

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-513932

(P2013-513932A)

(43) 公表日 平成25年4月22日 (2013.4.22)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|------------------|-------------|
| HO 1 M 2/16 (2006.01) | HO 1 M 2/16 P | 5E078 |
| HO 1 M 10/0525 (2010.01) | HO 1 M 10/00 103 | 5H017 |
| HO 1 M 10/0569 (2010.01) | HO 1 M 10/00 114 | 5H021 |
| HO 1 M 10/0568 (2010.01) | HO 1 M 10/00 113 | 5H029 |
| HO 1 M 4/64 (2006.01) | HO 1 M 4/64 A | 5H050 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2012-544680 (P2012-544680)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月13日 (2010.12.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年7月27日 (2012.7.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/060072
 (87) 国際公開番号 W02011/081879
 (87) 国際公開日 平成23年7月7日 (2011.7.7)
 (31) 優先権主張番号 61/286,628
 (32) 優先日 平成21年12月15日 (2009.12.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

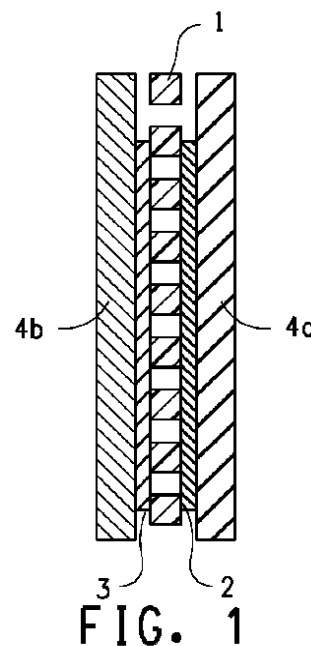
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全芳香族ポリイミドのナノファイバーから実質上なるナノウェブを含むセパレータを含む電気化学的セル

(57) 【要約】

本発明は、電気化学セルを提供し、電気化学セルは、その中に配置されたハウジングと、電解質と、その電解質中に少なくとも部分的に浸漬された多層物品とを含み、多層物品は、第一の金属集電体、第一の金属集電体と導電接触している第一の電極材料、第一の電極材料とイオン伝導接触している第二の電極材料、第一の電極材料と第二の電極材料の間に、かつ第一の電極材料と第二の電極材料に接触して配置された多孔質セパレータ、および第二の電極材料と導電接触している第二の金属集電体を含み、かつ多孔質セパレータが、本質的に全芳香族ポリイミドの複数本のナノファイバーからなるナノウェブを含む。また、多層物品の製造方法を提供する。さらに、そのセパレータが向上した特性を有するポリイミドナノウェブである電気化学セルも提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中に電解質が配置されているハウジングと、電解質中に少なくとも部分的に浸漬された多層物品とを含み、

多層物品が、第一の金属集電体、第一の金属集電体と導電接触している第一の電極材料、第一の電極材料とイオン伝導接触している第二の電極材料、第一の電極材料と第二の電極材料の間に、かつ第一の電極材料および第二の電極材料と接触して配置された多孔質セパレータ、および第二の電極材料と導電接触している第二の金属集電体を含み、そして

多孔質セパレータが、本質的に全芳香族ポリイミドからなる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む、電気化学セル。

10

【請求項 2】

全芳香族ポリイミドが 0.2 またはそれより大の結晶化度指数を特徴とする、請求項 1 に記載の電気化学的セル。

【請求項 3】

全芳香族ポリイミドが PMDA / ODA を含む、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

【請求項 4】

第一の電極材料、セパレータ、および第二の電極材料が、ラミネートの形態で相互に接着接触している、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

【請求項 5】

金属集電体の少なくとも一方が、第一または第二の電極材料の少なくとも一方と接着接触している金属箔である、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

20

【請求項 6】

電解質が、炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合物中に溶解した $LiPF_6$ を含み、第一の金属集電体が銅箔を含み、第一の電極材料が黒鉛を含み、全芳香族ポリイミドが PMDA / ODA を含み、第二の電極材料が酸化リチウムコバルトを含み、かつ第二の金属集電体がアルミニウム箔を含む、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

【請求項 7】

第一および第二の電極の材料が同一である、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

30

【請求項 8】

第一および第二の電極の材料が異なる、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

【請求項 9】

電解質が、アセトニトリル中に溶解したテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムを含み、第一および第二の金属集電体がアルミニウム箔を含み、第一および第二の電極材料が炭素を含み、かつ全芳香族ポリイミドが PMDA / ODA を含む、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム (Li) およびリチウムイオン (Liイオン) 電池における、また他の電気化学的セルにおけるナノウェブポリイミドセパレータの応用を目的とする。

40

【背景技術】

【0002】

現代のエネルギー貯蔵装置の重要な側面は、増加の一途をたどるエネルギー密度および出力密度である。安全性が主要な懸案事項であることが分かっている。現在、広範囲にわたる商業用途におけるリチウムイオンセルは、普通に使われる電池の中ではエネルギー密度が最も高く、過熱した場合に電池セパレータの機械的故障の結果として短絡が起こる前にセルを遮断する外部ヒューズおよび温度センサーを含む多段階の安全装置を必要とする。リチウムイオン (Liイオン) 電池はまた、セパレータの機械的または熱的故障のせい

50

で短絡が起こった場合、爆発や火事を起こしやすい。L i イオン二次電池は、多回数の充電および放電に対する耐久性に関して特別な課題を提起する。市販のL i イオン電池は、一般に電池セパレータとしてマイクロポラスポリプロピレンを使用している。マイクロポラスポリプロピレンは120 で収縮し始め、それが電池作製工程、電池の使用温度、および電池から得られる電力を制限する。

【0003】

作製および使用の両方で、この市場で一般的な巻型電気化学的装置は、装置のセパレータに過酷な機械的応力を課す。これらの応力は、製造欠陥および装置故障を引き起こす恐れがある。機械的応力には、例えば堅いタイト巻きを生みだすために用いられる製造中のセパレータの強い張力および圧縮を挙げることができる。製造が完了した後、装置の層は依然として圧縮応力および引張応力状態のままである。さらに、製造された装置は、使用中に振動応力および衝撃応力を受ける可能性もある。

10

【0004】

L i イオン電池および他の高エネルギー密度電気化学的装置用の改良されたセパレータを選択するための要求基準は複雑である。好適なセパレータは、高い電気化学的安定性、充電/放電/再充電のヒステリシス、初回サイクル不可逆性容量損失などのすぐれた電気化学的特性と、強度、韌性、および熱安定性などのすぐれた機械的性状を兼ね備える。

【0005】

電池セパレータとして使用される既知の高性能ポリマーに関する検討が始まっている。そのような部類のポリマーの一つがポリイミドである。

20

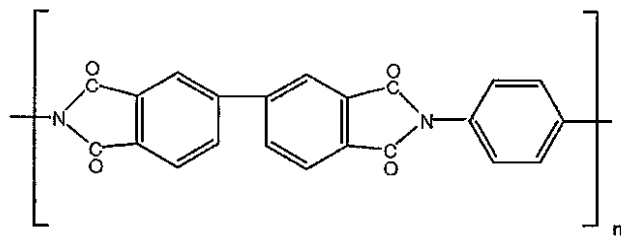
【0006】

非特許文献1は、二次電池における重要な判断基準としての初回サイクル放電容量損失について述べている(p.35.19)。また、一般に不織布セパレータはL i 電池およびL i イオン電池に使用するには不十分な強度を示すことが分かっていると述べている(p.35.29)。このためにL i 電池およびL i イオン電池におけるセパレータとしては低融点ポリエチレン微細孔フィルムが使用される傾向がある。しかしながらポリエチレン微細孔フィルムは、時折発生する急速放電最終用途に関連する高温、または高温環境における最終用途に対して熱的に適さない。

【0007】

非特許文献2は、ポリアミド酸をエレクトロスピンニングし、次いでイミド化して構造式【化1】

30



で表されるポリマーにすることによってポリイミドナノファイバーのマットを製造する方法を開示している。次いで、このようにして製造されたマットを430 に加熱し30分間保ち、それによって強度の増加を実現する。電池セパレータについては何も言及していない。

40

【0008】

K i mら他の特許文献1は、ポリイミド溶液を含めたポリマー溶液のエレクトロブローイングによって高分子ナノウェブを製造する方法を開示している。電池セパレータについては何も言及していない。

【0009】

H o n d aらの特許文献2は、ポリアミド酸溶液をエレクトロスピンニングし、続いてイミド化することによってポリイミドナノウェブを製造する方法を開示している。電池セパ

50

レータとしての有用性が開示されている。

【0010】

Nishiboriらの特許文献3は、リチウム金属電池用セパレータとしてポリマー鎖中にスルホン官能基を有するポリイミドナノウェブを使用することを開示している。そのポリイミドは有機溶媒に可溶であると述べており、そのナノウェブはポリイミド溶液をエレクトロスピニングすることによって製造される。実際の電池は例示されていない。そのナノウェブを約200℃に加熱することが開示されている。

【0011】

Joraの特許文献4は、Li電池およびLiイオン電池にセパレータとしてポリイミドナノウェブを使用することを開示している。

10

【0012】

特許文献5は、Li電池およびLiイオン電池にセパレータとしてポリイミドナノウェブを使用することを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0067732号明細書

【特許文献2】特開第2004-308031A号公報

【特許文献3】特開第2005-19026A号公報

【特許文献4】国際公開第2008/018656号パンフレット

20

【特許文献5】欧州特許第2,037,029号明細書

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】「Handbook of Batteries」David LindonおよびThomas Reddy編、McGraw-Hill（第3版）2002年

【非特許文献2】Huangらの論文、Adv. Mat., DOI: 10.1002/adma.200501806

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0015】

それにもかかわらず、すぐれた電気化学的特性、例えば高い電気化学的安定性、充電/放電/再充電ヒステリシス、初回サイクル不可逆性容量損失などと、すぐれた機械的性状、例えば強度、韌性、および熱安定性を兼ね備えた材料から製造されるLi電池およびLiイオン電池の必要性が残っている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

一態様において本発明は、第一電極材料、第二電極材料、およびこの第一電極材料と第二電極材料の間に配置され、かつそれら材料に接している多孔質セパレータを含む多層物品を提供し、その多孔質セパレータは、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む。

40

【0017】

別の態様において本発明は電気化学的セルを提供し、この電気化学的セルは、その中に配置されたハウジングと、電解質と、その電解質中に少なくとも部分的に浸漬された多層物品とを含む。この多層物品は、第一の金属製集電器、この第一の金属製集電器と導電性接触している第一電極材料、この第一電極材料とイオン伝導性接触している第二電極材料、この第一電極材料と第二電極材料の間に配置され、かつそれらに接している多孔質セパレータ、およびこの第二電極材料と導電性接触している第二の金属製集電器を含み、この多孔質セパレータは、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む。

50

【 0 0 1 8 】

別の態様において本発明は、ポリアミド酸を含むナノファイバーを集めてナノウェブを形成するステップ、このポリアミド酸を選択された温度でイミド化してポリイミドナノファイバーを含むナノウェブを得るステップ、およびこのナノウェブをこの選択された温度よりも少なくとも 5 0 高い温度に約 5 秒から約 2 0 分の範囲の時間さらすステップによってナノウェブを作製する方法を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本明細書の多層物品の一実施形態の概略図である。

