



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월08일

(11) 등록번호 10-1886878

(24) 등록일자 2018년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7018338

(22) 출원일자(국제) 2010년12월13일

심사청구일자 2015년12월09일

(85) 번역문제출일자 2012년07월13일

(65) 공개번호 10-2012-0123048

(43) 공개일자 2012년11월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/060051

(87) 국제공개번호 WO 2011/081875

국제공개일자 2011년07월07일

(30) 우선권주장

61/286,618 2009년12월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020090053832 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

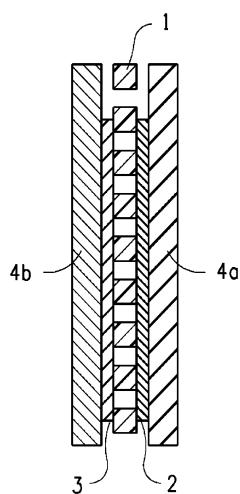
심사관 : 김명희

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 나노웨브를 포함하는 다층 용품

(57) 요 약

본 발명은 제1 전극 재료, 제2 전극 재료, 및 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 이를 재료와 접촉하는 다공성 분리막을 포함하며, 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드의 복수개의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 나노웨브를 포함하는 다층 용품을 제공한다. 다층 용품의 제조 방법 및 이를 이용하는 전기화학 전지가 또한 제공된다. 향상된 특성을 포함하는 폴리이미드 나노웨브를 포함하는 다층 용품이 또한 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

데니스, 조셉, 티.

미국 19365 펜실베니아주 파크스버그 웨스트 에잇
쓰 애비뉴 425

홀로우카, 에릭, 피.

미국 19129 펜실베니아주 필라델피아 바우만 스트
리트 3473

크리쉬나무르티, 란춰미

미국 19808 멜라웨이주 월밍تون 비데르 드라이브
2825

마주르, 스티븐

미국 19803 멜라웨이주 월밍تون 웰던 로드 4601

시몬즈, 글렌, 에드워드

미국 19311 펜실베니아주 아본데일 편우드 드라이
브 139

(56) 선행기술조사문헌

JP2004308031 A*

JP2008002011 A

JP2005019026 A

A.Arzak, et al., Effect of Annealing on the
Properties of Poly(Ether Ether Ketone),
Polymer Eng. Sci., April 1991, Vol.31, No.8

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극 재료, 제2 전극 재료, 및 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 이들 재료와 접촉하는 다공성 분리막을 포함하며, 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함하며, 완전 방향족 폴리이미드는 결정성 지수가 0.2 이상인 것을 특징으로 하는 다층 용품.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA를 포함하는 다층 용품.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 전극 재료, 분리막, 및 제2 전극 재료는 라미네이트 형태로 상호 접착 접촉하는 다층 용품.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 또는 제2 전극 재료 중 적어도 하나와 접착 접촉하는 적어도 하나의 금속 접전 장치를 추가로 포함하는 다층 용품.

청구항 6

제5항에 있어서,

제1 금속 접전 장치를 포함하는 제1 층;

제1 금속 접전 장치와 접착 접촉하는, 제1 전극 재료를 포함하는 제2 층;

제1 전극 재료와 접착 접촉하는, 다공성 분리막을 포함하는 제3 층;

다공성 분리막과 접착 접촉하는, 제2 전극 재료를 포함하는 제4 층; 및

제2 전극 재료와 접착 접촉하는, 제2 금속 접전 장치를 포함하는 제5 층을 추가로 포함하는 다층 용품.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 금속 접전 장치는 구리 포일을 포함하고, 제1 전극 재료는 탄소를 포함하고, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA를 포함하고, 제2 전극 재료는 리튬 코발트 산화물을 포함하고, 제2 금속 접전 장치는 알루미늄 포일을 포함하는 다층 용품.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 및 제2 전극 재료는 동일한 재료인 다층 용품.

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 및 제2 전극 재료는 상이한 재료인 다층 용품.

청구항 10

제6항에 있어서, 제1 및 제2 전극 재료는 동일한 재료인 다층 용품.

청구항 11

제6항에 있어서, 제1 및 제2 전극 재료는 상이한 재료인 다층 용품.

청구항 12

제6항에 있어서, 제1 및 제2 금속 집전 장치는 알루미늄 포일을 포함하고, 제1 및 제2 전극 재료는 탄소를 포함하고, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA를 포함하는 다층 용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다른 전기화학 전지에서 뿐만 아니라 리튬(Li) 및 리튬-이온(Li-이온) 배터리에서의 나노웨브 폴리이미드 분리막의 적용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최신의 에너지 저장 장치의 중요한 실제적 특성은 계속 증가하는 에너지 밀도와 출력 밀도이다. 안전성이 주요 관심사인 것으로 밝혀졌다. 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지는 일반적인 사용에서 최고 에너지 밀도 배터리 중 하나이며, 배터리 분리막의 기계적 파손의 결과로서 단락이 일어날 수 있기 전에 과열의 경우에 전지를 차단시키는, 외부 퓨즈 및 온도 센서를 비롯한 여러 수준의 안전 장치를 요구한다. 리튬-이온(Li-이온) 배터리는 또한 분리막의 기계적 또는 열적 파손으로 인해 단락이 발생하면 폭발과 화재에 처해지게 된다. Li-이온 2차 배터리는 충전과 방전의 여러 사이클에 걸친 내구성에 관한 특별한 도전을 제시한다. 구매 가능한 Li-이온 배터리는 전형적으로 배터리 분리막으로서 미세다공성 폴리프로필렌을 이용한다. 미세다공성 폴리프로필렌은 120°C에서 수축하기 시작하여, 배터리 제조 방법, 배터리의 사용 온도, 및 배터리로부터 이용 가능한 출력을 제한한다.

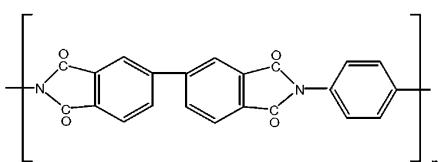
[0003] 제조와 사용 둘 모두에서, 시장에서 일반적인 권취형 전기화학 장치는 장치의 분리막에 심한 기계적 응력을 가한다. 이러한 응력은 제조 결함과 장치 파손을 야기할 수 있다. 기계적 응력은, 예를 들어 단단한 권취를 생성하기 위해 이용되는 제조 동안 분리막의 강한 장력과 압축을 포함할 수 있다. 제조가 완료된 후, 장치 충은 압축 및 인장 응력 하에 있게 된다. 또한, 제조된 장치는 사용 동안 진탕과 충격 응력을 받을 수 있다.

[0004] Li-이온 배터리 및 다른 고에너지 밀도 전기화학 장치를 위한 개선된 분리막을 선택하기 위한 요건은 복잡하다. 적합한 분리막은 우수한 전기화학적 특성, 예를 들어, 높은 전기화학 안정성, 충전/방전/재충전 이력현상, 제1 사이클 비가역적 용량 손실 등과, 우수한 기계적 특성, 예를 들어, 강도, 인성 및 열 안정성을 조합한다.

[0005] 배터리 분리막으로 사용하기 위한 공지된 고성능 중합체에 대한 조사가 이루어졌다. 한 가지 그러한 부류의 중합체가 폴리이미드였다.

[0006] 문헌[The Handbook of Batteries, David Linden and Thomas Reddy, ed., McGraw-Hill, (3rd edition), 2002]은 2차 배터리에서 중요한 기준으로서 제1 사이클 방전 용량 손실을 설명한다(P. 35.19). 부직포 분리막이 일반적으로 Li 및 Li-이온 배터리에서 사용하기에 부적절한 강도를 나타내게 되는 것이 또한 언급되어 있다 (P. 35.29). 이러한 이유로, 저용융 폴리에틸렌 미세다공성 필름이 Li 및 Li-이온 배터리에서 분리막으로서 사용되는 경향이 있다. 그러나, 폴리에틸렌 미세다공성 필름은 가끔씩 급속 방전 최종 용도, 또는 고온 환경에서의 최종 용도와 관련된 고온에 열적으로 적합하지 않다.

[0007] 문헌[Huang et al., Adv. Mat. DOI: 10.1002/adma.200501806]은 폴리아믹산을 전기방사한 후 이를 구조에 의해 나타내지는 중합체로 이미드화하여 폴리이미드 나노섬유 매트를 제조하는 것을 개시한다.



[0008]

[0009] 그렇게 제조된 매트는 그 후 430°C로 가열되고 30분 동안 유지되어, 강도가 증가된다. 배터리 분리막에 대해서는 언급이 없다.

- [0010] 김(Kim) 등의 미국 특허 출원 공개 제2005/0067732호는 폴리이미드 용액을 포함하는 중합체 용액의 일렉트로블로잉(electroblowing)에 의해 중합체 나노웨브를 제조하는 방법을 개시한다. 배터리 분리막에 대해서는 언급이 없다.
- [0011] 혼다(Honda) 등의 일본 특허 출원 공개 제2004-308031A호는 폴리아믹산 용액의 전기방사 후 이미드화에 의해 폴리이미드 나노웨브를 제조하는 것을 개시한다. 배터리 분리막으로서의 유용성이 개시된다.
- [0012] 니시보리(Nishibori) 등의 일본 특허 출원 공개 제2005-19026A호는 리튬 금속 배터리를 위한 분리막으로서 중합체 사슬 내에 설폰 작용기를 가진 폴리이미드 나노웨브의 용도를 개시한다. 폴리이미드는 유기 용매에서 가용성으로 설명되며 나노웨브는 폴리이미드 용액을 전기방사함으로써 제조된다. 실제 배터리가 예시되지는 않는다. 약 200°C로의 나노웨브의 가열이 개시된다.
- [0013] 조(Jo) 등의 국제 특허 공개 WO2008/018656호는 Li 및 Li-이온 배터리 내의 배터리 분리막으로서 폴리이미드 나노웨브의 사용을 개시한다.
- [0014] 유럽 특허 EP 2,037,029호는 Li 및 Li-이온 배터리에서 배터리 분리막으로서 폴리이미드 나노웨브의 사용을 개시한다.
- [0015] 그럼에도 불구하고 우수한 전기화학적 특성, 예를 들어, 높은 전기화학 안정성, 충전/방전/재충전 이력현상, 제1 사이클 비가역적 용량 손실 등과, 우수한 기계적 특성, 예를 들어, 강도, 인성 및 열 안정성을 조합하는 재료로부터 제조된 Li 및 Li-이온 배터리에 대한 필요가 남아 있다.

발명의 내용

- [0016] 일 태양에서, 본 발명은 제1 전극 재료, 제2 전극 재료, 및 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 그들과 접촉하는 다공성 분리막을 포함하는 다층 용품을 제공하며, 여기서 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함한다.
- [0017] 다른 태양에서, 본 발명은 전해질이 안에 배치된 하우징, 및 전해질에 적어도 부분적으로 침잠된 다층 용품을 포함하는 전기화학 전지를 제공하며, 다층 용품은 제1 금속 접전 장치, 제1 금속 접전 장치와 전기 전도성 접촉하는 제1 전극 재료, 제1 전극 재료와 이온 전도성 접촉하는 제2 전극 재료, 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 이들 재료와 접촉하는 다공성 분리막, 및 제2 전극 재료와 전기 전도성 접촉하는 제2 금속 접전 장치를 포함하며, 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함한다.
- [0018] 다른 태양에서, 본 발명은 폴리아믹산을 포함하는 나노섬유를 조립하여 나노웨브를 형성하고, 폴리아믹산 나노섬유를 선택된 온도에서 이미드화하여 폴리이미드 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 제공하고, 나노웨브를 약 5초 내지 약 20분 범위의 기간 동안 선택된 온도보다 50°C 이상 더 높은 온도에 처하게 함으로써, 나노웨브를 제조하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0019] <도 1>
도 1은 본 발명의 다층 용품의 일 실시 형태의 개략도.
- <도 2>
도 2는 본 발명의 다층 용품의 다른 실시 형태의 개략도.
- <도 3a 및 도 3b>
도 3a 및 도 3b는 본 발명의 다층 용품의 추가 실시 형태의 개략도.
- <도 4>
도 4는 본 발명의 다층 용품의 일 실시 형태의 조립 방법의 개략도.
- <도 5>
도 5는 본 발명의 다층 용품의 나선 권취형 실시 형태의 개략도.

<도 6>

도 6은 하나의 적합한 일렉트로블로잉 장치의 개략도.

<도 7>

도 7은 대안적인 적합한 일렉트로블로잉 장치의 개략도.

<도 8>

도 8은 실시예 5에서 제조된 시편에 대한 온도에 대한 이미드화도와 인장 강도 사이의 비교 그래프.

<도 9>

도 9는 실시예 5에서 제조된 시편에 대한 온도에 대한 인장 강도와 결정성 지수 사이의 비교 그래프.

<도 10>

도 10은 실시예 13의 샘플의 인장 강도에 대한 용매 노출의 효과 대 비교에 CNW-B에 대한 용매 노출의 효과를 보여주는 막대 그래프.

<도 11>

도 11은 실시예 14의 샘플에 대한 파괴 강도와 결정성 지수 사이의 관계를 보여주는 막대 그래프.

