

(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2017-510030

(P2017-510030A)

(43) 公表日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)

(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	4 F 1 0 0
HO 1 M 8/18 (2006. 01)	HO 1 M 8/18	5 H 0 2 1
HO 1 M 8/02 (2016. 01)	HO 1 M 8/02 P	5 H 0 2 6
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 2/16 L	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 4/13	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-553474 (P2016-553474)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月19日 (2015. 2. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年10月18日 (2016. 10. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/016675
 (87) 国際公開番号 W02015/127115
 (87) 国際公開日 平成27年8月27日 (2015. 8. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/941, 785
 (32) 優先日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511000957
 ザ・リージェンツ・オブ・ザ・ユニバーシ
 ティ・オブ・ミシガン
 THE REGENTS OF THE
 UNIVERSITY OF MICHIGAN
 アメリカ合衆国、48109-2590
 ミシガン州、アナーバー、ヒューロン・パ
 ークウェイ、1600、オフィス・オブ・
 テクノロジー・トランスファー、セカンド
 ・フロア
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極度の電池条件に耐える、アラミドナノ繊維からのデンドライト抑制イオン導体

(57) 【要約】

交互積層、ゾルゲル処理、蒸着、スピコーティング、ドクターブレードニング、又は他の方法を使用して、アラミドナノ繊維ANFに基づくイオン伝導性膜を調製することができる。添加物及び処理の選択を通して、気孔率は制御される。

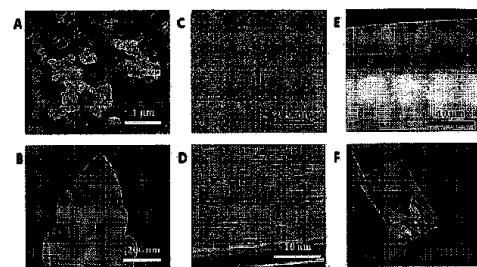


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アラミドナノ繊維（ANF）とポリアルキレンオキシドの交互層を含む、自立フィルム。

【請求項 2】

前記ポリアルキレンオキシドがポリエチレンオキシド（PEO）を含む、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

5～500 層の ANF とポリアルキレンオキシドの交互層を有する、請求項 1 又は 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

少なくとも 10 層の ANF と PEO の交互層を有する、請求項 2 に記載のフィルム。

【請求項 5】

3 ミクロン以上の厚みを有する、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

カソード及びアノード、並びに前記カソードと前記アノードの間に配置されたイオン伝導性膜（ICM）を含む電極アセンブリであって、前記 ICM がアラミドナノ繊維及びポリオキシアルキレンオキシドを含む、電極アセンブリ。

【請求項 7】

前記 ICM が（PEO/ANF）_n の構造を有し、ここで、n は 5～500 であり、PEO/ANF はポリエチレンオキシドとアラミドナノ繊維の交互層を表わす、請求項 6 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 8】

前記カソード及びアノードの少なくとも 1 つがリチウム金属電極である、請求項 6 又は 7 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 9】

請求項 6 から 8 までのいずれか一項に記載の電極アセンブリを含む、リチウムセル。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のセルを複数含む、リチウム電池。

【請求項 11】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の自立フィルムを作製する方法であって、ANF とポリアルキレンオキシドの交互層の交互積層（LBL）を含む方法。

【請求項 12】

アラミドナノ繊維を含むヒドロゲルの堆積層を含む、自立フィルム。

【請求項 13】

前記ヒドロゲルの層がアラミドナノ繊維及びポリオキシアルキレンを含む、請求項 12 に記載の自立フィルム。

【請求項 14】

正の電極及びカソード液溶液を含む正の電極セル、
負の電極及びアノード液溶液を含む負の電極セル、並びに
前記正の電極セルと前記負の電極セルとの間に介在するイオン交換膜
を含むレドックスフロー電池であって、
前記イオン交換膜がアラミドナノ繊維を含み、20～80%の気孔率を有する、レドックスフロー電池。