【 図 2 】 本明細書の多層物品の別の実施形態の概略図である。

10

【 図 3 】 A 及び B は本発明の多層物品のさらなる実施形態の概略図である。

【 図 4 】 本明細書の多層物品の一実施形態の組立工程の概略図である。

【 図 5 】 本明細書の多層物品のスパイラル巻き実施形態の概略図である。

【 図 6 】 一つの好適なエレクトロブローイング装置の概略図である。

【 図 7 】 代替の好適なエレクトロブローイング装置の概略図である。

【 図 8 】 実施例 5 で製造した試験片のイミド化度と引張強さの比較を温度と対比させたグラフである。

【 図 9 】 実施例 5 で製造した試験片の引張強さと結晶化度の比較を温度と対比させたグラフである。

【 図 1 0 】 実施例 1 3 の試料の引張強さに及ぼす溶媒暴露の影響対比較例 C N W - B に及ぼす溶媒暴露の影響を示す棒グラフである。

20

【 図 1 1 】 実施例 1 4 の試料の破壊強度と結晶化度の関係を示す棒グラフである。

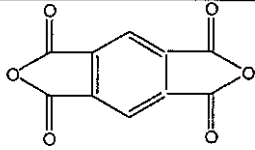
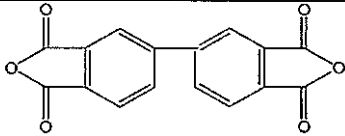
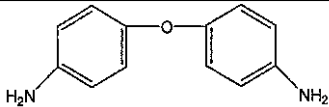
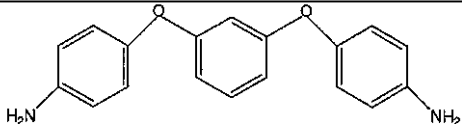
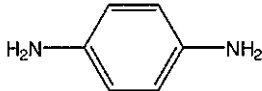
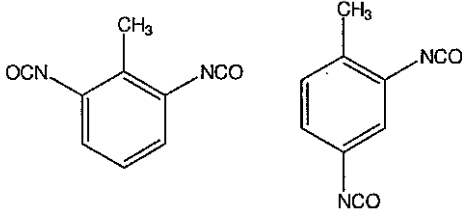
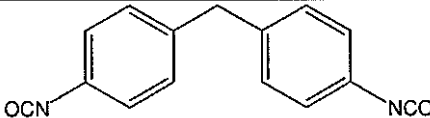
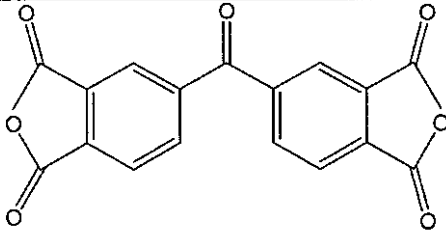
【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明の目的のためにはポリイミド業界の実務と一致する表 1 に示す略称および記号表示を使用することにする。

【 0 0 2 1 】

【表 1】

| 表 1 | | |
|------|---|---|
| 略称 | 化学名 | 化学構造 |
| PMDA | ピロメリット酸二無水物 |  PMDA |
| BPDA | ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 |  BPDA |
| ODA | オキシジアニリン |  ODA |
| RODA | 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン |  RODA |
| PDA | 1,4 フェニレンジアミン |  PDA |
| TDI | 2,4-トルエンジイソシアナート および 2,6-トルエンジイソシアナート |  |
| MDI | メチレンジフェニル4,4'-ジイソシアナート |  |
| BTDA | 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 |  |

10

20

30

40

【 0 0 2 2 】

表 1 に載っていない他の二酸無水物および他のジアミンもまた、それら適切な二酸無水物および他のジアミンが下記に述べる限定と矛盾しないという条件で本発明で使用するのに適するものと理解されるものとする。

【 0 0 2 3 】

Li イオン電池用の実際のセパレータの必須の属性は、それが使用条件下で高度の機械

50

的完全性を維持することである。セパレータの十分な機械的完全性なしには電池は動作しなくなる恐れがあるだけでなく、実際に短絡し爆発する恐れもある。ポリイミドは、種々様々な環境下で丈夫でかつ化学的に不活性であることがよく知られている。しかしながら多くのポリイミドは、一般的な電解質溶媒にさらされる場合、強度および靱性の付随した低下を伴う望ましくない高い溶媒吸収量を示す。極端な場合、そのポリマーは簡単に溶解する。電池セパレータはもちろん絶縁性であり、したがって非導電性である。

【 0 0 2 4 】

本発明の物品は、当業界のポリイミドナノウェブセパレータと比較して望ましい高強度および高靱性、望ましい低い溶媒吸収、および溶媒暴露後の望ましい高い強度保持率を示すポリイミドナノウェブセパレータを含む。このポリイミドナノウェブセパレータはさらに、望ましい電気化学的な安定性および性能を示す。本発明の実施に適したポリイミドナノウェブセパレータは、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む。本発明で使用するのに適したポリイミドセパレータは、1300時間暴露後に20重量%未満の電解質吸収量を示す。当業界のポリイミドナノウェブセパレータは、下記の定義による全芳香族系でないナノファイバーを含み、2倍を超える溶媒吸収量および付随してより大きな特性劣化を示すことが分かる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明はさらに、本発明の物品、すなわち本明細書のポリイミドナノウェブセパレータを、第一電極材料と第二電極材料の間のセパレータとして含む電気化学的セルを提供する。

20

【 0 0 2 6 】

本発明は、ポリイミドナノウェブをそのイミド化温度よりも少なくとも50 高い温度に5秒間~20分間さらすことによって、本発明で使用するのに適したポリイミドナノウェブセパレータの特性を高める方法を提供する。得られるナノウェブは、処理前の同じナノウェブよりも丈夫であり、かつより低い溶媒吸着剤である。

【 0 0 2 7 】

本発明の目的のためには用語「不織」物品のISO 9092の定義「紙と、結合用ヤーンまたはフィラメントを組み込んで織られた、編まれた、タフテッド織物にされた、ステッチボンドされた、あるいは追加のニードル加工されるかどうかにかかわらず湿式縮絨によってフェルト化された製品とを除く、摩擦、および/または粘着および/もしくはは接着により接合された方向性のあるまたはランダム配向繊維の人造シート、ウェブ、またはバット。それら繊維は天然のものでも人造のものでもよい。それらはステープルでも連続フィラメントでもよく、また現場で形成されてもよい。」を使用するものとする。本明細書中で使用される用語「ナノウェブ」は、その繊維が断面直径1 μm 未満を特徴とする「ナノファイバー」と呼ばれる不織物品の部分集合を意味する。本明細書中で使用されるナノウェブは、比較的平坦な、可撓性の、かつ多孔質の平面構造を画定しており、1種類または複数種類の連続フィラメントを敷き詰めることによって形成される。

30

【 0 0 2 8 】

本明細書中で使用される用語「ナノファイバー」は、1000nm未満の、さらに800nm未満、さらに約50と500nmの間の、さらに約100と400nmの間の数平均直径を有する繊維を指す。非円形断面ナノファイバーの場合、本明細書中で使用される用語「直径」はその最大断面寸法を指す。本発明で使用するナノファイバーは、1種類または複数種類の全芳香族ポリイミドから実質上なる。例えば、本発明で使用するナノファイバーは、80重量%を超える1種類または複数種類の全芳香族ポリイミド、90重量%を超える1種類または複数種類の全芳香族ポリイミド、95重量%を超える1種類または複数種類の全芳香族ポリイミド、99重量%を超える1種類または複数種類の全芳香族ポリイミド、99.9重量%を超える1種類または複数種類の全芳香族ポリイミド、または100重量%の1種類または複数種類の全芳香族ポリイミドから製造することができる。

40

【 0 0 2 9 】

50

ナノウェブは、エレクトロブローイング、エレクトロスピンニング、およびメルトブローイングからなる群から選択される方法によって作製することができる。下記に提示する特定の実施形態で使用するナノウェブは、エレクトロブローイングによって製造した。ナノウェブを形成するためのポリマー溶液のエレクトロブローイングについては、Kimらの前掲引用文献中に多少詳細に記載されている。

【0030】

本明細書中で使用される用語「全芳香族ポリイミド」とは、具体的には少なくとも90%イミド化され、そのポリマー主鎖中の隣接したフェニル環間の結合の少なくとも95%が共有結合またはエーテル結合のいずれかによって行われるポリイミドを指す。結合の25%まで、好ましくは20%まで、最も好ましくは10%までを、脂肪族炭素官能基、硫化物官能基、スルホン官能基、リン化合物官能基、またはホスホン官能基、またはこれらの組合せによって行うことができる。ポリマー主鎖を構成する芳香族環の5%までが、脂肪族炭素、硫化物、スルホン、リン化合物、またはホスホンの環置換基を有することができる。90%イミド化とは、そのポリアミド酸前駆体のアミド酸官能基の90%がイミドに転化されていることを意味する。好ましくは、本発明で使用するのに適した全芳香族ポリイミドは100%イミド化され、好ましくは脂肪族炭素、硫化物、スルホン、リン化合物、またはホスホンをまったく含有しない。

10

【0031】

本発明で使用するのに適したポリイミドナノウェブは、そのポリアミド酸が1種類または複数種類の芳香族二酸無水物と1種類または複数種類の芳香族ジアミンの反応によって製造される縮合重合体であるポリアミド酸ナノウェブのイミド化によって製造される。好適な芳香族二酸無水物には、これらに限定されないがピロメリト酸二無水物(PMDA)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、およびこれらの混合物が挙げられる。好適なジアミンには、これらに限定されないがオキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(RODA)、およびこれらの混合物が挙げられる。好ましい二酸無水物には、ピロメリト酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびこれらの混合物が挙げられる。好ましいジアミンには、オキシジアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、およびこれらの混合物が挙げられる。最も好ましくはPMDAとODAである。

20

【0032】

本明細書のポリアミド酸ナノウェブのイミド化法では、最初にポリアミド酸を溶液状態で製造する。一般的な溶媒はジメチルアセトアミド(DMAC)またはジメチルホルムアミド(DMF)である。本発明の実施に適した一つの方法では、下記に詳細に述べるように、このポリアミド酸の溶液をエレクトロブローニングによってナノウェブにする。本発明の実施に適した代替方法では、ポリアミド酸の溶液をHuangらの前掲引用文献に記載されているようにエレクトロスピンニングによってナノウェブにする。どちらの場合も、ポリアミド酸溶液からナノウェブを形成し、次いで得られたナノウェブにイミド化を施すことが必要である。当業界の電気化学的セルのナノウェブセパレータにおいて当業界で用いられる溶媒に可溶なポリイミドとは異なり、本発明で用いられる全芳香族ポリイミドは高度な不溶性である。当業界の実践者ならば、このポリイミドの溶液またはポリアミド酸の溶液をエレクトロブローニング紡糸するか、またはエレクトロスピンニング紡糸することを選択し、続いてイミド化することができる。本発明の実践者は、まずポリアミド酸からナノウェブを形成し、続いてこうして形成されたナノウェブをイミド化しなければならない。

30

40

【0033】

このようにして形成されるポリアミド酸ナノウェブのイミド化は、便利には、まずこのナノウェブを窒素パージを伴う真空オーブン中で約100の温度で溶媒抽出にかけ、次いで抽出の後、ナノウェブを約10分以下、好ましくは5分以下、より好ましくは30秒以下の時間、300~350の温度に加熱してナノウェブを完全にイミド化することによって行うことができる。本明細書の方法によるイミド化は、少なくとも90%、好まし

