



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0056228
(43) 공개일자 2014년05월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7002074
- (22) 출원일자(국제) 2012년06월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년01월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/044482
- (87) 국제공개번호 WO 2013/003509
국제공개일자 2013년01월03일
- (30) 우선권주장
61/502,446 2011년06월29일 미국(US)

- (71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007
- (72) 발명자
데니스, 티. 조셉
미국 19365 펜실베니아주 파크스버그 웨스트 에잇
쓰 애비뉴 425
시몬즈, 글렌 이.
미국 19311 펜실베니아주 아본데일 편우드 드라이
브 139
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

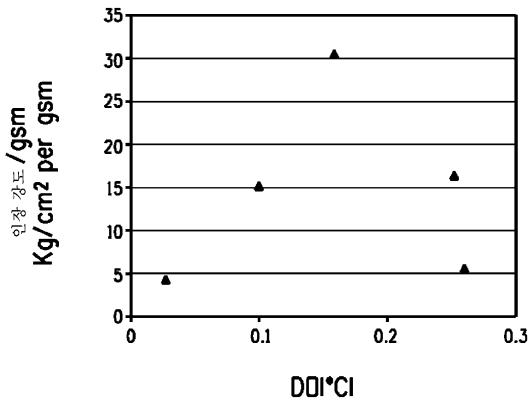
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 개선된 폴리이미드 나노웨브

(57) 요약

복수의 나노섬유를 함유하는 나노웨브가 개시되며, 여기서 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리이미드를 함유한다. DOI와 CI의 곱은 0.08과 0.25 사이이거나 또는 원하는 인장 강도 및/또는 인성을 얻기 위한 하한치보다 더 크다. 나노웨브는 예를 들어 제곱미터당 그램 단위의 평량당 1.47 MPa (15 kg/cm²) 초과의 단위 평량당 인장 강도를 가질 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

아로라, 판카즈

미국 23832 버지니아주 체스터필드 아인스데일 레
인 8107

레빗, 나탈리아, 브이.

미국 23059 버지니아주 글렌 앤런 도란 힐 코트
5120

특허청구의 범위

청구항 1

복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브로서, 나노섬유는 폴리이미드를 포함하며, 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 0.098 MPa (1.0 kg/cm²) 이상의 단위 gsm의 평량 한계치당 인성을 갖는 나노웨브.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이미드는 결정성 지수(crystallinity index; CI) 및 이미드화도(degree of imidization; DOI)를 갖는 것을 특징으로 하며, DOI와 CI의 곱은 제곱미터당 그램 단위의 평량당 0.098 MPa (1.0 kg/cm²) 이상의 단위 gsm의 평량 한계치당 나노웨브 인성에 상응하는 두 값들 사이에 있는 값인 나노웨브.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리이미드는 전방향족인 나노웨브.

청구항 4

제3항에 있어서, 폴리이미드는 ODA, RODA, PDA, TDI, MDI, BTDA, PMDA, BPDA 및 전술한 것의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 단량체 단위를 포함하는 나노웨브.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리이미드는 단량체 단위 PMDA 및 ODA 또는 BPDA 및 RODA를 포함하며, DOI와 CI의 곱은 0.08 초과인 나노웨브.

청구항 6

제5항에 있어서, 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하며, DOI와 CI의 곱은 0.08과 0.25 사이인 나노웨브.

청구항 7

제5항에 있어서, DOI와 CI의 곱은 0.1 초과인 나노웨브.

청구항 8

제1항에 있어서, 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 1.47 MPa (15 kg/cm²) 초과의 단위 평량당 인장 강도를 갖는 나노웨브.

청구항 9

적어도 하나의 층이 제1항의 나노웨브를 포함하는 다층 물품.

청구항 10

제1항의 나노웨브를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 11

복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브로서, 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리이미드를 포함하며; 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 0.098 MPa (1.0 kg/cm²) 초과의 단위 평량당 인성을 갖고; 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산(polyamic acid)으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산의 나노웨브를 캘린더링(calendering)하는 단계, 및 (iii) 폴리아믹산을 그 내부가 200°C와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 나노웨브.

청구항 12

복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브로서, 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리이미드를 포함하며; 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 0.098 MPa (1.0 kg/cm²) 초과의 단위 평량당 인성을 갖고; 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산 나노웨브를 그 내부가 200°C와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계, 및 (iii) 가열된 폴리아믹산의 나노웨브를 캘린더링하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 나노웨브.

청구항 13

복수의 폴리이미드 나노섬유를 포함하는 나노웨브로서, 나노웨브는 gsm의 평량당 1.47 MPa (15 kg/cm²) 이상의 인장 강도를 갖고, 폴리이미드는 또한 결정성 지수(CI)와 이미드화도(DOI)의 곱이 gsm의 평량당 0.088 MPa (0.9 kg/cm²) 이상의 나노웨브의 최소 인성에 상응하는 0.098 이상이 되도록 하는 CI 및 DOI를 갖는 나노웨브.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 인장 강도 및 인성 특성이 이전보다 더 높은 개선된 폴리이미드 나노웨브의 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

현대의 에너지 저장 장치의 중요한 실용적인 면은 계속 증가하는 에너지 밀도 및 전력 밀도이다. 안정성이 주관심사인 것으로 밝혀졌다. 현재 광범위하게 상업적으로 사용되는 리튬 이온 전지는 흔히 사용되는 최고 에너지 밀도 배터리에 속하며, 과열의 경우에 배터리 분리막(separator)의 기계적 고장의 결과로서 단락이 발생할 수 있기 전에 전지를 차단시키는, 외부 퓨즈 및 온도 센서를 비롯한, 다양한 수준의 안전 장치들을 필요로 한다. 분리막의 기계적 또는 열적 파괴 때문에 단락이 일어난다면, 리튬-이온(Li-이온) 배터리는 또한 폭발 및 화재를 겪게 된다.

[0003]

강도와 우수한 전기적 특성을 겸비하려는, 마이크로미터 미만(submicron)의 섬유로부터 배터리 분리막을 제조하려는 시도가 있었다 (예를 들어, 일본 특허 출원 제2003-178406호 (일본 특허 공개 제2005-19026호로 공개됨)). 상기 '406 출원에는 인장 강도가 높은 폴리이미드 분리막이 개시되어 있다. 그러나, 고 인장 강도 섬유는 인성이 낮은 경향이 있을 수 있으며, 과단 또는 과열이 용이하고, 이는 배터리 내에서의 단락에 이르게 될 수 있다. 웨브 또는 막을 과순시키는 데 요구되는 에너지의 척도인 인장 강도 및 인성을 반드시 서로와 상관될 필요는 없으며, 전기화학 전지로 성형되거나 또는 전기화학 전지로서 기능하는 능력을 갖지 않는 고 인장 강도의 웨브를 생성하는 것이 가능하다. 따라서, 우수한 전기화학적 특성을 우수한 기계적 측면, 예를 들어 인장 강도 및 인성과 조합시키는 재료들로부터 제조되는 Li 및 Li-이온 배터리에 대한 필요성이 남아 있다.