【請求項 15】

アラミドナノ繊維を含み、20～80%の気孔率を有する、自立膜。

【請求項 16】

前記気孔率が 30～60%である、請求項 15 に記載の膜。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

ナノ粒子をさらに含み、前記ナノ粒子と前記ナノ繊維との重量比が 1 : 2 ~ 2 : 1 である、請求項 15 に記載の膜。

【請求項 18】

前記比が 1 . 2 : 1 ~ 1 : 1 である、請求項 17 に記載の膜。

【請求項 19】

前記ナノ粒子が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化マグネシウム、及び酸化カルシウムから選択される粒子を含む、請求項 17 に記載の膜。

【請求項 20】

5 ミクロン ~ 100 ミクロンの範囲の厚みを有する、請求項 17 に記載の膜。

【請求項 21】

前記厚みが約 10 ミクロンである、請求項 20 に記載の膜。

【請求項 22】

アラミド繊維を非プロトン性溶媒中の塩基に曝露して、アラミドナノ繊維の懸濁液を作製するステップと、

ナノ繊維の前記懸濁液を基材上に堆積させるステップと、

前記基材を水に曝露して、前記非プロトン性溶媒を除去し、堆積した前記懸濁液を前記基材から遊離させるステップと、

遊離された懸濁液を乾燥させて、自立膜を形成するステップとを含む、ナノ繊維膜を作製する方法。

【請求項 23】

堆積が交互積層を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

堆積がスピンコーティングを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

堆積がドクターブレードイングを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 26】

前記非プロトン溶媒がジメチルスルホキシドを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 27】

アラミド繊維を非プロトン性溶媒中の塩基に曝露する前に、前記繊維を溶媒中で超音波処理するステップをさらに含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 28】

前記堆積させるステップの前に、添加物と前記懸濁液とを合わせるステップを含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

前記添加物がナノ粒子を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記ナノ粒子が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化マグネシウム、及び酸化カルシウムから選択される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記添加物が高分子電解質を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 32】

前記添加物が、真空下、100℃未満の温度で昇華する材料を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 33】

イオン伝導性膜を含む電池であって、前記膜が請求項 9 に記載の方法により作製される、電池。

【請求項 34】

A N F 系イオン伝導性媒体を含む薄膜電池であって、前記イオン伝導性媒体がアラミドナノ繊維を含む、薄膜電池。

【請求項 35】

10

20

30

40

50

アラミドナノ繊維に基づくイオン伝導性媒体を含む、18650型電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

政府支援

本発明は、エネルギー省により与えられるDE-SC0000957、全米科学財団により与えられるCBET1036672、CBET0932823、CBET0933384、ECS0601345及びEFRI0938019の下で、政府支援によりなされた。政府は本発明のある一定の権利を有する。

【背景技術】

【0002】

緒言

新世代の高性能電池は、電池の安全性を損なうデンドライトの成長を抑制するイオン性導体を必要とする。それらはまた、高電流で、過酷な熱的条件に耐えなければならない。こうしたイオン導体に対して、互いに相反する多くの特性を満たす材料を見出すことは困難である。

【0003】

電池のエネルギー容量を増加させることは、電気自動車、太陽／風力エネルギー変換、可撓性電子機器、及び健康管理装置により例証される、多くの科学技術の進歩におけるボトルネックである。特にナノ構造材料³、⁴及び薄型ポリマーフィルム⁴の新しい形態を使用する、リチウム電池のカソード及びアノード¹、²の、エネルギー密度及び出力密度を最大化することに多くの注意が払われてきた。カソードーアノードセパレータは、所望の高容量、高い放電レート、及び軽量の電気貯蔵に貢献しているにもかかわらず、ほとんど注目されてこなかった。