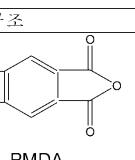
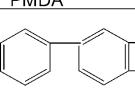
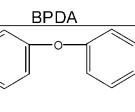
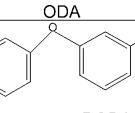
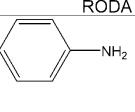
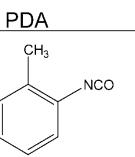
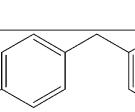
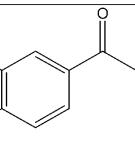
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

본 발명을 위하여, 폴리이미드 분야의 실무와 일치하는, 표 1에 나타난 약어와 명칭이 이용될 것이다:

[0021]

[표 1]

약어	화학명	화학구조
PMDA	파이로멜리트산 이무수불	 PMDA
BPDA	바이페닐테트라카르복실산 이무수불	 BPDA
ODA	옥시다이아닐린	 ODA
RODA	1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠	 RODA
PDA	1,4-페닐렌다이아민	 PDA
TDI	2,4-다이아이소시아네이트 및 2,6-다이아이소시아네이트	 TDI
MDI	메틸렌다이페닐 4,4'-다이아이소시아네이트	 MDI
BTDA	3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수불	 BTDA

[0022]

- [0023] 표 1에 열거되지 않은 다른 이무수물과 다른 다이아민이 또한 본 발명에 사용하기 적합하며, 단 적합한 이무수물과 다이아민은 이하에 설명된 제한과 일치함이 이해되어야 한다.
- [0024] Li-이온 배터리를 위한 실제 분리막의 필수적인 속성은 그것이 사용 조건 하에서 고도의 기계적 보전성을 유지한다는 것이다. 분리막에서 충분한 기계적 보전성이 없으면, 배터리는 작동을 멈출 뿐만 아니라, 사실상 단락되고 폭발할 수 있다. 폴리이미드는 매우 다양한 환경 하에서 강하고 화학적으로 불활성인 것으로 잘 알려져 있다. 그러나, 일반적인 전해질 용매에 처해질 경우 많은 폴리이미드가 수반되는 강도와 인성의 열화와 함께 바람직하지 않게 높은 용매 흡수율을 나타낸다. 심한 경우에는, 중합체가 간단히 용해될 수 있다. 배터리 분리막은 물론 절연성이고 그에 따라서 비전도성이다.
- [0025] 본 발명의 용품은 본 기술 분야의 폴리이미드 나노웨브 분리막에 비하여, 바람직하게 높은 강도 및 인성, 바람직하게 낮은 용매 흡수율, 및 용매 노출 후 바람직하게 높은 강도 보존성을 나타내는 폴리이미드 나노웨브 분리막을 포함한다. 폴리이미드 나노웨브 분리막은 추가로 바람직한 전기화학적 안정성 및 성능을 나타낸다. 본 발명의 실시에 적합한 폴리이미드 나노웨브 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 폴리이미드 분리막은 1300 시간의 노출 후 20 중량% 미만의 전해질 흡수율을 나타낸다. 본 기술 분야의 폴리이미드 나노웨브 분리막은, 이하의 정의에 따라, 불-완전 방향족 나노섬유를 포함하며, 2배 초과의 용매 흡수량 및 수반되는 더 큰 특성 열화를 나타내는 것으로 알려진다.
- [0026] 본 발명은 본 발명의 용품, 즉, 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 분리막으로서 폴리이미드 나노웨브 분리막을 포함하는 전기화학 전지를 추가로 제공한다.
- [0027] 본 발명은 폴리이미드 나노웨브를 5초 내지 20분의 기간 동안 그의 이미드화 온도보다 50°C 이상 더 높은 온도에 처함으로써 본 발명에 사용하기 적합한 폴리이미드 나노웨브 분리막의 특성을 향상시키는 방법을 제공한다. 생성되는 나노웨브는 처리 전의 동일한 나노웨브보다 강하고 용매 흡수성이 낮다.
- [0028] 본 발명을 위하여, 용어 "부직포" 용품의 ISO 9092 정의가 사용될 것이다: "결합 얀 또는 필라멘트를 포함하는 직조, 편직, 터프트 형성, 스티치-접합된 생성물 및 종이를 제외한, 마찰, 및/또는 응집 및/또는 접착에 의해 접합된, 또는 부가적으로 뜨개질되든 되지 않든, 습식-밀링에 의해 웨이브된, 방향성있게 또는 무작위로 배향된 섬유의 제조된 시트, 웨브 또는 배트. 섬유는 천연 또는 제조된 공급물일 수 있다. 이는 스테이플 또는 연속 필라멘트일 수 있거나 또는 현장에서 형성될 수 있다." 본 명세서에서 이용되는 용어 "나노웨브"는 섬유가 1 마이크로미터 미만의 단면 직경을 특징으로 하는 "나노섬유"로 표시되는 부직포 용품의 서브세트를 나타낸다. 본 명세서에서 이용되는 나노웨브는 상대적으로 평탄하고, 가요성이고 다공성이며, 하나 이상의 연속 필라멘트의 레이-다운(lay-down)에 의해 형성되는 평면 구조를 한정한다.
- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "나노섬유"라는 용어는 수평균 직경이 1000 nm 미만, 심지어 800 nm 미만, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 심지어 약 100 nm 내지 400 nm인 섬유를 지칭한다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다. 본 발명에서 이용되는 나노섬유는 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어진다. 예를 들어, 본 발명에 이용되는 나노섬유는 80 wt% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 90 wt% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 95 wt% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 99 wt% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 99.9 wt% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 또는 100 wt%의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드로부터 제조될 수 있다.
- [0030] 나노웨브는 일렉트로블로잉, 전기방사, 및 멜트 블로잉으로 이루어지는 군으로부터 선택된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이하에서 제시되는 구체적 실시 형태에서 이용되는 나노웨브는 일렉트로블로잉에 의해 제조되었다. 나노웨브를 형성하기 위한 중합체 용액의 일렉트로블로잉은 앞서 언급한 킴 등에서 일부 상세히 설명된다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "완전 방향족 폴리이미드"는 구체적으로 90% 이상 이미드화 되는 폴리이미드를 말하며, 여기서 중합체 골격 내의 인접한 폐닐 고리들 사이의 결합의 95% 이상은 공유 결합 또는 에테르 결합에 의해 이루어진다. 결합의 최대 25%, 바람직하게는 최대 20%, 가장 바람직하게는 최대 10%가 지방족 탄소, 설파이드, 설폰, 포스파이드, 또는 포스폰 작용기 또는 그의 조합에 의해 이루어질 수 있다. 중합체 골격을 구성하는 방향족 고리의 최대 5%는 지방족 탄소, 설파이드, 설폰, 포스파이드, 또는 포스폰의 고리 치환기를 가질 수 있다. 90% 이미드화는 폴리아믹산 전구체의 아믹산 작용기의 90%가 이미드로 전환되었음을 의미한다. 바람직하게는 본 발명에 사용하기 적합한 완전 방향족 폴리이미드는 100% 이미드화 되며, 바람직하게는 지방족

탄소, 설파이드, 설퐧, 포스파이드, 또는 포스폰을 전혀 함유하지 않는다.

[0032]

본 발명에 사용하기 적합한 폴리이미드 나노웨브는 폴리아믹산 나노웨브의 이미드화에 의해 제조되며 여기서 폴리아믹산은 하나 이상의 방향족 이무수물과 하나 이상의 방향족 다이아민의 반응에 의해 제조되는 축합 중합체이다. 적합한 방향족 이무수물에는 파이로멜리트산 이무수물(PMDA), 바이페닐 테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 및 그의 혼합물이 포함되지만 이로 제한되지 않는다. 적합한 다이아민에는 옥시다이아닐린(ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(RODA), 및 그의 혼합물이 포함되지만 이로 제한되지 않는다. 바람직한 이무수물에는 파이로멜리트산 이무수물, 바이페닐 테트라카르복실산 이무수물, 및 그의 혼합물이 포함된다. 바람직한 다이아민에는 옥시다이아닐린, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 및 그의 혼합물이 포함된다. 가장 바람직한 것은 PMDA와 ODA이다.

[0033]

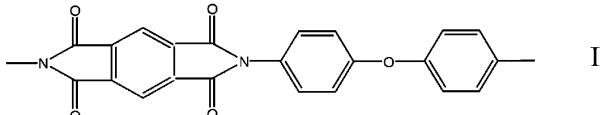
본 발명의 폴리아믹산 나노웨브 이미드화 방법에서, 폴리아믹산은 먼저 용액으로 제조되며; 전형적인 용매는 다이메틸아세트아미드(DMAC) 또는 다이메틸포름아미드(DMF)이다. 본 발명의 실시에 적합한 한 가지 방법에서, 폴리아믹산 용액이 이하에서 상세히 설명되는 바와 같이, 일렉트로블로잉에 의해 나노웨브로 형성된다. 본 발명의 실시에 적합한 대안적인 방법에서, 폴리아믹산 용액이 앞에서 언급된 후앙(Huang) 등에 설명된 바와 같이 전기방사에 의해 나노웨브로 형성된다. 어느 경우든, 나노웨브가 폴리아믹산 용액으로부터 형성되고, 이어서 생성된 나노웨브가 이미드화 되는 것이 필요하다. 본 기술 분야의 전기화학 전지의 나노웨브 분리막의 본 기술 분야에서 이용되는 용매-가용성 폴리이미드와 달리, 본 발명에서 이용되는 완전 방향족 폴리이미드는 매우 불용성이다. 본 기술 분야의 실시자는 폴리이미드 용액 또는 폴리아믹산 용액을 일렉트로블로잉하거나 전기방사한 후 이미드화하는 것을 선택할 수 있다. 본 발명의 실시자는 먼저 폴리아믹산으로부터 나노웨브를 형성한 후, 그렇게 형성된 나노웨브를 이미드화하여야 한다.

[0034]

그렇게 형성된 폴리아믹산 나노웨브의 이미드화는 먼저 나노웨브를 질소 페지된 진공 오븐에서 약 100°C의 온도에서 용매 추출됨으로써 편리하게 실행될 수 있으며; 추출 후, 이어서, 나노웨브는 약 10분 이하, 바람직하게는 5분 이하, 더욱 바람직하게는 30초 이하 동안 300 내지 350°C의 온도로 가열되어 나노웨브를 완전히 이미드화한다. 본 발명의 방법에 따른 이미드화는 90% 이상, 바람직하게는 100% 이미드화를 야기한다. 대부분의 환경 하에서, 분석 방법은 오랜 이미드화 시간 후에도, 100% 이미드화는 드물게 이루어짐을 보여준다. 실제 목적을 위하여, 완전한 이미드화는 이미드화 백분율 대 시간 곡선의 기울기가 0일 때 이루어진다.

[0035]

일 실시 형태에서, 폴리이미드 나노웨브는 파이로멜리트산 이무수물(PMDA) 및 옥시-다이아닐린(ODA)으로부터 형성된 폴리이미드 나노섬유로 본질적으로 이루어지며, 단량체 단위는 구조식



[0036]

에 의해 나타내진다. 폴리이미드는 전형적으로 단량체 단위를 형성하는 축합 반응물의 명칭으로 불린다. 그러한 실무를 본 명세서에서 따를 것이다. 따라서, 구조식 I에 의해 나타내지는 단량체 단위로 본질적으로 이루어지는 폴리이미드는 PMDA/ODA로 표시된다.

[0038]

본 발명이 그에 의해 제한되지 않지만, 중합 방법은 전해질 용액에서 또한 폴리이미드 거동에 영향을 줄 수 있는 것으로 여겨진다. 과량의 이무수물을 허용하는 화학양론적 구성은 아민 말단기를 가진 폴리이미드를 생성한다. 이들 아민 말단기는 전해질 용액과 상호작용할 수 있는 활성 수소를 갖는다. 약간 과량의 이무수물을 갖도록 화학양론을 조정함으로써 또는 아민을 프탈산 무수물과 같은 일무수물로 말단캡핑함으로써, 이들 활성 수소는 불활성화 되어, 전해질 용액과의 상호작용을 감소시킨다.

[0039]

일 태양에서, 본 발명은 제1 전극 재료, 제2 전극 재료, 및 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 그들과 접촉하는 다공성 분리막을 포함하는 다층 용품을 제공하며, 여기서 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함한다. 일 실시 형태에서, 제1 및 제2 전극 재료는 상이하며, 본 발명의 다층 용품은 배터리에 유용하다. 대안적인 실시 형태에서, 제1 및 제2 전극 재료는 동일하며, 본 발명의 다층 용품은 커패시터, 특히 "전자 이중 층 커패시터"로 알려진 그러한 부류의 커패시터에 유용하다.