발명의 내용

[0004]

본 발명은 배터리 분리막으로서 사용하기에 적합한 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노웨브는 복수의 폴리이미드 나노섬유를 포함하며, 나노웨브는 gsm의 평량당 15 kg/cm² 이상의 인장 강도를 갖고, 폴리이미드는 또한 결정성 지수 (CI)와 이미드화도 (DOI)의 곱이 gsm의 평량당 0.9 kg/cm² 이상의 나노웨브의 최소 인성에 상응하는 0.098 이상이 되도록 하는 CI 및 DOI를 갖는다.

[0005]

또한 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이미드를 포함하며, DOI와 CI의 곱은 제곱미터당 그램 단위의 평량당 1.0 kg/cm² 이상의 단위 gsm의 평량 한계치당 나노웨브 인성에 상응하는 한계치들 사이에 있는 값이다.

[0006]

일 실시 형태에서, 폴리이미드는 전방향족(fully aromatic)일 수 있으며, 더욱이, ODA, RODA, PDA, TDI, MDI, BTDA, PMDA, BPDA 및 전술한 것의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 단량체 단위를 포함할 수 있다. 폴리이미드가 단량체 단위 PMDA 및 ODA 또는 BPDA 및 RODA를 포함하는 경우, DOI와 CI의 곱은 0.08보다 클 수 있다.

[0007]

추가로, 전방향족 폴리이미드는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 할 수 있으며, 여기서 DOI와 CI의 곱은 0.08과 0.25 사이, 또는 심지어 0.1 초과, 또는 0.1과 0.25 사이이다.

[0008]

나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 15 kg/cm² 초과의 단위 평량당 인장 강도를 가질 수 있다.

[0009]

또한 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 제곱미터당 그램 단위

의 평량당 8 kg/cm^2 초과, 또는 15 kg/cm^2 초과 또는 심지어 25 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인장 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이미드를 포함한다. 다른 추가의 실시 형태에서, 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 0.5 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인성을 갖는다.

[0010] 추가의 실시 형태에서, 폴리이미드는 0.08과 0.25 사이의 DOI와 CI의 곱을 가질 수 있다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 설명에 따른 나노웨브를 하나의 층으로서 포함하는 다층형 물품에 관한 것이다. 또한 다층형 물품은 상기 설명에 따른 나노웨브를 추가로 포함하는 분리막을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것일 수 있다.

[0012] 또한 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는, 하기에 정의된, 단량체 PMDA 및 ODA로 만들어진 전방향족 폴리이미드를 포함하며, DOI와 CI의 곱은 0.08과 0.25 사이이고, 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 8 kg/cm^2 초과, 또는 15 kg/cm^2 초과 또는 심지어 25 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인장 강도를 갖거나 또는 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 0.5 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인성을 가지며, 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산 나노웨브를 캘린더링하는 단계, 및 (iii) 캘린더링된 폴리아믹산 나노웨브를, 그 내부가 200°C 와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 폴리아믹산 나노웨브는 또한 캘린더링 전에 가열될 수 있다.

[0013] 또 다른 실시 형태에서, 추가로 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 하기에 정의된, 그리고 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는, 단량체 PMDA 및 ODA로 만들어진 전방향족 폴리이미드를 포함하며, DOI와 CI의 곱은 0.08과 0.25 사이이고, 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 8 kg/cm^2 초과, 또는 15 kg/cm^2 초과 또는 심지어 25 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인장 강도를 갖거나 또는 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 0.5 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인성을 가지며, 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 캘린더링되는 폴리아믹산 나노웨브를 그 내부가 200°C 와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계, 및 (iii) 가열된 폴리아믹산의 나노웨브를 캘린더링하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

도면의 간단한 설명

[0014] <도 1>

도 1은 본 발명의 다양한 실시 형태에 따라 제조된 시편에 있어서 이미드화도에 결정성 지수를 곱한 것에 대한 제곱미터당 그램 단위의 평량당 인장 강도를 나타낸다.

<도 2>

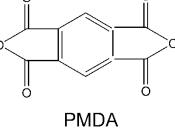
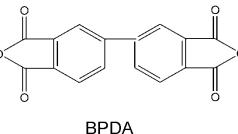
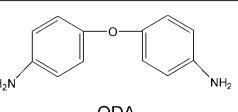
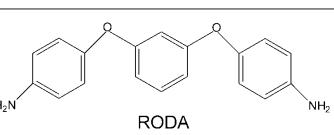
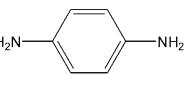
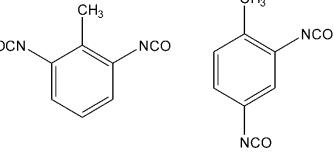
도 2는 본 발명의 다양한 실시 형태에 따라 제조된 시편에 있어서 이미드화도에 결정성 지수를 곱한 것에 대한 제곱미터당 그램 단위의 평량당 인성 계수를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

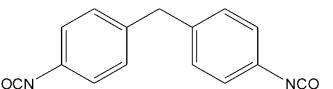
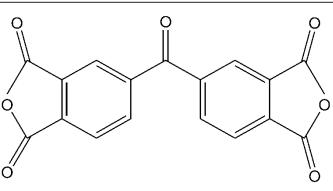
[0015] 본 출원인은 모든 언급된 참고 문헌의 전체 내용을 본 발명에서 구체적으로 포함한다. 추가로, 양, 농도, 또는 기타 값이나 파라미터가 더 높은 바람직한 값과 더 낮은 바람직한 값의 목록 또는 범위, 바람직한 범위로서 주어질 때, 이는 범위가 따로 개시되는 것과는 상관없이, 임의의 더 높은 범위 한계나 바람직한 값 및 임의의 더 낮은 범위 한계나 바람직한 값 중 임의의 쌍(pair)으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해된다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주가 범위를 한정할 때 언급되는 구체적인 값에 제한되는 것으로는 의도되지 않는다.

[0016] 본 발명의 목적상, 폴리이미드 분야에서의 실무와 일치하는, 표 1에 나타낸 약어 및 표기가 이용될 것이다:

표 1

약어	화학명	화학구조
PMDA	피로멜리트산 이무수물	 PMDA
BPDA	바이페닐 테트라카르복실산 이무수물	 BPDA
ODA	옥시다이아닐린	 ODA
RODA	1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠	 RODA
PDA	1,4-페닐렌다이아민	 PDA
TDI	2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트 및 2,6- 톨루엔 다이아이소시아네이트	

[0017]

MDI	메틸렌다이페닐 4,4'- 다이아이소시아네이트	
BTDA	3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물	

[0018]

표 1에 열거된 화합물은 본 발명에서 사용하기에 적합하다. 표 1에 열거되지 않은 다른 이무수물 및 다른 다이아민이 또한 본 발명에서 사용하기에 적합하되, 단, 적합한 이무수물 및 다이아민은 본 명세서에 기재된 제한과 일치한다.