【0004】

典型的には、カソードーアノードセパレータ又はイオン伝導性膜（ICM：ion-conducting membrane）は、アルキルカーボネート中のリチウム塩溶液を含浸した微孔性ポリマーシートからできている。微孔性ポリマーシートからの多くのICMにおいて、こうしたゲル又は液相は実際のイオン伝導性媒体として作用する。こうしたICMの欠点としては、引火性、液体の漏れ、制約された操作温度範囲、及び電池火災につながるカソード及びアノードの突発性内部短絡が含まれる。こうした欠点は、電池に対する深刻な安全上の課題を提示する。

【0005】

高い剛性（ E_{ICM} ）、高い剛性率（ G_{ICM} ）、及び高いイオン伝導性（ Ω_{ICM} ）を含むICMに対する広範な要求リストにより、現行の問題に適切に対処する材料を見出すことは困難である。さらに、電池の充電レート及び出力密度が増すにつれて、適切なICMを有することの重要性は必然的に増すであろう。従って、ICM材料に対する要求リストはより多くもなり、満たすことはますますより挑戦的になっている。カソード及びアノード材料両方の安定性に関する多くの問題はまだ解決する必要があるが、高い電流及び高い電流密度に起因するICMが関係する課題も同様に予想すべきである。 E_{ICM} 、 G_{ICM} 、及び Ω_{ICM} に加えて、新世代の電池では改善された高い温度回復力及び低減された脆性を備えたICMが必要となるであろう。

【0006】

最近の電池の安全性の問題の多くは、充電状態でのデンドライトの成長及びアノードの膨張が関係している^{5~9}。デンドライト（図1B）による、例えばCergard（商標）2400などの多孔性ポリマーセパレータの貫通（図1A）は、短絡及び発火をももたらす恐れのある自然発生的な電池破壊の最も一般的なメカニズムである。デンドライトの成長はリチウム金属アノードを備えた電池の開発にとっても主な障害である。この電池は、リチウム系貯蔵装置にとって、容量、出力及び重量に関して理論的限界に近づくことができるものである¹⁰。ゲル及び液体電解質への添加物¹¹又は無機充填剤との複合ゲ

10

20

30

40

50

ル電解質^{1 2}を含めて、デンドライト形成を防ぐために多くの異なる手法がこれまで提案されたが、デンドライト問題はまだ存続している。提示された様々なデータは、 E_{ICM} ^{1 3}及び／又は G_{ICM} ^{1 4}などのICMの機械的特性の改善により、その成長を劇的に抑制することができることを示唆している。電池の充放電サイクル中の金属析出物形成は正常な電池操作の一部ではあるが、成長するデンドライトの先端部に作用させる十分な圧縮応力によりその成長を抑制／防止することが期待される^{1 4}。ICMの厚みを削減することも、発熱、操作の不安定性、及びエネルギー損失のいずれをももたらす電池セル内部の高い内部抵抗を避ける点で重要である。この分野の根本的な問題は、高弾性、可撓性及びイオン伝導性特性という、しばしば互いに相容れないと見られる性質をいかに兼ね備えるかであり、本質的にはICMの材料工学への新しいアプローチを見出すことに匹敵する。材料の機械的及び輸送的特性のいくつかの他の組合せに関して同様の困難もまた存在する^{1 5}。過去には、ICMを作製するために、多数の材料の組合せ及び材料工学的アプローチが研究されてきたが、それぞれが独自固有な限界を示し、次第に別の安全性への関心及び／又はエネルギー損失に変わっていった。当面、Li系セラミックスに基づく固体電解質が、最も高性能なイオン導体の1つを示している^{1 6 ~ 1 8}。それらは、80~100 GPaもの高いE値の高い機械的剛性、並びに $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^{1 6}、^{1 7}及び $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ^{1 8}もの高い Ω_{ICM} 値を兼ね備えている。こうしたパラメータによって、これらがいくつかの刺激的な高出力用途の候補になる。しかし、その脆弱性によって、Li系セラミックス材料を電池バックに組み入れることが困難になり、内部抵抗が増加する、より厚いICMを必要とする。異なる金属及び電解質を利用する事実上全ての電気化学デバイスにとって、デンドライトの成長はまん延しているので、新しいデンドライト抑制イオン伝導性材料を見出し、イオン伝導性ガラス及びポリマーの利点を事実上一体化することが、根本的に重要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許出願公開公報US2013-0288050