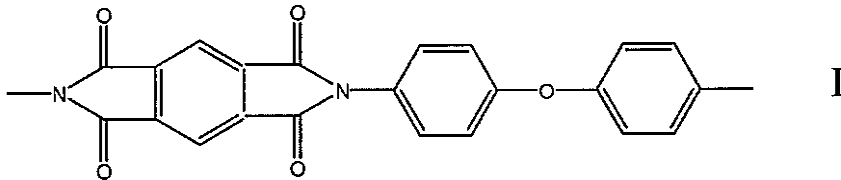
50

くは 100% のイミド化をもたらす。分析的方法は、ほとんどの環境下では 100% イミド化は長いイミド化時間の後でさえ滅多に達成されないことを示す。実用的な目的ではイミド化比率対時間の曲線の傾斜がゼロになるときに完全なイミド化が達成される。

【0034】

一実施形態ではポリイミドナノウェブは、ピロメリト酸二無水物 (PMDA) およびオキシジアニリン (ODA) から作られ、構造式

【化 2】



I

10

によって表されるモノマー単位を有するポリイミドナノファイバーから実質上なる。

【0035】

ポリイミドは一般にはモノマー単位を形成する縮合反応物の名前で参照される。本明細書中ではこの常法に従うことにする。したがって構造式 I によって表されるモノマー単位から実質上なるポリイミドは PMDA / ODA と呼ばれる。

【0036】

本明細書の本発明はそれによって限定されないが、なおその上に重合方法が電解質溶液中のポリイミドの挙動に影響を与える可能性があると考えられる。過剰な二酸無水物を考慮した化学量論的配置は、アミン末端基を有するポリイミドを生じさせる。これらのアミン末端基は、電解質溶液と相互に作用する恐れのある活性水素を有する。わずかに過剰な二酸無水物を有するように化学量論量を調整することによって、またはフタル酸無水物などの一酸無水物でアミンをエンドキャップすることによってこれらの活性水素を不活性にし、それによって電解質溶液との相互作用を減少させる。

20

【0037】

一態様では本発明は、第一電極材料と、第二電極材料と、この第一電極材料および第二電極材料の間に配置され、かつそれらに接した多孔質セパレータとを含む多層物品を提供し、その多孔質セパレータは、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む。一実施形態では第一電極材料と第二電極材料は異なり、本明細書のこの多層は電池に役立つ。代替実施形態では第一電極材料と第二電極材料は同一であり、本明細書の多層物品はキャパシタ、具体的には「電子二重層キャパシタ」として知られるキャパシタの部類に役立つ。

30

【0038】

一実施形態では第一電極材料、セパレータ、および第二電極材料は、ラミネートの形態に相互に接着接触している。一実施形態ではこれら電極材料をポリマーおよび他の添加剤と混ぜ合わせて、ナノウェブセパレータの反対面に接着のために塗布されるペーストを形成する。圧力および/または熱を加えて接着性ラミネートを形成することができる。

【0039】

本発明の多層物品がリチウムイオン電池に役立つ一実施形態では、負極材料が Li イオン用の挿入材料 (intercalating material)、例えば炭素、好ましくは黒鉛、コークス、チタン酸リチウム、Li-Sn 合金、Si、C-Si 複合体、またはこれらの組合せを含み、かつ正極材料が、酸化リチウムコバルト、リン酸リチウム鉄、酸化リチウムニッケル、リン酸リチウムマンガン、リン酸リチウムコバルト、MNC (LiMn(1/3)Co(1/3)Ni(1/3)O₂)、NCA (Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O₂)、酸化リチウムマンガン、またはこれらの混合物を含む。

40

【0040】

一実施形態では本明細書の多層物品はさらに、第一または第二電極材料の少なくとも一方と接着接触している少なくとも 1 種類の金属製集電器を含む。好ましくは本明細書の多

50

層物品はさらに、電極材料のそれぞれと接着接触している金属製集電器を含む。

【0041】

別の態様において本発明は電気化学的セルを提供し、この電気化学的セルは、その中に配置されたハウジングと、電解質と、その電解質中に少なくとも部分的に浸漬された多層物品とを含む。この多層物品は、第一の金属製集電器と、この第一の金属製集電器と導電性接触している第一電極材料と、この第一電極材料とイオン伝導性接触している第二電極材料と、この第一電極材料および第二電極材料の間に配置され、かつそれらに接している多孔質セパレータと、この第二電極材料と導電性接触している第二の金属製集電器とを含み、この多孔質セパレータは、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを含む。イオン伝導性化合物および材料がイオンを運び、導電性化合物および材料が電子を運ぶ。

10

【0042】

本明細書の電気化学的セルの一実施形態では第一電極材料と第二電極材料は異なり、本明細書のこの電気化学的セルは電池、好ましくはリチウムイオン電池である。本明細書の電気化学的セルの代替実施形態では第一電極材料と第二電極材料は同一であり、本明細書のこの電気化学的セルはキャパシタ、好ましくは電子二重層キャパシタである。これら電極材料が同一であることが本明細書中で指定される場合、それはこれら材料が同一の化学組成物を含むことを意味する。しかしながら、それらは粒径などの幾つかの構造構成要素が異なっているてもよい。

20

【0043】

本発明の多層物品のさらなる実施形態では少なくとも一方の電極材料は、集電器として働く非多孔質金属シート上に塗布される。好ましい実施形態では両方の電極材料がこのように塗布される。本明細書の電気化学的セルの電池の実施形態では、これら金属製集電器は別の金属を含む。本明細書の電気化学的セルのキャパシタの実施形態では、これら金属製集電器は同一の金属を含む。本発明に使用するのに適した金属製集電器は、好ましくは金属箔である。

【0044】

図1は、本発明の物品の一実施形態を示す。図1を参照するとその中に描かれた本発明の物品は、負極2と正極3の間に配置された全芳香族ポリイミドから実質上なるポリイミドナノファイバーから実質上なる多孔質ナノウェブセパレータ1を含み、各電極がそれぞれ非多孔質導電性金属箔4aおよび4b上に配置される。一実施形態では負極2は炭素、好ましくは黒鉛を含み、かつ金属箔4aは銅箔である。別の実施形態では正極3は、酸化リチウムコバルト、リン酸リチウム鉄、または酸化リチウムマンガンであり、かつ金属箔4bはアルミニウム箔である。

30

【0045】

一実施形態では多層物品は、
第一の金属製集電器を含む第一層、
第一電極材料をこの第一の金属製集電器と接着接触した状態で含む第二層、
多孔質セパレータをこの第一電極材料と接着接触した状態で含む第三層、
この多孔質セパレータと接着接触している第二電極材料を含む第四層、および
この第二電極材料と接着接触している第二の金属製集電器を含む第五層
を含む。

40

【0046】

一実施形態では第一層が銅箔であり、かつ第二層が炭素、好ましくは黒鉛である。別の実施形態では第三層が、PMDA/ODAのナノファイバーから実質上なるナノウェブである。別の実施形態では第四層が酸化リチウムコバルトであり、かつ第五層がアルミニウム箔である。一実施形態では第一層が銅箔であり、第二層が炭素、好ましくは黒鉛であり、第三層がPMDA/ODAのナノファイバーから実質上なるナノウェブであり、第四層が酸化リチウムコバルトであり、かつ第五層がアルミニウム箔である。

50

【0047】

さらなる実施形態では箔は、両面に正極または負極活物質を塗布される。これは、図 2 に示すようにセパレータをはさんで両面を有する箔を交互に層状に重ねることによって任意のサイズ（および電圧）のスタックの迅速な形成を可能にする。そのように描かれているスタックは、図 1 に示すように複数個の相互に連結した本発明の多層物品を含む。図 2 を参照すると、複数枚の多孔質ポリイミドナノウェブセパレータ 1 に、負極 2 の層と正極 3 の層を交互に積み重ねる。一実施形態では負極材料 2 は、銅箔 4 a の両面に配置された炭素、好ましくは黒鉛であり、かつ正極材料 3 は、アルミニウム箔 4 b の両面に配置された酸化リチウムコバルトである。

【0048】

本発明の物品の代替実施形態を図 3 a に示す。図 3 a を参照すると、本発明の物品は、負極 2 と正極 3 の間に配置された全芳香族ポリイミドのナノファイバーから実質上なる本発明で使用するのに適した多孔質ナノウェブセパレータ 1 を含み、各電極をそのナノウェブの両側に直接に付着される。電極材料を、ペースト押出し、印刷を含めて当業界でよく知られているような方法によってナノウェブ上に付着させる。一実施形態では負極は炭素、好ましくは黒鉛を含む。別の実施形態では正極は、酸化リチウムコバルト、リン酸リチウム鉄、または酸化リチウムマンガンを、好ましくは酸化リチウムコバルトを含む。

【0049】

図 3 a の形状のさらなる実施形態を図 3 b に示す。図に示すように図 3 a の構造に金属箔の層 4 が加えられる。好ましい実施形態では図 3 b の多層構造体を貼り合せて、表面と表面の密着および層間の接着を得る。

【0050】

図 2 を再度参照すると、本発明の電気化学的セルは、図 2 に示す層状スタックを、液状電解質 6 を含有する金属製の「缶」であることができる液密ハウジング 5 中に収容すると形成される。さらなる実施形態では液状電解質は、有機溶媒およびそれに可溶なりチウム塩を含む。さらなる実施形態ではこのリチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、または LiClO_4 である。別のさらなる実施形態ではこの有機溶媒は、1 種類または複数種類の炭酸アルキルを含む。さらなる実施形態ではこの 1 種類または複数種類の炭酸アルキルは、炭酸エチレンおよび炭酸ジメチル ($\text{dimethyl carbonate}$) の混合物を含む。塩濃度および溶媒濃度の最適範囲は、使用される特定の材料に応じて、また予想される使用条件、例えば意図する動作温度に応じて変わる可能性がある。一実施形態では溶媒は 70 体積部の炭酸エチレンおよび 30 体積部の炭酸ジメチルであり、かつ塩は LiPF_6 である。別法ではこの電解質塩は、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ビス-トリフルオロメチルスルホンアミドリチウム、ビス(オキサレート)ボロン酸リチウム、ジフルオロオキサレートボロン酸リチウム、または多フッ素化クラスターアニオンの Li^+ 塩、またはこれらの組合せを含むことができる。

【0051】

別法では電解質溶媒は、炭酸プロピレン、あるいはエチレングリコールまたはポリ(エチレングリコール)のエステル、エーテル、またはトリメチルシラン誘導体、あるいはこれらの組合せを含むことができる。さらに電極は、例えば K. Xu が Chem. Rev., 104, 4303 (2004) 中で、また S. S. Zhang が J. Power Sources, 162, 1379 (2006) 中で概説しているような Li イオン電池の性能または安定性を高めることが知られている様々な添加剤を含有することができる。

【0052】

層状スタックに関しては、図 2 に示すスタックを、図 1 に示す多層物品で置き換えることができる。また、図示しないがセルの負端子および正端子それぞれを外部の電気負荷または充電手段に接続するための手段も存在するはずである。スタック中の個々のセルを直列で正から負へ互いに電氣的に接続する場合、スタックからの出力電圧は、各セルからの合わせた電圧に等しい。スタックを構成する個々のセルを並列で電氣的に接続する場合、スタックからの出力電圧は、1 個のセルの電圧に等しい。当電気業界の平均的な実践者は、いつ直列配列が適切であるか、またいつ並列配列が適切であるかを知っているはずであ

10

20

30

40

50

る。

【0053】

リチウムイオン電池は、円筒型、角柱型、袋状、巻回型、およびラミネート型を含めた様々な形態で利用できる。リチウムイオン電池は、様々な異なる用途（例えば、家庭用電池製品、動力工具、およびハイブリッド電気自動車）に使用される。リチウムイオン電池の製造方法は、NiCdおよびNiMHなどの他の電池に似ているが、Liイオン電池に使用される材料の反応性のために、よりデリケートである。

