임)의 다양한 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 배터리는 다공성 전극과 다공성 분리기를 가질 수 있다.

전극은 분리기의 어느 하나의 면에 위치하며, 결합되어 있다. 구성 요소는 밀접하게 결합되어서 저항성을 감소시켜야 하며 충분한 전류를 제공하여야 한다. 구성 요소는 이것의 외부 주변의 힘을 발휘하는 물리적 장벽에 의해 결합될 수 있다. 이 물리적 장벽은 용기, 중합체 코팅 등일 수 있다.

구성 요소가 적층에 의해 결합된 것이 바람직하다. 적층은 적당한 크기를 가진 배터리를 통해 유용한 전류를 제공하는 물리적인 접근을 제공한다. 적층은 물리적 장벽을 사용하는 대안적인 방법에 대해 바람직한데, 그 이유는 저항성이 감소되고 전류가 그에 상응하여 증가되기 때문이다. 놀랍게도, 적층 단계는 구성 요소의 다공성 특성 및 구조적 완전성을 파괴하지 않으면서 다공성 중합체 성분을 사용하여 수행될 수 있다. 적층이 다공성 분리기 구성 요소와 함께 사용되는 경우, 누리기가 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.

적층 단계는 다른 중합체 성분 사이에 접착적 결합을 형성하여야 한다. 적층에 대한 적절한 조건의 선택은 사용된 특정 물질에 따라 달라진다. 특정에는 하기애 기재되어 있다.

목적은 총 사이의 물리적 계면을 제거하거나 또는 적어도 감소시키는 것이다. 중합체 접착성 또는 자가부착성은 총 접촉 면적을 증가시키거나 접촉 면에 존재하는 중합체 쇄의 확산적 얹힘(interlacing)에 의해 촉진될 수 있다. 적층 공정은 물리적 계면, 확산적 얹힘 또는 그 양자에 의해 증가될 수 있다. 전기 한 몇 가지 바람직한 중합체 성분은 통상의 중합체 필름보다 더 압축적이다. 증가된 압축력은 압력이 접촉 면적을 증가시키는 데 보다 효과적이게 한다.

분리기를 2개의 전극에 대해 보호하는 것 이외에, 하나 이상의 전류 콜렉터가 각각의 전극에 부착되는 것이 바람직하다. 전류 콜렉터는 외부 접속부에 대한 배터리의 전극 각각의 접속부를 제공한다. 전류 콜렉터는 다양한 유형을 가지는데, 여기서 바람직한 유형은 전류 콜렉터를 전극에 부착하는 방법에 따라 달라질 수 있다.

예를 들어, 도1에 도시된 바와 같이, 전류 콜렉터(108)(110)는 배터리를 외부 접속부에 부착하기 위한 익스텐션(112), (114)을 가진 얇은 금속 호일일 수 있다. 호일의 표면은 부착성을 증가시키기 위해 거칠게 될 수 있다. 대안적으로, 전류 콜렉터는 금속 그리드(예를 들어, 도3에 도시된 것)일 수 있다. 금속 그리드는 전극의 표면을 통과하여 전극에 대해 전류 콜렉터를 보호할 수 있다. 호일 시이트 또는 그리드는 전극을 분리기에 적층하기 전, 동시 또는 후에 전극에 적층될 수 있다. 호일 또는 그리드는 전극의 단지 일부분 또는 전체에 걸쳐 연장될 수 있다.

또한, 전류 콜렉터는 중합체 전극내에 완전히 포함될 수 있다. 예를 들어, 전류 콜렉터는 중합체 전극의 2개의 사이트사이에 개재될 수 있다. 대안적으로, 전극내에 완성된 전류 콜렉터를 생성하기 위해, 전극이 형성됨에 따라 전류 콜렉터는 중합체 조성물내에 위치할 수 있다. 예를 들어, 전극이 TPIT 공정에 의해 생성되는 경우, 물질은 전류 콜렉터상에, 바람직하게는 그리드 상에 압출될 수 있다. 대안적으로, 전류 콜렉터는 전류 콜렉터 및 하나 이상의 전극 필름을 한 세트의 님 러러 등을 통해 통과시킴으로써 전극에 적층될 수 있고, 바람직하게는 희석제의 추출 단계 이전에 수행될 수 있다. 비교적 저압 및 중간 정도의 온도(바람직하게는 약 25 내지 약 170°C)를 사용하여 적층을 제조하는 것이 바람직하다.

전극을 분리기에 적층하는 것은 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 이들 접근법은 열 적층법, 압력 적층법, 용제 적층법, 부착 적층법 또는 공압출법을 사용하는 것을 포함한다. 열 적층법, 용제 적층법, 부착 적층법은 약간의 압력을 가하는 것을 포함할 수 있다. 적층용으로 적합한 방법은 물질에 따라 달라진다. TIPT 성분에 있어서, 필름에서 희석제를 제거하는 동안 서로 긴밀하게 접촉하고 있는 필름 상태를 유지함으로써 필름은 용제 적층될 수 있는데, 이 방법은 예를 들어 참고로 본원 명세서 중에 포함된 미국 특허 제 4,863,792호에 교시되어 있다. 적층용 용제의 유효성은 용제가 중합체를 팽창시키는 정도에 따라 좌우되며, 개선된 적층은 증가된 팽윤에 상당한다.

접착제를 사용하는 것은 일반적으로 전극에 전류 콜렉터를 적층시키는 데에만 적합하다. 접착제가 전극을 분리기에 적층시키는 데 사용된다면, 이는 이온의 유동을 방해할 수 있다. 바람직한 접착제는 전도성 탄소를 함유하는 폴리에틸렌 라텍스를 포함한다.

또한, 중합체 성분 중 2개 또는 3개의 모든 성분은 전류 콜렉터가 있거나 없거나 공압출될 수 있다. 이 중합체의 공압출은 물질이 TIPT 공정에 의해 제조되는 경우 바람직하게 수행될 것이다. TIPT 공정을 완료하기 위해, 전술한 바와 같이 이어서 공압출된 구조가 급냉되어 상 전이를 일으킬 수 있다.

배터리를 구성하는 데 사용되는 다른 바람직한 물질을 위한 바람직한 적층 기법은 하기 표에 제시되어 있다. 이들은 바람직한 접근법이며, 다른 조합들도 성공적인 결과를 얻으면서 가능할 수 있다.

[표 1]

전극	전류 콜렉터
PF	P, A
TIPT	H, A, E, P

[표 2]

분리기			
전극	TIPT	TIPT(충전됨)	PF
PF	P	H, P	P
TIPT	S, CE	H, S, CE, P	P

표 1과 표 2의 기호

H = 열

P = 압력

S = 용제

A = 접착제

E = 압출

CE = 공압출

E. 추가 처리공정

시판용 배터리에 있어서, 증가된 성능에 대한 요구가 존재한다. 그러므로, 성능 특성이 최적화되는 것이 바람직하다. 전술한 물질이 이온 유동에 대해 우수한 다공성을 가지지만, 추가의 처리 공정이 이를 특성을 보다 개선시킨다는 것이 발견되었다.

먼저, 중합체 전극은 중합체의 융점 근처나 그 이상의 온도에서 가열될 수 있다. 놀랍게도, 이것은 다공성을 파괴하지 않는다. 대신에, 기공 크기가 커지면, 걸리 시간이 감소되고 저항성도 감소된다는 것이 발견되었다. 이러한 변화는 일반적으로 중합체의 융점이나 그 이상에서 최대점에 도달할 때까지, 온도에 따라 증가한다. 이 최대점 이상의 높은 온도를 사용하는 것은 전극을 단지 부서지기 쉬운 상태로 한다. 유사한 처리 공정은 실리카에 의해 충전된 중합체 분리기와 같은 분리기 상에서 수행될 수 있다.

최상의 결과는 일반적으로 중합체의 융융 온도인 약 20 °C 이상 내지 약 20°C 이하에서 얻어진다. 중합체 전극을 표적 온도까지 가열하여 중합체의 유동이 일어나는 시간동안 가열하는 것이 바람직하다. 실험 실적 평가에서, 약 10분의 시간은 오분의 온도에서 필름이 평형화되어 중합체의 유동을 일으키기에 충분

하다. 이 시간은 오븐으로부터 열의 불가피한 손실을 포함하는데, 이는 설정 지점에서 평형화되는 데 필요한 시간 및 개방에 기인한다. 연속적인 인-라인 공정에 있어서, 더 짧은 체류 시간은 필름을 표적 온도로 가열하여 중합체를 유동시키는 데 충분한 시간일 수 있다.

또한, 중합체 전극은 전극의 공극 부피를 감소시키기에 충분한 압력하에서 롤러를 통해 전극을 통과시킴으로써 광택처리될 수 있다. 광택처리는 공극 부피를 감소시켜, 결과적으로 배터리의 용적 측정의에너지 효율을 증가시키고 전도성을 증가시킨다. 또한, 광택처리는 중합체 필름을 가열한 결과 생성될 수 있는 부서짐을 감소시킬 수 있다.

전극이 열처리 및 광택처리되는 것이 바람직하다. TIPT 전극에 있어서, 열처리 및 광택처리는 희석제가 제거된 다음 이루어지는 것이 바람직하다. 대안적으로, 광택처리는 열처리 단계와 동시에 또는 그 전에 수행될 수 있다.

대안적으로, 열 처리 및/또는 광택처리는 적층후 배터리 구성 과정에서 수행될 수 있다. 배터리 구성의 처리 과정은 분리기의 공극 부피를 유의성있게 감소시키지 않는 것이 바람직하다. 이 처리 공정이 배터리 구성 과정에서 수행된다면, 분리기의 구성 요소는 입자를 포함하는 것이 바람직한데, 이는 압축 저항성을 분리기에 부여하고 다공성이 손실되는 것을 방지한다. 또한, 열처리는 광택처리 전에 수행되는 것이 바람직하지만, 광택처리는 열처리와 동시에 또는 그 이전에 수행될 수 있다.

F. 활성화 및 사용

전해질을 최종 생성물에 포함시켜, 사용중에 배터리내로 이온의 유동을 제공한다. 전해질은 제조 공정중에서 다양한 시점에 도입될 수 있다. 이러한 방식으로, 작용성 배터리는 적층 과정에 따라 제조될 수 있다.

대안적으로, 적층은 임의의 전해질의 존재없이 형성될 수 있다. 생성된 구조는 긴 저장 수명을 가지는데, 이는 전극내에 화학 반응을 일으킬 수 있는 이온 유동이 없기 때문이다. 이어서, 전해질이 활성화될 수 있는 최종 배터리에첨가된다. 전극이 고체이지만 분리기가 다공성이라면, 전해질은 이것이 분리기의 공극을 통해 유동하여 전극과 분리기 사이의 전체 영역으로 흔입되기에 충분한 정도로 유동성인 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 배터리에 대한 구체예의 단편적인 투시도이다.

도2는 TIPT 공정에서 사용되는 열가소성 중합체/희석제의 온도-조성 플롯이다. 점선은 일정한 냉각 속도에 대한 온도-농도 플롯이다.

도3은 금속 그리드를 가진 전류 콜렉터의 전면도이다.

도4는 고밀도 폴리에틸렌을 가진 음극을 보유하도록 제조된 코인 전지를 위한 배터리 주기의 함수로서, 밀리암페아 · 시간/g (mAh/g)의 평균용량의 플롯이다.

도5는 초고분자량 폴리에틸렌을 가진 음극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다.