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, J. Power Sources 195, 2419~2430頁(2010) 30

【非特許文献2】D. S. Su, R. Schlogl, Nanostructured Carbon and Carbon Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications, ChemSusChem 3, 136~168頁(2010)

【非特許文献3】Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, Science 334, 75~79頁(2011) 40

【非特許文献4】F. Cebeci, D. Schmidt, S. Yang, P. Hammond, Layer-by-layer assembled polyaniline nanofiber/multiwall carbon nanotube thin film electrodes for high-power and high-energy storage applications, ACS Nano 5, 8552~8561頁(2011)

【非特許文献5】C. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. Zhang, R. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, Nature Nanotech. 3, 31~35頁(2007) 50

【非特許文献6】P. G. Bruce、S. A. Freunberger、L. J. Hardwick、J. Tarascon、Li-02 and Li-S batteries with highenergy storage.、Nature Mater. 11、19～29頁(2012)

【非特許文献7】J. Tarascon、M. Armand、Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries、Nature 414、359～367頁(2001)

【非特許文献8】J. Goodenough、Y. Kim、Challenges for Rechargeable Li Batteries、Chem. Mater. 22、587～603頁(2009)

【非特許文献9】J. Vetter、P. Novak、M. Wagner、C. Veit、K. Moller、Ageing mechanisms in lithium-ion batteries、J. Power Sources 147、269～281頁(2005)

【非特許文献10】M. Armand、J. Tarascon、Building better batteries、Nature 451、652～657頁(2008)

【非特許文献11】K. Xu、Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries、Chemical Reviews、4303～4417頁(2004)

【非特許文献12】S. Kim、K. Choi、S. Cho、E. Kil、S. Lee、Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries、J. Mat. Chem. A1、4949頁(2013)

【非特許文献13】J. Yamaki、S. Tobishima、K. Hayashi、K. Saito、Y. Nemoto、M. Arakawa、A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte、J. Power Sources 74、219～227頁(1998)

【非特許文献14】C. Monroe、J. Newman、Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems、J. Electrochem. Soc. 150、A1377(2003)

【非特許文献15】Y. Kim、J. Zhu、B. Yeom、M. DiPrima、X. Su、J. Kim、S. J. Yoo、C. Uher、N. A. Kotov、Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways、Nature 500、59～63頁(2013)

【非特許文献16】T. Minami、A. Hayashi、M. Tatsumisago、Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries、Solid State Ionics 177、2715～2720頁(2006)

【非特許文献17】P. Knauth、Inorganic solid Li ion conductors: An overview、Solid State Ionics 180、911～916頁(2009)

【非特許文献18】N. Kamaya、K. Homma、Y. Yamakawa、M. Hirayama、R. Kanno、M. Yonemura、T. Kamiyama、Y. Kato、S. Hama、K. Kawamoto、A. Mitsui、A lithium superionic conductor、Nature Mater. 10、682～686頁(2011)

10

20

30

40

50

【非特許文献19】M. Yang、K. Cao、L. Sui、Y. Qi、J. Zhu、A. Waas、E. M. Arruda、J. Kieffer、M. D. Thouless、N. A. Kotov、Dispersions of Aramid Nanofibers: A New Nanoscale Building Block、ACS Nano 5、6945～6954頁(2011)

【非特許文献20】G. Decher、Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites、Science 277、1232～1237頁(1997)

【非特許文献21】B. Shim、J. Zhu、E. Jan、K. Critchley、S. Ho、P. Podsiadlo、K. Sun、N. A. Kotov、Multiparameter structural optimization of single-walled carbon nanotube composites: toward record strength, stiffness, and toughness、ACS Nano 3、1711～1722頁(2009)

【非特許文献22】D. DeLongchamp and、P. Hammond、Fast Ion Conduction in Layer-By-Layer Polymer Films、Chem. Mater. 15、1165～1173頁(2003)