[0040]

일 실시 형태에서, 제1 전극 재료, 분리막, 및 제2 전극 재료는 라미네이트 형태로 상호 접착 접촉한다. 일 실시 형태에서 전극 재료는 중합체 및 기타 첨가제와 조합되어 나노웨브 분리막의 반대 표면에 접착 적용되는 폐

이스트를 형성한다. 압력 및/또는 열이 인가되어 접착 라미네이트를 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명의 다층 용품이 리튬 이온 배터리에 유용한 일 실시 형태에서, 음전극 재료는 탄소, 바람직하게는 흑연, 코크, 티탄산리튬, Li-Sn 합금, Si, C-Si 복합체, 또는 그의 혼합물과 같은, Li 이온을 위한 인터칼레이팅 (intercalating) 재료를 포함하며, 양전극 재료는 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 인산염, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 인산염, 리튬 코발트 인산염, $MNC(LiMn(1/3)Co(1/3)Ni(1/3)O_2)$, $NCA(Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2)$, 리튬 망간 산화물, 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0042] 일 실시 형태에서 본 발명의 다층 용품은 제1 또는 제2 전극 재료 중 적어도 하나와 접착 접촉하는 적어도 하나의 금속 집전 장치를 추가로 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 다층 용품은 각각의 전극 재료와 접착 접촉하는 금속 집전 장치를 추가로 포함한다.

[0043] 다른 태양에서, 본 발명은 전해질이 안에 배치된 하우징, 및 전해질에 적어도 부분적으로 침잠된 다층 용품을 포함하는 전기화학 전지를 제공하며, 다층 용품은 제1 금속 집전 장치, 제1 금속 집전 장치와 전기 전도성 접촉하는 제1 전극 재료, 제1 전극 재료와 이온 전도성 접촉하는 제2 전극 재료, 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되어 이를 재료와 접촉하는 다공성 분리막, 및 제2 전극 재료와 전기 전도성 접촉하는 제2 금속 집전 장치를 포함하며, 다공성 분리막은 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함한다. 이온 전도성 성분과 재료는 이온을 수송하며, 전기 전도성 성분과 재료는 전자를 수송한다.

[0044] 본 발명의 전기화학 전지의 일 실시 형태에서, 제1 및 제2 전극 재료는 상이하며, 본 발명의 전기화학 전지는 배터리, 바람직하게는 리튬 이온 배터리이다. 본 발명의 전기화학 전지의 대안적인 실시 형태에서, 제1 및 제2 전극 재료는 동일하며 본 발명의 전기화학 전지는 커패시터, 바람직하게는 전자 이중층 커패시터이다. 본 명세서에서 전극 재료가 동일하다고 언급되는 경우, 이는 재료가 동일한 화학적 조성물을 포함함을 의미한다. 그러나, 재료는 입자 크기와 같은 일부 구조적 성분에서는 상이할 수 있다.

[0045] 본 발명의 다층 용품의 추가 실시 형태에서, 전극 재료 중 적어도 하나는 집전 장치로서 작용하는 비다공성 금속 시트 상에 코팅된다. 바람직한 실시 형태에서, 두 전극 재료가 그렇게 코팅된다. 본 발명의 전기화학 전지의 배터리 실시 형태에서, 금속 집전 장치는 상이한 금속을 포함한다. 본 발명의 전기화학 전지의 커패시터 실시 형태에서, 금속 집전 장치는 동일한 금속을 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 금속 집전 장치는 바람직하게는 금속 포일이다.

[0046] 도 1은 본 발명의 용품의 일 실시 형태를 도시한다. 도 1을 참조하면, 그에 도시된 본 발명의 용품은 음전극(2)과 양전극(3) 사이에 배치된, 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 폴리이미드 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 다공성 나노웨브 분리막(1)을 포함하며, 각각의 전극은 각각 비다공성 전도성 금속 포일(4a, 4b) 상에 침착된다. 일 실시 형태에서, 음전극(2)은 탄소, 바람직하게는 흑연을 포함하고, 금속 포일(4a)은 구리 포일이다. 다른 실시 형태에서, 양전극(3)은 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 인산염, 또는 리튬 망간 산화물이고 금속 포일(4b)은 알루미늄 포일이다.

[0047] 일 실시 형태에서, 다층 용품은

[0048] 제1 금속 집전 장치를 포함하는 제1 층;

[0049] 제1 금속 집전 장치와 접착 접촉하는, 제1 전극 재료를 포함하는 제2 층;

[0050] 제1 전극 재료와 접착 접촉하는, 다공성 분리막을 포함하는 제3 층;

[0051] 다공성 분리막과 접착 접촉하는, 제2 전극 재료를 포함하는 제4 층;

[0052] 및

[0053] 제2 전극 재료와 접착 접촉하는, 제2 금속 집전 장치를 포함하는 제5 층을 포함한다.

[0054] 일 실시 형태에서, 제1 층은 구리 포일이고 제2 층은 탄소, 바람직하게는 흑연이다. 다른 실시 형태에서, 제3 층은 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 나노웨브이다. 다른 실시 형태에서, 제4 층은 리튬 코발트 산화물이고 제5 층은 알루미늄 포일이다. 일 실시 형태에서, 제1 층은 구리 포일이고, 제2 층은 탄소, 바람직하게는 흑연이고, 제3 층은 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 나노웨브이고 제4 층은 리튬 코발트 산화물이고 제5 층은 알루미늄 포일이다.

- [0055] 추가 실시 형태에서, 포일은 양전극 또는 음전극-활성 물질로 양면에 코팅된다. 이것은 도 2에 도시한 바와 같이, 분리막을 가지고서 양면 포일을 교변하여 충화함으로써 임의의 크기 - 및 전압 - 의 적층물을 쉽게 형성하도록 한다. 그렇게 도시된 적층물은 도 1에 도시된 본 발명의 상호연결된 복수의 다층 용품을 포함한다. 도 2를 참조하면, 복수의 다공성 폴리이미드 나노웨브 분리막(1)이 음전극(2)과 양전극(3)의 교변층과 함께 적층된다. 일 실시 형태에서, 음전극 재료(2)는 구리 포일(4a)의 양면 상에 침착된 탄소, 바람직하게는 흑연이고, 양전극 재료(3)는 알루미늄 포일(4b)의 양면 상에 침착된 리튬 코발트 산화물이다.
- [0056] 본 발명의 용품의 대안적인 실시 형태가 도 3a에 나타나 있다. 도 3a를 참조하면, 본 발명의 용품은 음전극(2)과 양전극(3) 사이에 배치된, 완전 방향족 폴리이미드의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는, 본 발명에 사용하기 적합한 다공성 나노웨브 분리막(1)을 포함하며, 각 전극은 나노웨브의 반대 면들 상에 직접 침착된다. 전극 재료는 페이스트 압출, 인쇄를 비롯한 본 기술 분야에 잘 알려진 것과 같은 방법에 의해 나노웨브 상에 침착된다. 일 실시 형태에서, 음전극은 탄소, 바람직하게는 흑연을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 양전극은 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 인산염, 또는 리튬 망간 산화물, 바람직하게는 리튬 코발트 산화물을 포함한다.
- [0057] 도 3a의 구성의 추가의 실시 형태가 도 3b에 도시되어 있는데, 여기서는 금속 포일층(4)이 도시된 바와 같이 도 3a의 구조에 추가된다. 바람직한 실시 형태에서, 도 3b의 다층 구조는 라미네이션되어 층들 사이에 밀접한 표면 대 표면 접촉과 부착을 제공한다.
- [0058] 도 2를 다시 참조하면, 도 2에 도시된 충화된 적층물이 액체 전해질(6)을 함유한, 금속 "캔"일 수 있는, 액체-밀봉 하우징(5) 내에 내장될 때 본 발명의 전기화학 전지가 형성된다. 추가 실시 형태에서, 액체 전해질은 유기 용매와 그에 가용성인 리튬 염을 포함한다. 추가 실시 형태에서, 리튬 염은 LiPF_6 , LiBF_4 또는 LiClO_4 이다. 추가 실시 형태에서, 유기 용매는 하나 이상의 알킬 카르보네이트를 포함한다. 추가 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트와 다이메틸카르보네이트의 혼합물을 포함한다. 염과 용매 농도의 최적 범위는 이용되는 구체적 재료 및 예상되는 사용 조건에 따라, 예를 들어, 의도된 작업 온도에 따라 변할 수 있다. 일 실시 형태에서, 용매는 70 부피부의 에틸렌 카르보네이트와 30 부피부의 다이메틸 카르보네이트이고 염은 LiPF_6 이다. 대안적으로, 전해질 염은 리튬 헥사플루오로알시네이트, 리튬 비스-트라이플루오로메틸 셀론아미드, 리튬 비스(옥살레이트)보로네이트, 리튬 다이플루오로옥살라토보로네이트, 또는 폴리플루오르화 클러스터 음이온의 Li^+ 염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0059] 대안적으로, 전해질 용매는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 글리콜 또는 폴리(에틸렌 글리콜)의 에스테르, 에테르 또는 트라이메틸실란 유도체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 부가적으로, 전해질은, 예를 들어 문헌 [K. Xu in Chem. Rev., 104, 4303 (2004)] 및 문헌[S.S. Zhang in J. Power Sources, 162, 1379 (2006).]에서 검토된 바와 같이, Li -이온 배터리의 성능 또는 안정성을 향상시키는 것으로 알려진 다양한 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0060] 충화 적층물과 관련하여, 도 2에 도시된 적층물은 도 1에 도시된 다층 용품에 의해 대체될 수 있다. 또한 존재하지만 도시되지 않은 것은 전지의 각각의 음극 단자와 양극 단자를 외부 전기 부하 또는 충전 수단에 연결하는 수단일 것이다. 적층물 내의 개별 전지가 직렬로 양에서 음으로 서로 전기 접속되는 경우, 적층물로부터의 출력 전압은 각 전지로부터의 조합된 전압과 동일하다. 적층물을 구성하는 개별 전지가 별도로 전기 접속될 경우, 적층물로부터의 출력 전압은 하나의 전지의 전압과 동일하다. 전기 분야의 평균 실무자는 언제 별도 배열이 적절하며, 언제 별도로 적절한지 알 것이다.
- [0061] 리튬 이온 배터리는 원통형, 프리즘형, 파우치형, 권취형, 및 라미네이트형을 비롯한 다양한 형태로 이용가능하다. 리튬-이온 배터리는 다양한 상이한 응용(예를 들어, 소비자 전자장치, 전동 공구, 및 하이브리드 전기 차량)에서 용도를 찾는다. 리튬 이온 배터리의 제조 방법은 NiCd 및 NiMH 와 같은 다른 배터리의 방법과 유사하지만, Li -이온 배터리에 사용되는 재료의 반응성 때문에 더 신중을 요한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용하기 적합한 리튬 이온 전지 내의 양전극과 음전극은 형태가 서로 유사하며, 유사하거나 동일한 장비에서 유사한 공정에 의해 제조된다. 일 실시 형태에서, 활성제가 전류를 전지 내외로 전도하는 접전 장치로 작용하는 금속 포일, 바람직하게는 Al 포일 또는 Cu 포일의 양면 상에 코팅된다. 일 실시 형태에서, 음전극은 구리 포일 상에 흑연 탄소를 코팅하여 제조된다. 일 실시 형태에서, 양전극은 리튬 금속 산화물(예를 들어, LiCoO_2)을 Al 포일 상에 코팅하여 제조된다. 추가 실시 형태에서, 그렇게 코팅된 포일은 큰 릴(reel) 상에 권취되고 100 내지 150°C 범위의 온도에서 건조된 후 이를 전지 제조를 위한 건조실 내부로

가져온다.

[0063] 도 4a를 참조하면, 각 전극의 경우, 활성제(41)가 결합제 용액(42), 및 전도성 충전제(43), 예를 들어, 아세틸렌 블랙과 배합된다. 그렇게 형성된 배합물은 정밀 조절기(44)를 통해 혼합 탱크(45)로 공급되며, 여기서 배합물은 균질한 외관이 될 때까지 혼합된다. 적합한 결합제에는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 단일중합체 및 공중합체, 스티렌 부타다이엔 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 폴리이미드가 포함되지만 이로 제한되지 않는다. 이어서, 그렇게 형성된 슬러리는 펌프(46)로 중력 공급되거나 압력 공급되며, 펌프는 슬러리를 필터(47)를 통해 펌핑한 후 코팅 헤드(48)로 펌핑한다. 코팅 헤드는 제어된 양의 슬러리를 공급 롤(410)로부터 공급되는 이동 금속 포일(49)의 표면 상에 침착시킨다. 그렇게 코팅된 포일은 100 내지 150°C로 설정된 오븐(412)을 통해 일련의 롤(411)에 의해 운반된다. 오븐 입구에 배치된 나이프 에지(413)가 포일 위에 조정 가능한 거리에 위치되며; 그에 의해 형성된 전극의 두께는 나이프 에지와 포일 사이의 갭을 조정하여 제어된다. 오븐에서, 용매는, 전형적으로 용매 회수 유닛(414)을 통해 휘발된다. 이어서, 그렇게 건조된 전극은 권취 롤(415)로 전달된다.

[0064] 건조 후 얻어진 전극 두께는 전형적으로 50 내지 150 마이크로미터 범위이다. 만일 포일의 양면 상에 코팅을 생성하는 것이 바람직하다면, 일면이 코팅된 포일은 다시 코팅 기계 내로 공급되지만, 비코팅 면이 슬러리 침착을 수용하도록 배치된다. 코팅 후, 이어서, 그렇게 형성된 전극은 캘린더링되고 선택적으로 상이한 크기의 배터리를 위해 좁은 스트립으로 슬릿 절단된다. 포일 스트립의 가장자리의 임의의 벼(burr)는 전지에서 내부 단락을 야기할 수 있으므로 슬릿 절단 기계는 매우 정밀하게 제조되고 유지되어야 한다.