도6는 폴리프로필렌을 가진 음극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 음극은 추가로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도7는 불소화 폴리비닐리덴을 가진 음극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 음극은 추가적으로 열처리되었다.

도8는 고밀도 폴리에틸렌을 가진 양극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가적으로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도9는 초고분자량 폴리에틸렌을 가진 양극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가적으로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도10은 폴리프로필렌을 가진 양극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가적으로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도11은 불소화 폴리비닐리덴을 가진 양극을 보유하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가적으로 열처리되었다.

도12는 TIPT 전극으로 제조된 3가지 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 mAh의 플롯이다.

도13A는 추출 후 광택처리된 HDPE, TIPT 양극 단면의 SEM 사진이다.

도13B는 추출 후 열처리된, 도13A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도13C는 추출 후 열처리 및 광택처리된, 도13A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14A는 추출 후 추가의 처리를 받지 않은 HDPE, TIPT 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14B는 추출 후 광택처리된, 도14A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14C는 추출 후 열처리 및 광택처리된, 도14A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

실시예

걸리 수치 측정

걸리 수치는 필름을 통한 공기 유동에 대한 저항성의 측정이다. 걸리 수치는 50 cc 또는 10 cc의 공기를 사용한 것을 제외하고는 ASTM 프로토콜 D726-58(1983, 1971에 재승인됨), 방법 A(섹션 4.2에서 특정된 것과 같은 적당한 가스켓을 사용함)에 따라 평가하였다. 구체적으로, 이것은 124 mm의 수압에서 일정 용적의 공기가 필름의 영역을 통과하는데 걸리는 초 단위의 시간을 측정한 것이다. 걸리 수치를 평가하는 데 있어서, 공기 유동은 필름의 6.4 cm^2 (1.0 in^2)을 통해서 평가된다. 이어서, 필름은 2개의 플레이트 사이에서 클램프된다. 주어진 공기 유동량에 대한 시간을 실리더 상의 표지를 사용하여 전기적으로 판독한다.

포점 측정

포점은 ASTM F-316-80에 따라서 측정된 바와 같이, 필름에서 가장 큰 경로이다. 에탄올이 시험 액체로서 사용되었다. 액체는 필름의 기공을 충전하기 위해 사용된다. 필름을 통한 가장 큰 경로를 통해 유동이 기포로서 일어날 때까지, 압력을 가한다. 시험 전지의 저압면에 연결되고 물에 잠김 투브로부터 기포가 관찰된다. 필요한 압력은 시험 액체의 표면 장력 및 가장 크기가 큰 경로에 의해 좌우된다. 시험 액체로서 에탄올을 사용한 미크론 단위의 포점은 에서 돌파(breakthrough)에서 9.25/압력(psi)에 상당한다.

저항성

실시예 1-8에 있어서, 필름의 표면상에 서로 평행하게 놓인 2개의 1.5 cm 너비의 알루미늄 막대를 사용하여 인-플레인(in-plane) 전기 저항성을 측정하였다. 300 g/cm^2 의 압력이 되도록 막대의 상부에 중량을 가했다. 일반적으로 결과는 압력에 따라 좌우되었다. 2개의 알루미늄 막대 사이의 저항성은 표준 오옴 측정기를 사용하여 측정하였다. 하기 식을 사용하여 오옴-cm 단위로 저항을 계산하였다.

$$\text{저항} = (\text{인-플레인 저항성} \times \text{필름의 너비} \times \text{필름의 두께}) / \text{막대사이의 거리}$$

실시예 1

고밀도 폴리에틸렌 음극-TIPT 공정

분산기를 사용하여 2487 g의 광유(일리노이주의 시카고에 소재하는 아모코 오일 컴퍼니에서 시판하는 수퍼라 백색 광유 제31번) 및 789 g의 분산제로서 숙신이미드 윤활유 첨가제(캘리포니아주의 샌 프란시스코에 소재하는 세브론에서 시판)인 오로아 1200의 혼합물 중에 7095 g의 LiCoO₂(노쓰 캘러라이나주의 배세머시에 소재하는 FMC에서 시판), 789 g의 VXC72 전도성 탄소(메사추세츠주의 빌레시카에 소재하는 카보트 코포레이션에서 시판)의 순서로 습윤시켜 분산액을 제조하였다. 분산기는 그것의 가장자리 상에 수직 텁니모양의 돌출부를 가진 평평한 디스크를 장착한 고전단 혼합 장치이다. 생성된 혼합물을, 1.3 mm 크롬-강철 비이드를 80 부피% 함유하는 프리미어 밀로부터 1.5 L의 수평 밑에 통과시켰다. 밀은 약 0.5 L/분의 통과 속도로 1800 rpm의 밀단 속도로 작동하였다. 생성된 분산액의 밀도는 1.860 g/cc였다.

밀도가 1.7707 g/cc(25°C)이 될 때까지 분산액을 반복해서 광유 중에 희석시켰다. 이어서, 분산액을 150°C 로 가열하면서 분산기로 혼합하였고 약 20분간 150°C 에서 유지시켰다. 이어서, 압축기의 공급 탱크로 이동시키기 전에 약 35°C 로 냉각시켰다.

버스토프 공회전 2중 스크류 압출기($25 \text{ mm} \times 825 \text{ mm}$)의 제3 구간에서 주입구내로 분산액을 펌프하였다. 고밀도 폴리에틸렌 HDPE(피나에서 시판하는 GM 9255 등급)을 1.35 lb/시의 속도에서 공급 구간(제1 구간)으로 계측하였고, 상기 분산액을 기어 펌프를 사용하여 95.0 cc/분의 근소한 속도로 펌프하였다. 공급 구간에서 시작한 압출기 양상은 380, 490, 490, 400, 330, 320, 330°F 였고, 다이 온도는 330°F 였으며, 스크류 속도는 120 rpm이었다. 32°C 로 가열한 평탄한 주조 훈상으로 8 인치의 다이를 통해 압출시켰다.

생성된 필름은 0.0122 인치의 두께를 가졌고, 실험적으로 측정된 총 필름의 통과 속도는 22.7 lb/시였다. 그러므로, 실제 분산액 공급 속도는 21.4 lb/시였다. 이것과 분산액의 밀도로부터, 오일을 추출한 후 필름내 총 미립자의 함량은 91.1 중량%로 계산되었다.

톨루엔으로 3회 10분간 세척하여 필름으로부터 오일을 추출하였다. 1회 세척시마다 약 1L의 톨루엔이 너비가 7"이고 길이가 12"인 필름 조각에 대해 사용되었다. 이어서, 필름을 진공 휴드내에 걸어서 건조시켰다. 건조 후 두께는 약 0.0119 인치였다. 이 필름의 조각을 약 130°C 에서 10분간 순환 공기 오븐내에서 필름을 걸어둠으로써 추가로 처리하였다. 오븐에서의 추가 처리를 하여 제조된 필름 및 추가처리 없이 제조된 필름상에서의 측정 결과는 하기 표에 제시되어 있다. 필름은 약 126°C 의 HDPE 융점으로 가열하여 걸리 수치가 유의성 있게 감소하였고 포점이 유의성 있게 증가하였다. 놀랍게도, 선형 수축은 단지 6.7 %였다.

[표 3]

	세척/건조 후, 열처리 전	130°C에서 10분간 열처리 후
칼리퍼	11.9	11.1
걸리(초/50 cc)	421	175
포점(미크론)	0.18	0.32
백분율 수축(길이)	-	6.7
저항성(오옴-cm)	205	6.1

실시예 2

고분자량 폴리에틸렌 음극-TIPT 공정

하기 혼합물을 률러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 40TM을 사용하여 제조되었다. 광유(수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 29.3 g을 혼합 챔버(누수를 방지하기 위해 샤프트를 테플론[®] 테이프로 감음)에 첨가하였다. 이어서, 50 rpm으로 교반하면서, 90 중량%의 LiCoO₂(FMC) 및 10 중량%의 VXC72 전도성 탄소(카보트)의 혼합물을 53.2 g을 첨가하였다. 분말 혼합물을 첨가하는 동안, 혼합기의 온도를 주변 온도에서 150°C로 상승시켰다.

LiCoO₂ 및 전도성 탄소를 첨가한 후, 고분자량 폴리에틸렌, UHMWPE(텍사스주의 휴스톤에 소재하는 획스트셀란스에서 시판하는 GUR 4132 등급) 1.34 g을 첨가하였다. 이어서, 혼합기를 밀폐하고 혼합 속도를 100 rpm으로 증가시켰다. 혼합을 15분간 계속하였다. 이 때, UHMWPE를 첨가하였다. 이어서, 용해된 혼합물을 혼합기로부터 제거하였다.

고형화된 혼합물 부분을 2장의 7 mm 폴리에스테르 필름사이에 놓은 후 2장의 알루미늄 플레이트 사이에 두었다. 중합체를 둘러싸고 있는 알루미늄 플레이트를 150°C에서 카버 압반 유압 가압기(인디아나주의 와바쉬에 소재하는 프레드 에스 카버 코포레이션에서 시판하는 모델 2518)내에 두었다. 100 mm의 끼움쇄를 폴리에스테르 필름 사이에 두어 가압기의 밀폐를 방지하였다. 가압기는 6분의 시간에 걸쳐 점차적으로 밀폐되어, 가압기를 완전히 밀폐하기 전에 오일중에 중합체를 재용해시켰다. 이어서, 100 psi를 사용하여 가압기를 밀폐시킨 후, 약 10초후에 개방하였다. 생성된 폴리에스테르 커버 사이트를 가진 가압된 필름을 주변 온도, 약 20°C에서 물에 침지시켜 필름을 급냉하였다.

폴리에스테르 필름을 박리하고 전극위의 물을 닦았다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 오일을 추출하였다. 오일을 추출한 후 생성된 필름은 0.01 인치 두께였다.

실시예 3

폴리프로필렌 음극-TIPT 공정

하기 혼합물을 률러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 40TM을 사용하여 제조되었다. 약 90 중량%의 LiCoO₂(FMC), 10 중량%의 VXC72 전도성 탄소(카보트) 및 광유(수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 31.0 g의 건조 혼합물을 59.4 g을 교대로 혼합 챔버에 첨가하면서 초기에 50 rpm으로 혼합하고 혼합물의 정도가 높아짐에 따라 rpm을 점차 증가시켰다. 이어서 폴리프로필렌, PP(텍사스주의 휴스톤에 소재하는 쉘에서 시판하는 DS D45 등급) 7.72 g을 첨가하였다. 가열을 시작하고 혼합물은 100 rpm으로 혼합하면서 230°C로 가열하였다. PP를 첨가한 후 31분경 일정한 토크에 도달한 것이 분명해졌을 때까지 혼합을 계속하였다. 혼합물을 뜨거운 상태를 유지하고 있을 때 혼합기로부터 제거하였다.

냉각된 혼합물을 21.4 g부를 2장의 7 mm 폴리에스테르 필름(광유의 가벼운 피복재로 피복되어 가압후 필름으로부터 혼합물의 제거를 촉진함) 사이에 놓았다. 혼합물과 폴리에스테르 사이트를 폴리에스테르 필름 사이의 10 mm의 끼움쇄를 가진 카버 가압기내에 직접 배치시켜 가압기가 밀폐되는 것을 방지하였다. 혼합물을 압력을 가하지 않고 3분간 가열한 후, 5초간 40 psi를 사용하여 가압기를 폐쇄시킨 다음 가압기를 개방하고 주변 온도에서 물에 부착된 폴리에스테르 필름으로 생성된 필름을 침지시켜 급냉시켰다.