[0019]

본 명세서에서, 용어 "부직포"는 다수의 랜덤하게 배향된 섬유들을 포함하는 웨브를 의미한다. "랜덤하게 배향된"은 섬유가 육안으로 식별 가능한 장범위 반복 구조(long range repeating structure)를 갖지 않음을 의미한다. 웨브에 강도 및 완전성(integrity)을 부여하기 위하여 섬유는 서로 결합될 수 있거나, 결합되지 않고 얹힐 수 있다. 섬유는 스테이플 섬유 또는 연속적인 섬유일 수 있으며, 단일 재료를 포함하거나, 상이한 섬유들의 조합으로서 또는 각각 상이한 재료들로 구성되는 유사한 섬유들의 조합으로 다수의 재료들을 포함할 수

있다.

[0021] 용어 "나노웨브"는, 본 발명에 적용되는 바와 같이, 나노섬유로 주로 구성된 부직포 웨브를 말한다. "주로"는 웨브 내의 섬유들의 50% 초과가 나노섬유임을 의미하고, 여기서 "나노섬유"라는 용어는 수평균 직경(number average diameter)이 1000 °C 미만, 심지어 800 nm 미만, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 그리고 심지어 약 100 내지 400 nm인 섬유를 말한다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다. 본 발명의 나노웨브는 또한, 70% 또는 90% 초과의 나노섬유를 가질 수 있거나, 그것은 심지어 100%의 나노섬유를 함유할 수 있다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "인장 강도"는 ISO 9073-3 시험에 따른 나노웨브의 인장 강도를 말하며, "인성"은 각각의 웨브 샘플에 대하여 파단까지의 응력 변형률 곡선 하의 면적으로서 계산된다. 인장 강도 및 인성은 샘플들을 5.08 x 25.4 cm (2" x 10") 스트립으로 절단하고, 게이지 길이를 20.32 cm (8")로 하여 12.7 cm /min (5"/min)의 속도로 인장 시험기에서 파단될 때까지 당기는 것을 말한다.

[0023] 본 발명에서 이용되는 나노섬유는 하나 이상의 폴리이미드로 본질적으로 이루어진다. 청구된 인장 강도, 인성 및/또는 DOI*CI의 특성이 존재하기만 한다면, 다른 성분들이 나노섬유에 존재할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서 이용되는 나노섬유는 80 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 90 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 95 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 99 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 99.9 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 또는 100 중량%의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드로부터 제조될 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 "이미드화도"(DOI)는 (전형적으로 1500 cm⁻¹에서의 또는 그 근처에서의) 방향족 C-H 스트레치(stretch)의 적외선 IR 흡광도에 대한 (전형적으로 1375 cm⁻¹에서의 또는 그 근처에서의) 이미드 C-N 스트레치의 적외선 IR 흡광도의 비로서 정의된다. 임의의 주어진 단량체 쌍에 있어서, DOI를 결정하는 방법은 IR 스펙트럼을 실행하는 단계 및 정확한 위치의 이들 흡광도를 확립하는 단계를 포함한다.

[0025] "결정성 지수"(CI)는 광각 X선 회절(wide angle X ray diffraction; WAXD) 스펙트럼의 전체 함수 피팅(total function fit) 하의 면적에 대한 WAXD 스펙트럼에서의 결정 피크 하의 면적의 비로서 정의된다. 주어진 단량체 조합의 결정성을 나타내는 WAXD 피크는 광범위하게 변하는 결정성 수준의 몇몇 샘플들의 비교를 통하여 결정된다.

[0026] CI의 결정 방법은 WAXD 스펙트럼을 실행하고 어느 피크가 중합체의 결정 상의 일부로 간주될 만큼 충분히 첨예한지를 결정하는 단계를 포함한다. 이러한 절차를 이용하는 경우, 샘플의 절대 결정 함량은 여전히 미지의 값이다. 그러나, 이러한 방식으로 결정된 결정성 지수는 동일한 중합체 유형의 (즉, 동일한 단량체로 만들어진) 두 중합체의 상태 결정성의 비교를 가능하게 한다.

[0027] CI 결정에 있어서, 구리 방사선을 이용하여 포물선 X선 미러(Parabolic X-ray Mirror) 및 평행판 콜리메이터(Parallel Plate Collimator)를 갖춘 패널리티컬 엑스퍼트(PANalytical X'Pert) MPD로 X선 회절 데이터를 수집한다. 얇은 필름을 총 두께가 대략 0.7 mm이 되도록 적층하여 전송 기하학적 구조(transmission geometry)를 위한 샘플을 제조한다. 스텝 크기(step size)를 0.1도의 2-세타(2-θ)로 하여 3 내지 45도의 2-θ에서 데이터를 수집한다. 0.1 rps (초당 회전수(revolutions per second))의 속도에서 전송 축에 대해서 회전하는 샘플을 사용하여, 데이터 지점당 카운트 시간은 최소 10초이다.

[0028] 배경을 회절 데이터의 기준선(baseline)에 피팅한다. 배경 함수는 2-θ 회절각 변수에서 3차 다항식이 되도록 선택된다. 그 후, 배경 차감 데이터는 일련의 가우스 피크(Gaussian peak)에 의해 피팅된다. 독특한 세트의 피크들이 관심 대상의 각각의 중합체 유형에 대하여 결정되어야 한다. 이는, 필요로 하는 넓은 (비결정) 피크 및 첨예한 (결정) 피크의 최소 개수, 상기 피크들의 2-θ 위치, 및 이들의 반치전폭(full width at half maximum)을 결정하기 위하여 광범위하게 변하는 결정성의 샘플들을 비교함으로써 행해진다. 표 2에 나타낸 피크는 PMDA-ODA 폴리이미드에 대해서 얻어진다. 이들 피크는 마이크로소프트 엑셀(Microsoft Excel)(등록상표)에서의 솔버(solver)인 최소 자승 알고리즘을 이용하여 배경 차감 회절 데이터에 피팅시킨다. 개별 피크 위치들 및 폭들은 일정하다. 크기는 회절계의 2-θ 오류를 보정하기 위하여 전체 2-θ 이동이 그러한 것처럼 개선된다. 개별 피크 폭들에 대한 작은 조정이 초 단위 개선에서 허용된다.

[0029] 그 후, 피팅된 패턴 하의 총 면적에 대한 결정 피크 하의 면적들의 합의 비는 분율로서 표현되며 그 샘플에 대한 결정성 지수로 칭해진다. 6도의 2-θ 근처의 회절 피크는 주로 비결정성인 샘플에서도 존재할 수 있는 중합체 사슬 정렬의 형태를 나타낸다. 이러한 이유 때문에, 상기 피크로 나타낸 면적은 흔히 그 유형의 질서와 관

계 없이 결정성 지수를 얻도록 별도로 보고된다.