[0065] 본 발명의 전기화학 전지의 일 실시 형태에서, 본 발명의 전극 조립체는 원통형 전지에 사용되는 나선 권취형 구조이다. 나선 권취형 전극 조립체에 사용하기 적합한 구조가 도 5에 나타나 있다. 대안적인 실시 형태에서, 본 발명의 전극 조립체는 도 2의 것과 유사한 적층된 구조이며, 프리즘형 전지에 사용하기 적합하다. 프리즘형 전지는 또한 권취 형태로 제조될 수 있다. 프리즘형 전지의 경우, 권취형 전지가 압착되어 직사각형 구조를 형성하며, 이어서 이는 직사각형 하우징 내부로 밀어진다.

[0066] 본 발명의 Li-이온 전지의 원통형 실시 형태를 형성하기 위하여, 전극 조립체는 먼저 도 5에 도시된 바와 같이 나선형 구조로 권취된다. 그 후, 전극의 가장자리에 템이 적용되어 전극을 그의 상응하는 단자에 연결한다. 고 출력 전지의 경우에, 높은 전류를 보유하기 위하여 전극 스트립의 가장자리를 따라 용접된 다수의 템을 이용하는 것이 바람직하다. 그 후, 템은 캔에 용접되고 나선형으로 권취된 전극 조립체는 원통형 하우징 내로 삽입된다. 이어서, 하우징은 하우징 내로 전해질을 주입하기 위한 개구를 남기고 밀봉된다. 그 후, 전지를 전해질로 충전하고 밀봉한다. 전해질은 보통 염(LiPF6)과 카르보네이트계 용매의 혼합물이다.

[0067] 전지 조립은 바람직하게는 "건조실"에서 실시되는데, 그 이유는 전해질이 물과 반응하기 때문이다. 수분은 LiPF₆의 가수분해를 야기하여 HF를 형성할 수 있는데, HF는 전극을 열화시키고 전지 성능에 유해한 영향을 줄 수 있다.

[0068] 전지가 조립된 후, 전지는 적어도 하나의 정밀하게 제어된 충전/방전 사이클을 통하여 작업 재료를 활성화시킴으로써 형성(조절)된다. 대부분의 리튬 이온 화학의 경우, 이것은 음(탄소) 전극 상에 SEI(고체 전해질 계면) 층을 생성하는 것을 포함한다. 이것은 전해질과의 추가 반응으로부터 리튬처리된(lithiated) 탄소를 보호하기 위해 필수적인 부동태화층이다.

[0069] 일 실시 형태에서, 본 발명의 다층 용품은 이하에서 설명된 바와 같은 향상된 나노웨브인 나노웨브를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 전기화학 전지는 이하에서 설명된 바와 같이 향상된 나노웨브인 나노웨브 분리막을 포함한다. 일 실시 형태에서, 향상된 나노웨브는 0.2 이상의 결정성 지수를 특징으로 한다. 일 실시 형태에서, 향상된 나노웨브는 결정성 지수가 0.2 이상인 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 향상된 나노웨브이다.

[0070] 본 발명의 추가 태양에서, 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수개의 나노섬유를 포함하는 나노웨브의 제조 방법이 제공된다. 제조된 나노웨브는 향상된 나노웨브일 수 있으며, 이것은 높은 강도, 낮은 전해질 용매 흡수율, 및 물리적 특성에서 전해질 용매-유도 손실 감소를 가진 나노웨브를 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 향상된 나노웨브는 0.2 이상의 결정성 지수를 특징으로 한다. 본 명세서에 사용될 때 용어 "결정성 지수"는 이하에서 정의된다. 그렇게 제조된 향상된 나노웨브가 리튬 이온 배터리에서 상기에서 설명된 바와 같이 분리막으로 이용될 경우, 이것은 향상된 수준의 안정성을 제공한다. 높은 강도와 인성은 상기한 바와 같이, 리튬 이온 배터리에서 중요한 특징이다. 사용시에 - 즉, 전해질 용매의 존재 하에서- 이들 특성의 보존은 매우 중요하다. 본 발명의 나노웨브 분리막이 용매 노출시에 월등한 정도의 강도, 인성 및 그의

보존을 제공하는 한편, 본 발명의 향상된 나노웨브 분리막은 완전 방향족 폴리이미드의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 나노웨브에 추가 개선을 제공한다. 본 발명을 제한하지 않고서, 관찰된 특성 향상은 본 발명의 향상된 나노웨브에서 제공되는 결정성 증가에 의해 적어도 부분적으로 설명되는 것으로 여겨진다.

[0071] 본 발명의 나노웨브 분리막을 포함하는 리튬 이온 배터리는 본 기술 분야의 것들에 비하여 열 응력과 기계적 충격 둘 모두에 관하여 내구성에서 월등하다. 본 발명의 향상된 나노웨브 분리막을 포함하는 리튬 이온 배터리는 추가로 개선된다.

[0072] 본 발명의 향상된 나노웨브 분리막은 완전 방향족 폴리이미드의 나노섬유로 본질적으로 이루어진 나노웨브를 어닐링 범위 내의 온도로 가열함으로써 제조되며 향상된 결정도, 강도, 및 감소된 용매 흡수율을 나타내도록 제조된다. 어닐링 범위는 재료의 조성에 고도로 의존한다. 어닐링 범위는 PMDA/ODA의 경우 400 내지 500°C이다. BPDA/RODA의 경우, 그것은 약 200°C이고; BPDA/RODA는 400°C로 가열되면 분해될 것이다. 일반적인 면에서, 본 발명의 방법에서 어닐링 범위는 그의 이미드화 온도보다 50°C 이상 높게 시작한다. 본 발명을 위하여, 주어진 폴리아믹산 나노웨브를 위한 이미드화 온도는 500°C 미만의 온도이며, 이 온도에서는 열중량측정 분석에서, 50°C/min의 가열 속도로, 중량 손실 %/°C가 1.0 미만, 바람직하게는 0.5 미만으로 감소하며 정밀도는 중량%로 ± 0.005% 및 ± 0.05°C이다. 본 발명의 방법에 따라, 완전 방향족 폴리이미드 나노웨브는 5초 내지 20분, 바람직하게는 5초 내지 10분의 기간 동안 어닐링 범위에서의 가열된다.

[0073] 일 실시 형태에서, 용액으로부터의 축합 중합 및 이어지는 나노웨브의 일렉트로블로잉에 의해 생성된 PMDA/ODA 아믹산 나노웨브는 먼저 잔류 용매를 제거하기 위하여 질소 퍼지된 진공 오븐에서 약 100°C로 가열된다. 용매 제거 후, 나노웨브는 바람직하게는 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 분위기에서, 300 내지 350°C 범위의 온도로 가열되어 15분 미만, 바람직하게는 10분 미만, 더욱 바람직하게는 5분 미만, 가장 바람직하게는 30초 미만의 기간 동안, 아믹 작용기의 90% 이상이 이미드 작용기로 전환(이미드화)될 때까지, 바람직하게는 아믹 작용기의 100%가 이미드화될 때까지, 유지된다. 이어서, 그렇게 이미드화된 나노웨브는, 0.2의 결정성 지수가 얻어질 때까지, 5초 내지 20분의 기간 동안, 400 내지 500°C 범위, 바람직하게는 400 내지 450°C 범위의 온도로 가열된다.

[0074] 다른 태양에서, 본 발명은 전기화학 이중층 커패시터(EDLC)를 제공한다. EDLC는 수 폐럿만큼 높을 수 있는 정전용량을 가진 에너지 저장 장치이다. 이중층 전기화학 커패시터 내의 전하 저장은 전해질과 전극, 전형적으로 탄소 사이의 계면에서 발생하는 표면 현상이다. 이중층 커패시터에서, 분리막은 전해질을 흡수 및 보유하여 전해질과 전극 사이의 밀접한 접촉을 유지한다. 분리막의 역할은 양전극을 음전극으로부터 전기 절연시키고 충전 및 방전 동안에 전해질 내의 이온들의 전달을 용이하게 하는 것이다. 전기화학 이중층 커패시터는 전형적으로 2개의 탄소 전극과 분리막이 함께 권취된 원통 권취형 설계로 제조되며, 고강도를 갖는 분리막은 2개의 전극들 사이에서의 단락을 피하는 것이 요구된다.

[0075] 실시예

[0076] 시험 방법

[0077] 결정성 지수 방법

[0078] 본 명세서에서 이용되는 파라미터 "결정성 지수"는 광각 X-선 회절(WAXD)로부터 측정된 상대 결정성 파라미터를 말한다. X-선 회절 데이터를 구리 방사선을 이용하는 평행 플레이트 콜리메이트 및 포물형 X-선 거울을 갖춘 패널리티칼 엑스'퍼트(PANalytical X'Pert) MPD를 이용하여 수집하였다. 투과 기하학을 위한 샘플은 박막을 대략 0.7 μm 의 총두께로 적층하여 제조하였다. 0.1도의 단차 크기로 3 내지 45도의 2-세타의 범위에 걸쳐 데이터를 수집하였다. 데이터 점 당 카운트 시간은 최소 10초였으며 샘플은 초 당 0.1회전의 속도로 투과 축 주위를 회전하였다.

[0079] 그렇게 생성된 WAXD 스캔은 다음 3가지를 기여하였다: 1) 백그라운드 신호; 2) 정렬되지만 무정형인 영역으로부터의 산란; 3) 결정형 영역으로부터의 산란. 다항식 백그라운드를 회절 데이터의 기준선에 피팅시켰다. 백그라운드 함수는 2-세타 회절 각 변수에서 3차 다항식으로 선택하였다. 그 후, 백그라운드를 뺀 데이터는 정렬된 무정형 또는 결정형 성분을 나타내는 일련의 가우스 피크들로 피팅된 최소자승이었다. 조성이 동일하지만 결정도가 매우 상이한 많은 샘플을 이용한 경험에 의해 안내되어, 어느 피크가 결정형 영역을 나타내는 것인지 결정하였다. 그렇게 선택된 결정형 피크 하의 적분 대 백그라운드를 뺀 전체 스캔 곡선 하의 적분의 비가 결정성 지수였다.

[0080] 표 2에 나타난 피크는 PMDA-ODA 폴리이미드에 대해 얻었다.

[0081] 어느 피크가 결정형 상의 일부로 간주되어야 할 만큼 충분히 예리한지를 결정하는 것은 다소 임의적이므로, 샘플의 절대적인 결정 함량은 아직 알려져 있지 않다. 그러나, 이러한 방식으로 결정된 결정성 지수는 동일한 중합체 유형의 두 중합체의 상대 결정도를 비교하도록 한다.

[0082] [표 2]

WAXD
(2-세타 도)
11.496
15.059
16.828
22.309

[0083]

이미드화도(DOI)의 결정

[0085] 주어진 샘플의 적외선 스펙트럼을 측정하였으며, 1375 cm^{-1} 에서의 이미드 C-N 흡광도 대 1500 cm^{-1} 에서의 p-치환된 C-H 흡광도의 비를 계산하였다. 이러한 비를 이미드화도(DOI)로 취하였다. 최대 이미드화를 이루는데 필요한 것으로 생각되는 것보다 훨씬 많은 시간 동안 이미드화 조건에 처해진 PMDA/ODA 폴리아믹산 나노웨브는 약 0.57의 DOI를 나타내는 것으로 알려졌다. 그에 비해, PMDA/ODA 필름 샘플은 DOI가 0.65였다. 그 차이는 필름에는 존재하지 않는 나노섬유 내의 배향과 같은 샘플 효과가 원인일 수 있다.

[0086] 본 발명을 위하여, 100% 이미드화 PMDA/ODA 나노웨브를 나타내기 위해 0.57의 $1375/1500\text{ cm}^{-1}$ 피크 비를 취함으로써 DOI를 계산하였다. 주어진 샘플의 이미드화%를 결정하기 위하여, $1375/1500$ 피크의 비는 0.57의 백분율로서 계산하였다.

[0087] 본 발명의 폴리이미드 나노웨브를 니콜렛 마그나(Nicolet Magna) 560 FTIR(써모피셔 사이언티픽(ThermoFisher Scientific) 상의 듀라샘플아이알(DuraSamp1IR)(에이에스아이 어플라이드 시스템즈(ASI Applied Systems)) 액세서리를 이용하여 ATR-IR로 분석하였다. 스펙트럼을 4000 내지 600 cm^{-1} 로부터 수집하여 ATR 효과(침투 깊이 대 주파수)에 대해 보정하였다.

용매 흡수율

[0089] 에틸 메틸 카르보네이트와 에틸렌 카르보네이트의 70/30(v/v) 혼합물 1.5 mL를 함유한 밀봉된 20 mL 신틸레이션 바이알 내의 구겨진 알루미늄 포일 조각 상부에 1 cm 정사각형 시편을 수평으로 두었다. 그에 따라서, 샘플을 액체 혼합물 위에 걸어 놓고, 단지 용매 증기와 접촉하도록 하였다. 기록된 시점에서, 샘플을 바이알로부터 꺼내고, 미량천칭에서 신속하게 침량하고, 밀봉 바이알로 돌려보냈다.