폴리에스테르 필름을 박리하고, 전극위의 물을 닦고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 툴루엔을 사용하여 오일을 추출하였다. 오일을 추출한 후 생성된 필름은 0.01 인치 두께였다.

실시예 4

불소화 폴리비닐리덴 음극-TIPT 공정

VXC72 전도성 탄소의 6.22 g부를 분산기를 사용하여 94.8 g의 PC중에 혼합시켜 프로필렌 카보네이트(PC)의 정도를 증가시켰다. 이어서, 상기 혼합물을(VXC72 전도성 탄소 2.11 g 및 PC 31.6 g) 33.7 g을 률러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 40TM의 혼합 챔버내로 이동시켰다. 혼합물을 혼합 챔버내에 배치한 다음, 79.8 g의 LiCoO₂를 첨가한 후 7.890 g의 불소화 폴리비닐리덴, PVDF(텍사스주의 휴스톤에 소재하는 솔베이에서 시판하는 솔레프 1010 등급)를 실온에서 40 rpm으로 혼합하면서 첨가하였다. 이어서, 혼합 속도를 100 rpm으로 증가시키고 180°C로 가열을 시작하였다. 가열하면서, VXC72 전도성 탄소(카보트) 1.88 g를 추가로 첨가하였다. 가열을 시작한 후 15분후에 뜨거운 상태를 유지하면서 혼합물을 제거하였다.

필름의 일부를 2장의 폴리이미드 필름 사이에 두고, 폴리이미드 필름 사이의 10 mm의 끼움쇄를 사용하여 150°C에서 커버 가압기내에 두었다. 3분동안 가열한 후, 5초간 100 psi를 사용하여 가압기를 밀폐하였다. 부착된 폴리이미드 필름으로 생성된 필름을 주변 온도에서 틸이온수에 침지시켜 급냉시켰다. 폴리이미드 필름의 상부 사이트를 쉽게 제거하였다. 가압된 필름을 레이저 블레이드를 사용하여 하부 폴리이미드 필름으로부터 제거하였다. 툴루엔 대신에 이소프로필 알콜을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 PC를 필름으로부터 추출하였다. 건조시킨 후, 필름의 두께는 0.011 인치였다.

아래 표에 제시된 바와 같이, 필름을 PVDF의 융점(177°C) 이상인 180°C에서 가열한 결과, 걸리 수치가 유의성 있게 감소하였고 포점이 유의성 있게 증가하였다.

[표 4]

	세척/건조 후, 열처리 전	180°C에서 10분간 열처리 후
칼리퍼	10	10
걸리(초/50 cc)	101	23.5
포점(미크론)	0.84	-
저항성(오옴-cm)	16	6.7

실시예 5

고밀도 폴리에틸렌 양극-TIPT 공정

롤러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 9000TM을 사용하여 하기 혼합물을 제조하였다. 수퍼 에스 전도성 탄소(벨기에의 브뤼셀에 소재하는 엠. 엠. 엠. 카본) 1.46 g을 100°C의 혼합 챔버내에 부어 넣었다. 이어서, 50 rpm에서 혼합하면서 흑연/광유 혼합물 58.8 g을 혼합 챔버내에 부어 넣었다. 분산기를 사용하여 MCMB 6-28 흑연(뉴저지주의 파크 리지에 소재하는 알루미나 트레이딩 코포레이션에서 시판)을 광유(수퍼라 백색 광유 제31번) 94.26 g 중에 혼합시켜 흑연/광유 혼합물을 제조하였다. 흑연/광유 혼합물을 혼합 챔버에 첨가하는 동안 점도가 증가하므로, 혼합 속도를 100 rpm을 증가시켰다.

이어서, HDPE(텍사스주의 라포르테에 소재하는 피나 오일 앤드 케미칼 코포레이션에서 시판하는 1285 등급) 7.86 g을 혼합물에 첨가하였다. HDPE를 함유한 혼합물을 230°C로 가열하였는데, 이는 약 10분에 걸쳐 일어났다. HDPE를 첨가한 후 전체 혼합 시간은 약 36분이었는데, 이는 정상 토크 상태에 도달하게 하는 데 필요한 시간이었다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 16.0 g을 7 mm의 폴리에스테르 사이트 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유하도록 폴리에스테르 사이트를 폴리에스테르 사이트 사이에 놓인 10 mm 끼움쇄를 사용하여 160°C에서 카버 가압기에 두었다. 압력을 가지 않고 가압기내에서 3분간 가열한 후, 50 psi를 사용하여 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리에스테르 사이트로 생성된 필름을 실온에서 물에 침지시켜 급냉하였다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 틀루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다.

실시예 6

초고분자량 폴리에틸렌 양극-TIPT 공정

먼저, MCMB 6-28 흑연 26.89 g 및 수퍼 P(벨기에의 브뤼셀에 소재하는 M. M. M. 카본) 1.47 g의 건조 혼합물은 스파츌라로 혼합하여 제조되었다. 이 혼합물의 일부와 광유(수퍼라 백색 광유 제31번)의 일부의 전체 37.1 g을 40°C의 롤러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버에 교대로 첨가하였다. 물질을 첨가하는 동안, 교반 속도는 50 rpm이었다.

이어서, 초고분자량 폴리에틸렌 UHMWPE(획스트 셀라네스에서 시판하는 GUR 4132 등급) 1.55 g을 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 챔버의 온도를 150°C로 증가시키고 혼합 속도를 80 rpm으로 증가시켰다. UHMWPE의 첨가를 종료한 다음, 10분간 혼합을 계속하였다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 13.1 g을 7 mm의 폴리에스테르 사이트 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유하도록 폴리에스테르 사이트를 폴리에스테르 사이트 사이에 놓인 10 mm 끼움쇄를 사용하여 160°C에서 카버 가압기 내에 두었다. 압력을 가지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리에스테르 사이트를 가진 생성된 필름을 실온에서 물에 침지시켜, 이를 급냉시켰다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 틀루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다. 추가의 열 처리를 하고 필름의 특성을 측정한 것과 추가의 열 처리 없이 필름의 특성을 측정한 결과가 표 5에 제시되어 있다.

[표 5]

	세척/건조 후, 열처리 전	130°C에서 10분간 열처리 후
칼리퍼	6	6
걸리(초/50 cc)	36.8	19.6
포점(미크론)	0.60	0.93
저항성(오옴-cm)	36	9.7

실시예 7

폴리프로필렌 양극-TIPT 공정

수퍼 에스 전도성 탄소를 100°C의 롤러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버내에 부어 넣었다. 50 rpm에서 혼합하면서 흑연/광유 혼합물 59.7 g을 혼합 챔버 내에 부어 넣었다. 분산

기를 사용하여 MCMB 6-28 흑연 83.3 g을 광유(수퍼라
백색 광유 제31번) 91.9 g 중에 혼합시켜 흑연/광유 혼합물을 제조하였다. 흑연/광유 혼합물을 혼합 챔버에 첨가하는 동안 점도가 증가하므로, 혼합 속도를 100 rpm을 증가시켰다.

이어서, 폴리프로필렌, PP(쉘에서 시판하는 DS 5D45 등급) 7.66 g을 혼합물에 첨가하였다. PP를 첨가한 후, 혼합물을 230°C로 가열하였는데, 이는 약 10분에 걸쳐 일어났다. PP를 첨가한 후의 전체 혼합 시간은 약 33분이었다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 14.2 g을 7 mm의 폴리에스테르 시이트(방출을 촉진하기 위해 광유의 박막으로 피복됨) 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유한 폴리에스테르 시이트를 폴리에스테르 시이트 사이에 놓인 10 mm 끼움쇄를 사용하여 160°C에서 카버 가압기 내에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리에스테르 시이트를 가진 생성된 필름을 주변 온도에서 물에 침지시켜, 이를 금냉하였다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 툴루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다.

추가의 열 처리를 하고 필름에 대해 측정한 결과 및 추가의 열 처리 없이 필름에 대해 측정한 결과가 표 6에 나타나 있다.

[표 6]

	세척/건조 후, 열처리 전	180°C에서 10분간 열처리 후
칼리퍼	8.2	8.0
걸리(초/50 cc)	32	-
포점(미크론)	0.66	-
저항성(오옴-cm)	8.96	1.5

180°C에서 10분간 가열한 후, 필름은 깨어지기 쉽게 되었다.

실시예 8

불소화 폴리비닐리덴 양극-TIPT 공정

MCMB 6-28 흑연 91.37 g 및 프로필렌 카보네이트, PC(위스콘신주의 밀워키에 소재하는 알드리치에서 시판) 96.18의 혼합물을 분산기를 사용하여 제조되었다. 이 혼합물의 65.8 g부를 50°C의 롤러 블레이드가 장착된 하아크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버내로 이동시켰다. 이어서, 50 rpm에서 혼합하면서 분말화된 불소화 폴리비닐리덴 PVDF(솔베이사에서 시판하는 솔레프 1010 등급) 8.31 g을 첨가하였다. 온도를 180°C로 증가시켰다.

온도를 올린 후, 추가량의 PVDF 4.156 g 및 수퍼 P 전도성 탄소 1.60 g의 순으로 첨가하였다. 이어서, 교반 속도를 100 rpm으로 증가시켰다. 첨가를 종료한 후 11분간 혼합한 후, 혼합 챔버를 150°C(약 3분)로 냉각하고 혼합물을 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 12 g을 10 mm의 끼움쇄가 2장의 폴리아미드 필름 사이에 삽입된 폴리아미드 필름 2장 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유한 폴리아미드 시이트를 150°C의 카버 가압기 내에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리아미드 시이트를 가진 생성된 필름을 주변 온도에서 탈이온수에 침지시켜, 이를 금냉하였다. PC를 추출하기 위해 이소프로필 알콜을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에 제시된 바와 같이, 폴리아미드 필름을 제거하고 생성된 필름을 세척 및 건조하였다.

추가의 열 처리를 하고 필름에 대해 측정한 결과 및 추가의 열 처리 없이 필름에 대해 측정한 결과가 표 7에 나타나 있다.

[표 7]

	세척/건조 후, 열처리 전	180°C에서 10분간 열처리 후
칼리퍼	13	13
걸리(초/50 cc)	274	77
포점(미크론)	0.21	1.85
저항성(오옴-cm)	2.97	0.69

실시예 9

HDPE를 보유한 배터리-TIPT 공정

코인 전지는 전술한 실시예 1에 기재된 바와 유사한 HDPE 음극 물질로부터 제조되었다. 필름을 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 선택된 전지에 있어서, 최종 열 처리전에 실시예 1의 필름에 유사한 필름은 추가로 처리되었다. 전체 12개의 전지에 대해 각각 4가지 다른 처리 방법에 의해 생성

된 필름을 사용하여 3개의 전지를 제조하였다.

12 인치 x 12 인치의 중합체 전극 필름을 4개의 동일한 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 미처리되었다. 제2 조각은 뉴저지주의 노쓰 버간에 소재하는 릴라이어블 루버 앤드 플라스틱 머시너리 컴퍼니 인코포레이티드에서 시판하는 6 인치의 직경을 가진 강철 밀을 7회 통과시켜 광택처리하였다. 밀을 7회 통과하는 동안 밀내의 간격은 다음과 같이 설정되었다: 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4. 제3 조각은 135°C의 오븐에서 10분간 열 처리되었다. 제4 조각은 제3 조각의 처리에 따라 열 처리된 후, 밀을 5회 통과하여 광택처리되었다. 제4 조각의 광택처리시 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 11, 10, 9, 8, 7.