[0030] DOI에 CI를 곱한 것 (본 명세서에서 DOI*CI)은, 폴리이미드가 그 인성에서 DOI*CI의 값을 보유할 때 주어진 웨브 인성에 상응한다고 한다. 웨브는 DOI*CI의 2개의 값에서 주어진 인성 값을 가질 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명은 제곱미터당 그램 단위의 평량당 1.0 kg/cm²의, 본 명세서에 정의된 인성에 상응하는 2개의 값을 사이의 DOI*CI의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 나노웨브이다. 요구되는 나노웨브의 인성 또는 인장 강도에 있어서 DOI에 CI를 곱한 것의 요구되는 한계치는 하기 방법에 의해 결정된다.

[0031] 폴리아믹산 나노웨브는 본 명세서에 기재된 방법, 또는 섬유를 나노웨브로 조립하는 일부 다른 방법에 따라 제조된다. 샘플들은 이미드화가 일어나게 하는 시간의 길이 및 온도를 변화시킴으로써 결정성 및 이미드화도를 변화시켜 제조한다. 예를 들어, 그리고 본 발명의 범주를 이론에 의해 한정하고자 함이 없이, 더욱 높은 온도 및 긴 시간은 높은 이미드화도 및 결정성에 유리한 경향이 있을 수 있다. 중간 정도의 온도는 높은 이미드화도 및 더욱 낮은 결정성에 유리할 수 있으며, 더욱 낮은 온도는 낮은 이미드화도 및 결정성에 유리할 것이다.

[0032] 인장 강도 및 인성은 본 명세서에 기재된 절차에 따라 웨브에서 측정되며, 웨브의 단위 평량당 인장 특성 및 인성 특성이 계산된다. 그 후, 이들은 상기에서 얻어진 DOI*CI의 수에 대하여 도시된다. 그 후, 주어진 인성에 대한 요구되는 DOI*CI의 범위 또는 최소값은 시각적으로 또는 커브 피팅 알고리즘을 이용하여 이러한 그래프로부터 얻을 수 있다. 그 후, 이 DOI*CI 값을 주어진 인성에 "상응한다"고 한다.

[0033] 본 발명의 물품은 폴리이미드 나노웨브와, 바람직하게 높은 강도 및 인성을 나타내는 상기 나노웨브로부터 제조된 분리막을 포함한다. 추가로 본 발명은 본 발명의 물품, 즉 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이의 분리막으로서 본 발명의 폴리이미드 나노웨브 분리막을 포함하는 다층 물품 또는 전기화학 전지를 제공한다.

[0034] 나노웨브는 제한 없이 일렉트로블로잉(electroblowing), 일렉트로스피닝(electrospinning), 및 멜트 블로잉(melt blowing)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공정에 의해 제조될 수 있다. 나노웨브를 형성하기 위한 중합체 용액의 일렉트로블로잉이 미국 특허 출원 제10/477,882호에 상응하는, 김(Kim) 등의 국제특허 공개 WO 03/080905호에 상세히 기재되어 있으며, 이 국제특허 공개는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 요약하면, 일렉트로블로잉 공정은 주어진 용매에 용해된 중합체 용액을 스피닝 노즐에 공급하는 단계; 스피닝 노즐의 하부 단부를 통하여 압축 공기를 주입하면서, 높은 전압이 인가된 스피닝 노즐을 통하여 중합체 용액을 배출하는 단계; 및 스피닝 노즐 아래의 접지 흡입식 수집기(grounded suction collector) 상에 중합체 용액을 스피닝하는 단계를 포함한다.

[0035] 스피닝 노즐에 인가된 높은 전압은 약 1 내지 300 kV의 범위일 수 있고, 중합체 용액은 약 0.01 내지 200 kg/cm²의 범위의 배출 압력 하에서 스피닝 노즐을 통해 압축 배출될 수 있다.

[0036] 압축 공기는 약 10 내지 10,000 m/min의 유량 및 약 실온 내지 300°C의 온도를 갖는다.

[0037] 본 발명에 사용하기에 적합한 폴리이미드 나노웨브는 폴리아믹산 나노웨브의 이미드화에 의해 제조되며, 여기서 폴리아믹산은 하나 이상의 이무수물과 하나 이상의 다이아민의 반응에 의해 제조되는 축합 중합체이다. 폴리이미드 또는 폴리아믹산에 적용될 때 "전방향족"이라는 용어는 폴리아믹산을 생성하는 단량체들이 방향족임을 의미한다. 적합한 방향족 이무수물은 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 및 그의 혼합물을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. 적합한 다이아민은 옥시다이아닐린(ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(RODA), 및 그의 혼합물을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. 바람직한 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 및 그의 혼합물을 포함한다. 바람직한 다이아민은 옥시다이아닐린, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 및 그의 혼합물을 포함한다. PMDA 및 ODA가 가장 바람직하다.

[0038] 본 명세서의 폴리아믹산 나노웨브 이미드화 방법에서, 폴리아믹산은 최초에 용액 중에 제조되며; 전형적인 용매는 다이메틸아세트아미드(DMAc) 또는 다이메틸포름아미드(DMF)이다. 본 발명의 실시에 적합한 하나의 방법에서, 김 등의 국제특허 공개 WO 03/080905호에 상세히 기술된 바와 같이, 폴리아믹산의 용액이 일렉트로블로잉에 의해 나노웨브로 형성된다.

[0039] 폴리아믹산 나노웨브는 선택적으로 캘린더링될 수 있다. "캘린더링"은 2개의 롤 사이의 닌(nip)을 통해 웨브를 통과시키는 공정이다. 롤은 서로 접촉할 수 있거나, 롤 표면들 사이에 고정 또는 가변 캡이 존재할 수 있다. 유리하게, 본 캘린더링 공정에서, 연질 롤과 경질 롤 사이에 닌이 형성된다. "연질 롤"은 인가된 압력 하에서 변형되어 캘린더 내의 2개의 롤을 함께 유지시킨다. "경질 롤"은 상기 공정의 압력 하에서 공정 또는 제품에 유의한 영향을 미치는 어떠한 변형도 일어나지 않는 표면을 갖는 롤이다. "비페터닝된" 롤은 그들을 제조하는데 사용되는 공정의 능력 내에서 매끄러운 표면을 갖는 것이다. 포인트 접합 롤과 다르게, 웨브가 닌을 통과할

때 웨브 상에 패턴을 의도적으로 생성하는 포인트 또는 패턴은 없다. 캘린더링 공정은 또한 2개의 경질 률을 사용할 수 있다.

[0040] 이렇게 형성된 폴리아믹산 나노웨브의 이미드화는, 먼저 이 나노웨브를 질소 퍼지를 이용하여 진공 오븐 내에서 약 100°C의 온도에서 용매 추출시킴으로써 편리하게 수행될 수 있으며; 추출 후, 이어서 오븐을 200 내지 500°C의 온도로 가열하여, 나노웨브가 이에 의해 5초 이상, 또는 약 10분 이하, 바람직하게는 5분 이하, 더 바람직하게는 2분 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1분 또는 짧아서 30초 이하의 시간 동안 가열되어 나노웨브가 충분히 이미드화된다. 바람직하게는, 이미드화 방법은 폴리아믹산 (PAA) 나노웨브를 제1 온도와 제2 온도의 범위의 온도로 5초 내지 5분의 범위의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서, 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이며, 제2 온도는 폴리이미드의 분해 온도이다.