【非特許文献23】G. M. Lowman、H. Tokuhisa、J. Lutkenhaus、P. Hammond、Novel solid-state polymer electrolyte consisting of a porous layer-by-layer polyelectrolyte thin film and oligoethylene glycol、Langmuir 20、9791～9795頁(2004)

【非特許文献24】R. Agrawal、G. Pandey、Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview、J. Phys. D: Applied Physics 41、223001(2008)

【非特許文献25】E. Kharlampieva、V. Kozlovskaya、S. A. Sukhishvili、Layer-by-layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications、Adv. Mater. 21、3053～3065頁(2009)

【非特許文献26】6. C. Wessells、R. Huggins、Y. Cui、Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power.、Nature Commun. 2、550頁(2011)

【非特許文献27】E. Roth、D. Doughty、D. Pile、Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells、J. Power Sources 174、579～583頁(2007)

【非特許文献28】Q. Wang、P. Ping、X. Zhao、G. Chu、J. Sun、C. Chen、Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery、J. Power Sources 208、210～224頁(2012)

【非特許文献29】PVdF-HFP/PEGDME/Li Triflate-K. Abraham、Z. Jiang、B. Carroll、Highly conductive PEO-like polymer electrolytes、Chemistry of Materials、1978～1988頁(1997)

【非特許文献30】PVdF-HFP/PEGDMA Gel-C. L. Cheng、C.

10

20

30

40

50

C. Wan、Y. Y. Wang、Microporous PVdF-HFP based gel polymer electrolytes reinforced by PEGDMA network、Electrochemistry Communications 6、531～535頁(2004)

【非特許文献31】NBR+IL-M. Cho、H. Seo、J. Nam、H. Choi、J. Koo、Y. Lee、High ionic conductivity and mechanical strength of solid polymer electrolytes based on NBR/ionic liquid and its application to an electrochemical actuator、Sensors and Actuators B:Chemical 128、70～74頁(2007)

10

【非特許文献32】PMMA-Silica with IL-F. Gayet、L. Viau、F. Leroux、F. Mabilie、Unique Combination of Mechanical Strength、Thermal Stability、and High Ion Conduction in PMMA-Silica Nanocomposites Containing High Loadings of Ionic Liquid、Chemistry of Materials、5575～5577頁(2009)

【非特許文献33】PEO/BPAEDA Gel-Y. Kang、K. Cheong、K. Noh、C. Lee、D. Seung、A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylatediacrylate: ionic conductivity and mechanical properties、Journal of Power Sources 119～121、432～437頁(2003)

20

【非特許文献34】PEO-Silica-LiClO₄-J. Kweon、S. Noh、Thermal, thermomechanical and electrochemical characterization of the organic-inorganic hybrids poly(ethylene oxide) (PEO)-silica and PEO-silica-LiClO₄、Journal of Applied Polymer Science 81、2471～2479頁(2001)

30

【非特許文献35】PEO-PSt Copolymer-T. Niitani、M. Shimada、K. Kawamura、K. Dokko、Y. Rho、K. Kanamura、Synthesis of Li+Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure、Electrochemical and Solid-State Letters 8、A385(2005)

【非特許文献36】PANLiClO₄/LiTFSI-SN-M. Patel、K. Chandrappa、A. Bhattacharyya、Increasing ionic conductivity and mechanical strength of a plastic electrolyte by inclusion of a polymer、Electrochimica Acta 54、209～215頁(2008)

40

【非特許文献37】PVdF-PEO/ZSM5-J. Xi、X. Qiu、L. Chen、PVDF-PEO/ZSM-5 based composite microporous polymer electrolyte with novel pore configuration and ionic conductivity、Solid State Ionics、709～713頁(2006)

【非特許文献38】PEO/Li Triflate/Ceramic filler-

50

C. Leo, Studies on plasticized PEO-lithium triflate-ceramic filler composite electrolyte system, Solid State Ionics 148、159～171頁 (2002)