4개의 처리된 사이트를 3개의 7.1 mm 직경을 가진 원형 전극으로 잘랐다. 음극은 약 15-17 mg의 중량을 가졌다. 3개의 리튬 반 전지를 이들 전극으로부터 제조하였다. 미처리된 전극으로부터 제조된 전지는 건조 성분의 총두께를 기준으로 하여 약 0.009 내지 약 0.010 인치의 두께를 가졌으나, 광택처리된 전극으로부터 제조된 전지는 약 0.007의 두께를 가졌다. 알루미늄 전류 콜렉터를 중합체 음극에 인접하게 두었다. 분리기는 3/8 인치의 직경, 0.001 인치의 두께, 코트란™ 9711(미네소타주의 메이플우드에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 컴파니에서 시판)과 같은 시판되는 다공성 폴리에틸렌 콜렉터 및 구리 전류 콜렉터를 가지고 있었다.

모든 재단된 전극 및 분리기를 전해질의 바이알 중에서 최소 20분 이상 침지시켰다. 전해질은 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 동 용적 혼합물 중 1 M의 LiPF₆를 함유한다. 구성 요소를 음극 커버를 가진 양극 캔내에 두었다. 시각적 지시약 또는 불량한 습윤성에 기해 약 10 ml 이하의 추가 전해질을 첨가하였다.

전지는, 먼저 170 mAh/g의 활성 물질의 용량으로 0.5 ma/cm²의 전류를 가진 4.30 볼트에서 충전되었다. 이어서, 전지를 0.5 ma/cm²에서 3.50-4.20 볼트로 순환시켰다. 충전 및 순환(cycling)은 제너레이션 3.0 소프트웨어로 작동되는 마코르 시리즈 2000 배터리 시험기(오클라호마주의 터사에 소재하는 마코르 인코포레이티드에서 시판) 상에서 시험되었다. 각각의 유형의 동일한 전지로부터의 결과에 대한 평균을 내었다. 그 결과는 도4에 도시되어 있다. 셀의 총 용량은 활성 물질 LiCoO₂의 g당 밀리암페어-시로 측정되었다. 실시예 10-16에서는 3개의 전지를 일반적으로 평균하였으나, 때로는 2개의 전지만을 제조하였다.

실시예 10

UHMWPE를 보유한 배터리-TIPT 음극

실시예 2에 기재된 바와 같이 필름을 제조하였다. 필름을 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 후 필름을 0.011 인치의 두께로 하였다. 이어서, 필름을 실시예 9에서와 같이 2중의 6 인치 직경 강철 밀 내에서 광택처리하였는데, 밀 내에서의 간격은 다음과 같이 감소되었다: 7.5, 5.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.0/(밀 내의 간격 설정은 다시 설정되지 않았음). 광택 처리 후, 필름은 0.006 인치의 두께를 가졌다. 전극은 14.9 내지 15.6 mg의 중량을 가졌다.

실시예 9에서 기재된 바와 같이 배터리가 제조되었다. 전지의 총 용량을 측정하였다. 그 결과는 도 5에 나타나 있다.

실시예 11

PP를 보유한 배터리-TIPT 음극

필름을 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조한 필름을 0.008 인치의 두께를 가졌다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조작으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 전술한 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.008, 0.007, 0.006. 제3 조각은 170°C에서 12분간 오븐에서 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각에 상당하도록 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.010, 0.009, 0.008, 0.007, 0.006.

실시예 9에 기재된 바와 같이 각 음극 필름으로부터 배터리가 구성되었다. 다수의 방전/재충전 주기에 걸쳐서 배터리의 총용량을 측정하였다. 유사하게 처리된 전지 각 유형에 대한 결과를 평균내었다. 결과를 도 6에서 플롯하고 있다.

실시예 12

POVF를 보유한 배터리-TIPT 음극

필름을 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 이소프로필 알콜 중에서 3회 세척하여 PC를 제거하였다. 세척 및 건조한 필름은 0.011 인치의 두께를 가졌다.

추가의 처리를 위해 건조된 필름을 동일한 4개의 조작으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 실시예 9에서 기재한 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.011, 0.010, 0.009, 0.008. 제3 조각은 180°C에서 10분간 오븐에서 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.014, 0.013, 0.012, 0.011, 0.009, 0.008.

실시예 9에 기재된 바와 같이 각 음극 필름으로부터 배터리가 구성되었다. 전지는 4개의 다른 음극 필름으로부터 구성되었다. 수회에 걸쳐 전지의 총용량을 측정하였다. 각 유형의 동일한 전지로부터 측정한 값을 평균내었다. 그 결과를 도 7에서 플롯하고 있다.

실시예 13

HDPE-TIPT 양극을 보유한 배터리

양극은 실시예 5에 기재된 바와 같이 제조되었다. 필름을 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조된 필름은 0.065 인치의 두께를 가졌다.

추가의 처리를 위해 필름을 2개의 동일한 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 실시예 9에 기재된 바와 같이 광택처리되었는데, 밀리미터 단위의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 및 간격 설정에서 2회 통과에 대해서는 다음과 같이 감소되었다: 1. 0. -1. 제2 조각은 히트 건(heat gun) 마스터 히트 건 모델 HG-501A(위스콘신주의 라신에 소재하는 마스터 어플라이언스 코포레이션에서 시판)로 이 모델에 대해 최고 가열 온도는 260 내지 399°C로 가열되었다. 세척한 조각을 알루미늄 호일 배열(층)에 종이 클립으로 고정한 다음, 필름이 시각적으로 어두워지는 것이 관찰되고 조각이 수축될 때까지 가열하였다. 열처리에 소요된 시간은 약 20초였다. 더이상의 수축이나 색변화가 관찰되지 않을 때 가열을 종료한다.

배터리는 실시예 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 2개의 필름으로부터 제조되었다. 종합체 양극을 구리 전류 콜렉터 근처에 두었다. 분리기는 코트란™ 9711 폴리에틸렌 콜렉터였다. 구리 전류 콜렉터에 접한 리튬 디스크는 음극으로서 사용되었다. 모든 재단된 전극 및 분리기를 전해질의 바이알 중에서 최소 20분 이상 침지시켰다. 전해질은 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 동 용적 혼합물 중 1 M의 LiPF₆를 함유한다. 전극과 분리기 각각이 제거되어 습윤되었고 전지내로 조합되었다. 구조를 음극 커버를 가진 양극 캔 내에 두었다. 시각적 지시약 또는 불량한 습윤성에 의해 약 10 ml 이하의 추가 전해질을 추가하였다.

전자는, 먼저 360 mAh/g의 활성 물질의 용량으로 0.5 mA/cm^2 의 전류를 가진 4.30 볼트에서 장입되었다. 이어서, 전지를 0.5 mA/cm^2 의 전류에서 0.01-1.5 볼트로 순환시켰다. 각각의 유형의 동일한 전지로부터의 결과에 대한 평균을 내었다. 그 결과는 도8에 도시되어 있다.

실시예 14

UHMWPE를 보유한 배터리-TIPT 양극

양극 필름 물질을 실시예 6에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조한 필름은 0.0065 인치의 두께를 가졌다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조작으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 전술한 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 6, 5, 4, 3. 제3 조각은 136°C에서 10분간 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 5, 4, 3.

실시예 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 각각의 양극 필름으로부터 배터리를 구성하였다. 전지의 총 용량은 수회의 방전/재충전 주기에 걸쳐 측정되었다. 동일하게 처리된 양극 필름으로부터 구성된 배터리에 대한 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 9에 도시되어 있다.

실시예 15

PP를 보유한 배터리-TIPT 양극

실시예 7에 기재된 바와 같이, 양극 필름 물질을 제조하였다. 필름을 툴루엔을 사용하여 20분동안 3회 세척하였다. 세척 및 건조된 필름은 0.0065 인치 두께였다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조작으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 실시예 9에 기재된 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 7, 6, 5, 4, 3(두번째 통과). 제3 조각은 136°C에서 10분간 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되었다. 열처리 후에 제4 조각은 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2.

실시예 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 각각의 양극 필름으로부터 배터리를 구성하였다. 전지의 총 용량은 수회의 방전/재충전 주기에 걸쳐 측정되었다. 동일하게 처리된 양극 필름으로부터 구성된 배터리에 대한 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 10에 도시되어 있다.

실시예 16

PVDF를 보유한 배터리-TIPT 공정

양극 필름은 실시예 8에 기재된 바와 같이 제조되었다. PC를 제거하기 위해 이소프로필 알콜로 상기 필름을 20분간 3회 세척하였다. 세척 및 건조된 필름은 0.012 인치 두께로 하였다.

건조된 필름을 조각들로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 180°C에서 10분간 오븐 내에서 열처리되었다.

필름의 각각의 조각은 실시예 9에 기재된 바와 같이 배터리를 제조하기 위해 사용되었다. 생성된 전지의 총용량을 측정하였다. 동일한 전지에 대한 측정 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 11에 도시되어 있다.

실시예 17

폴리테트라플루오로에틸렌-PF 양극

1.6 g의 태플론 6C 상품명의 폴리테트라플루오로에틸렌, PTFE(델라웨어주의 월링تون에 소재하는 듀폰사에서 시판) 및 40 g의 플로오리너트 FC-40 용제(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판)과 함께 비이커 내에서 30 g의 XP3 등급의 석유 코크(오클라호마주의 폰카주에 소재하는 코노코에서 시판)를 혼합하였다. 125°F의 를 온도에 100 mm 간격의 를 밀을 통해 물질을 통과시켰다. 생성된 덩어리를 3층으로 풀딩하고 다시 처음 통과된 것과 90도 방향을 가진 밀에 다시 통과시켰다. 풀딩, 90도 회전 및 분쇄 공정을 12회 반복하였다. 이어서, 생성된 웨브를 일정한 방향의 75, 50, 35 및 15의 연속적인 간격으로 밀을 통과시켰다. 이어서, 웨브를 일정한 방향의 100, 75, 50, 35, 20, 15, 10 및 7의 연속적인 간격으로 밀을 통과시켰다. 생성된 전극 물질은 밤새 강제 기류 오븐에서 160°C로 건조하였다.

7.3 mm 직경의 원형 조각을 물질로부터 잘라서, 전극을 제조하였다. 원형 전극은 11.4 mg의 중량 및 250 미크론의 두께를 가졌다. 이어서, 전극을 반대 전극으로서 금속 리튬, 및 2개의 전극 사이에 다공성 코트란™ 9711 분리기를 가진 표준 1225 크기의 코인 전지내에 두었다. 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 동용적 혼합물중에 1M의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시킨 용액 30 마이크로리터부를 전해질로서 첨가하고, 전류 콜렉터로서 구리 및 알루미늄 디스크를 전지의 양의 면과 음의 면 각각에 두었다.

전지를 실온에서 -0.025 내지 1.0 볼트의 임계 전압 사이에서 충전시에 0.72 mA 및 방전시에 0.216 mA의 전류 속도로 반복하였다. 전지는 제1 탈삼입시에 석유 코크의 중량을 기준으로 하여 g당 193 밀리암페아(mAh/g)의 특정 용량을 제공하였다. 이어서, 전지는 99% 이상의 쿠럼 효율을 유지하면서 50회 이상 반복되었다.