【0054】

本発明の一実施形態で使用するのに適したリチウムイオンセルにおける正極および負極は、互いに形が似ており、類似または同一の設備で似た方法により作られる。一実施形態ではセル中に、またセルから外部へ電流を導く集電器として働く金属箔、好ましくはAl箔またはCu箔の両面に活物質を塗布する。一実施形態では負極は、銅箔上に黒鉛型炭素を塗布することによって作られる。一実施形態では正極は、Al箔上にリチウム金属酸化物（例えば、LiCoO₂）を塗布することによって作られる。さらなる実施形態では、こうして塗布した箔を大型のロールに巻き、100～150の範囲の温度で乾燥してからセル製作用乾燥室内に搬入する。

【0055】

図4aを参照すると、各電極について活物質41を、バインダー溶液42および導電性フィラー43、例えばアセチレンブラックと混ぜ合わせる。このようにして形成された配合物を、精密レギュレータ44を経由して混合槽45に送る。そこでこの配合物を均質な外観が得られるまで混合する。好適なバインダーには、これらに限定されないが、ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマーおよびコポリマー、スチレンブタジエンゴム、ポリテトラフルオロエチレン、およびポリイミドが挙げられる。次いで、このようにして形成されたスラリーをポンプ46に重力送りまたは圧力送りする。ポンプは、スラリーにフィルター47を通過させ、そこからそれを塗布ヘッド48に汲み上げる。塗布ヘッドは、制御された量のスラリーを、送りロール410から供給される移動金属箔49の表面に付着させる。こうして塗布された箔は、一連のロール411により100～150に設定されたオープン412を通して運ばれる。オープンの入口に配置されたナイフエッジ413を、箔の上方の調整可能な距離に位置決めし、それによってナイフエッジと箔の間隙を調整することによりその形成される電極の厚さを制御する。オープン中で溶媒を、一般には溶媒回収装置414に通して揮発させる。次いで、こうして乾燥された電極は巻取ロール415に送られる。

【0056】

乾燥後に得られる電極の厚さは一般に50～150μmの範囲にある。塗膜を箔の両面に形成することが望ましい場合、こうして片面に塗布された箔を塗布機に戻すが、未塗布面がスラリーの付着を受けるように配置される。塗布後、次いでこのようにして形成された電極をカレンダー加工し、また場合によっては様々なサイズの電池のために狭幅のストリップに切り裂く。箔ストリップの縁部のバリはセル内で内部短絡を引き起こす恐れがあり、それゆえそのスリッターは非常に精密に製造され、維持されなければならない。

【0057】

本発明の電気化学的セルの一実施形態では、本明細書の電極アセンブリは、円筒型セルに使用されるスパイラル巻き構造である。スパイラル巻きに使用するのに適した構造を図5に示す。代替実施形態では本明細書の電極アセンブリは、角柱型セルに使用するのに適した図2に似た積重ね構造である。角柱型セルもまた、巻かれた形に作ることができる。角柱型セルの場合、この巻回型セルを加圧成形して長方形構造を形成し、次いでそれを長方形のハウジング内に押し込む。

【0058】

本発明のLiイオンセルの円筒型実施形態を形成するには、まず電極アセンブリを巻き付けて図5に示すようなスパイラル構造にする。次いで電極をその対応する端子につなぐためにタブを電極の縁部に貼る。高出力セルの場合、高電流を伝えるために電極ストリ

10

20

30

40

50

ップの縁部に沿って溶接された複数のタブを使用することが望ましい。次いでタブを缶に溶接し、スパイラルに巻いた電極アッセンブリを円筒状ハウジング中に挿入する。次いでハウジングを密閉するが、ハウジング中に電解質を注入するための開口部を残す。次いでセルを電解質で満たし、次いで密閉する。電解質は、一般には塩（ LiPF_6 ）と炭酸エステル系溶媒の混合物である。

【0059】

電解質は水と反応するので、セルの組立は、好ましくは「乾燥室」中で行われる。水分は LiPF_6 を加水分解して HF の形成を引き起こす恐れがある。これは電解質を劣化させ、セル性能に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0060】

セル組立後、セルは少なくとも1回の精密に制御された充電/放電サイクルを通過させて作用物質を活性化させることによって形成（状態調節）される。大部分のリチウムイオン化学作用では、それは負（炭素）極上に SEI （固体電解質界面）層を生み出すことを伴う。これは、このリチウム化炭素を電解質との更なる反応から守るために不可欠な不動態化層である。

【0061】

一実施形態では本発明の多層物品は、後に述べるような機能強化されたナノウェブであるナノウェブを含む。別の実施形態では本明細書の電気化学的セルは、後に述べるような機能強化されたナノウェブであるナノウェブセパレータを含む。一実施形態では機能強化されたナノウェブは、少なくとも0.2の結晶化度を特徴とする。一実施形態ではこの機能強化されたナノウェブは、少なくとも0.2の結晶化度を有する PMDA/ODA のナノファイバーから実質上なる機能強化されたナノウェブである。

【0062】

本発明のさらなる態様では、全芳香族ポリイミドから実質上なる複数本のナノファイバーを含むナノウェブを製造するための方法を提供する。製造されるナノウェブは、より高い強度、より低い電解質溶媒吸収、および電解質溶媒による物理的性質の損失の軽減を伴うナノウェブを意味する機能強化されたナノウェブであることができる。好ましい実施形態では本明細書の機能強化されたナノウェブは、少なくとも0.2の結晶化度を特徴とする。本明細書中で使用される用語「結晶化度」については後に定義する。このようにして製造される機能強化されたナノウェブを、以前に述べたようにリチウムイオン電池においてセパレータとして使用する場合、それは安全性レベルの向上をもたらす。高い強度および靱性は、以前に考察したようにリチウムイオン電池のきわめて重要な特徴である。使用中の - すなわち電解質溶媒の存在下での - これらの特性の保持も同時に重要である。本発明のナノウェブセパレータは、溶媒暴露時のきわめて優れた強度、靱性、およびそれらの保持の度合いをもたらすが、本発明のこの機能強化されたナノウェブセパレータは、全芳香族ポリイミドのナノファイバーから実質上なるナノウェブに更なる幾つかの改良点を与える。本発明を限定しないが、観測されるこれら特性の向上の理由は、本明細書の機能強化されたナノウェブ中で得られる結晶性の増加によって少なくとも部分的には説明されると考えられる。

【0063】

本発明のナノウェブセパレータを組み込んだリチウムイオン電池は、熱応力および機械的衝撃の両方に関して当業界のリチウムイオン電池よりも耐久性において優れている。本発明の機能強化されたナノウェブセパレータを組み込んだリチウムイオン電池は、さらに改良される。

【0064】

本発明の機能強化されたナノウェブセパレータは、全芳香族ポリイミドのナノファイバーから実質上なるナノウェブをアニーリング範囲内の温度に加熱することによって製造され、高い結晶性、強度、および溶媒吸収の低減を示すようにされる。このアニーリング範囲は材料の組成に非常に左右される。アニーリング範囲は、 PMDA/ODA については400~500 である。 BPDA/RODA については約200 であり、400 に

10

20

30

40

50

加熱した場合、B P D A / R O D A は分解することになる。大まかに言えば、本明細書の方法ではアニーリング範囲は、そのイミド化温度よりも少なくとも 50 高い温度で始まる。本発明の目的では所与のポリアミド酸ナノウェブのイミド化温度は、加熱速度 50 / 分の熱重量分析において 1 当たりの重量損失 % が、精度 $\pm 0.005\%$ (単位は重量 %) および ± 0.05 で 1.0 未満まで、好ましくは 0.5 未満まで減少する 500 未満の温度である。本明細書の方法によれば全芳香族ポリイミドナノウェブは、5 秒間 ~ 20 分間、好ましくは 5 秒間 ~ 10 分間、アニーリング範囲内の加熱を受ける。

【0065】

一実施形態では、溶液からの縮合重合、続いてナノウェブのエレクトロブローイングによって生成された P M D A / O D A アミド酸ナノウェブを、まず窒素バージを伴う真空オープン中で約 100 まで加熱して残留溶媒を除去する。溶媒除去後、ナノウェブを、好ましくは不活性雰囲気、例えばアルゴンまたは窒素中で 300 ~ 350 の範囲の温度に加熱し、アミド官能基の少なくとも 90 % がイミド官能基に転化 (イミド化) するまで、好ましくはアミド官能基の 100 % がイミド化するまで 15 分未満、好ましくは 10 分未満、より好ましくは 5 分未満、最も好ましくは 30 秒未満のあいだその温度を維持する。次いで、こうしてイミド化されたナノウェブを、0.2 の結晶化度が得られるまで 400 ~ 500 の範囲、好ましくは 400 ~ 450 の範囲の温度で 5 秒間 ~ 20 分間加熱する。

【0066】

別の態様において本発明は、電気化学的二重層キャパシタ (E D L C) を提供する。E D L C は、数ファラッド程度の高いキャパシタンスを有するエネルギー貯蔵装置である。二重層電気化学的キャパシタにおける電荷蓄積は、電極、一般には炭素と電解質の界面で起こる表面現象である。二重層キャパシタでは、セパレータが電解質を吸収し、保持し、それによって電解質と電極の間の密着接触を維持する。セパレータの役割は、負極から正極を電氣的に隔離することと、充電および放電中の電解質中のイオンの移動を容易にすることである。電気化学的二重層キャパシタは、一般には 2 つの炭素電極と 2 つのセパレータと一緒に巻かれた円筒巻回設計物の状態に作られる。高強度を有するそれらセパレータがその 2 つの電極間の短絡を避けることが望ましい。

【実施例】

【0067】

試験方法

結晶化度法：

本明細書中で使用されるパラメーター「結晶化度」とは、高角 X 線回折 (W A X D) から決定される相対的結晶性パラメーターを指す。X 線回折データは、Parabolic X-ray Mirror および Parallel Plate Collimator を備え、銅の放射を用いる P A N a l y t i c a l X ' P e r t M P D で集められた。透過配置用のこれら試料は、薄いフィルムを総厚約 0.7 mm まで積み重ねることによって製造した。データを、ステップ幅 0.1 度で 3 ~ 45 度の 2 の範囲にわたって収集した。データポイント当たりのカウント時間は、試料が 1 秒当たり 0.1 回転の速さで透過軸の周りを回転する状態で最低 10 秒であった。

【0068】

このようにして生じる W A X D 走査画像は、3 つの寄与、すなわち 1) バックグラウンド信号、2) 秩序正しいがアモルファスの領域由来の散乱、3) 結晶領域由来の散乱からなる。多項式バックグラウンドは、回折データの基線に一致した。バックグラウンド関数は、2 回折角変数が三次多項式になるように選択された。次いでバックグラウンドを差し引いたデータに、定序アモルファス成分または結晶成分のどちらかを表す一連のガウシアンピークに対して最小二乗法を当てはめた。同一組成だが結晶性が広範囲にわたって異なる非常に多くの試料に対する経験に導かれて、どのピークが結晶領域を表すかが決められた。このようにして選択された結晶ピーク下側の積分と、バックグラウンドを差し引いた走査曲線全体の下側の積分との比が結晶化度である。