[0041] 더욱이, 본 발명의 방법은 이렇게 수득된 폴리아믹산 섬유를 제1 온도와 제2 온도의 범위의 온도로 5초 내지 5분의 범위 또는 5초 내지 4분, 또는 5초 내지 3분, 또는 5초 내지 30초의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이다. 본 발명의 목적상, 주어진 폴리아믹산 섬유의 이미드화 온도는 500 °C 미만의 온도이며; 이 온도에서는 50°C/분의 가열 속도로 수행된 열 중량 분석법 (TGA)에서, 중량 손실률 %/°C는 1.0 미만, 바람직하게는 0.5 미만으로 감소하며, 이때 정밀도는 ± 0.005 중량% 및 ± 0.05 °C이다. 제2 온도는 상기 주어진 폴리아믹산 섬유로부터 형성되는 폴리이미드 섬유의 분해 온도이다. 더욱이, 본 발명의 목적을 위해서, 폴리이미드 섬유의 분해 온도는 이미드화 온도를 초과하는 온도이며, 이 온도에서는 열중량 분석법 (TGA)에서, 중량 손실률 %/°C는 1.0 초과, 바람직하게는 0.5 초과로 증가하며, 이때 정밀도는 ± 0.005 중량% 및 ± 0.05 °C이다.

[0042] 따라서 일 실시 형태에서 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리이미드를 포함하며; 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 1.0 kg/cm² 초과의 단위 평량당 인성을 갖고; 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산의 나노웨브를 캘린더링하는 단계, 및 (iii) 폴리아믹산을 200°C 와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0043] 추가의 실시 형태에서 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도(DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는 전방향족 폴리이미드를 포함하며; 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 1.0 kg/cm² 초과의 단위 평량당 인성을 갖고; 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산 나노웨브를 200°C 와 500°C 사이의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 가열하는 단계, 및 (iii) 가열된 폴리아믹산의 나노웨브를 캘린더링하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

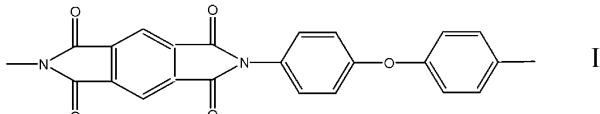
[0044] 본 발명의 실시에 적합한 일 방법에서, 폴리아믹산 섬유를 이미드화 온도 내지 분해 온도 범위의 온도에서 가열하는 단계 이전에, 폴리아믹산 섬유를 실온 내지 이미드화 온도의 범위의 온도에서 예열한다. 이미드화 온도 미만으로 예열하는 이러한 추가적인 단계는 폴리아믹산 섬유 중에 존재하는 잔류 용매의 느린 제거를 가능하게 하여, 이미드화 온도 이상에서 가열되는 경우의 용매 증기의 급격한 제거 및 고 농축으로 인한 불발 화재의 가능성을 방지한다.

[0045] 폴리아믹산 섬유의 폴리이미드 섬유로의 열적 전환 단계는 임의의 적합한 기술을 사용하여, 예컨대 대류 오븐, 진공 오븐, 적외선 오븐 내에서, 공기 중에서 또는 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 분위기 중에서 가열하여 수행할 수 있다. 적합한 오븐은 단일 온도로 설정될 수 있거나, 상이한 온도로 설정된 각각의 영역을 갖는 다수의 온도 영역을 가질 수 있다. 실시 형태에서, 가열은 배치식 방법으로 수행되는 바와 같이 단계적으로 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가열은 연속식 방법으로 수행될 수 있는데, 여기서, 샘플은 온도 구배를 겪을 수 있다.

[0046] 일 실시 형태에서, 폴리아믹산 섬유를 상이한 온도로 설정된 각각의 영역을 갖는 다-영역 적외선 오븐 내에서 가열한다. 대안의 실시 형태에서, 영역 모두는 동일한 온도로 설정된다. 다른 실시 형태에서, 적외선 오븐은 컨베이어 벨트 위와 아래에 추가로 적외선 가열기를 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 적외선 오븐의 추가의 실시 형태에서, 각각의 온도 구역은 실온과 제4 온도의 범위의 온도로 설정되며, 제4 온도는 제2 온도보다 150°C 높다. 각각의 영역의 온도는 특정 폴리아믹산, 노출 시간, 섬유 직경, 방출체(emitter)간 거리, 잔류 용매 함량, 퍼지(purge) 공기 온도 및 유동, 섬유 웹 평량 (평량은 제곱미터당 그램으로 나타낸 재료의 중량임)에 의해서 결정됨을 주목해야 한다. 예를 들어, 통상적인 어닐링 범위는 PMDA/ODA의 경우 400-500°C이지만, BPDA/RODA의 경우 대략 200°C이다. 또한, 노출 시간을 단축시킬 수 있지만, 적외선 오븐의 온도가 증가할 수

있고, 반대의 경우도 마찬가지이다. 일 실시 형태에서, 섬유 웹은 컨베이어 벨트 상에서 오븐을 통과하고, 컨베이어 벨트의 속도에 의해서 설정되는, 5초 내지 5분 범위의 총 시간 동안 각각의 영역을 지난다. 다른 실시 형태에서, 섬유 웹은 컨베이어 벨트에 의해서 지지되지 않는다.

[0047] 폴리이미드는 전형적으로 단량체 단위를 형성하는 축합 반응물의 이름에 의해서 지칭된다. 그 실시는 본 명세서에서 이후 계속된다. 따라서, 단량체 단위인 피로멜리트산 이무수물 (PMDA) 및 옥시-다이아닐린 (ODA)으로부터 형성되고, 하기 구조식으로 표현되는 폴리이미드를 PMDA/ODA로 지칭한다.



[0048]

[0049] 일 실시 형태에서, 폴리이미드 나노웨브는 본질적으로 파이로멜리트산 이무수물 (PMDA) 및 옥시-다이아닐린 (ODA) 단량체 단위로부터 형성되는 폴리이미드 나노섬유로 이루어지는데, 이는 하기 화학식 I로 나타낸 단량체 단위를 갖는다.

[0050] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 폴리이미드 섬유는 80 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 90 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 95 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 99 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 99.9 중량% 초과의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드, 또는 100 중량%의 하나 이상의 전방향족 폴리이미드를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "전방향족 폴리이미드"는 구체적으로 1500 cm^{-1} 에서의 p-치환된 C-H 적외선 흡광도에 대한 1375 cm^{-1} 에서의 이미드 C-N 적외선 흡광도의 비율이 0.51을 초과하는 폴리이미드를 지칭하며, 여기서, 중합체 골격에서 인접한 페닐 고리 간의 연결의 적어도 95%가 공유 결합 또는 에테르 연결에 의해서 달성된다. 연결의 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하는 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드, 또는 포스폰 관능기 또는 이들의 조합에 의해서 달성될 수 있다. 중합체 골격을 구성하는 방향족 고리의 5% 이하는 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드, 또는 포스폰의 고리 치환체를 가질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용하기에 적합한 전방향족 폴리이미드는 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드, 또는 포스폰을 함유하지 않는다.