실시예 18

폴리테트라플루오로에틸렌-PF 음극

45 g의 LiCoO₂(일본의 세이미 케미칼에서 시판), 3.5 g의 KS44흑연(뉴저지주의 레어룬에 소재하는 팀칼에서 시판), 1.50 g의 XC-72R 카본 블랙(카보트 코포레이션에서 시판), 1.58 g의 태플론 6C 및 36g의 플루오리너트 FC-40의 혼합물을 사용하여 실시예 17의 전극 제조 공정을 반복하였다. 이 물질로부터 잘라낸 원형의 전극은 직경이 7.3 mm, 중량이 21.3 mg, 두께가 250 미크론이였다.

실시예 17(Li 양극)과 동일한 구조를 사용하여 이 전극을 보유한 전지를 제조하였고, 이는 3.5 내지 4.2의 임계 전압에서 충전시 0.216 mA 및 방전시 0.72 mA의 일정한 전류 속도로 실온에서 반복(순환)되었다. 전극 물질은 제1회 삼입에서 LiCoO₂의 중량을 기준으로 하여 132 gAh/g을 제공하였고 99% 이상의 쿠럼 효율을 유지하면서 35회 이상 반복(순환)되었다.

실시예 19

적층 배터리(1)-PF 전극

실시예 17의 양극 물질을 2.5 cm x 5.4 cm의 직사각형 조각으로 잘랐다. 이 물질을 사각형으로 풀딩하고, 카버 가압기 내에 20,000 파운드의 힘을 사용하여 삽입된 구리로 연장된 금속 조각에 가압 부착시켰다. 연장된 금속 전류 콜렉터를 전극 물질보다 약간 작은 크기로 재단하고 하나의 가장 자리로부터 탭이 연장되었다.

2조각의 음극 물질을 실시예 18에 기재된 바와 같이 음극 필름으로부터 재단하였다. 조각들은 2.5 cm²이었다. 이들 전극 조각은 10,000 파운드의 힘에 의해 서로에 가압부착되었는데, 알루미늄에 의해 연장된 금속 전류 콜렉터를 2 조각사이에 삽입하였다. 알루미늄 전류 콜렉터는 음극 조각의 면적보다 약간 작게 재단되었으며, 하나의 면으로부터 연장된 탭을 가졌다.

침강된 실리카를 52 중량% 함유하는 실리카로 충전된 다공성 폴리에틸렌의 조각으로부터 분리기를 재단하였다. 실리카로 충전된 폴리에틸렌을 제조하기 위해, 866 g의 제오틱스™ 265 실리카(메릴랜드주의 하브 디 그레이스에 소재하는 제이 앤 후버 코포레이션에서 시판)를 순환 공기 오븐중 150°C에서 밤새 건조시켰다. 2 인치의 텁니로 된 혼합 헤드를 가진 분산기를 사용하여 건조된 실리카를 2472 g의 광유(아모코에서 시판하는 수퍼라인 백색 광유 제31번) 및 1372 g의 스판 80™(델라웨어주의 월링تون에 소재하는 ICI 어메리카스 인코포레이티드에서 시판) 분산제의 혼합물에 첨가하였다. 약 140°C로 냉각한 다음, 혼합물을 공급액 맹크에 이동시키고, 실시예 1의 25 x 825 mm 이중 스크류 압출기 상에서 82.7 cc/분으로 중간 구간으로 펌프하였다. 피나 1285 HDPE는 1.53 lb/시로 공급 구간내로 계측되었다. 필름 조성물은 실현적으로 측정된 전체 통과 속도 10.63 lb/시, 공지된 HDPE 공급 속도 및 공지된 분산 조성물로부터 계산되었다.

제곱 인치당 100개의 5 mm 높이의 4면 피라미드를 가진 도안(제곱 cm 당 15.5 피라미드)으로 32°C의 설정 지점 온도에서 도안화된 주조 훈상으로의 압출에 의해 급냉되었다. 톨루엔 1 리터로 3회 세척하여 6 인치 x 2 인치의 조각으로부터 오일을 제거하였다. 추출전 두께는 0.0027 인치였고, 추출후의 두께는 0.0025인치였다.

동일한 압출 공정으로부터 생성되었으나 베르트렐 423을 사용한 오일의 추출 후 0.0046 인치의 두께를 가진 다른 필름 조각은 0.13 미크론의 포점을 가지며 172 초/55 cc의 걸리 수치를 가진 것으로 밝혀졌다. 이 필름을 순환 공기 오븐내 130°C에서 10분간 가열한 후, 두께는 0.0045 인치였고, 포점은 0.21 미크론이었으며 걸리 수치는 61초/55cc였다. 이들 결과는 실리카로 충전된 TIPT 필름이 다공성의 손실없이 열을 사용한 적층 처리에서 다공성 분리기와 동일하게 제조될 수 있음을 보여준다.

0.0025 인치 두께의 분리기 조각을 재단하여 음이온 조합체의 전체 영역과 약간 겹쳐지도록 하였다, 이 성분을 정렬하여 분리기 및 음이온이 음이온 상에서 풀딩되어 음극 필름의 모든 표면이 음이온 및 분리

기애 의해 반대되도록 하였다. 환연하면, 양극과 분리기를 2개로 풀딩하고 음극을 그 안에 포개넣는다. 양극과 양그 사이에 분리기를 가진 상기 조립체를 카버 가압기내에 5,000 파운드에서 가압 결하시켜 전지 구성 요소를 생성한다. 전지 구성 요소를 진공하에서 3시간동안 110°C로 건조시켰다.

상기 전지 구성 요소에 전해질을 첨가하여 전지를 활성화시켰다. 전해질을 첨가하기 위해, 전지 구성 요소가 그것의 원래 건조 중량의 25%를 흡수할 때까지 50 부피%의 에틸렌 카보네이트 및 50 부피%의 디메틸 카보네이트의 혼합물에 리튬 비스(퍼플루오로에틸)설포닐 이미드염(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판) 1 몰을 용해시킨 용액중에 전지 구성 요소를 두었다. 생성된 전기화학적 전지(EC)는 0.6cc의 용적 및 1.82 g의 습윤 중량을 가졌다. EC는 전기적 말단을 제공하기 위해 템 말단부를 가진 3 mm의 폴리에틸렌 필름으로부터 제조된 파우치 중에서 열로 밀봉되었다.

상기 조합된 배터리는 4.2 내지 2.75 볼트의 임계 전압에서 일정한 13 mA의 전류에서 순환되었다. 배터리는 52.6 mAh의 용량 및 182.3 mAh의 초기 방전시 에너지를 제공한다. 이는 EC의 치수를 기초로 할 때 300 Wh/L의 용적 에너지 및 100 봉트-시/Kg(Sh/Kg)의 특정 에너지로 번역된다. 놀라운 결과는 에너지 저장 용량 레벨이 외부의 높은 압력에 의해 작동하는 액체 전해질 전지 내에서 얻어진다는 것이다. 일정한 전류 충전은 30분동안 4.2 볼트에서 저해되었다. 얻어진 전압으로부터 측정된 다양한 시간 간격에서 오옴 cm^2 단위의 전지의 임피던스(impedance)는 하기 표로 나타낸다:

완화시간(relaxation time) 면적 특이적 임피던스(Area Specific Impedance; $\Omega \text{ cm}^2$)

10 mm-초	30
1초	35
1분	55
30분	130

상기 임피던스 수치에 의해 나타난 바와 같이, 전지의 내부 저항은 시판되는 리튬 이온 배터리에 필적할 만 하지만, 높은 압력에 대한 요구가 없다. 배터리는 98% 이상의 쿨롬 효율을 유지하면서 50회동안 반복되었다.

실시예 20

적층 배터리(2)-PF 전극

실시예 17 및 18 각각으로부터 양극 물질 및 음극 물질을 15 cm x 5 cm의 조각으로 재단하였다. 분리기로서 사용하기 위해, 실리카로 충전된 PTFE 웨브(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니에서 시판하는 엠포어™)의 유사한 크기의 조각을 이소프로필 알콜 및 물의 50 부피% 혼합물로 포화시킨다. 포화된 실리카로 충전된 PTFE 웨브를 7 mm의 간격으로 설정된 광택처리 밀의 닦을 통과시켰다. 이것은 약 0.023 내지 약 0.011 인치로 물질의 두께를 감소시켰다. 구조체를 7 mm 간격으로 설정된 광택처리 밀의 닦을 통해 통과시킴으로써 양극 분리기 및 음극 층을 함께 적층시켰다. 생성된 적층은 340 미크론의 두께를 가졌고, 개개의 층은 층을 잡아당김으로써 분리될 수 없었다.

새로운 레이저 블레이드를 사용하여 가장 자리상에 3.3 cm인 사각형 전지 구성 요소를 적층으로부터 재단하였다. 니켈 및 알루미늄 호일 전류 수거기를 한 면으로부터 연장된 템 영역을 가진 가장 자리상에 3.1 cm로 재단하였다. 니켈은 전지 구성 요소의 양극 쪽에 사용되고 알루미늄으로 연장된 금속은 음극 쪽에 사용된다. 카본 블랙(콘덕텍스 975)를 폴리에틸렌 라텍스와 혼합시켜 제조된 전도성 접착제로 각각의 호일의 한 면위를 도색하였고 공기 건조하였다. 전류 수거기를 적절히 배치하고 고체 PTFE 필름을 전극 적층/전류 수거기의 샌드위치 구조의 어느 한 면위에 배치하였다. 전지 구조체를 열 적층기를 통과시켜 폴리에틸렌계 전도성 접착제를 통해 각각의 전극으로 전류 수거기에 대해 밀봉하였다. 가장 외부의 고체 PTFE 필름은 박리지로서 작용하였다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 3시간동안 110°C에서 건조시켰다. 이어서, 아르곤으로 충전된 글러브 박스(glove box)내에는, 전지의 구성 요소는 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피%가진 용제 중에 1몰의 리튬 비스(퍼플루오로에틸)설포닐 이미드염(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니에서 시판)을 용해시킨 용액중에 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 중량은 건조시 0.59 g이고, 습윤시 0.91 g이었다. 글러브 박스내에 유지하면서, 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 돌출한 전류 콜렉터에 의해 연결시켰다. 조합된 전지는 28 밀리암페아의 전류를 가지고 4.2 볼트의 전기를 띠었다. 이어서, 전지를 2 내지 20회 주리로부터 98% 이상의 평균 쿨럼 효율로 4.2 내지 2.75 볼트로 20회 동안 반복하였다.

실시예 21

적층 배터리(3)-PF 전극

실시예 17에서의 양극 물질을 가장 자리에서 2 x 3.3 cm로 재단하였다. 2개의 양극의 사각형은 하기 실시예 25에 기재된 바와 같이 전도성 접착제로 도색되었고, 구리 호일을 삼입한 반대쪽 면 위에 가압되었고 60°C에서 건조되었다. LiNiO₂(NC의 베세마시에 소재하는 FMC 코포레이션에서 시판)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 18에서 제조된 바와 같이 음극 물질을 가장 자리에서 2 x 3.2 cm로 재단되었다. 음극의 사각형을, 양극 사각형에 대해 기재한 바와 같이 알루미늄 호일 전류 콜렉터에 부착하였다. 실시예 20에 기재된 바와 같이, 실리카로 충전된 분리기는 가장 자리에서 3.8 cm²으로 재단되었다. 양극, 분리기 및 음극 구성 요소를 함께 적층하여, 박리지로서 작용하는 전지 조립체의 각각의 면 위에 고체 PTFE 필름의 세이트를 보유한 150°C로 가열된 압반 사이에 100 파운드의 힘으로 15초간 가압함으로써 전지 조립체를

제조하였다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 17시간동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피% 함유한 용제 중에 리튬 비스(퍼플루오로메틸에틸)설포닐 이미드염을 용해시킨 1올 용액중에 전지 조립체를 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 중량은 건조시 1.00 g이고, 습윤시 1.28 g이었다. 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 돌출한 전류 콜렉터에 의해 연결시켰다.