【 0 0 6 9 】

表 2 に示すピークは P M D A / O D A ポリイミドについて得られた。

【 0 0 7 0 】

結晶相の一部とみなすべきそれらピークが十分に鮮明であるかどうかの決定は幾分恣意的であるので、試料の絶対結晶含量は依然として未知である。しかしながらこの方法で求められる結晶化度により、同じポリマー種の 2 つのポリマーの相対的結晶性を比較することが可能になる。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

| |
|--------|
| 表2 |
| WAXD |
| (2θ度) |
| 11.496 |
| 15.059 |
| 16.828 |
| 22.309 |

10

【 0 0 7 2 】

20

イミド化度 (D O I) の決定：

所与の試料の赤外スペクトルを測定し、 1375 cm^{-1} におけるイミド C - N 吸光度と 1500 cm^{-1} における p - 置換 C - H 吸光度の比を計算した。この比をイミド化度 (D O I) とみなした。最大イミド化を達成するのに必要と考えられる時間を十分に超える時間のあいだイミド化条件にさらした P M D A / O D A ポリアミド酸ナノウェブは約 0 . 5 7 の D O I を示すことが分かった。因みに P M D A / O D A フィルム試料の D O I は 0 . 6 5 であった。この違いは、フィルム中には存在しないナノファイバーの配向などの試料効果によるものである可能性がある。

【 0 0 7 3 】

本発明の目的のためには D O I は、100 % イミド化 P M D A / O D A ナノウェブを表すのに $1375 / 1500\text{ cm}^{-1}$ ピーク比 0 . 5 7 を採用することによって計算した。所与の試料のイミド化 % を求めるには $1375 / 1500$ のピーク比を比率 0 . 5 7 として計算した。

30

【 0 0 7 4 】

本明細書のポリイミドナノウェブは、N i c o l e t M a g n a 5 6 0 F T I R (T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c) 上の D u r a S a m p l I R (A S I A p p l i e d S y s t e m s) 付属品を用いた A T R - I R によって分析した。スペクトルを $4000 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ から採取し、A T R 効果 (侵入深さ対周波数) を補正した。

【 0 0 7 5 】

40

溶媒吸収：

炭酸エチルメチルと炭酸エチレンの 7 0 / 3 0 (v / v) 混合物 1 . 5 m L を入れた密封した 2 0 m L シンチレーションバイアル中の一片の皺くちやにしたアルミニウム箔の上に 1 c m の正方形の試験片を水平に置いた。こうしてこれら試料を液状混合物の上方に浮遊させ、溶媒蒸気のみに触れさせた。記録された各時間ポイントで試料をバイアルから取り出し、微量天秤で迅速に計量し、密閉バイアルに戻した。

【 0 0 7 6 】

粘度の決定：

溶液粘度は、R V / H A / H B - 5 または - 6 スピンドルを備えた B r o o k f i e l d E n g i n e e r i n g H A D V - I I + P r o g r a m m a b l e V i s c o

50

meterを用いて求め、NISTのトレース可能なシリコン流体を用いて校正した。スピンドルを液体レベルがスピンドル上の刻みに達するまで室温のポリマー溶液中に浸漬した。RPMが公称トルクの10～20%を生ずるように設定してモーターを作動させた。40～70ポアズの溶液の場合、RV/H A/H B-5スピンドルに関しては10～20rpmが適しており、またH A/H B-6スピンドルには20rpmが適していることが分かった。

【0077】

繊維寸法の決定：

ナノファイバーの直径は下記の方法を用いて求めた。

1．20～60本の測定可能な繊維を含む倍率でナノウェブ表面の1枚または複数枚のSEM（走査電子顕微鏡）画像を撮影した。

2．目視検査でナノウェブの平均的な外観を代表するように思われる各画像上の3つの位置を選択した。

3．画像解析ソフトウェアを用いて60～180本の繊維の繊維径を測定し、それら選択された領域から平均値を計算した。

【0078】

ポリマーの製造

ポリ（アミド酸）溶液1（PAA-1）：

43.13ポンドのPMDA（DuPont Mitsubishi Gas Ltd.）を、35.3ポンドのDMFに溶かした40.48ポンドの4,4-ODA（Wakayama Seika）および1.30ポンドのフタル酸無水物（Aldrich Chemical）と、55ガロンRoss Versa Mixerのステンレス鋼製槽中で混ぜ合わせた。まずDMFにODAを加え、次にPMDAを加え、最後にフタル酸無水物を加えることによって、室温で26時間攪拌しながらこれらを混合し、反応させてポリアミド酸を形成した。次いで25μm7インチ金属葉状濾過器を用いてこのポリアミド酸を濾過し、55ガロンドラムでフリーザーに入れた。得られたポリアミド酸は、GPCにより測定される133,097ダルトンの重量平均分子量、および60ポアズの室温溶液粘度を有した。

【0079】

ポリ（アミド酸）溶液2（PAA-2）：

33.99kgのPMDA（DuPont Mitsubishi Gas Ltd.）を、215.51kgのDMF（DuPont）に溶かした32.19kgの4,4-ODA（Wakayama Seika）および1.43kgのフタル酸無水物（Aldrich Chemical）と、100ガロン攪拌型ステンレス鋼製反応器中で混ぜ合わせた。まずDMFにODAを加え、次にPMDAを加え、最後にフタル酸無水物を加えることによって、室温で30時間攪拌しながらこれらを混合し、反応させてポリアミド酸を形成した。得られたポリアミド酸は、58ポアズの室温溶液粘度を有した。

【0080】

ポリ（アミド酸）溶液3（PAA-3）：

53.87gのPMDA（Aldrich Chemical）を、417.31gのDMAC（Chromosolv Plus）に溶かした50.46gの4,4-ODA（Aldrich Chemical）および1.49gのフタル酸無水物（Baker ACS）と、実験用攪拌型1Lガラス製反応釜中で混ぜ合わせて、98%の化学量論比と重量で20%の固形物とを有するポリアミド酸を得た。まずDMACにODAを加え、次にPMDAを加え、最後にフタル酸無水物を加えることによって、室温で18時間攪拌しながらそれらを混合し、反応させてポリアミド酸を形成した。得られたポリアミド酸は、88ポアズの室温溶液粘度を有した。

【0081】

ポリ（アミド酸）溶液4（PAA-4）：

24.02gのBPDA（Aldrich Chemical）を、193.5gのD

10

20

30

40

50

MF (Chromosolv Plus) に溶かした 24.35 g の 4,4-RODA (1,3-フェニレンジオキシジアニン) (Aldrich Chemical) および 0.49 g のフタル酸無水物 (Baker ACS) と、実験用攪拌型 1 L ガラス製反応釜中で混ぜ合わせた。まず DMF に RODA を加え、次に BPDA を加え、最後にフタル酸無水物を加えることによって室温で 18 時間攪拌しながらそれらを混合し、反応させてポリアミド酸を形成した。得られたポリアミド酸は、60 ポアズの室温溶液粘度を有した。

【0082】

ポリ(アミド酸)溶液 5 ~ 12 (PAA-5 ~ PAA-12) :

数種類の追加のポリ(アミド酸)溶液を、様々な反応物からポリ(アミド酸)溶液 3 および 4 について述べた設備および手順を用いて製造した。反応物、それらのモル比、およびそのようにして生成された各ポリアミド酸溶液の固形物 % を表 3 に示す。

【0083】

【表 3】

| 表3 | | | | | | | | | | |
|------|------------|-----|------|------|-------|-----|-------------|-----------------|------|-------------|
| PAA- | モノマー (モル比) | | | | | | | 溶媒および 固形物重量% | | |
| | PMDA | ODA | RODA | BPDA | DADPM | PPD | フタル酸 無水物 | DMF | DMAC | 粘度 (ポアズ) |
| 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 |

【0084】

比較ポリマー :

下記の比較例の生成については市販の溶媒可溶性ポリイミドを使用した。これらは、HP Polymers から入手できる P84 および P84 HT である。P84 は、2,4-TDI / 2,6-TDI / MDI と BTDA の共縮合物である。P84 HT は、2,4-TDI / 2,6-TDI と BTDA / PMDA の共縮合物である。

【0085】

ナノウェブの製造

装置 :

エレクトロスピニングは、例えば「The Encyclopedia of Polymer Science and Technology」DOI 10.1002/0471440264.pst554 に記載されているよく知られた技術である。紡糸が不安定になり、繊維が「ホイップ (whip around)」し始めることがエレクトロスピニングの技術分野では分かっている。このホイップ効果の結果として繊維径は希望の範囲まで減少する。エレクトロスピニングの生産性は極端に低く、一般に 1 個の紡糸ポ

イントから1時間当たり1mLの範囲にある。いわゆるエレクトロブローイングの手法は、細い繊維をエレクトロスピニングする際の生産性の問題を軽減しようとして導入された。エレクトロブローイングでは、繊維が紡糸されるにつれて乱気流をそれら繊維に向け、それによって標的表面上に吹き落とし、かつ静電気で引き付け合うポリマー繊維の「雲状物」を形成する。吹付と静電気力の組合せが、このシステムの生産性を大いに向上させる。エレクトロブローイングは、米国特許出願公開第2005/0067732号明細書中に詳細に記載されている。

【0086】

ナノウェブを、上記で製造したポリ(アミド酸)溶液からエレクトロブローイングによって製造した。図6は、好適なエレクトロブローイング装置の一実施形態を示す。この工程ではPAA溶液をドラムからポンプで汲み上げ、25 μ m篩(図示せず)を通過させて攪拌貯蔵槽(図示せず)に入れる。貯蔵槽からのPAA溶液を、加圧空気(図示せず)を用いてギヤーポンプ(図示せず)に充填した。次いでギヤーポンプは、1mの幅の広い紡糸口金中に76個の紡糸ノズルが配列され、各ノズルが1cm離れて間隔をあけたスピニングビーム102に原料を送った。紡糸口金と接地コレクタ110の間にDC電圧差を印加した。プロセスガスとして働く空気圧縮機からの圧搾空気が加熱器(図示せず)を通過し、紡糸口金中に送られ、紡糸ノズルが入った紡糸口金のナイフエッジの両側に配置された空気スロット106を通して紡糸口金から噴射された。各紡糸ノズルは、0.25mmの直径dおよび2.5mmの長さの特徴とした。送風機112が一定長さの管によって多孔空気回収テーブル114に連結されて、1m幅の鋼製メッシュコンベヤ110の下部に真空を生じさせる。このコンベヤは、ローラー116によって駆動され、3本の他のターニングローラー115によって支持される。繊維103は、空気によって吹き飛ばされ、かつ電位によって引き付けられて、鋼製メッシュコンベヤ110の表面にウェブ105を形成する。ウェブは熱風乾燥器107を通過し、巻取機106上に巻き上げられる。

【0087】

第二のエレクトロブローイング装置を図7に示す。ポリマー溶液を、シリンジ(図示せず)を用いて手作業で250mLのHokeシリンダー200に充填した。加圧窒素供給源201を用いて溶液を幅10cmの紡糸口金102に送った。紡糸口金は、それぞれ直径0.38mmおよび長さ3.8mmを有する3個のノズルが紡糸口金の中央に集中して1cm離れて配置されている。加熱した圧搾空気108を紡糸口金に送り、スロット106を通して噴射させた。繊維103は、空気によって吹き飛ばされ、かつ電池式巻取装置203との接地接続を保つ金属製プレートコレクタ202にDC電圧の電位によって引き付けられる。スクリーン材料の巻きロール204をプレートコレクタの端部に装着した。加熱した圧搾空気205がまた、全紡糸装置が入っているPlexiglas(登録商標)閉鎖容器207に吹き込まれた。排気送風機206を用いて閉鎖容器内の大気圧を維持し、かつすべての揮発した溶媒を除去した。図6および7の両方に共通の番号付けされた部品は、両方で同一である。