점도 결정

[0091] 용액 점도는 RV/HB/HB-5 또는 -6 스픈들을 갖춘 브룩필드 엔지니어링(Brookfield Engineering) HADV-II+ 프로그램가능 점도계를 이용하여 결정하였으며, NIST 추적가능 실리콘 유체를 이용하여 보정하였다. 스픈들을 액체 수준이 스픈들 상의 만입부에 도달할 때까지 실온 중합체 용액 내에 침잠시켰다. 10 내지 20% 공칭 토크를 생성하도록 설정된 RPM으로 모터를 켰다. 40 내지 70 푸아즈의 용액의 경우, RV/HB/HB-5 스픈들에서 10 내지 20 rpm이 적절하며 HA/HB-6 스픈들에 대해 20 rpm이 적절함이 밝혀졌다.

섬유 크기 결정

[0093] 나노섬유 직경은 다음 방법을 이용하여 결정하였다.

[0094] 1. 20 내지 60개의 측정가능 섬유를 포함하는 배율에서 나노웨브 표면의 하나 이상의 SEM(주사 전자 현미경) 이미지를 촬영하였다.

[0095] 2. 시각적 검사에 의해 나노웨브의 평균 외관을 나타내는 것으로 보이는 각각의 이미지 상의 3개 위치를 선택하였다.

[0096] 3. 이미지 분석 소프트웨어를 이용하여 60 내지 180개 섬유의 섬유 직경을 측정하고 선택된 영역으로부터 평균을 계산하였다.

중합체 제조

[0098] 폴리(아믹산) 용액 1(PAA-1)

19.6 kg(43.13 lbs)의 PMDA(듀폰 미츠비시 가스 엘티디.(DuPont Mitsubishi Gas Ltd.))를 208.2 L(55 갤런)로 스 베르사믹서(Ross VersaMixer) 스테인리스강 탱크에서 160.1 kg(353 lb)의 DMF 중의 18.4 kg(40.48 lbs)의 4,4 ODA(와카야마 세이카(Wakayama Seika)) 및 0.6 kg(1.30 lbs)의 프탈산 무수물(알드리치 케미칼(Aldrich Chemical))과 배합하였다. 먼저 DMF에 ODA를 첨가하고, 그 후 PMDA를 첨가하고 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가함으로써 이들을 실온에서 26시간 동안 교반하면서 혼합하고 반응시켜 폴리아믹산을 형성하였다. 그 후, 폴리아믹산을 25 마이크로미터 17.8 cm(7") 금속 박 필터를 이용하여 여과하고 208.2 L(55 갤런) 드럼 내의 냉동고 내에 두었다. 생성된 폴리아믹산은 GPC에 의해 측정할 때 중량 평균 분자량이 133,097 달톤이고 실온 용액 점도가 60 푸아즈였다.

[0100] 폴리(아믹산) 용액 2(PAA-2)

33.99kg의 PMDA(듀폰 미츠비시 가스 엘티디.)를 378.5 L(100 갤런) 교반형 스테인리스강 반응기에서 215.51 kg의 DMF(듀폰) 중의 32.19 kg의 4,4 ODA(와카야마 세이카) 및 1.43 kg의 프탈산 무수물(알드리치 케미칼)과 배합하였다. 먼저 DMF에 ODA를 첨가하고, 그 후 PMDA를 첨가하고 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가함으로써 이들을 실온에서 30시간 동안 교반하면서 혼합하고 반응시켜 폴리아믹산을 형성하였다. 생성된 폴리아믹산은 실온 용액 점도가 58 푸아즈였다.

[0101] 폴리(아믹산) 용액 3(PAA-3)

53.87g의 PMDA(알드리치 케미칼)를 실험실용 교반형 1L 유리 병에서 417.31g의 DMAC(크로모졸브 플러스(Chromosolv Plus)) 중의 50.46 g의 4,4 ODA(알드리치 케미칼) 및 1.49g의 프탈산 무수물(베이커 에이씨에스(Baker ACS))과 배합하여 중량 기준으로 98%와 20% 고형물의 화학양론을 가진 폴리아믹산을 얻었다. 먼저 DMAC에 ODA를 첨가하고, 그 후 PMDA를 첨가하고 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가함으로써 이들을 실온에서 18시간 동안 교반하면서 혼합하고 반응시켜 폴리아믹산을 형성하였다. 생성된 폴리아믹산은 실온 용액 점도가 88 푸아즈였다.

[0102] 폴리(아믹산) 용액 4(PAA-4)

24.02g의 BPDA(알드리치 케미칼)를 실험실용 교반형 1L 유리병에서 193.5g의 DMF(크로모졸브 플러스) 중의 24.35g의 4,4 RODA(1,3-페닐렌다이옥시다이아닐린)(알드리치 케미칼) 및 0.49g의 프탈산 무수물(베이커 에이씨에스)과 배합하였다. 먼저 DMF에 RODA를 첨가하고, 그 후 BPDA를 첨가하고 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가함으로써 이들을 실온에서 18시간 동안 교반하면서 혼합하고 반응시켜 폴리아믹산을 형성하였다. 생성된 폴리아믹산은 실온 용액 점도가 60 푸아즈였다.

[0103] 폴리(아믹산) 용액 5 내지 12(PAA-5 내지 PAA-12)

폴리(아믹산) 용액 3 및 4에 대해 설명된 장비와 절차를 이용하여 다양한 반응물로부터 몇몇 추가의 폴리(아믹산) 용액을 제조하였다. 그렇게 생성된 각각의 폴리아믹산 용액에 대한 반응물, 그의 몰비, 및 고형물 퍼센트가 표 3에 나타나 있다.

[0104] [표 3]

PAA-	단량 체(볼비)							용매		점도 (푸아즈)
	PMDA	ODA	RODA	BPDA	DADPM	PPD	프탈산 무수물	DMF	DMAC	
3	0.98	1						20	88	
4			1	0.98			0.04	20.0		60
5	0.98	1					0.04	20.0		27
6	0.982	1					0.036	19.3		55
7				0.98	0.5	0.5	0.04	23.0		272
8		1		0.99			0.02	20.0		460
9	0.98		1				0.04	20.0		113
10	0.98	0.5					0.5	0.04	20.0	78
11				0.98	0.5	0.5	0.04		20.4	72
12	0.98				0.5	0.5	0.04		20.1	163

[0105] [비교 중합체]

이하의 비교 실시예의 생성을 위해 구매가능한 용매-가용성 폴리이미드를 이용하였다. 이는 에이치피 폴리머스(HP Polymers)로부터 입수가능한 P84 및 P84HT였다. P84는 2,4 TDI/2,6 TDI/ MDI와 BTDA의 공축합물이다. P84HT는 2,4 TDI/2,6 TDI와 BTDA/PMDA의 공축합물이다.

[0112] 나노웨브 제조[0113] 장치

전기방사는 예를 들어 문헌[The Encyclopedia of Polymer Science and Technology, DOI 10.1002/0471440264.pst554]에서 설명된 잘 알려진 기술이다. 방사가 불안정해지고 섬유가 "방향 전환(whip around)"하기 시작하는 것이 전기방사 분야에서 알려져 있다. 방향 전환 작용의 결과로서, 섬유 직경이 원하는 범위로 감소된다. 전기방사의 생산성은, 전형적으로 단일 방사 지점으로부터 시간 당 ml 범위로, 극히 낮다. 소위 일렉트로블로잉 기술은 얇은 섬유의 전기방사 시에 생산성 문제를 해결하기 위한 시도로서 도입되었다. 일렉트로블로잉에서는, 섬유가 방사됨에 따라 난기류가 섬유를 향하여 그에 따라서, 정전기적으로 당겨질 뿐만 아니라 표적 표면 상에 블로우 다운(blow down)되는 중합체 섬유의 "클라우드(cloud)"를 형성한다. 블로잉과 정전기력의 조합은 시스템의 생산성을 크게 증가시킨다. 일렉트로블로잉은 미국 특허 출원 공개 제2005/0067732호에서 상세히 설명된다.

[0115] 나노웨브를 일렉트로블로잉에 의해 상기한 바와 같이 제조한 폴리(아믹산) 용액으로부터 제조하였다. 도 6은 적합한 일렉트로블로잉 장치의 일 실시 형태를 도시한다. 이 방법에서, PAA 용액을 25 마이크로미터 스크린(도시되지 않음)을 통해 드럼으로부터 교반형 저장 탱크(도시되지 않음) 내로 펌핑하였다. 저장 탱크로부터의 PAA 용액을 가압 공기(도시되지 않음)를 이용하여 기어 펌프(도시되지 않음)에 충전시켰다. 그 후, 기어 펌프는 1 m 폭의 방사돌기에 배열된 76개의 방사 노즐을 가진 방사 빔(102)에 공급하였으며, 노즐은 1 cm 간격을 가졌다. DC 전압차를 접지된 콜렉터(110)와 방사돌기 사이에 인가하였다. 공정 가스로서 작용하는 공기 압축기로부터의 압축 공기를 히터(도시되지 않음)에 통과시키고, 방사돌기 내로 공급하고, 방사 노즐을 포함하는 방사돌기의 나이프 에지의 면에 배치된 공기 슬롯(106)을 통해 방사돌기로부터 토출시켰다. 각각의 방사 노즐은 0.25 mm 의 직경(d), 및 2.5 mm 의 길이를 특징으로 하였다. 공기 송풍기(112)를 일정 길이의 관(tubing)에 의해 천공된 공기 수집 테이블(114)에 연결시켜, 롤러(116)에 의해 구동되고 3개의 다른 터닝 롤러(115)에 의해 지지되는 1 m 폭 강철 메쉬 컨베이어(110) 하에 진공을 생성하였다. 섬유(103)를 공기에 의해 블로잉시키고 전위에 의해 당겨 강철 메쉬 수집기 컨베이어(110)의 표면 상에 웨브(105)를 형성하였다. 웨브를 고온 공기 건조기(107)에 통과시키고, 와인더(106) 상에 권취하였다.

[0116] 두 번째의 일렉트로블로잉 장치가 도 7에 도시되어 있다. 중합체 용액을 시린지(도시되지 않음)를 이용하여 250 ml 호크(Hoke) 실린더(200) 내로 수동으로 로딩하였다. 가압된 질소 공급(201)을 이용하여 용액을, 각각 직경이 0.38 mm 이고 길이가 3.8 mm 이고, 1 cm 간격으로 배열되고, 방사돌기에 접중된 3개의 노즐을 가진 10 cm 폭 방사돌기(102)에 전달하였다. 가열된 압축 공기(108)를 방사돌기에 공급하고 슬롯(106)을 통해 토출시켰다. 섬유(103)는 공기에 의해 블로잉되고 DC 전압 전위에 의해 금속 플레이트 수집기(202)에 당겨지는데, 금속 플레이트 수집기는 배터리 작동식 와인드업(windup)(203)으로의 접지 접속을 유지한다. 스크립 재료의 롤(204)을 플레이트 수집기의 단부 상에 장착하였다. 가열된 가압 공기(205)는 또한 전체 방사 장치를 포함한 플렉시글라스(Plexiglas)(등록상표) 인클로저(enclosure)(207)내로 블로잉되었다. 배기 송풍기(206)를 이용하여 인클로저 내부의 대기압을 유지하고 모든 증발된 용매를 제거하였다. 도 6과 도 7 둘 모두에 공통되는 번호의 부분은 둘 모두에서 동일하다.

[0117] 나노웨브 제조[0118] 나노웨브 #1(NW-1)

[0119] 도 6을 참조하면, 50 kg의 PAA-1을 설명된 장치에 충전하고 350 kPa (3.5 bar)의 배출 압력과 39°C의 온도에서 방사 노즐(104)로부터 배출시켰다. 공정 가스를 0.7 mm 의 갭 치수 "a"를 갖는 슬롯(106)으로부터 69°C에서 5,042 m/min 의 속도로 방출시켰다. 생성물을 전기 접지된 수집기 벨트(110) 상에 나노섬유의 웨브 형태로 수집하였다. 노즐에서 수집기까지의 거리는 30 cm 였다. 인가된 전위차는 85 kV였다.

[0120] 나노웨브(105)를 3분 동안 180°C에서 고온 공기 건조기(107)에 통과시켰다. 이어서, 그렇게 건조된 나노웨브를 롤로 권취하였다. 이어서, 그렇게 제조된 폴리아믹산 나노웨브를 푼 다음, 글렌로(Glenro) 중간 파장 적외선 오븐에서 약 325°C의 온도로 1 1/2 분 동안 가열하여 이미드화한 후 재권취하였다. 그 후, 웨브를 풀고 스테인리스강 캘린더 롤과 면으로 덮인 캘린더 롤 사이에서 3152.3 N/cm(1800 파운드/선형 인치)의 압력으로 BF 펠킨스(Perkins) 캘린더링한 후 재권취하였다.