[0051] 일 실시 형태에서, 본 발명은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브에 관한 것으로서, 여기서 상기 나노섬유는 결정성 지수(CI) 및 이미드화도 (DOI)를 갖는 것을 특징으로 하는, PMDA 및 ODA 단량체로 만들어진 전방향족 폴리이미드를 포함한다. DOI와 CI의 곱은 0.08 초과, 또는 0.08과 0.25 사이이다. 추가의 실시 형태에서, 나노웨브는 0.1과 0.25 사이의 DOI와 CI의 곱을 갖는다.

[0052] 폴리이미드는 단량체 단위 PMDA 및 ODA 또는 BPDA 및 RODA를 추가로 포함할 수 있으며, DOI와 CI의 곱은 0.08 초과이다.

[0053] 추가의 실시 형태에서, 나노웨브는 단량체들의 임의의 조합으로 만들어질 수 있으며, 제곱미터당 그램 단위의 평량당 8 kg/cm^2 초과, 또는 15 kg/cm^2 또는 심지어 25 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인장 강도를 가질 수 있거나, 또는 나노웨브는 제곱미터당 그램 단위의 평량당 약 0.5 kg/cm^2 초과 또는 심지어 1.0 kg/cm^2 초과의 단위 평량당 인성을 갖고, 이는 하기 "실시예" 섹션에 기재된 방법에 의해 측정되는 바와 같다.

[0054] 추가로 본 발명의 나노웨브는 (i) 나노웨브를 폴리아믹산으로부터 제조하는 단계, (ii) 폴리아믹산 나노웨브를 캘린더링하는 단계, 및 (iii) 캘린더링된 폴리아믹산 나노웨브를 200°C 와 500°C 사이의 하나 이상의 온도로 유지되는 오븐에서 5초 이상 동안 또는 심지어 30초 이상 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0055] 상기 가열 단계 (iii)은 또한 250°C 와 500°C 사이, 또는 300°C 와 500°C 사이, 또는 심지어 350°C 와 500°C 사이, 또는 심지어 300°C 와 450°C 사이에서 유지되는 오븐에서 실시될 수 있다.

[0056] 일 태양에서, 본 발명은 제1 전극 재료, 제2 전극 재료 및 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 이들과 접촉하여 배치된 다공성 분리막을 포함하는 다층 물품을 제공하며, 여기서 다공성 분리막은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함하고, 나노섬유는 본 발명의 전방향족 폴리이미드 나노웨브의 임의의 실시 형태의 형태로 존재한다. 다층 물품의 일 실시 형태에서, 제1 전극 재료 및 제2 전극 재료는 상이하며, 이의 다층은 배터리에서 유용하다. 대안적인 실시 형태에서, 제1 전극 재료 및 제2 전극 재료는 동일하며, 본 발명의 다층 물품은

커패시터(capacitor), 특히 "전기화학적 이중층 커패시터"로서 알려진 부류의 커패시터에 유용하다.

[0057] 일 실시 형태에서, 제1 전극 재료, 분리막, 및 제2 전극 재료는 라미네이트 형태로 서로 부착되어 접촉되어 있다. 일 실시 형태에서, 전극 재료들은 중합체들 및 다른 첨가제들과 조합되어 페이스트를 형성하며, 이 페이스트는 나노웨브 분리막의 반대쪽 표면들에 적용된다. 압력 및/또는 열을 적용하여 부착 라미네이트를 형성할 수 있다.

[0058] 본 발명의 다층 물품이 리튬 이온 배터리에서 유용한 일 실시 형태에서, 음극 재료는 카본, 바람직하게는 흑연, 코크스, 티탄산리튬, Li-Sn 합금, Si, C-Si 착물 또는 그 혼합물과 같이, Li 이온을 위한 삽입(intercalating) 재료를 포함하며; 양극 재료는 산화리튬코발트, 인산리튬철, 산화리튬니켈, 인산리튬망간, 인산리튬코발트, MNC ($\text{LiMn}(1/3)\text{Co}(1/3)\text{Ni}(1/3)\text{O}_2$), NCA ($\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$), 산화리튬망간 또는 그 혼합물을 포함한다.

[0059] 일 실시 형태에서, 본 발명의 다층 물품은 적어도 하나의 제1 또는 제2 전극 재료가 부착하여 접촉하고 있는 적어도 하나의 금속 집전체를 추가로 포함한다. 바람직하게는 본 명세서의 다층 물품은 각 전극 재료와 부착하여 접촉하고 있는 금속 집전체를 더 포함한다.

[0060] 다른 태양에서, 본 발명은 그 안에 배치된 하우징, 전해질, 및 이 전해질 중에 적어도 부분적으로 침지된 다층 물품을 포함하는 전기화학 전지를 제공하고; 다층 물품은 제1 금속 집전체, 제1 금속 집전체와 전기 전도성 접촉하는 제1 전극 재료, 제1 전극 재료와 이온 전도성 접촉하는 제2 전극 재료, 제1 전극 재료와 제2 전극 재료 사이에 배치되고 이들과 접촉하는 다공성 분리막, 및 제2 전극 재료와 전기 전도성 접촉하는 제2 금속 집전체를 포함하고, 다공성 분리막은 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웨브를 포함하며, 나노섬유는 본 발명의 전방향족 폴리이미드 나노웨브의 임의의 실시 형태의 형태로 존재한다. 이온 전도성 성분 및 재료는 이온을 수송하고, 전기 전도성 성분 및 재료는 전자를 수송한다.

[0061] 본 명세서의 전기화학 전지의 일 실시 형태에서, 제1 전극 재료 및 제2 전극 재료는 상이하며, 본 명세서의 전기화학 전지는 배터리, 바람직하게는 리튬 이온 배터리이다. 본 발명의 전기화학 전지의 대안적인 실시 형태에서, 제1 전극 재료 및 제2 전극 재료는 동일하며, 본 발명의 전기화학 전지는 커패시터, 바람직하게는 전기화학 이중층 커패시터이다. 본 명세서에서 상기 전극 재료들이 동일하다고 언급하는 경우, 이는 전극 재료들이 동일한 화학 조성을 포함하지만 두께, 밀도, 입자 크기 등과 같은 일부 구조적 구성 성분이 상이할 수 있음을 의미한다.

[0062] 본 발명의 다층 용품의 추가의 실시 형태에서는, 전류 집전체로서 작용하는 비-다공성 금속성 시트 상에 하나 이상의 전극 재료가 코팅된다. 바람직한 실시 형태에서는, 양자 모두의 전극 재료가 그렇게 코팅된다. 본 발명의 전기화학 전지의 배터리 실시 형태에서, 금속 집전체들은 상이한 금속을 포함한다. 본 발명의 전기화학 전지의 커패시터 실시 형태에서, 금속 집전체들은 동일한 금속을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 금속 집전체는 바람직하게는 금속 포일이다.