【0088】

ナノウェブの製造：

(i) ナノウェブ#1(NW-1)

図6を参照すると、6.50kgのPAA-1を前述の装置に充填し、吐出圧力3.5バールおよび温度39で紡糸ノズル104から吐出した。プロセスガスを、寸法「a」すなわち0.7mmの間隙を有するスロット106から速度5,042m/分、温度69で噴出させた。生成物を、電気接地されたコレクタベルト110上にナノファイバーのウェブの形態で収集した。ノズルからコレクタまでの距離は30cmであった。印加した電位差は85kVであった。

【0089】

ナノウェブ105は180の熱風乾燥器107を3分間で通過した。次いで、こうして乾燥したナノウェブをロール巻きに巻いた。次に、こうして製造したポリアミド酸ナノウェブを巻き戻し、次いでGlenro中波長赤外線オープン中で約325の温度で1

10

20

30

40

50

． 5 分間加熱することによってイミド化し、巻き取った。次いでこのウェブを巻き戻し、BF Perkins カレンダー上で、ステンレス鋼製カレンダーロールと綿被覆カレンダーロールの間に 1 リニアインチ当たり 1 8 0 0 ポンドの圧力でカレンダー加工し、次いで巻き取った。

【 0 0 9 0 】

ナノウェブ # 2 (NW - 2)

5 0 k g の P A A - 2 を図 6 に示す装置に充填した。溶液を温度 3 7 で紡糸ノズル 1 0 4 から吐出することを出いては NW - 1 の製造において述べた方法に従って、この溶液をエレクトロブローイング紡糸した。プロセスガスを、寸法「a」すなわち 0 . 6 m m の間隙を有するスロット 1 0 6 から速度 5 , 8 3 3 m / 分、温度 7 2 で送り、それによってポリアミド酸繊維のナノウェブを形成した。次いでこのナノウェブを手作業で巻き戻し、手動ローリングブレードカッターで長さ約 1 2 インチおよび幅 1 0 インチのハンドシートに切断した。次いでこれらハンドシートを、BF Perkins カレンダー上で、硬質の鋼製ロールと綿で被覆したロールの間に 1 リニアインチ当たり 1 8 0 0 ポンドで室温でカレンダー加工した。

【 0 0 9 1 】

ナノウェブ # 3 (NW - 3)

6 0 c c の P A A - 3 を図 7 に示す装置に手作業で充填した。ノズル 1 0 4 から平坦なプレートコレクタ 2 0 2 までの距離は 3 5 . 6 c m であり、ノズルとベルトの間に印加された電位差は 1 1 0 k V であった。溶液吐出圧力は、ゲージ圧 3 2 p s i であり、またプロセスガス速度は、温度 2 2 で 4 4 8 0 m / 分であった。補助空気源 2 0 5 を 1 0 2 に加熱し、1 分当たり 9 立方フィートの流量で繊維紡糸チャンバー 2 0 7 中に吹き込んだ。そのナノウェブ構造物をアルミニウム箔スクリーン上に敷き詰めた。

【 0 0 9 2 】

ナノウェブ # 4 ~ 1 3 (NW - 4 ~ 1 3)

NW - 3 の製造の際に使用した設備および手順を用いて、P A A - 4 ~ P A A - 1 2 をナノウェブの製造に使用した。具体的な成分および条件を表 4 に要約する。

【 0 0 9 3 】

【 表 4 】

表 4

| ポリマー # | 紡糸# | プロセス ガス温度 | プロセス ガス流量 | プロセス ガス速度 | 溶液 温度 | 溶液 フィード 圧 | 補助 空気 温度 | 補助 空気 流量 | 溶液の量 |
|-----------|--------|--------------|--------------|--------------|----------|-----------------|----------------|----------------|----------|
| | | C | cfm | m/分 | C | psi | C | cfm | cc |
| PAA- 3 | NW- 3 | 22 | 19 | 4480 | 24 | 32 | 102 | 9 | 50 |
| PAA- 4 | NW- 4 | 20 | 17 | 4009 | 24 | 40 | 100 | 14 | 50 |
| PAA- 4 | NW- 5 | 20 | 19 | 4480 | 26 | 40 | 70 | 34 | 50 |
| PAA- 5 | NW- 6 | 20 | 19 | 4480 | 20 | 20 | 103 | 14 | 60 |
| PAA- 6 | NW- 7 | 20 | 17 | 4009 | 25 | 110 | 114 | 12 | 50 |
| PAA- 7 | NW- 8 | 23 | 12 | 2830 | 27 | 150 | 115 | 12 | 30 |
| PAA- 8 | NW- 9 | 21 | 19 | 4480 | 27 | 120 | 70 | 19 | 30,35,35 |
| | | | | | | | | 19- | |
| PAA- 9 | NW- 10 | 21 | 19 | 4480 | 26 | 60 | 70 | 24 | 50 |
| PAA- 10 | NW- 11 | 24 | 19 | 4480 | 28 | 65 | 70 | 34 | 50 |
| PAA- 11 | NW- 12 | 23 | 10 | 2358 | 24 | 35 | 70 | 10 | 30 |
| PAA- 12 | NW- 13 | 19 | 10 | 2358 | 22 | 50 | 70 | 10 | 30 |

【 0 0 9 4 】

比較ナノウェブ A ~ D (C N W - A ~ D)

非全芳香族系比較ポリマー P 8 4 および P 8 4 H T からナノウェブをさらに製造した。これらを C N W 1 ~ 3 と呼んだ。

【 0 0 9 5 】

1 2 . 5 g の P 8 4 H T ポリイミド 2 0 0 メッシュ粉末 (H P P o l y m e r I n c .) を真空オープン中で 9 0 で一晩乾燥し、次いで室温で 5 0 m L の D M F 中に溶解し、溶液粘度 4 3 ポアズを有する 2 5 重量 % 固形物ポリイミド溶液を生じさせた。この溶液を S - 1 と呼んだ。

【 0 0 9 6 】

1 2 . 5 g の P 8 4 粉末を同様に乾燥し、次いで室温で 5 0 m L の D M F 中に溶解し、この場合もやはり粘度 4 3 ポアズを有する 2 5 重量 % 固形物ポリイミド溶液を生じさせ、S - 2 と呼んだ。

【 0 0 9 7 】

1 2 . 5 g の P 8 4 粉末を同様に乾燥し、次いで室温で 5 0 m L の D M A C 中に溶解し、この場合もやはり 2 5 重量 % 固形物ポリイミド溶液 (粘度は記録されない) を生じさせ、S - 3 と呼んだ。

【 0 0 9 8 】

次いで、こうしてそれぞれ製造されたポリイミド溶液を、シリンジを用いて手作業で、図 E - 2 に示すエレクトロブローイング装置に充填し、N W - 3 の製造で述べた条件および方法を使用した。そのナノウェブ構造物をポリエステルスクрим上に敷き詰めた。各ポリマー溶液の他のパラメーターの概略を表 5 に示す。

【 0 0 9 9 】

【 表 5 】

表5

| ポリマー # | CNW | プロセス ガス温度 | プロセス ガス速度 | 空隙 | 溶液 温度 | 溶液 フィード圧 | 補助 空気 温度 | 補助 空気 流量 | 溶液の量 |
|-----------|-----|--------------|--------------|-----|----------|---------------|----------------|----------------|------|
| | | C | m/分 | Mil | C | psi 60-80- | C | cfm | cc |
| S1 | A | 20 | 3773 | 25 | 25 | 100 | 70 | 29 | 51 |
| S1 | B | 19 | 3773 | 25 | 24 | 60 | 70 | 34 | 50 |
| S2 | C | 10 | 4009 | 25 | 22 | 100 | 131 | 10 | 50 |
| S3 | D | 21 | 2358 | 20 | 25 | 50 | 70 | 8 | 25 |

【 0 1 0 0 】

得られたウェブをスクримから剥がし、手作業で長さ約 1 2 インチおよび幅 4 インチのハンドシートに切断した。次いでこれらハンドシートを対流式オープン中で乾燥し、放冷し、次いで B F P e r k i n s カレンダー上で、鋼製カレンダーロールと綿被覆カレンダーロールの間に 1 リニアインチ当たり 1 5 0 0 ポンドの圧力でカレンダー加工した。次いで C N W - B シートの 1 枚を対流式オープン中で 4 0 0 の温度に 2 分間再加熱した。後処理の設定値については表 6 を参照されたい。

【 0 1 0 1 】

【表 6】

表6

| ナノウェブ # | 乾燥温度 (°C) | 乾燥時間 (分) | アニーリング 温度(°C) |
|------------|--------------|-------------|------------------|
| CNW-A | 200 | 30 | なし |
| CNW-B | 200 | 2 | 400 |
| CNW-B | 200 | 2 | なし |
| CNW-C | 200 | 2 | なし |
| CNW-D | 180 | 5 | なし |

10

【0102】

実施例 1～4 および比較例 A：

NW-1 の巻きロール全体のイミド化およびカレンダー加工の完了後、IR オープンを 325 から 450 まで約 8 / 分の速さで加熱した。カレンダー加工されたウェブを巻き戻し、この加熱開始時にオープン中に再度導入し、それによって 325 の初期温度および試料採取時の経過時間から計算される様々な温度でアニールした試料を得た。これらの試料を表 7 に示す。各試料の結晶化度 (C.I.)、イミド化度 (DOI)、および溶媒吸収%を、前述の方法を用いて求めた。結果を表 7 に示す。

20

【0103】

【表 7】

| 表 7 | | | | | |
|-----|-------------|-----------------|------|------|--------------|
| 実施例 | 経過時間 (分) | 概略の最高温度 (°C) | DOI | C.I. | 溶媒吸収量 (%) |
| 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 |

30

【0104】

実施例 4 は厚さ 37 μm であり、坪量が 17.3 g/m^2 、気孔率が 67.5% であった。気孔率は、試料の重量を試料の寸法で割って見掛け密度を得ることによって求めた。この密度を既知のポリイミドの密度 1.43 g/cc と比較する。したがって、気孔率 (%) = $100 \times (1 - \text{見掛け密度} / 1.43)$ 。引張強さは 21.8 MPa であり、引張弾性率は 979.7 MPa (ISO 9073-3 による) であった。平均繊維径は、走査電子顕微鏡画像を調べ、画像解析ソフトウェアを用いて 100 本の繊維の直径を推定することによって求められ、531 μm であった。

40

【0105】

こうしてそれぞれアニールされた NW-1 の試験片を用いて 3 種類のコインセルを製造した。

50

【0106】

これらコインセル（CR2032型）は、市販の部品（Pred Materials International, Inc., New York, NY 10165）および下記の構成部品から組み立てた。負極は、Cu箔上の黒鉛、厚さ $60 \pm 3 \mu\text{m}$ （日本バイオニクス株式会社、Pred Materials Internationalによって販売されている）であり、直径5/8インチの円板として $1.5 \pm 0.1 \text{mAh/cm}^2$ 。正極は、Al箔上の LiCoO_2 、厚さ $60 \pm 3 \mu\text{m}$ （日本バイオニクス株式会社、Pred Materials Internationalによって販売されている）であり、直径9/16インチの円板として $1.5 \pm 0.1 \text{mAh/cm}^2$ 。電解質溶液は、炭酸エチレン/炭酸エチルメチルの重量で2:1の混合物に溶かした 1.0M LiPF_6 （Ferro）であり、Arグローブボックス中に保管され、分配された。