전지를 24 mAh의 전류로 4.0의 전압으로 충전하였다. 이어서, 전지를 2 내지 20 주기 동안 약 90% 이상으로 측정된 평균 쿠럼 효율로 4.0 내지 2.75 볼트로 20회 순환시켰다. 전지의 초기 충전은 임피던스 분광분석기를 사용하여 개방 순환에서 임피던스의 특성을 방해하였다. 오옴의 저항을 4.1 오옴에서 측정하였다. 클램프를 사용하여 전지를 압축하였고 오옴의 저항은 다시 4.1 오옴으로 밝혀졌다. 실험 결과는 전지가 낮은 내부 저항을 나타낸다는 것을 보여주는 데, 상기 저항은 외부의 높은 압력의 적용에 의해 향상되지 않는다.

실시예 22

적층 배터리(4)-TIPT 전극

활성 물질로서 XP3 석유 코크(오클라호마주의 폰카시에 소재하는 코노코에서 시판)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5에 기재된 바와 동일하게 가장 자리에서 2 x 3.3 cm²로 재단하였다. 양극 및 음극의 사각형은 실시예 21에 기재된 바와 같이 전류 콜렉터에 대해 보호되어 양극 및 음극 구성 요소를 제조하였다. 실시예 20에 기재된 바와 같은 실리카로 충전된 분리기는 가장 자리에서 3.8 cm²로 재단되었다. 양극, 분리기 및 전극 구성 요소는, 150°C로 가열된 압반 사이에 100 파운드의 힘으로 15초간 가압함으로써 전지 조립체내에 적층되었다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 17시간동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피% 함유한 용제 중에 리튬 비스(퍼플루오로메틸에틸)설포닐 이미드염을 용해시킨 1올 용액중에 전지 조립체를 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 중량은 건조시 0.93 g이고, 습윤시 1.15 g이었다. 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 돌출한 전류 콜렉터에 의해 연결시켰다. 전지를 8 mAh의 전류로 4.2의 전압으로 충전하였다. 이어서, 전지를 2 내지 20 주기 동안 약 90% 이상으로 측정된 평균 쿠럼 효율로 4.0 내지 2.75 볼트로 20회 순환시켰다.

실시예 23

적층 캐터리(5)-TIPT 전극

양극을 제조하기 위해, 비이커내에서 20.31 g MCMB 6-10 탄소(뉴저지주의 파크 리지에 소재하는 알루미나 트레이딩 컴퍼니에서 시판) 및 수퍼 에스 전도성 탄소(벨기에의 브뤼셀에 소재하는 MMM 카본에서 시판)를 스파츌라로 화합물을 혼합하여 건조 혼합물을 제조하였다. 건조 혼합물의 일부를 광유(아모코의 수퍼라 백색 광유 제31번) 총 28.6 g의 일부와 함께 교대로 실온에서 50 rpm으로 작동하는 롤러 블레이드가 장착된 하아크 에오코드 시스템 40TM의 혼합 채비에 첨가하였다. 이어서, 온도를 270°C로 가열하면서 HDPE(피나에서 시판하는 GM 9255, 피나에서 시판하는 1285 등급)를 점차 가하였고 혼합 속도를 100 rpm으로 올렸다. HDPE 첨가를 시작한 지 30분이 지나면, 혼합기를 약 3분에 걸쳐 270°C에서 230°C로 냉각시켰다. 이어서, 혼합기를 개방하고 용융물을 뜨거운 상태에서 제거하였다.

고체화된 용융물의 일부를 180°C에서 5분간 카버 가압기내에서 PET 사이트 사이에 0.015 인치의 블레이드를 사용하여 0.007 인치의 PET 커버 사이트 사이에 두었다. 이어서, 가압기를 100 psi에서 10초간 사용하여 완전히 폐쇄시켰다. 부착된 PET커버 사이트로 생성된 필름은 실온에서 물의 용기중에 침지시킴으로써 냉각되었다. 오일을 함유하는 필름은 약 0.014 인치 두께였다.

양극 필름은 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 건조 후, 양극 필름은 실시예 13에 기재된 것과 같이 열 건으로 열처리되었다. 구리 EXMETTM(코네티컷주의 노가티크에 소재하는 EXMET 코포레이션에서 시판)를 양극 필름에 맞도록 재단하였다. 열 처리된 필름 및 그에 상응하는 cc를 접촉하도록 배치하고(초기 두께 0.0185 인치), 이어서 실시예 9에서와 같이 광택처리하였다. 여기서, mm 단위의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 18, 17, 5, 13, 11, 9, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 2(두번째 통과). 광택처리 후, 필름/cc 복합체는 0.0115 인치의 두께를 가졌다.

양극을 형성하기 위해, 55.62 g의 LiCoO₂(FMC 코포레이션에서 시판) 및 6.18 g의 VXC72 전도성 탄소(카보트 코포레이션에서 시판)를 바이커 내에서 스파츌라로 혼합하여 건조 혼합물을 제조하였다. 건조 혼합물의 일부를 광유(아모코의 수퍼라 백색 광유 제31번) 총 26.2 g의 일부와 함께 교대로 롤러 블레이드가 장착된 하아크 에오코드 시스템 40TM의 혼합 채비에 첨가하였다. 이어서, 온도를 270°C로 가열하면서 HDPE(피나에서 시판하는 GM 9255, 피나에서 시판하는 1285 등급)를 점차적으로 첨가하였다. HDPE 첨가를 시작한 지 30분이 지나면, 혼합기를 약 3분에 걸쳐 270°C에서 230°C로 냉각시켰다. 이어서, 혼합기를 개방하고 용융물을 뜨거운 상태에서 제거하였다.

고체화된 용융물의 일부를 180°C에서 카버 가압기내에서 PET 사이트 사이에 0.015 인치의 끼움쇄를 사용하여 0.007 인치의 PET 커버 사이트 사이에 두었다. 이어서, 가압기를 100 psi에서 10초간 사용하여 완전히 밀폐시켰다. 부착된 PET커버 사이트를 보유한 생성된 필름은 실온에서 물의 용기중에 침지시킴으로써 냉각되었다. 오일을 함유하는 필름은 약 0.009 내지 0.010 인치 두께였다.

음극 필름은 툴루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 필름의 두께는 0.014 인치였다. 건조 후, 음극 필름은 실시예 13에 기재된 것과 같이 열 건으로 열처리되었다. 알루미늄 EXMETTM(코네티컷주의

노가터크에 소재하는 EXMET 코포레이션에서 시판) 전류 콜렉터를 음극 필름에 맞도록 재단하였다. 열 처리된 필름 및 그에 상응하는 cc를 접촉하도록 배치하고(초기 두께 0.010 인치), 이어서 실시예 9에서와 같이 광택처리하였다. 여기서, mm 단위의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 10, 9, 7, 5, 3, 2, 2(두번째 통과). 광택처리 후, 필름/cc 복합체는 0.0075 인치의 두께를 가졌다.

분리기는 실시예 19에서와 같이 제조되었다. 추출전 두께는 0.0032 인치이고 추출후 두께는 0.002 인치였다.

분리기를 5 인치 x 2 인치의 조각으로 재단하였다. 양극 및 음극은 4.5 인치 x 1.5 인치의 조각으로 재단하였다. 분리기를 조합물으로부터 외부로 향한 전류 콜렉터를 가진 양극 및 음극 사이에 두었다. 남은 분리기는 4개의 면 모두에 걸려있다. 그 조합물은 0.021 인치의 두께를 가졌다. 조합물을 실시예 9에 기재된 것과 동일한 밀로 간격 설정을 각각 16.5 mm 및 13 mm로 하여 2회 광택처리하였다. 우수한 부착성이 관찰되었다. 적층 조합물을 레이저 블레이드를 사용하여 탈적층될 수 없었으며 구별되는 완전한 층을 얻었다. 적층된 조합물을 50 부피%의 에틸렌 카보네이트 및 50 부피%의 디메틸 카보네이트의 혼합물을 함유하는 자아(jar)에 7일간 두었다. 적층의 결합은 용제에 의해 영향을 받지 않았다.

실시예 24

TIPT 양극 및 음극

열처리된 광택처리된 양극은 실시예 13에 기재된 바와 같이 제조되었다. 음극 필름은 실시예 9에 기재된 바와 같이 제조되었다. 음극 필름은 톨루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 건조 후, 음극 필름을 실시예 13에 기재된 바와 같이 히드 건으로 열처리하였다. 이어서, 열처리된 필름을 실시예 9에 기재된 바와 같이 광택처리하였는데, 여기서 mm 단위의 간격은 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 2(두번째 통과)와 같이 점차 감소하였다. 광택처리 후, 필름은 0.0076 인치의 두께를 가졌다.

3개의 배터리가 구성되었다. 각각의 양극은 14.3 mg, 14.3 mg 및 14.6 mg의 중량을 가지고, 0.0075, 0.00765 및 0.0077 인치의 두께를 가졌다. 분리기는 실시예 13에 기재된 것과 동일하였다. 전극은 직경이 7.1 mm가 되도록 재단되었고, 분리기는 직경이 3/8 인치가 되도록 재단되었다.

전극과 분리기를 20분간 전해질에 침지시킨 다음 습윤한 것을 조립했다. 전지를 다음 순서로 조립하였다: 음극 캔, 알루미늄 전류 콜렉터, 음극, 분리기, 양극, 구리 전류 콜렉터 및 양극 커버. 불량한 습윤이 육안으로 식별되었을 때, 약 10 마이크로리터 이하를 첨가하였다. 전지를 하기와 같은 2.6 내지 4.2 볼트로 순환되었다.

주기 1-4	0.5 mA/cm ²
주기 5	1 mA/cm ²
주기 6	2 mA/cm ²
주기 7	6 mA/cm ²
주기 8	10 mA/cm ²
주기 9	20 mA/cm ²
주기 10-100	0.5 mA/cm ²

주기 5-9는 속도 용량 시험을 포함하였다. 순환의 결과는 도12에 나타나 있다.

실시예 25

전도성 접착제-전류 콜렉터를 가진 전극의 결합

제조자에 의해 산기가 수산화나륨으로 중화된 자이크텐-NTM(시에테주 카가구 컴퍼니에서 시판) 폴리에틸렌 라텍스 300 g에 31.2 g의 컨더텍스TM 975를 점진적으로 첨가하여 첨가하면서 분산기내에서 혼합하였다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 약 5분간 약 6000 내지 약 7000 rpm으로 전단시켰다.

HDPE 음극의 4.25cm²의 직사각형을 실시예 1에 기재된 바대로 제조하였다. 음극은 약 .0.106 내지 약 0.006 인치의 초기 두께로 광택처리되었다. 광택처리된 전극은 한 장의 알루미늄 호일과 접촉하도록 배치하였다. 2개의 호일을 통한 저항은 10,000 오옴으로 측정되었다. 이어서, 전도성 접착제로 피복된 면은 HDPE 음극에 대향하여 배치되고 강철 실린더 및 손의 압력에 의해 강하게 가압되었다. 생성된 복합체 구조를 60°C의 강제 기류 오븐에서 건조시켰다. 복합체에서 호일 및 전극 필름사이의 부착은 우수한 것으로 밝혀졌다. 복합체를 통한 저항은 2000 오옴으로 밝혀졌다.