[0063] 일 실시 형태에서, 용액으로부터의 축합 중합에 이어 나노웨브의 일렉트로블로잉에 의해 생성된 PMDA/ODA 아믹산 나노웨브를 질소 퍼지를 이용하여 진공 오븐 내에서 먼저 약 100°C로 가열하여 잔류 용매를 제거한다. 용매 제거 후, 오븐을 100-350°C의 범위의 온도로 가열하고, 아믹산 작용기의 90% 이상이 이미드 작용기로 전환될 (이미드화될) 때까지, 바람직하게는 아믹산 작용기의 100%가 이미드화될 때까지, 15분 미만, 바람직하게는 10분 미만, 더 바람직하게는 5분 미만, 가장 바람직하게는 30초 미만의 기간 동안 유지시킨다. 그 후, 이와 같이 이미드화된 나노웨브는 바람직하게는 400 - 500°C의 범위, 더 바람직하게는 400 - 450°C의 범위의 온도로, 5초 내지 20분의 기간 동안 가열된다.

[0064] 다른 태양에서, 본 발명은 전기화학 이중층 커패시터 (EDLC)를 제공한다. EDLC는 수 패럿(Farad) 정도로 높을 수 있는 용량(capacitance)을 갖는 에너지 저장 디바이스이다. 이중층 전기화학 커패시터에서의 전하 저장은 전극, 전형적으로 탄소와 전해질 사이의 계면에서 일어나는 표면 현상이다. 이중층 커패시터에서, 분리막은 전해질을 흡수하여 보유하고 이럼으로써 전해질과 전극들 사이의 밀접한 접촉을 유지한다. 분리막의 역할은 양극을 음극으로부터 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.

[0065] 실시예

[0066] 시험 방법

[0067] 결정성 지수에 대한 방법

[0068] 본 발명에서 이용된 "결정성 지수"(CI)라는 파라미터는 광각 X선 회절(WAXD)로부터 결정된 상대적 결정성 파라미터를 말한다. 구리 방사선을 사용하여, 포물선 X-선 미러 및 평행판 콜리메이터를 갖춘 패널리티컬 엑스퍼트 MPD로 X선 회절 데이터를 수집하였다. 얇은 필름을 총 두께가 대략 0.7 mm이도록 적층하여 전파 기하학적 구조에 대한 샘플을 제조하였다. 스텝 크기를 0.1도로 하여 3 내지 45도의 2-θ의 범위에 걸쳐서 데이터를 수집하였다. 0.1 회전/초의 속도에서 전파 축에 대해서 회전하는 샘플을 사용하여, 데이터 지점당 카운트 시간은 최소 10초였다.

[0069] 이렇게 생성된 WAXD 스캔은 하기 3가지 기여로 구성되었다: 1) 배경 신호; 2) 정렬되었으나(ordered) 무정형인 영역으로부터의 산란; 3) 결정 영역으로부터의 산란으로 이루어진다. 다항식(polynomial) 배경을 회절 데이터의 기준선에 맞췄다. 배경 함수는 2-θ 회절각 변수에서 3차 다항식으로 선택되었다. 이어서, 배경 제외 데이터는 정련된 비결정 또는 결정 성분을 나타내는 일련의 가우시안 피크로 피팅된 최소 제곱법이었다. 배경을 제외한 전체 스캔 곡선 아래의 적분값에 대해 이렇게 선택된 결정질 피크 아래의 적분값의 비율이 결정성 지수였다.

표 2

표 2에 나타낸 피크는 PMDA-ODA 폴리이미드에 대해서 수득하였다.

WAXD (2-θ 각도)
11.496
15.059
16.828
22.309

[0070]

a) 미드화도(DOI)의 측정

[0072] 소정의 샘플의 적외선 스펙트럼을 측정하였고, 1500 cm^{-1} 에서의 p-치환된 C-H 흡광도에 대한 1375 cm^{-1} 에서의 이미드 C-N 흡광도의 비를 계산하였다. 이 비를 이미드화도(DOI)로 하였다.

[0073] 본 발명의 폴리이미드 나노웨브를 니콜렛 마그나(Nicolet Magna) 560 FTIR (써모피셔 사이언티픽(ThermoFisher Scientific)) 상의 두라샘플(DuraSamp1)IR (ASI 어플라이드 시스템즈(ASI Applied Systems)) 악세사리를 사용하여 ATR-IR에 대해서 분석하였다. 4000 내지 600 cm^{-1} 로부터의 스펙트럼을 수집하였고, ATR 효과 (투과 깊이 대 주파수)에 대해서 보정하였다.

섬유 크기 측정

[0075] 하기 방법을 사용하여 나노섬유 직경을 측정하였다.

[0076] 1. 나노웨브 표면의 하나 이상의 SEM (주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope)) 이미지를 20 내지 60개의 측정 가능한 섬유를 포함하는 배율에서 찍었다.

[0077] 2. 육안 관찰로 보이는 각각의 이미지 상의 세 지점을 선택하여 나노웨브의 평균 외향을 나타내었다.

[0078] 3. 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 60 내지 180개 섬유의 섬유 직경을 측정하였고, 선택된 면적으로부터 평균값을 계산하였다.

ODA/PMDA 샘플

[0080] 이제 본 발명의 방법 및 생성물을 ODA/PMDA로 제조한 폴리이미드 나노웨브와 관련하여 입증할 것이다.

중합체 제조

폴리(아믹산) 용액 (PAA)

[0083] 100 갤런의 교반되는 스테인리스강 반응기 내에서 33.99 kg의 PMDA (듀폰 미쓰비시 가스 엘티디.(DuPont Mitsubishi Gas Ltd.)) 를 215.51 kg의 DMF (듀폰(DuPont)) 중에서 32.19 kg의 4,4 ODA (와카야마 세이카

(Wakayama Seika)) 및 1.43 kg의 프탈산 무수물 (알드리치 케미칼(Aldrich Chemical)과 배합하였다. 먼저 ODA를 DMF에 첨가하고, 이어서 PMDA를 첨가하고, 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가하여, 30시간 동안 실온에서 교반하면서, 이들을 혼합하고, 반응시켜서 폴리아믹산을 형성하였다. 생성된 폴리아믹산은 실온 용액 점도가 58 푸아즈였다.

[0084] 나노웨브 제조

[0085] 미국 특허 출원 공개 제2005/0067732호에 상세하게 기재되어 있는 일렉트로블로잉에 의해, 상기에서 제조한 폴리(아믹산) 용액으로부터 나노웨브를 제조하였다.