【非特許文献39】Cergard (TM) w/Liquid electrolytes-Stallworth, P. E. 5、NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes. Journal of Power Sources 81～82、739～747頁 (1999)

【非特許文献40】Z. Tang、Y. Wang、P. Podsiadlo、N. A. Kotov. Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering. Advanced Materials 18、3203～3224頁 (2006)

【非特許文献41】K. Ariga、J. Hill、Q. Ji. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. Physical Chemistry Chemical Physics 9、2319～2340頁 (2007)

【非特許文献42】P. T. Hammond. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. Advanced Materials 16、1271～1293頁 (2004)

【非特許文献43】C. Jiang、V. V. Tsukruk. Freestanding Nanostructures via Layer-by-Layer Assembly. Advanced Materials 18、829～840頁 (2006)

【非特許文献44】A. Javey、S. Nam、R. S. Friedman、H. Yan、C. M. Lieber. Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics. Nano Letters 7、773～777頁 (2007)

【非特許文献45】N. I. Kovtyukhova、P. J. Ollivier、B. R. Martin、T. E. Mallouk、S. A. Chizhik、E. V. Buzaneva、A. D. Gorchinskiy. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. Chemistry of Materials 11、771～778頁 (1999)

【非特許文献46】D. DeLongchamp、P. T. Hammond. Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. Advanced Materials 13、1455～1459頁 (2001)

【非特許文献47】Y. Lvov、K. Ariga、I. Ichinose、T. Kunitake. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. Journal of the American Society 111. 6117～6123頁 (1995)

【非特許文献48】T. Crouzier、C. Picart. Ion Pairing

10

20

30

40

50

and Hydration in Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Polysaccharides. Biomacromolecules 10、433～442頁(2009)

【非特許文献49】S. Y. Yang、D. Lee、R. E. Cohen及びM. F. R. R. R. Bioinert Solution-Cross-Linked Hydrogen-Bonded Multilayers on Colloidal Particles. Langmuir 20、5978～5981頁(2004)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

アラミドナノ繊維(ANF: aramid nanofiber)から作製された複合材において、好ましい特性を設計することができる。ANFからのイオン伝導性膜は、交互積層、ゾルゲル処理、蒸着、スピンコーティング、ドクターブレードイング、又は他の方法を使用して調製することができる。膜の成分の1つとして、ポリ(エチレンオキシド)(PEO: poly(ethylene oxide))などのイオン伝導性ポリマーを使用することができる。様々な実施例において、膜の気孔率(15～20nm)を、デンドライトの成長面積(例えば25～100nm)より小さくなるように設計した。複合材は、他の固体電解質に見られるよりも高い剛性、イオン伝導性、及びイオンフラックスを示す。極度の放電条件で、リチウム金属アノードを備えた機能性電池において、イオン伝導体によって、硬質な銅デンドライトがうまく抑制されることが実証されている。ANFを含む複合材はまた、例外的な温度回復力並びに、従ってイオン伝導性ガラス及びポリマーの両方を兼ね備えた利点を実証した。

20

【0010】

例示的実例において、KOHの存在下でKevlar(登録商標)繊維の塊をDMSOに溶解させることにより、長さ1μmで平均径5～10nm(図1C)を備えたANFを作製する。特に、ANFは絶縁性であり、そのことにより、ICM材料としては使用できない多くの他の超高強度金属的及び半導性ナノ材料(ナノチューブ、ナノワイヤ、その他)とは差別化される。

【0011】

ANF系ICMの一実施例として、ANFをポリ(エチレンオキシド)(PEO)と合わせ、用途の広い交互積層(LBL: layer-by-layer)²⁰を使用する固体イオン伝導性媒体として供した。過去において、LBL又は他の方法により作られた複合材は、並外れた機械的性能²¹又はイオン伝導性²²、²³を示したが、この2つを兼ね備えることもデンドライトを抑制する可能性も示さなかった。