10

【0107】

直径11/16インチの円板としての多孔質ポリオレフィン（Celgard LLC, Charlotte, NC 28273）を現在の市販のセパレータを代表させて比較例として使用した。

【0108】

このセルハードウェアを90 °において減圧下で一晩乾燥し、貯蔵、充填、および組立のためにArを充填したグローブボックスに移した。2層のセパレータが負極と正極の間に挿入されたセルを組み立て、電解質溶液を満たし、圧着（crimped）ポリオレフィンガasketにより封止し、グローブボックスから取り出した。

20

【0109】

セルの試験は、Maccor Series 4000バッテリーテスター（Maccor, Inc. Tulsa, OK 74107）により周囲温度で行った。各セルに、まず 0.25mA で 2.7V と 4.2V の間の6回の形成サイクル（ただし、各半サイクル間に10分間の休止期間を置く）、続いて 1.0mA での充電と 2.5mA での放電の250サイクル（ただし、各半サイクル間に10分間の休止期間を置く）を受けさせた。各サイクルについて充電および放電（単位 mAh ）の容量を記録した。結果を表8に示す。

【0110】

【表 8】

| 表 8 | | | | |
|-----|--------|------|------------|------------|
| 実施例 | 形成サイクル | | | 五回目の 放電 |
| | 初回充電 | 初回放電 | 初回 サイクル | |
| | mAh | mAh | 容量損失 | mAh |
| - | | | | |
| 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 |

10

20

【0111】

実施例 5：

NW-2 の製造後、次いでこの乾燥されカレンダー加工されているが、まだイミド化されていない PAA ナノファイバーのナノウェブ試験片を、Kapton (登録商標) フィルムで内張りした金属トレイ上にこの試料を置き、次いでこの試料の載ったトレイを 200 から 475 までの範囲にわたる様々な温度で 2 分間予熱した実験用対流式オーブンの中に置くことによって加熱した。475 で 2 分間加熱した試料からの平均繊維径は 707 nm であり、気孔率は 50.5% であった。追加の加熱のない試料は、平均繊維径 775 nm および気孔率 50.8% を有した。

【0112】

イミド化度 (DOI)、結晶化度 (C.I.)、および引張強さ (ISO 9073-3) もまた測定された。結果を表 9 に示し、また図 8 および図 9 にグラフで示す。

【0113】

30

40

【表 9】

| 表9 | | | | | |
|-----|--------------|-------|------|------|------|
| 実施例 | アニーリング 温度 | 引張強さ | DOI | C.I. | 坪量 |
| | C | (psi) | (%) | | gsm |
| 5-1 | 180 | 1077 | 29.3 | 0.06 | 18.4 |
| 5-2 | 200 | 1193 | 39.5 | 0.04 | 18.1 |
| 5-3 | 250 | 3441 | 84.4 | 0.05 | 17.5 |
| 5-4 | 300 | 4841 | 96.5 | 0.11 | 17 |
| 5-5 | 350 | 5047 | 97.9 | 0.14 | 16.3 |
| 5-6 | 400 | 5793 | 95.8 | 0.25 | 16 |
| 5-7 | 425 | 6461 | 98.6 | 0.22 | 16 |
| 5-8 | 450 | 7167 | 95.1 | 0.33 | 16 |
| 5-9 | 475 | 7427 | 94.4 | 0.4 | 16 |

10

【0114】

これらの実験は、300 で2分間の加熱によってイミド化が完了しているように見えるが、結晶性および破壊強度は300 から450 までアニーリング温度とともに着実に増加することを示した。

20

【0115】

実施例6～11および比較例AA～EE：

ナノウェブ#3、5、7、8、9、10、および11を、200 の空気対流オーブン中で2分間乾燥した。次いでこれらを、表10に示す条件に従ってカレンダー加工、イミド化、およびアニーリングにかけた。

【0116】

【表10】

30

表10

| ナノウェブ # | カレンダー加工 | | イミド化 | | アニーリング | |
|------------|-------------|-------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| | 圧力 (pli) | アミド化 前/後 | 温度 ℃ | 時間 (分) | 温度 (℃) | 時間 (分) |
| 3 | 1500 | 前 | 350 | 2 | 450 | 2 |
| 5 | 1500 | 前 | 220 | 30 | 該当なし | 該当なし |
| 7 | 1500 | 前 | 350 | 2 | 450 | 2 |
| 8 | 1500 | 前 | 該当なし | 該当なし | 該当なし | 該当なし |
| 9 | 750 | 後 | 275 | 10 | 該当なし | 該当なし |
| 10 | 1500 | 前 | 350 | 2 | 450 | 2 |
| 11 | 1500 | 前 | 350 | 2 | 450 | 2 |

40

【0117】

こうして処理したナノウェブならびにCNW-BおよびCNW-Dを、実施例1～4で使用した方法に従って、また設備を用いてコインセル中に組み込み、初回形成サイクル不可逆容量損失を求めた。また、これらをCelgard（登録商標）市販セパレータと比

50

較する。結果を表 1 1 に示す。表 1 1 はまた、炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合蒸気に 1 3 0 0 時間暴露した後の溶媒吸収 % を示す。

【 0 1 1 8 】

【 表 1 1 】

表 1 1

| 実施例 | ウェブ# | ポリマー | アニーリング 温度 (°C) | 初回 サイクル 容量損失 (%) | 試験される セルの# | 溶媒 吸収量 (%) |
|--------|-------|----------------|-------------------|---------------------------|---------------|------------------|
| 6 | NW-3 | PMDA/ODA | 450 | 12.1 | 4 | 試験せず |
| 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 | 試験せず |
| 比較例 AA | NW-8 | BPDA/DADPM/PPD | 450 | 13.8 | 1 | 26 |
| 比較例 BB | CNW-D | P84 | 180 | 17 | 6 | 60.8 |
| 比較例 CC | CNW-B | P84HT | 200 | 20 | 5 | 56.4 |
| 比較例 DD | 該当なし | Celgard | 該当なし | 12.8 | 3 | 試験せず |
| 比較例 EE | CNW-B | P84HT | 200 | | | 51.9 |

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

実施例 1 2、比較例 F F、および比較例 J J：

NW - 1 の 1 枚の 8 . 5 × 1 0 インチ試料および CNW - B の 2 枚の 8 . 5 × 1 0 インチの試料を切り取った。CNW - B 試料の 1 枚を 4 0 0 で 2 分間アニールし、また NW - 1 試料を 4 5 0 で 2 分間アニールした。このようにして製造したナノウェブのそれぞれから 5 mm × 6 0 mm の試験片を切り取り、その破壊強度を求めた。破壊強度は、実験台上のばね秤に試料を固定 (c l a m p l i n g) し、続いて試料のもう一方の端を試料が破壊するまで手で引っ張ることによって求めた。破壊強度は、破壊荷重を断面積で割ることによって計算した。

【 0 1 2 0 】

各ナノウェブからの更なる 4 枚の 5 mm × 6 0 mm 試験片を炭酸エチルメチルと炭酸エチレンの溶液 (7 0 / 3 0 v / v) に室温で 1 週間 7 日間浸漬し、その後それらを大量の脱イオン水ですすぎ、窒素でパージした真空オープン中で 1 0 0 で 1 6 時間乾燥した。その破壊強度を再度求めた。結果を表 1 2 に要約する。各データポイントは、4 回の測定の平均値を表す。

【 0 1 2 1 】

【表 1 2】

表 1 2

| | 電解質 接触前 | 電解質 接触後 | アニーリング 温度 |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
| 実施例 12 (PMDA/ODA) | 345.2 kg/cm ² | 330.0 kg/cm ² | 450 °C |
| 比較例 FF (P84 HT 400 C) | 127.7 kg/cm ² | 14.82 kg/cm ² | 400 °C |
| 比較例 JJ (P84 HT) | 39.45 kg/cm ² | 5.002 kg/cm ² | アニールせず |

10

【0 1 2 2】

実施例 1 3 および比較例 K K :

C N W - B および N W - 2 の 8 . 5 インチ × 1 0 インチシートを 3 0 0 で 2 分間アニールした。こうして処理した N W - 2 試料のイミド化度は 9 6 . 5 % であると判定された。このように加熱した各試料を切断して 5 × 8 0 m m のストリップにした。各試料の 4 枚のストリップの破壊強度を、上記で述べたばね秤法を用いて求めた。各試料の 4 枚の追加のストリップを、密閉したシンチレーションバイアル中で炭酸エチルメチル (T C I) と炭酸エチレン (S i g m a A l d r i c h) の溶液 (7 0 / 3 0 v / v) に 4 8 時間浸漬し、その後それらを大量の脱イオン水ですすぎ、N₂ パージを伴う真空オープン中で 1 0 5 で 2 時間乾燥した。次いで、こうして溶媒処理した試験片の破壊強度を求めた。結果を表 1 3 および図 1 0 に要約する。各データポイントは、4 回の測定の平均値を表す。表 1 3 は、溶媒暴露前および後のこの 2 種類のナノウェブの破壊荷重、厚さ、および坪量を表す。

20

【0 1 2 3】

30

【表 1 3】

表 1 3

| | 電解質 接触前 | 電解質 接触後 | アニーリング 温度 |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 実施例 13) | 18.0 kg/cm ² /gsm | 17.4 kg/cm ² /gsm | 300 °C |
| 比較例 CNW-B | 3.63 kg/cm ² /gsm | 0.290 kg/cm ² /gsm | 300 °C |

40

【0 1 2 4】

実施例 1 4 :

B P D A / R O D A 試料の 4 枚の 8 . 5 インチ × 1 0 インチのシートを空気対流オープン中で 2 0 0 で 2 分間および 2 2 0 で 3 0 分間乾燥し、続いて綿カレンダーロールと金属カレンダーロールの間で 1 5 0 0 p l i でカレンダー加工した。カレンダー加工後、次いでそれら試料を空気対流オープン中で 3 0 0 から 4 5 0 までの範囲にわたる様々な温度で 2 分間アニールした。各試料の結晶化度を前述の方法に従って求めた。破壊強度は、手秤を用いて破壊するまで引っ張った 6 × 0 . 5 c m ストリップに関して求め、各試

50

料を破壊するために要した力を記録した。図 1 1 および表 1 4 は、これらの試料の破壊強度と結晶性の相関関係を示す。

【 0 1 2 5 】

【 表 1 4 】

| 表 1 4 | | | |
|-------|--------------|--------------------|------|
| 実施例 | アニーリング 温度 | 破壊応力 | 結晶化度 |
| | C | Kg/cm ² | 指数 |
| 14-1 | 220 | 253 | 0.04 |
| 14-2 | 300 | 255 | 0.05 |
| 14-3 | 400 | 330 | 0.14 |
| 14-4 | 450 | 378 | 0.18 |

10

【 0 1 2 6 】

実施例 1 5 :

電子二重層キャパシタの製造

20

3 5 0 で 2 分間イミド化し、次いで 4 5 0 で 2 分間アニールした NW - 3 は、表 1 5 に示す特性を示した。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 5 】

表 1 5

| | |
|----------------|------|
| 坪量(gsm) | 14 |
| 厚さ(um) | 22 |
| 気孔率(%) | 57 |
| Gurley 法(sec) | 7.75 |
| 引張破壊強度(Kg/cm2) | 311 |
| 弾性率(Kg/cm2) | 3743 |

30

【 0 1 2 8 】

コインセルの組立 :