[0086] 나노웨브

[0087] PAA 용액을 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2005/0067732호에 기재된 방법에 따라 일렉트로블로잉하였으며, 이때 상기 용액은 37°C의 온도에서 스피닝 노즐로부터 배출시켰다. 일렉트로블로잉된 나노웨브는 제곱미터당 18 g (gsm)의 평량을 가졌으며 이어서 비에프 퍼킨스(BF Perkins) 캘린더에서 직선 길이 1 센티미터당 32.2 kg (직선 길이 1 인치당 1800 파운드)으로 경질 강철 룰과 면 피복 룰 사이에서 실온에서 캘린더링하였다.

[0088] 나노웨브의 제조 후, 건조 및 캘린더링하였지만 아직 이미드화하지 않은 PAA 나노섬유의 나노웨브 시편을 대략 20.32 cm (8")의 폭 x 30.5 cm (12")의 길이의 시트로 절단하고, 그 후 샘플을 캡톤(Kapton)(등록상표) 필름으로 라이닝된 금속 트레이 상에 두고 이어서 샘플이 위에 있는 트레이를 200°C 내지 540°C의 범위의 온도로 2분 동안 예열한 실험실용 대류식 오븐 내에 넣음으로써 가열하였다. 400°C에서 2분 동안 유지한 오븐에서 가열한 샘플로부터의 평균 섬유 직경은 805 nm이고, 다공도는 52.2%였다. 추가의 가열을 하지 않은 샘플은 평균 섬유 직경이 851 nm이고 다공도가 53.1%였다.

[0089] 이미드화도(DOI), 결정성 지수(CI), 인장 강도 (ISO 9073-3에 따름), 및 파단신율을 측정하고, 인성을 각각의 샘플에 대하여 파단까지의 응력 변형률 곡선 하의 면적으로서 계산하였다. 샘플들을 5.08 x 25.4 cm (2" x 10") 스트립으로 절단하고, 게이지 길이를 20.32 cm (8")로 하여 12.7 cm/min (5"/min)의 속도로 인스트론(Instron) 기계에서 파단될 때까지 당겼다. 결과를 표 3에 나타내며, 도 1 내지 도 2에 그래프로 도시한다.

표 3

실시예	파단신율 (%)	인장 강도 (MPa [kg/cm ²])/gsm	인성 (kg/cm ²) /gsm	DOI, IR 피크 비	결정성 지수(CI)	DOI *CI
1	1.7	0.38 (3.87)	0.048 (0.49)	0.357	0.07	0.025
2	8.9	1.5 (15.27)	0.084 (0.86)	0.550	0.18	0.10
3	14.5	2.99 (30.52)	0.23 (2.35)	0.533	0.30	0.16
4	6.2	1.65 (16.83)	0.057 (0.59)	0.541	0.47	0.25
5	1.4	0.58 (5.87)	0.003 (0.04)	0.569	0.46	0.26

[0090]

[0091] 적절히 높은 결정성 지수와 동시에 충분히 높은 이미드화도와 함께 얻어지는 탁월한 인장 강도가 표 3에 예시되어 있다. CI와 DOI의 곱에 대한 샘플들의 단위 평량당 인장 강도가 도 1에 도시되어 있다. 데이터는 DOI 또는 CI 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두가 탁월한 (높은) 인장 강도를 생성하기에 충분히 높을 수 있음을 보여준다. 인성이 CI와 DOI의 곱의 함수로서 도 2에 도시되어 있다. DOI와 CI의 곱이 0.1과 0.25 사이일 때, 나노웨브는 높은 인장 강도 및 높은 인성 계수를 나타내며, 상기 높은 인장 강도 및 높은 인성 계수는 배터리 및 커패시터 제조에 필요하다. 인성과 인장 강도는 상관되지 않음을 주지하여야 한다. 웨브는 예를 들어 더욱 높은 DOI*CI 값에서, 상대적으로 높은 인장 강도 및 낮은 인성을 가질 수 있으며, 따라서 인성은 높은 인장 강도의 웨브에 고유한 것이 아니다.

[0092] 데이터를 3차 다항식에 추가로 피팅시켜 하기 결과를 얻었다.

[0093] 단위 평량 (gsm)당 인장 강도 (kg/cm^2) = $-15946x^3 + 5346x^2 - 304x + 8.4$ (이때 R은 0.943의 제곱임).

[0094] 단위 평량 (gsm)당 인성 (kg/cm^2) = $-28383x^3 + 9675x^2 - 619.3x + 10.2$ (이때 R은 0.9973의 제곱임).

[0095] 여기서, x는 DOI*CI이다. 데이터 피팅은 어떠한 방식으로든지 본 발명의 특허청구범위에 한정되는 것으로 의도되지 않지만, 본 발명의 소정의 실시 형태들(따라서 이들은 모델 피팅을 기반으로 한 인성 및 인장 강도의 소정의 값들에 상응함)이 하기 표 4 및 표 5에 개시되어 주어져 있으며, 이들 표에서 각각의 실시 형태에 대한 DOI*CI의 값들은 주어진 값들 사이에 또는 주어진 범위들의 종점들에 있을 수 있다. DOI*CI의 값은 또한 인성, 인장 강도 또는 이들 둘 모두의 소정의 원하는 값에 상응하는 단지 DOI의 하한치보다 더 큰 값에 한정될 수 있다.

표 4

인성 MPa (kg/cm^2)/gsm	DOI*CI 하한치	DOI*CI 상한치
0.049 (0.5)	0.0825	0.256
0.078 (0.8)	0.095	0.252
0.098 (1.0)	0.103	0.249
0.14 (1.5)	0.122	0.239
0.19 (2.0)	0.142	0.227

[0096]

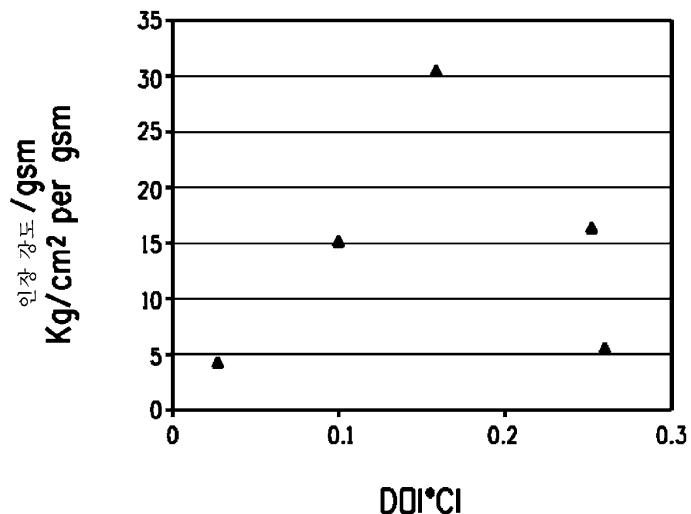
표 5

인장 강도 MPa (kg/cm^2)/gsm	DOI*CI 하한치	DOI*CI 상한치
0.49 (5)	0.053	한계치 없음
0.98 (10)	0.08	한계치 없음
1.47 (15)	0.098	0.254
1.96 (20)	0.115	0.246
2.45 (25)	0.133	0.236
2.94 (30)	0.153	0.222

[0097]

도면

도면1



도면2