[0121] 나노웨브 # 2(NW-2)

[0122] 50 kg의 PAA-2를 도 6에 도시된 장치에 충전시켰다. 용액을 37°C의 온도에서 방사 노즐(104)로부터 배출시키는 것을 제외하고는, NW-1의 제조에서 설명된 방법에 따라 용액을 일렉트로블로잉시켰다. 공정 가스를 0.6 mm의 캡 치수 "a"를 갖는 슬롯(106)으로부터 5,833 m/min 및 72°C로 공급하여, 폴리아믹산 섬유의 나노웨브를 형성하였다. 그 후, 나노웨브를 수동으로 풀고 수동 회전 블레이드 절단기를 이용하여 대략 30.5 cm(12") 길이 및 25.4 cm(10") 폭의 핸드 시트로 절단하였다. 이어서, 핸드 시트를 단단한 강철 룰과 면으로 덮인 룰 사이에서 실온에서 3152.3 N/cm(1800 파운드/선형 인치)로 BF 펠킨스 캘린더 상에 캘린더링하였다.

[0123] 나노웨브 #3(NW-3)

[0124] 60 cc의 PAA-3을 도 7에 도시된 장치에 수동으로 충전하였다. 노즐(104)에서 평탄 플레이트 수집기(202)까지의 거리는 35.6 cm였으며 인가된 전위차는 노즐과 벨트 사이에서 110 kV였다. 용액 배출 압력은 0.22 MPa(32 psi)였으며, 공정 가스 속도는 22°C의 온도에서 4480 m/min이었다. 보조 공기 공급(205)을 102°C로 가열하였으며 254.9 L/min(9 세제곱피트/min)의 유량으로, 섬유 방사 챔버(207) 내로 블로잉시켰다. 나노웨브 구조를 알루미늄 포일 스크림 상에 레이다운하였다.

[0125] 나노웨브 #4 내지 13(NW 4-13)

[0126] PAA-4 내지 PAA-12를 NW-3의 제조에 이용된 장비와 절차를 이용하여 나노웨브의 제조에 이용하였다. 구체적인 성분과 조건이 표 4에 요약되어 있다.

[0127] [표 4]

종합체 #	방사 #	공정 가스 유량		공정 가스 속도		용액 온도		용액 공급 압력		보조 공기 온도		보조 공기 유량		용액의 양	
		L/min		m/min		C		kPa		C		cfm			
		C (cfm)		m/min		C		psi		C		cfm			
PAA-3	NW-3	22	(19)	4480	24	(32)	102	(9)	396.4	(14)	50	254.9	50		
			481.4			275.8									
PAA-4	NW-4	20	(17)	4009	24	(40)	100	(14)	962.8	(34)	50	254.9	50		
			538.0			275.8									
PAA-4	NW-5	20	(19)	4480	26	(40)	70	(12)	396.4	(34)	60	254.9	60		
			538.0			137.9									
PAA-5	NW-6	20	(19)	4480	20	(20)	103	(14)	339.8	(12)	50	254.9	50		
			481.4			758.4									
PAA-6	NW-7	20	(17)	4009	25	(110)	114	(12)	339.8	(10)	30	254.9	30		
			339.8			1034.2									
PAA-7	NW-8	23	(12)	2830	27	(150)	115	(12)	538.0	(12)	30	254.9	30		
			538.0			827.4									
PAA-8	NW-9	21	(19)	4480	27	(120)	70	(19)	538.0	(19)	50	254.9	50		
			538.0			413.7			679.6						
PAA-9	NW-10	21	(19)	4480	26	(60)	70	(24)							
PAA-10	NW-11	24	(19)	4480	28	(65)	70	(34)	962.8	(34)	50	254.9	50		
PAA-11	NW-12	23	(10)	2358	24	(35)	70	(10)	283.2	(10)	30	254.9	30		
PAA-12	NW-13	19	(10)	2358	22	(50)	70	(10)	283.2	(10)	30	254.9	30		

[0128]

[0129] 비교 나노웨브 A 내지 D (CNW-A 내지 D)

[0130] 불-완전 방향족 비교 종합체 P84 및 P84HT로부터 나노웨브를 추가로 제조하였다. 이들은 CNW 1 내지 CNW 3로 표시하였다.

[0131] 12.5 그램의 P84HT 폴리이미드 200 메쉬 분말(에이치피 폴리머 인크.(HP Polymer Inc.))을 90°C의 진공 오븐에서 밤새 건조시킨 후, 실온에서 50 mL의 DMF에 용해시켜 용액 점도가 43 푸아즈인 25 wt-% 고형물 폴리이미드 용액을 생성하였다. 이 용액을 S-1로 표시하였다.

[0132] 12.5 그램의 P84 분말을 유사하게 건조시킨 후, 실온에서 50 mL의 DMF에 용해시켜, 다시 점도가 43 푸아즈인 25 wt-% 고형물 폴리이미드 용액을 생성하여, S-2로 표시하였다.

[0133] 12.5 그램의 P84를 유사하게 건조시킨 후, 실온에서 50 mL의 DMAC에 용해시켜, 다시 25 wt-% 고형물 폴리이미드 용액을 생성하였으며 점도는 기록하지 않았으며, S-3으로 표시하였다.

[0134] 이어서, 그렇게 제조된 폴리이미드 용액 각각을 시린지를 이용하여 도 E-2에 도시된 일렉트로-블로잉 장치 내로 수동으로 로딩하였으며, NW-3의 제조에서 설명된 조건과 방법을 이용하였다. 나노웨브 구조를 폴리에스테르 스크림 상에 레이다운하였다. 각각의 종합체 용액에 대한 다른 파라미터가 표 5에 요약되어 있다.

[0135]

[표 5]

종합체 #	CNW	공정 가스 온도	공정 가스 속도	공기 캡 마이크로미터 (Mil)	용액 온도	용액 압력 413.7(60)	보조 공기 온도	보조 공기 유량 L/min (cfm)	용액의 양 cc
		C	m/min						
551.6(80)									
S1	A	20	3773	635 (25)	25	689.5(100)	70	821.2 (29)	
S1	B	19	3773	635 (25)	24	413.7 (60) 689.5 (100)	70	962.8 (34) 283.2 (10)	50
S2	C	10	4009	635 (25)	22		131	226.5	25
S3	D	21	2358	508 (20)	25	344.7 (50)	70	(8)	

[0136]

[0137] 생성된 웨브를 스크립으로부터 박리시키고 대략 30.5 cm(12") 길이 × 10.2 cm(4") 폭의 핸드 시트로 수동으로 절단하였다. 그 후, 핸드 시트를 대류 오븐에서 건조시켜 냉각시킨 후, 강철 캘린더 롤과 면으로 덮인 캘린더를 사이에서 2626.9 N/cm(1500 파운드/선형 인치)의 압력으로 BF 펠킨스 캘린더 상에 캘린더링하였다. 이어서, CNW-B 시트 중 하나를 대류 오븐에서 2분 동안 400°C의 온도로 재가열하였다. 후 가공 설정을 위해 표 6을 참조한다.

[0138]

[표 6]

나노웨브 #	건조 온도 (°C)	건조 시간 (분)	어닐링 온도 (°C)
			없음
CNW-A	200	30	400
CNW-B	200	2	없음
CNW-B	200	2	없음
CNW-C	200	2	없음
CNW-D	180	5	없음

[0139]

실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 A

[0140]

[0141] NW-1의 전체 롤의 이미드화 및 캘린더링이 완료된 후, 대략 8°C/min의 속도로 IR 오븐을 325°C에서 450°C로 가열하였다. 캘린더링된 웨브를 풀고, 가열 시작시에 오븐 내로 재도입하여, 325°C의 초기 온도 및 샘플을 꺼냈을 때 경과된 시간으로부터 계산된 상이한 온도들에서 어닐링된 샘플들을 얻었다. 이를 샘플이 표 7에 나타나 있다. 각각의 샘플에 대한 결정성 지수(C.I.), 이미드화도(DOI), 및 용매 흡수율 %를 상기에 설명된 방법을 이용하여 결정하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0142]

[표 7]

실시예	경과된 시간(분)	대략 최대 온도 (°C)	DOI	C.I.	용매 흡수율 (%)
1	0.2	325	0.93	0.11	22.5
2	5.3	370	0.94	0.25	21.2
3	10.5	410	0.91	0.36	19.5
4	42	450	0.92	0.40	18.8

[0143]

[0144] 실시예 4는 37 마이크로미터 두께이고 평량이 17.3 그램/제곱미터이고; 다공도는 67.5%였다. 다공도는 샘플 중량을 샘플 치수로 나누어 겉보기 밀도를 제공함으로써 결정하였다. 이 밀도를 폴리이미드의 공지 밀도인 1.43g/cc에 비교한다. 따라서, 다공도(%) = $100 \times (1 - \text{겉보기 밀도} / 1.43)$ 이다. 인장 강도는 21.8 MPa이고, 인장 계수는 979.7 MPa(ISO 9073-3에 따름)이었다. 평균 섬유 직경은 주사 전자 현미경 이미지를 검사하고 이미지 분석 소프트웨어를 이용하여 100개의 섬유의 직경을 추정하여 결정할 때 531 나노미터였다.

[0145]

3개의 코인 전지를 각각 그렇게 어닐링된 NW-1의 시편을 이용하여 제조하였다.

[0146]

코인 전지(타입 CR2032)는 다음 성분과 함께 상업적 부품(미국 뉴욕주 10165 뉴욕 소재의 프레드 머티리얼스 인터내셔널, 인크.(Pred Materials International, Inc.))으로부터 조립하였다: 음전극은 Cu 포일 상의 흑연이었

으며, 두께가 $60\pm3\ \mu\text{m}$ 이고(재팬 파이오닉스 코. 엘티디.(Japan Pionics Co. Ltd.), 프레드 머티리얼스 인터내셔널에 의해 유통됨), 직경 $1.59\ \text{cm}(5/8")$ 디스크로서 $1.5\pm0.1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 양전극은 Al 포일 상의 LiCoO_2 였으며, 두께가 $60\pm3\ \mu\text{m}$ 이고(재팬 파이오닉스 코. 엘티디., 프레드 머티리얼스 인터내셔널에 의해 유통됨), 직경 $1.43\ \text{cm}(9/16")$ 디스크로서 $1.5\pm0.1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 전해질 용액은 에틸렌 카르보네이트/에틸 메틸 카르보네이트의 중량 기준 2:1 혼합물 중의 1.0M LiPF_6 (페로(Ferro))였으며, Ar 글로브 박스에 저장되고 유통되었다.

[0147] 직경이 $1.75\ \text{cm}(11/16")$ 인 디스크로서 다공성 폴리올레핀(셀가드 엘엘씨(Celgard LLC), 미국 노스캐롤라이나주 28273 샤롯데 소재)을 현재의 상업적 분리막을 대표하는 비교예로서 사용하였다.

[0148] 감압 하에서 90°C 에서 전지 하드웨어를 밤새 건조시키고, 저장, 충전 및 조립을 위해 Ar-충전된 글로브 박스 내로 옮겼다. 2층의 분리막을 음전극과 양전극 사이에 삽입하여 전지를 조립하고, 전해질 용액으로 충전하고, 주름잡힌 폴리올레핀 개스킷으로 밀봉하고 글로브 박스에서 꺼냈다.

[0149] 전지 시험은 마코르(Maccor) 시리즈 4000 배터리 시험기(미국 오클라호마주 74107 터사 소재의 마코르, 인크.(Maccor, Inc.))에 의해 주위 온도에서 실시하였다. 각각의 전지를 먼저 각 사이클 절반 사이에 10분의 휴지 기간을 가지고서 $0.25\ \text{mA}$ 에서 2.7 과 4.2V 사이에서 형성 사이클 6회를 거친 후, 각 사이클 절반 사이에 10분의 휴지 기간을 가지고서 $1.0\ \text{mA}$ 에서의 충전 및 $2.5\ \text{mA}$ 에서의 방전하는 사이클 250회를 거쳤다. 각 사이클에 대하여 충전과 방전에 대한 용량(mAh)을 기록하였다. 결과는 표 8에 나타나 있다.

[0150] [표 8]

설시예	형성 사이클			
	제1 충전	제1 방전	제1 사이클 용량 순실	제5 방전
	- mA h	- mA h	- mA h	- mA h
1-1	3.10	2.73	11.9%	2.69
1-2	2.97	2.61	12.0%	2.56
1-3	2.86	2.44	14.7%	2.44
2-1	2.97	2.60	12.4%	2.53
2-2	2.90	2.55	12.1%	2.49
2-3	2.99	2.61	12.6%	2.55
3-1	2.94	2.57	12.7%	2.50
3-2	2.96	2.59	12.4%	2.57
3-2	2.97	2.59	12.7%	2.52
4-1	3.01	2.64	12.4%	2.56
4-2	2.81	2.45	12.8%	2.38
4-3	2.96	2.58	12.8%	2.52

[0151]

[0152] 설시예 5

[0153] NW-2의 제조 후, 건조되고 캘린더링되었지만 아직 이미드화 되지 않은, PAA 나노섬유의 나노웨브 시편을, 캡톤(Kapton)(등록상표) 필름으로 라이닝된 금속 트레이 상에 샘플을 둔 후 그 위에 샘플이 있는 트레이를 200°C 내지 475°C 범위의 온도로 예열된 실험실용 대류 오븐 내에 2분 동안 둠으로써 가열하였다. 2분 동안 475°C 로 가열된 샘플로부터의 평균 섬유 직경은 $707\ \text{nm}$ 이고 다공도는 50.5%였다. 추가 가열이 없는 샘플은 평균 섬유 직경이 $775\ \text{nm}$ 이고 다공도는 50.8%였다.