실시예 26

SEM 사진

HDPE로부터 제조된 양극에 대한 대표적인 SEM 사진이 도 13 및 14에 도시되어 있다. 도13의 3개의 미소 사진은 광택처리만된 샘플, 열처리만된 샘플 또는 열처리 및 광택처리된 동일한 샘플들 사이에 비교를 제공한다. 유사하게, 도4의 3개의 미소사진은 추가의 처리없거나, 광택처리되었거나 또는 광택처리 및 열처리된 동일한 샘플 사이에 비교를 제공한다.

전술한 구체예는 대표적인 예시의 목적이며, 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 본 발명의 추가적인 구체예는 특허청구범위의 범위에 속한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적층(laminate)를 포함하는 배터리에 사용하기 위한 물품으로서, 상기 적층이

(a) 제1 중합체 전극 및 제2 중합체 전극 사이에 위치한 다공성 중합체 분리기(separator)로서, 상기 전극중 하나 이상이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 전극 중 하나 이상이 약 200 오옴-cm 내지 약 0.1 오옴-cm의 저항을 가지는 다공성 중합체 분리기; 및

(b) 리튬염 전해질을 포함하는 물품.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 중합체 전극 및 상기 제2 중합체 전극이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하는 물품.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극중 하나 이상이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 다공성 중합체 매트릭스는 열가소성 중합체, 전기 전도성 입자 및 산화환원 활성 입자를 함유하며, 상기 산화환원 활성 입자 및 상기 전기 전도성 입자가 화학적으로 구별되는 물품.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극 모두가 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 전극 중 하나는 음극(cathode) 활성 물질을 포함하고, 다른 하나의 전극은 양극(anode) 활성 물질을 포함하는 물품.

청구항 5

제1항에 있어서,

한 쌍의 전류 콜렉터(collector)를 추가로 포함하고, 상기 전류 콜렉터 중 하나가 상기 각각의 전극과 전기적으로 접촉하고 있는 물품.

청구항 6

중합체 분리기가 전극 사이에 위치하도록 한 쌍의 중합체 전극과 중합체 분리기를 함께 적층시키는 단계를 포함하는 배터리 성분의 제조 방법으로서, 상기 중합체 전극의 하나 이상의 구성 요소가 다공성 중합체를 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중합체 분리기가 다공성 중합체 구성 요소를 포함하는 방법.

청구항 8

중합체 화합물 및 약 2 내지 약 15 중량%의 전도성 입자를 포함하며, 약 20 내지 약 60 %의 공극 부피 및 5 미크론의 최대 기공 크기를 가지는 다공성 중합체 전극.

청구항 9

다음을 포함하는 다공성 중합체 음극:

- (a) 중합체 화합물;
- (b) 음극 활성 물질을 포함하는 전기 절연성 또는 반전도성 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및
- (c) 전기 전도성 입자 약 1 내지 약 15 중량%.

청구항 10

다음을 포함하는 분리형 다공성 중합체 양극:

- (a) 중합체 화합물;
- (b) 양극 활성 물질을 포함하는 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및
- (c) 상기 양극 활성 물질과 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자 약 1 중량% 이상.

청구항 11

종합체, 산화환원 활성 입자, 상기 산화환원 활성 입자와 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자, 및 상전이를 일으키기 위한 용해량의 희석제를 포함하는 조성물을 냉각시키는 단계를 포함하는 다공성 종합체 전극의 제조 방법으로서, 상기 종합체는 폴리프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)) 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함하는 방법.

청구항 12

다공성 종합체 물품의 제조 방법으로서, 다공성 종합체 필름의 구조적 완전성을 거의 변화시키지 않고 필름의 기공 크기의 분포를 좁히기에 충분한 시간동안 상기 종합체의 용융 온도인 약 20°C 이하의 온도로 상기 필름을 가열하는 단계를 포함하며, 상기 종합체는 약 25 부피% 이상의 입자를 함유하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 종합체 필름을 광택처리하여 공극 부피를 감소시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

다공성 종합체 전극의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

(a) 윤활제, 팽윤성 피브릴(fibril)-형성 종합체 및 산화환원 활성 입자의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혼합물은 응집 항상성을 가지며 상기 윤활제는 미립자의 흡수 및 흡착 용량을 적어도 3 중량% 만큼 초과하는 양으로 존재하는 단계;

(b) 상기 종합체의 초기 피브릴화를 일으키기에 충분한 시간 및 온도에서 상기 혼합물을 강하게 혼합시키는 단계; 및

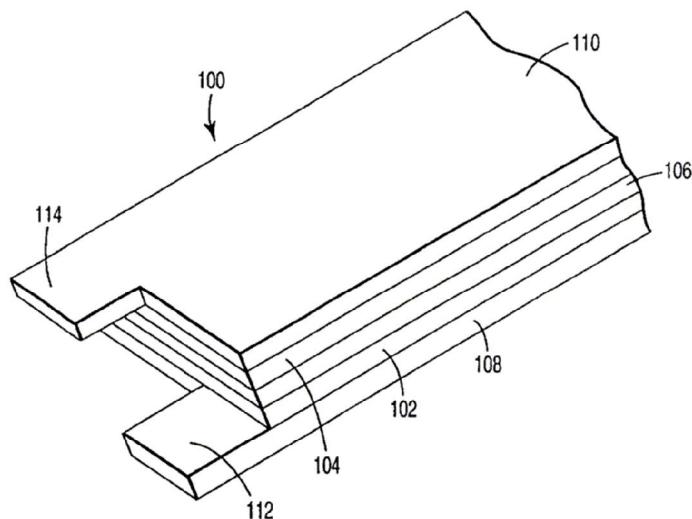
(c) 상기 종합체의 추가적인 피브릴화를 일으키기 위해, 일정한 시간 및 온도로 유지된 광택처리용 롤내의 간격 사이에서 상기 덩어리(mass)를 2축 광택처리하는 단계로서, 이 단계를 반복하여 독립된 내인성 시이트(self-supporting tear resistant sheet)를 제조하는 단계.

청구항 15

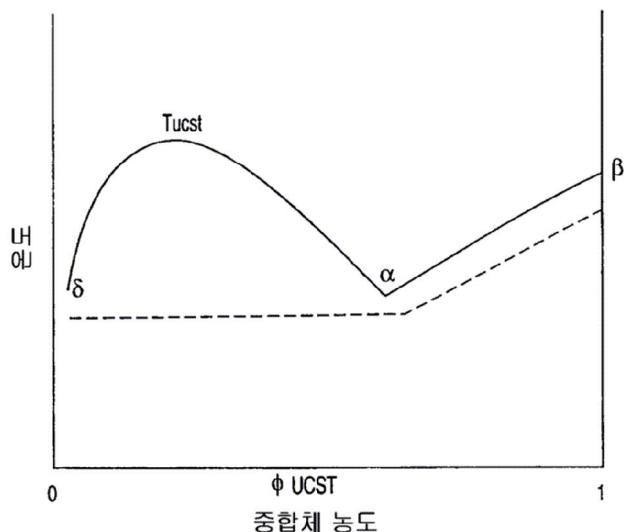
폴리에틸렌 라텍스 및 탄소 입자를 포함하는 전도성 접착제.