2 0 3 2 型コインセル用のケース、キャップ、ガスケット、波形ばね、およびスペーサーディスク (宝泉株式会社 (大阪・日本) 、 P r e d M a t e r i a l s , N e w Y o r k , U S A 経由) を、アルゴン雰囲気で作動するグローブボックス (V a c u u m A t m o s p h e r e C o m p a n y , H a w t h o r n e , C A) 中に保管した。2 枚の直径 0 . 6 2 5 インチの商用銘柄の炭素塗布 (P T F E バインダーを含む活性炭素) アルミニウム箔電極をそのシートから打ち抜いた。このようにして製造した電極ディスクを真空オーブン (N e y t e c h 、 型式番号 9 4 - 9 4 - 4 0 0) 中で 9 0 で 1 8 時間乾燥した。NW - 3 の 8 インチ x 1 0 インチの試料から 2 枚の直径 0 . 7 5 インチのディスクを打ち抜き、次いで N e y t e c h 真空オーブン中で 9 0 で 1 8 時間乾燥した。電解質溶液 (D i g i r e n a (登録商標) 、アセトニトリルに溶かした 1 M テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム) は、H o n e y w e l l (M o r r i s t o w n , N J) から得た。

40

【 0 1 2 9 】

50

コインセルをグローブボックス内で組み立てた。PPガasketをトップキャップ中に押し込んだ。第一の炭素電極ディスクをコインセルケース内に置き、プラスチック製ピペットを用いて4滴の電解質を加えた。次いで、2層のNW-3ディスクをこの濡れた電極の上部に置き、続いて第二の炭素電極を置いた。この第二の炭素電極に4滴の電解質を加えた。この第二の炭素電極上にスペーサーディスクを置き、続いて波形ばねおよびガasket付キャップを置いた。こうして組み立てたコインセルを、自動コインセルクランプ装置(Hohsen Corporation, HSACC-D2032型)を用いてかした。過剰の電解質をコインセルの外部から拭き取り、さらなるコンディショニングおよび電気化学的試験のためにグローブボックスから取り出した。

【0130】

10

セルの試験：

この2032コインセル電子二重層キャパシタを、電流10mAで1.0Vと2.5Vの間を5回サイクル動作させることによって試験した。すべてのサイクル試験(15分間の休止段階によって隔てられた10mAでの定電流充電、続いて10mAでの定電流放電)は、Maccor 32チャンネルサイクラー(4000型)を用いて行った。サイクル数4回および5回に対する充電および放電キャパシタンスを表16に示す。

【0131】

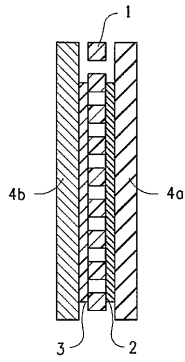
【表16】

表16

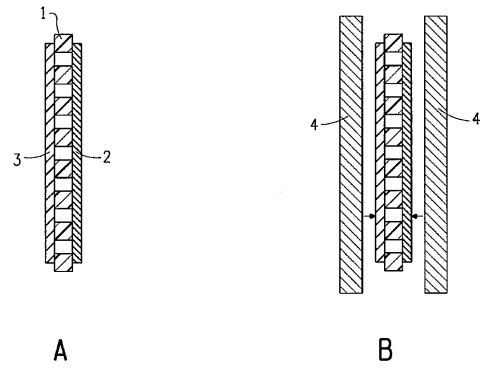
20

| サイクル数 | 充電キャパシタンス(F) | 放電キャパシタンス(F) |
|-------|--------------|--------------|
| 4 | 2.605 | 2.573 |
| 5 | 2.760 | 2.570 |

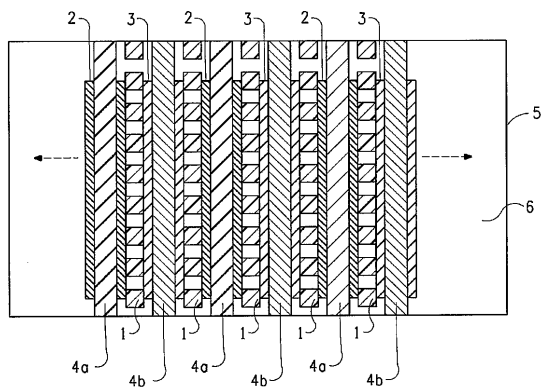
【図 1】



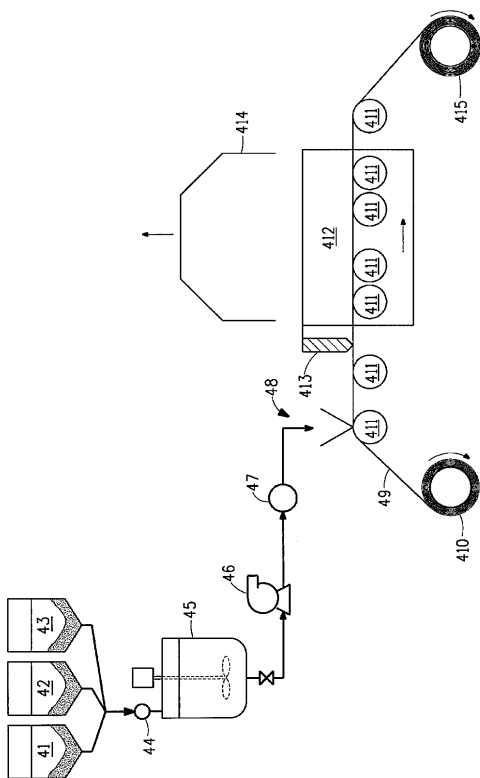
【図 3】



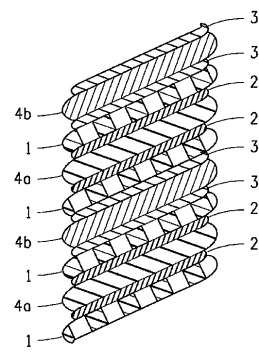
【図 2】



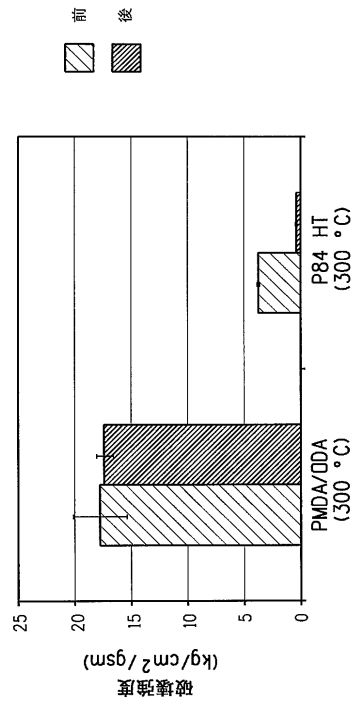
【図 4】



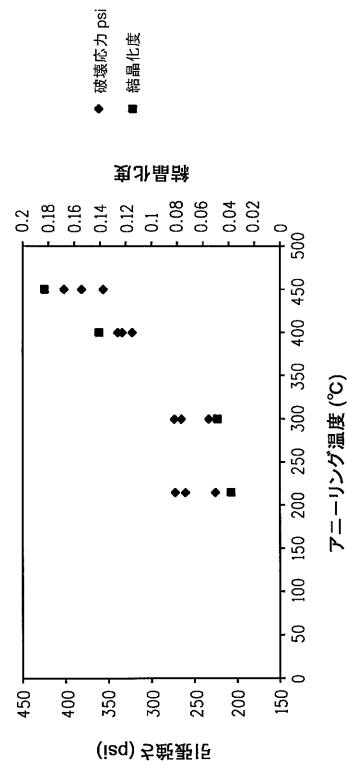
【図 5】





【図 10】



【図 11】



【 国際調査報告 】

| | | |
|---|--|---|
| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US2010/060072 |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| <i>H01M 2/16(2006.01)i; H01M 2/10(2006.01)i</i> | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 2/16; D04H 1/42; H01M 10/40; H01M 8/02; H01G 9/00; H01M 10/04 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords:ELECTROCHEMICAL CELL, SEPARATOR, POLYIMIDE, SEPARATOR, BATTERY, | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 2002-0167785 A1 (HUNDI P. KAMATH) 14 November 2002 See paragraph 34-35, claims 1,3,6 and figure 2. | 1-9 |
| A | JP 2008-235047 A (KURARAY CO LTD) 02 October 2008 See paragraph 17, claim 1 and figure 1. | 1-9 |
| A | US 2005-0153209 A1 (ALAIN VALLEE et al.) 14 July 2005 See paragraph 43-44, claim 1 and figures 1-3. | 1-9 |
| A | US 2002-0009630 A1 (YUNZHI GAO et al.) 24 January 2002 See paragraph 31-33, claim 1 and figure 1. | 1-9 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 02 AUGUST 2011 (02.08.2011) | | Date of mailing of the international search report 02 AUGUST 2011 (02.08.2011) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140 | | Authorized officer LEE, Chang Hee Telephone No. 82-42-481-5644  |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2010/060072

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| US 2002-0167785 A1 | 14.11.2002 | US 2002-167785 A1 US 6714402 B2 | 14.11.2002 30.03.2004 |
| JP 2008-235047 A | 02.10.2008 | JP 2008-235047 A | 02.10.2008 |
| US 2005-0153209 A1 | 14.07.2005 | US 2005-153209 A1 US 2008-206648 A1 US 7390336 B2 US 7824808 B2 | 14.07.2005 28.08.2008 24.06.2008 02.11.2010 |
| US 2002-0009630 A1 | 24.01.2002 | EP 1160900 A2 JP 03-404363 B2 JP 2001-338658 A JP 2001-351643 A JP 3387046 B2 JP 3404363 B2 US 2002-009630 A1 US 6852438 B2 | 05.12.2001 28.02.2003 07.12.2001 21.12.2001 17.03.2003 06.05.2003 24.01.2002 08.02.2005 |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | | テーマコード (参考) | |
|--------------------------------|---------|------|---------------|--|
| H 0 1 M 4/66 (2006.01) | H 0 1 M | 4/66 | A | |
| H 0 1 M 4/13 (2010.01) | H 0 1 M | 4/02 | 1 0 1 | |
| H 0 1 G 11/52 (2013.01) | H 0 1 G | 9/00 | 3 0 1 C | |

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 パンカジュ・アローラ
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 8 3 2 . チェスターフィールド . エインズデールレーン 8 1 0 7

(72)発明者 ステファーン フランソワ・バツザーナ
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 5 . ウィルミントン . ノースクレイトンストリート 8 2 9

(72)発明者 ティー・ジョーセフ・デネス
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 6 5 . パークスバーグ . ウェストエイズアベニュー 4 2 5

(72)発明者 エリック・ピー・ホロウカ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 1 2 9 . フィラデルフィア . ボウマンストリート 3 4 7 3

(72)発明者 ラクシュミ・クリッシュナマーシー
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 8 . ウィルミントン . ビディアドライブ 2 8 2 5

(72)発明者 ステイブ・メーザー
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 3 . ウィルミントン . ウェルディンロード 4 6 0 1

(72)発明者 グレン・エドワード・シモンズ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 1 1 . エイボンデール . ファーンウッドドライブ 1 3 9

F ターム(参考) 5E078 AA09 AA10 AB12 BA13 BA44 CA06 CA08
5H017 AA03 CC01 EE01 EE05
5H021 CC01 EE02 HH01 HH07
5H029 AJ02 AJ11 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03
AM05 AM07 DJ04 DJ07 DJ15 HJ13
5H050 AA02 AA14 AA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 CB07
CB08 CB11 CB12 DA19 FA16 HA13