[0154] 이미드화도(DOI), 결정성 지수(C.I.) 및 인장 강도(ISO 9073-3)를 또한 측정하였다. 결과가 표 9에 나타나며 도 8과 도 9에 그래프로 도시되어 있다.

[0155]

[표 9]

실시예	어닐링 온도	인장	DOI	C.I.	평량
	C	(kPa (psi))	(%)		gsm
5-1	180	7,425.7 (1077)	29.3	0.06	18.4
5-2	200	8,225.4 (1193)	39.5	0.04	18.1
5-3	250	23,724.9 (3441)	84.4	0.05	17.5
5-4	300	33,377.5 (4841)	96.5	0.11	17
5-5	350	34,797.8 (5047)	97.9	0.14	16.3
5-6	400	39,941.3 (5793)	95.8	0.25	16
5-7	425	44,547.0 (6461)	98.6	0.22	16
5-8	450	49,414.7 (7167)	95.1	0.33	16
5-9	475	51,207.4 (7427)	94.4	0.4	16

[0156]

[0157] 이들 실험은 300°C에서 2분 동안 가열함으로써 이미드화가 완료된 것처럼 보이는 반면, 결정도 및 파괴 강도는 300°C에서 450°C까지의 어닐링 온도에 따라 꾸준히 증가하였음을 보여주었다.

[0158]

실시예 6 내지 실시예 11 및 비교예 AA 내지 비교예 EE

[0159]

나노웨브 #3, 5, 7, 8, 9, 10, 및 11을 2분 동안 200°C에서 공기 대류 오븐 내에서 건조시켰다. 그 후, 이들을 표 10에 나타난 조건에 따라 캘린더링, 이미드화, 및 어닐링하였다.

[0160]

[표 10]

나노-웨 브 #	압력 (N/cm ² (pli))	이전/이후 이미드화	어닐링		시간(분)
			온도 °C	시간(분)	
3	6672.3 (1500)	이전	350	2	450
5	6672.3 (1500)	이전	220	30	NA
7	6672.3 (1500)	이전	350	2	450
8	6672.3 (1500)	이전	NA	NA	NA
9	3336.2 (750)		275	10	NA
10	6672.3 (1500)	이전	350	2	450
11	6672.3 (1500)	이전	350	2	450

[0161]

[0162] CNW-B 및 CNW-D 뿐만 아니라 그렇게 처리된 나노웨브를 실시예 1 내지 실시예 4에서 이용된 장비를 이용하여 그리고 그 방법에 따라 코인 전지 내에 포함시켰으며; 제1 형성 사이클 비가역적 용량 손실을 결정하였다. 이들을 또한 셀가드(등록상표)의 구매가능한 분리막과 비교한다. 결과가 표 11에 나타나 있다. 표 11은 또한 에틸렌 카르보네이트와 다이메틸 카르보네이트의 혼합 증기에 1300시간 노출된 후 용매 흡수율 %를 보여준다.

[0163]

[표 11]

실시예	웨브 #	종합체	어닐링 온도 (°C)	제1 사이클 용량 순실 (%)	시험된 전지의 #	용매 흡수율 (%)
6	NW-3	PMDA/ODA	450	12.1	4	시험되지 않음
7	NW-7	PMDA/ODA	450	14.5	8	20.3
8	NW-9	BPDA/ODA	275	14.6	6	16.9
9	NW-5	BPDA/RODA	220	13.3	5	13.8
10	NW- 10	PMDA/RODA	450	13.1	5	10.3
11	NW- 11	PMDA/ODA/PPD	450	15	8	시험되지 않음
비교예 AA	NW-8	BPDA/DADPM/PPD	450	13.8	1	26
비교예 BB	CNW- D	P84	180	17	6	60.8
비교예 CC	CNW- B	P84HT	200	20	5	56.4
비교예 DD	NA	셀가드	NA	12.8	3	시험되지 않음
비교예 EE	CNW- B	P84HT	200			51.9

[0164]

[표 12, 비교예 FF 및 비교예 JJ]

[0165]

NW-1의 하나의 $21.6 \times 25.4 \text{ cm}$ (8.5 × 10 인치) 샘플, 및 CNW-B의 2개의 $21.6 \times 25.4 \text{ cm}$ (8.5 × 10 인치) 샘플을 절단하였다. CNW-B 샘플들 중 하나를 2분 동안 400°C 에서 어닐링하였으며, NW-1 샘플을 2분 동안 450°C 에서 어닐링하였다. $5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 시편을 그렇게 제조된 나노웨브 각각으로부터 절단하고 그의 파괴 강도를 결정하였다. 파괴 강도는 샘플을 실험실 벤치 상의 스프링 저울에 클램핑한 후, 샘플이 파괴될 때까지 샘플의 타단부를 수동으로 당겨서 결정하였다. 파괴 강도는 파괴 하중을 단면적으로 나누어서 계산하였다.

[0166]

각각의 나노웨브로부터의 추가 4개의 $5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 시편을 실온에서 1주일 7일 동안 에틸 메틸 카르보네이트와 에틸렌 카르보네이트의 용액(70/30, v/v)에 침잠시킨 후, 그들을 탈이온수로 충분히 린스하고 질소-페징된 진공 오븐에서 16시간 동안 100°C 에서 건조시켰다. 파괴 강도를 다시 결정하였다. 결과는 표 12에 요약되어 있다. 각각의 데이터 점은 4개 결정치의 평균을 나타낸다.

[0167]

[표 12]

전해질	집축전해질	집축어닐링
이전	이후	온도

실시예 12(PMDA/ODA)	345.2 kg/cm ²	330.0 kg/cm ²	450°C
비교예 FF (P84 HT 400 C)	127.7 kg/cm ²	14.82 kg/cm ²	400°C
비교예 JJ (P84 HT)	39.45 kg/cm ²	5.002 kg/cm ²	어닐링되 지 않음

[0168]

[표 13 및 비교예 KK]

[0169]

CNW-B 및 NW-2의 21.6 cm (8.5") \times 25.4 cm (10") 시트를 2분 동안 300°C 에서 어닐링시켰다. 그렇게 처리된 NW-2 샘플의 이미드화도는 96.5%로 결정되었다. 그렇게 가열된 샘플을 $5 \times 60 \text{ mm}$ 스트립으로 절단하였다. 각 샘플의 4개의 스트립을, 밀봉된 신틸레이션 바이알에서, 48시간의 기간 동안 에틸 메틸 카르보네이트(TCI)와 에틸렌 카르보네이트(시그마 알드리치)의 용액(70/30, v/v)에 침잠시킨 후, 이를 탈이온수로 충분히 린스하고 N_2 퍼지로 진공 오븐에서 2시간 동안 105°C 에서 건조시켰다. 이어서, 그렇게 용매 처리된 시편의 파괴 강도를 결정하였다. 결과가 표 13 및 도 10에 요약되어 있다. 각각의 데이터 점은 4개 결정치의 평균을 나타낸다. 표 13은 용매 노

출 이전과 이후의 두 나노웨브에 대한 파괴 하중, 두께, 및 평량을 나타낸다.

[표 13]

	전해질 집축 이전	전해질 집축 이후	어닐링 온도
설시예 13)	18.0 kg/cm ² /gsm	17.4 kg/cm ² /gsm	300°C
비교예 CNW-	3.63 kg/cm ² /gsm	0.290 kg/cm ² /gsm	300°C

B

실시예 14

BPDA/RODA 샘플의 4개의 21.6 cm(8.5") × 25.4 cm(10") 시트를 2분 동안 200°C에서 그리고 30분 동안 220°C에서 공기 대류 오븐에서 가열한 후, 면과 금속 캘린더 롤들 사이에서 6672.3 N/cm(1500 pli)로 캘린더링하였다. 캘린더링 후, 샘플을 300 내지 450°C 범위의 온도에서 2분 동안 공기 대류 오븐에서 어닐링시켰다. 각 샘플에 대한 결정성 지수를 상기 방법에 따라 결정하였다. 손저울(hand scale)을 이용하여 파괴시까지 당긴 6 × 0.5 cm 스트립에 대해 파괴 강도를 결정하였으며, 각 샘플을 파괴하는 데 필요한 힘을 기록하였다. 도 11 및 표 14는 이들 샘플에서 파괴 강도와 결정도 사이의 상관관계를 보여준다.

[표 14]

설시예	어닐링 온도	파괴 응력	결정성
C	kg/cm ²	지수	
14-1	220	253	0.04
14-2	300	255	0.05
14-3	400	330	0.14
14-4	450	378	0.18

실시예 15

전자 이중층 커패시터의 제조

2분 동안 350°C에서 이미드화된 후 2분 동안 450°C에서 어닐링된 NW-3이 표 15에 나타난 특성을 나타냈다.

[표 15]

평량(gsm)	14
두께(um)	22
다공도(%)	57
걸리(Gurley) (초)	7.75
인장 파괴 강도 (MPa (Kg/cm ²))	311
모듈러스 (MPa (Kg/cm ²))	3743

코인 전지 조립체

타입 2032 코인 전지(미국 뉴욕주 소재의 프레드 머티리얼스를 통한 일본 오사카 소재의 호센 코포레이션(Hohsen Corp.))를 위한 케이스, 캡, 개스킷, 웨이브 스프링, 및 스페이서 디스크를 아르곤 분위기로 작업되는 글로브박스(미국 캘리포니아주 호손 소재의 배콤 애트모스피어 컴퍼니(Vacuum Atmosphere Company))에 저장하였다. 2개의 1.59 cm(0.625 인치) 직경의 상업적 등급의 탄소-코팅(PTFE 결합제를 가진 활성탄) 알루미늄 포일 전극을 그의 시트로부터 편침하였다. 그렇게 제조된 전극 디스크를 진공 오븐(네이텍(Neytech), 모델 번호 94-94-400)에서 18시간 동안 90°C에서 건조시켰다. 2개의 1.91 cm(0.75 인치) 직경의 디스크를 NW-3의 20.3 cm(8 in) × 25.4 cm(10 in) 샘플로부터 편침한 후, 네이텍 진공 오븐에서 18시간 동안 90°C에서 건조시켰다. 전해질 용액(디기레나(Digirena)(등록상표) 아세토니트릴 중 1 M 테트라에틸 암모늄 테트라플루오로보레이트)은 하니웰(Honeywell)(미국 뉴저지주 모리스타운 소재)로부터 입수하였다.

코인 전지를 글로브 박스 내에서 조립하였다. PP 개스킷을 상부 캡 내로 밀었다. 제1 탄소 전극 디스크를 코인 전지 케이스 내에 위치시키고, 전해질 4방울을 플라스틱 피펫을 사용하여 부가하였다. 그 후, NW-3 디스크 2개 층을 젖은 전극 상부에 위치시키고, 이어서 제2 탄소 전극을 위치시켰다. 4방울의 전해질을 제2 전극에 부가하였다. 스페이서 디스크를 제2 탄소 전극 상에 두고 이어서 웨이브 스프링 및 개스킷-장착된 캡을 위치시켰다. 그렇게 조립된 코인 전지에 자동화 코인 전지 크림퍼(crimper)(호센 코포레이션, 모델 번호 HSACC-

D2032)를 이용하여 주름을 형성하였다. 과량의 전해질을 코인 전지의 외부로부터 닦아내고, 전지를 추가 컨디셔닝과 전기화학적 시험을 위해 글로브 박스로부터 꺼냈다.

[0186] 전지 시험

2032 코인 전지 전자 이중층 커패시터를 5 사이클 동안 10 mA 전류에서 1.0 V와 2.5V 사이에서 이를 사이클링시켜 시험한다. 모든 사이클링 시험(10 mA에서 일정한 전류 충전 후 10 mA에서 일정한 전류 방전, 15분의 휴지 단계에 의해 분리됨)은 마코르 32 채널 사이클러(모델 4000)를 이용하여 이루어졌다. 사이클 번호 4와 5에 대한 충전 및 방전 정전용량이 표 16에 나타난다.