도면

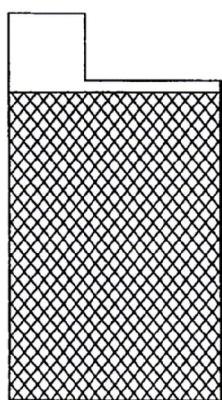
도면1



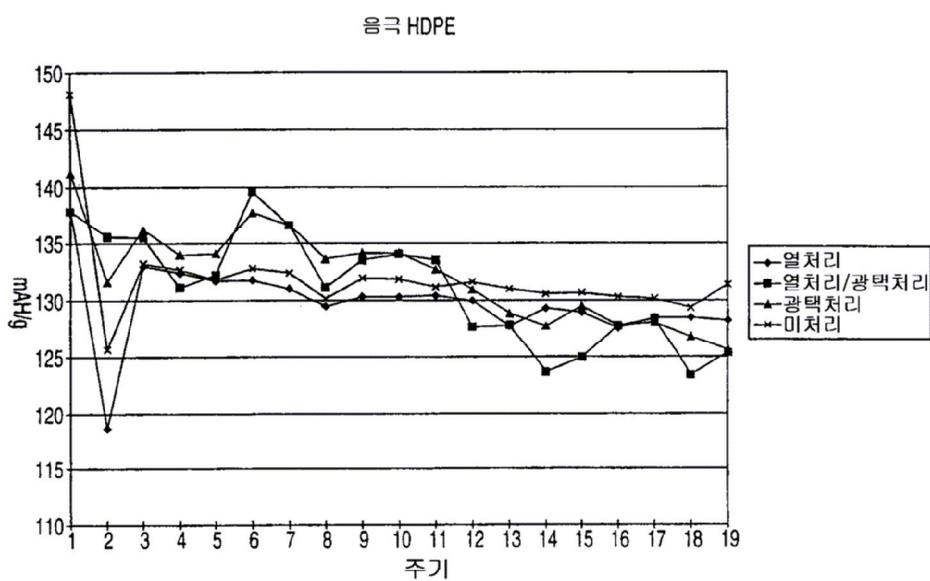
도면2



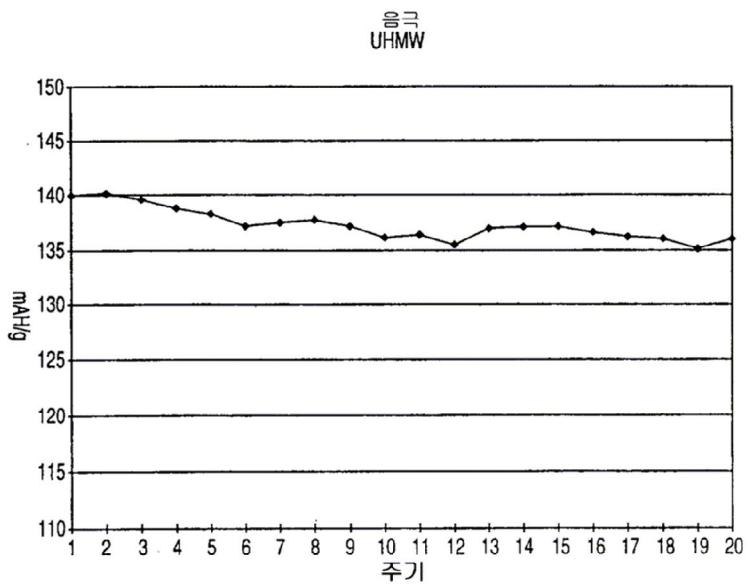
도면3



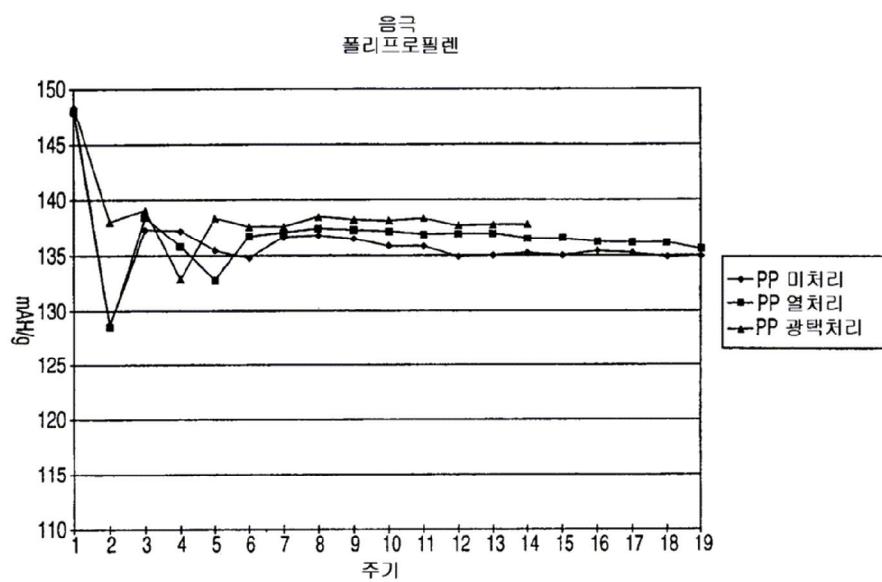
도면4



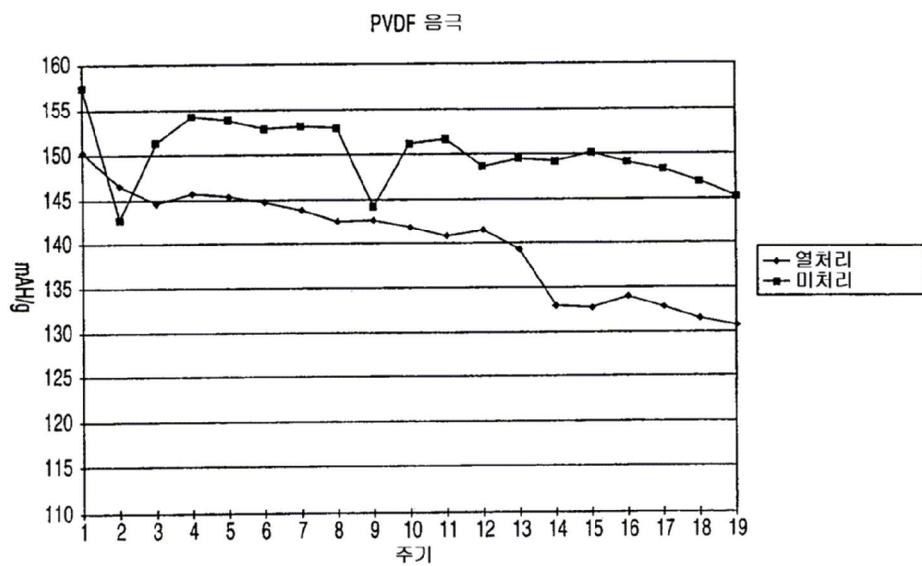
도면5



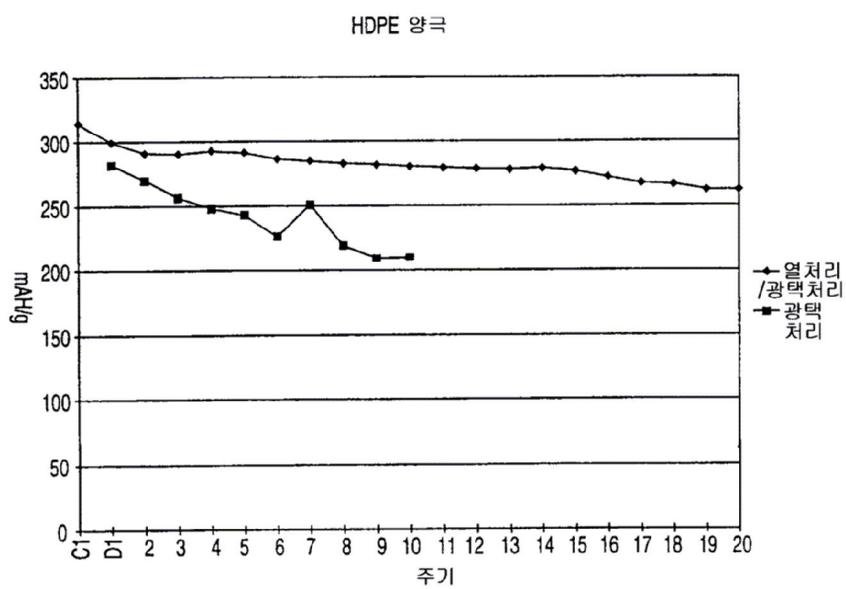
도면6



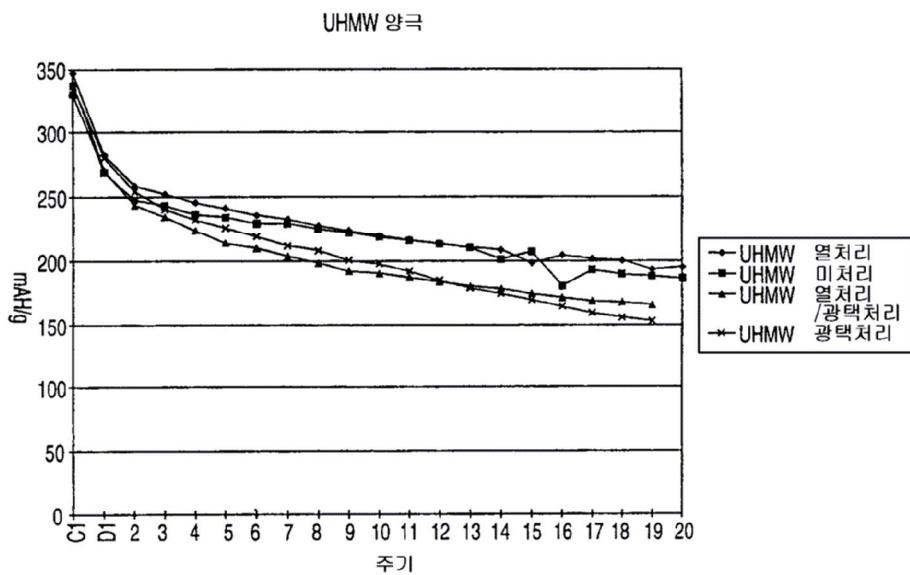
도면7



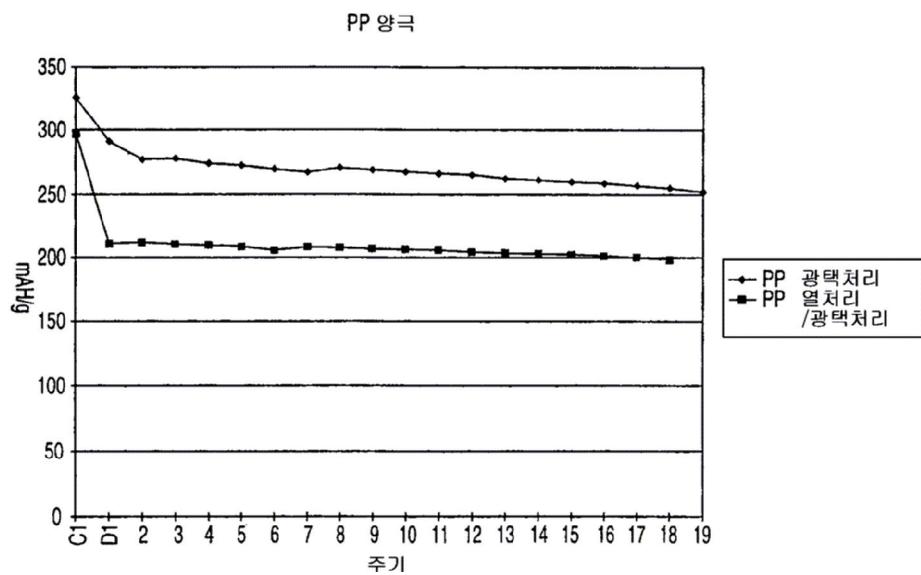
도면8



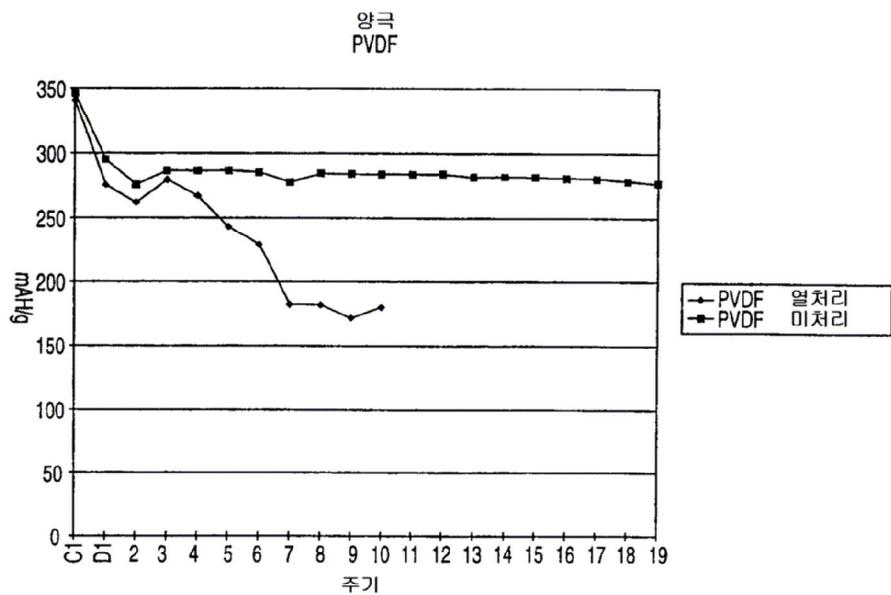
도면9



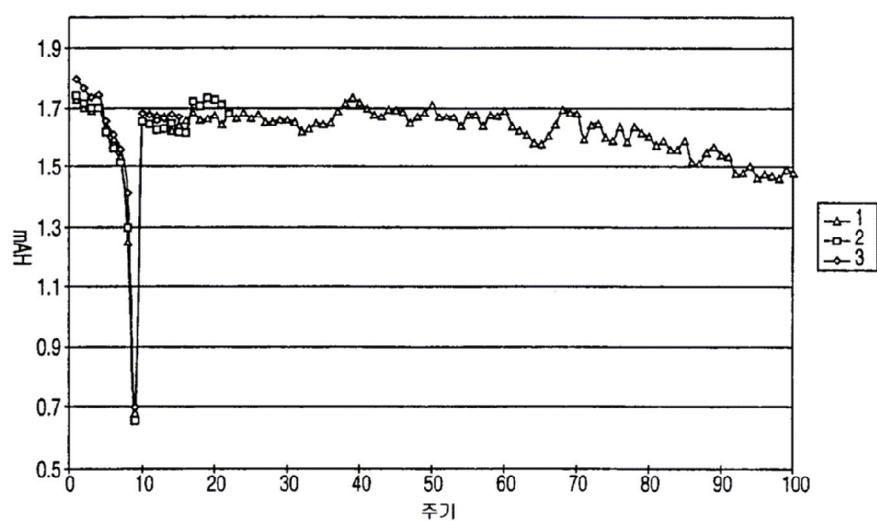
도면10



도면11



도면12



도면 13a



도면 13b