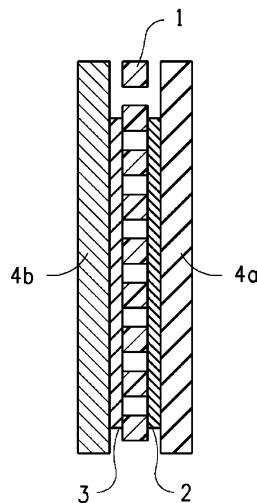
[표 16]

사이클 횟수	충전 정전용량 (F)	방전 정전용량 (F)
4	2.605	2.573
5	2.760	2.570

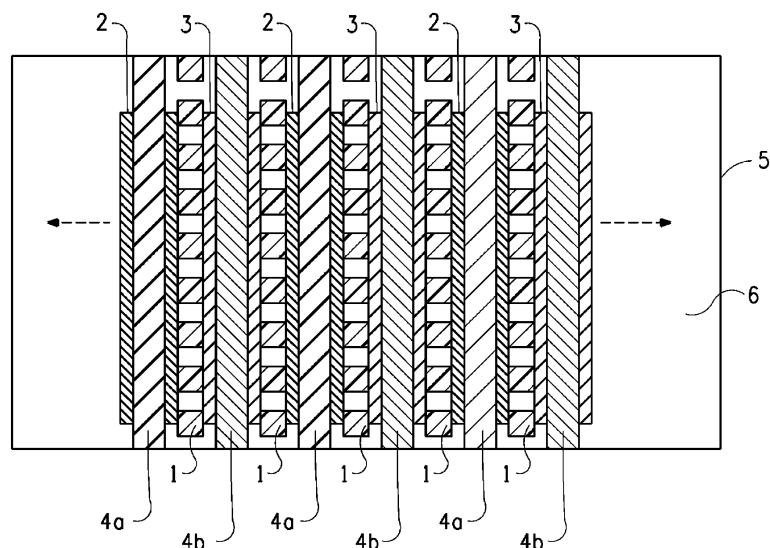
[0189]

도면

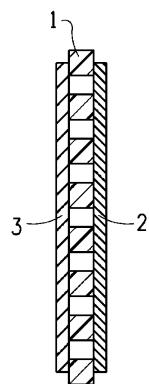
도면1



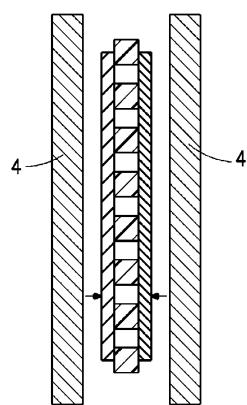
도면2



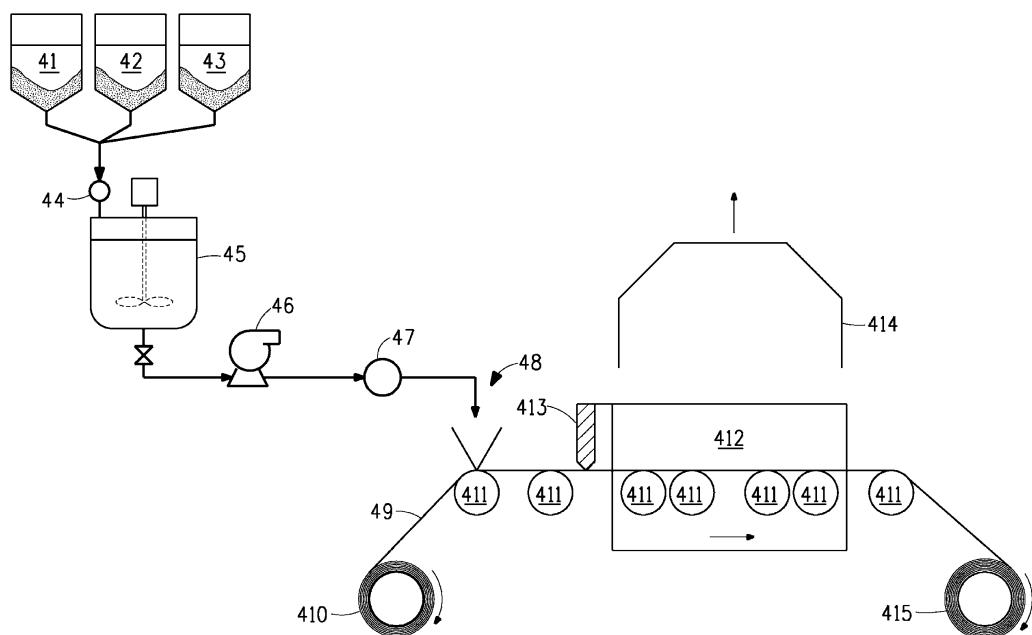
도면3a



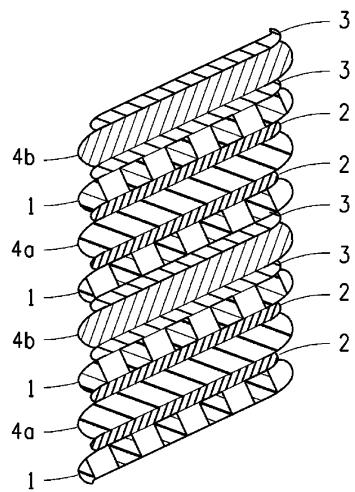
도면3b



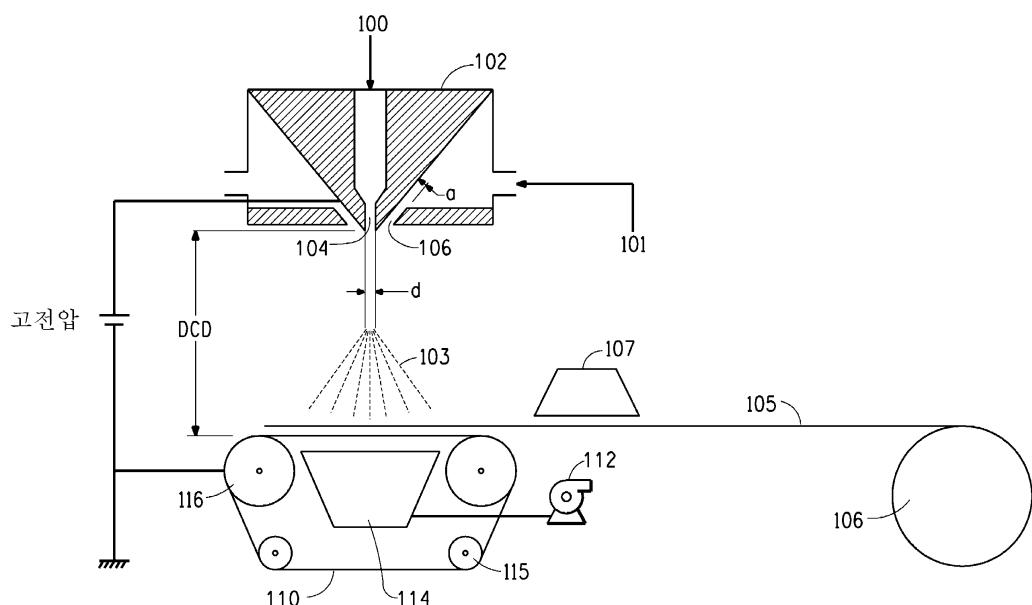
도면4



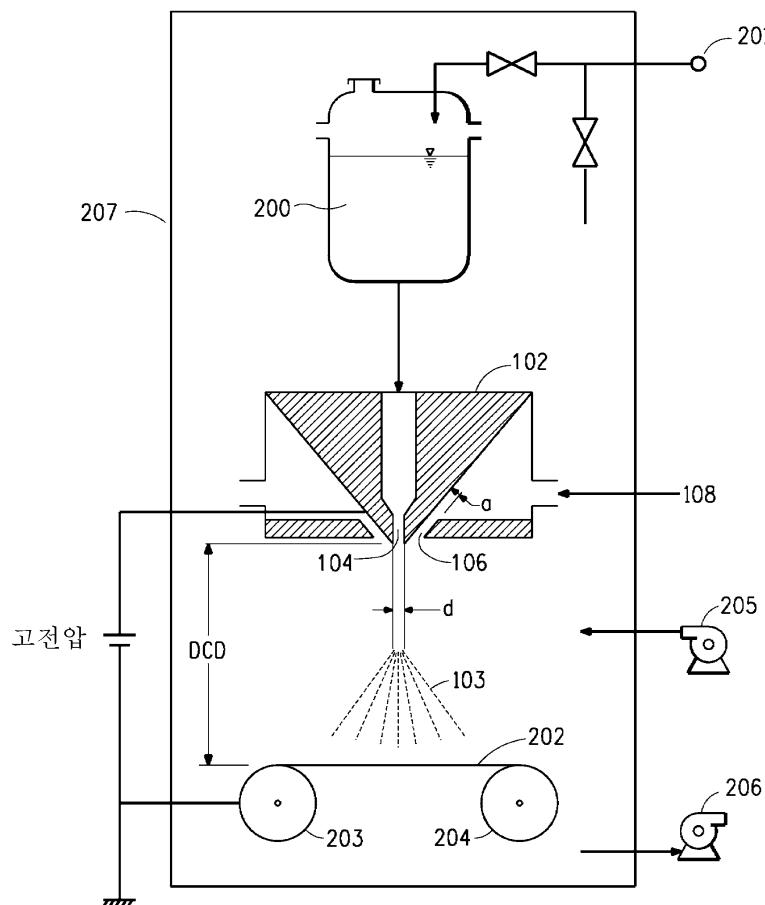
도면5



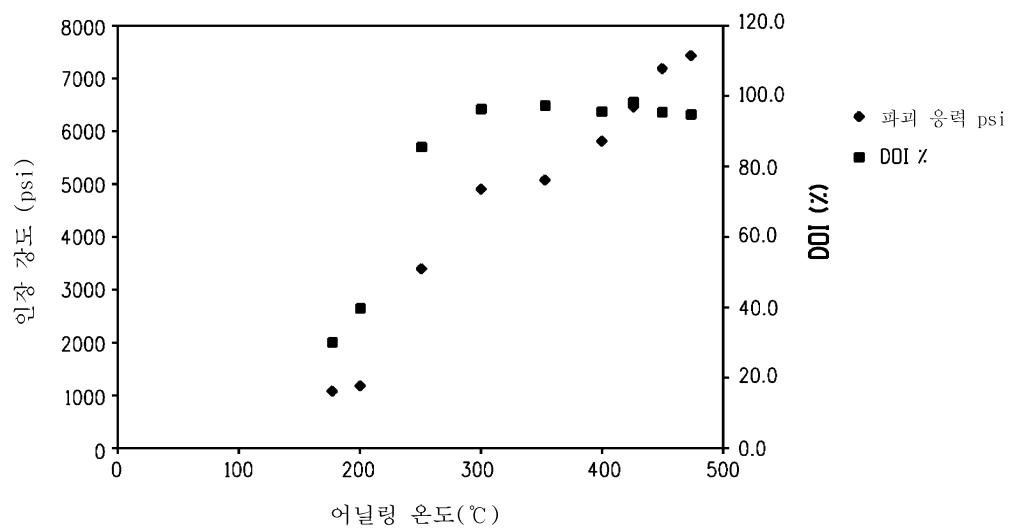
도면6



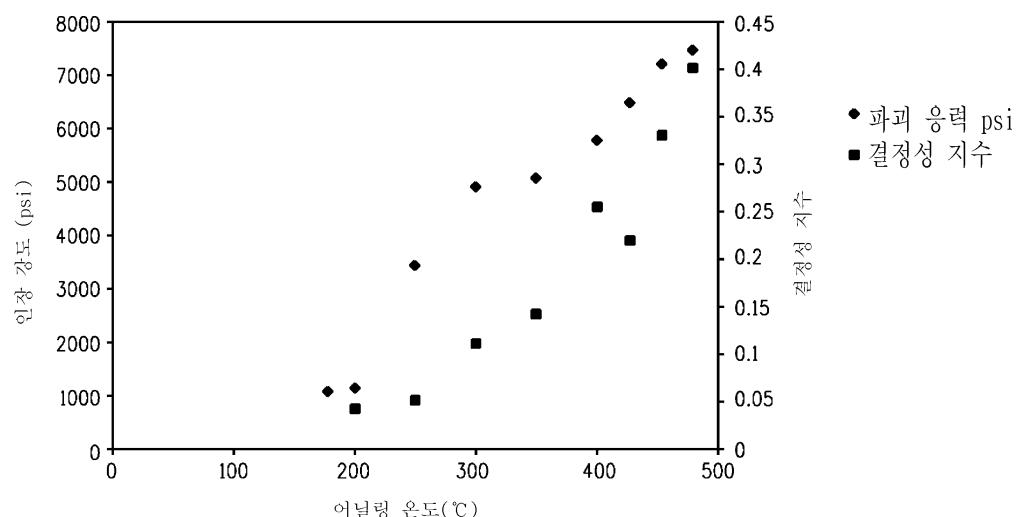
도면7



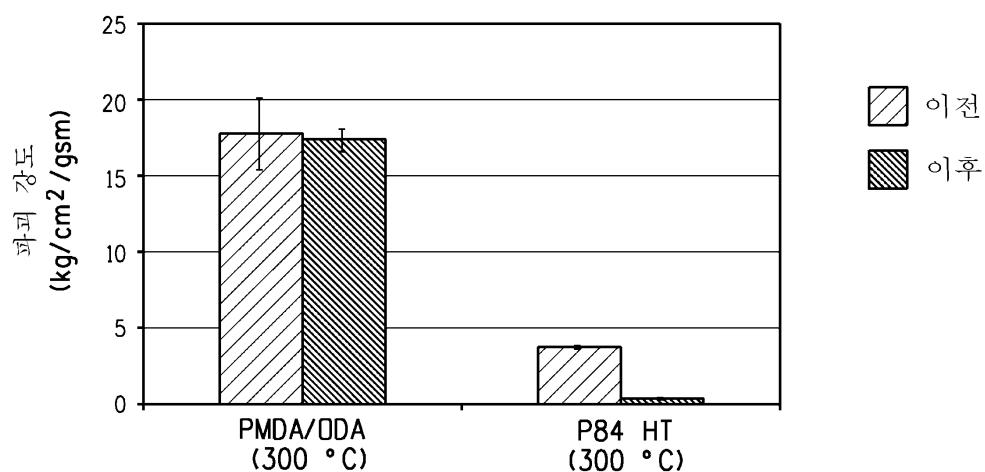
도면8



도면9



도면10



도면11