30

【0012】

本明細書で記載の図面は、選択された実施例の例証目的だけのものであり、全ての可能な実施態様ではなく、本開示の範囲を制限する意図ではない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】(A)Cergard(商標)ICMを貫通する銅デンドライトの上面SEM画像である。(B)銅デンドライト先端部のSEM画像である。(C)ANFのTEM画像である。(D)(PEO/ANF)₂₀₀の上面SEM画像、及び(E)側面SEM画像である。(F)(PEO/ANF)₂₀₀の光学写真である。

40

【図2】(A)被覆無し；(B)(PEO/ANF)₁₀；(C)(PEO/ANF)₃₀；(D)(PEO/ANF)₅₀を備えた銅電極のSEM画像である。(E)、(F)、(G)、(H)は、電流密度10.3mA/cm²で、(E)露出した銅電極；(F)(PEO/ANF)₁₀；(G)(PEO/ANF)₃₀；及び(H)(PEO/ANF)₅₀で被覆した銅電極上に成長した、銅デンドライトである。(I)、(J)、(K)、(L)は、それぞれ(E)、(F)、(G)、(H)の断面である。移動した総電荷=0.02C/cm²である。

50

【図3A】(PEO/ANF)₂₀₀及び他のICMについて、標準CR2032コインセルに対して標準化した剛性及び内部抵抗の比較評価の図である。対応する参照がSIで与えられている。(PEGDMA:ポリエチレングリコールジメタクリレート、PEGDME:ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、NBR:ニトリルゴム、IL:イオン性液体、BPADA:ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート、PSt:ポリスチレン、PAN:ポリアクリロニトリル、SN:スクシノニトリル、PMMA:ポリ(メチルメタクリレート))

【図3B】(PEO/ANF)₂₀₀及びCergard(商標)2400PEでの高温はんだごて試験の図である。

【図3C】(PEO/ANF)₂₀₀及びCergard(商標)2400PEでの高温炉試験の図である。

【図3D】LiCoO₂カソード、EC/DMC中300μL 1M LiPF₆を備えた(PEO/ANF)₂₀₀、及びリチウム金属アノードからなるCR2032ボタンセルの、C/4充放電レートにおける、30、40、及び50サイクルに対する充放電曲線の図である。

【図3E】(PEO/ANF)₂₀₀、純PEO、及びCergard(商標)2400PEに対するDSC曲線の図である。

【図3F】(PEO/ANF)₂₀₀、純PEO、及びCergard(商標)2400PEに対するTGA曲線の図である。

【図4】異なる数の二重層でスライドガラス上に堆積した(PEO/ANF)_nLBL複合材のUV-可視スペクトルを示す図である。330nmでの吸光度は、フィルム(挿入物)の直線的な成長を示す。

【図5】対向電極として2秒間使用した、スライドガラス上の(PEO/ANF)_nLBLフィルムの写真である。これは、ほぼ0.02クーロン/cm²の電荷移動に相当する。次に試料をDMSOで軽くすすぎ、室温にて真空下で終夜乾燥した。次に、SEMに備えて試料を金でスパッタリングした。断面画像に対しては、試料を液体窒素で冷却後、断面を曝露するために半分に破壊した。

【図6】デンドライト成長実験に使用する実験装置の図である。

【図7】(PEO/ANF)₁₀₀の応力-歪曲線であり、極限強度はσ_{ICM}=169MPaである。初期直線領域から、E=4.95GPaのヤング率が得られる。

【図8】PEO-ANF相互接続ネットワークのAFM画像である。

【図9】(A)純PEO及び(B)(PEO/ANF)₂₀₀のXRDパターンの図である。

【図10】(A)純PEO、(B)(ANF/ANF)₁₀₀、及び(C)(PEO/ANF)₂₀₀のFT-IRスペクトルである。PEO-ANFナノ複合材のスペクトルに見られる1728.87cm⁻¹の明確なピークは、N-H変角振動に帰属され、PEOとANFとの間の強い水素結合を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

一実施例では、自立フィルムはアラミドナノ繊維(ANF)とポリアルキレンオキシドの交互層を含む。非限定的な実例では、ポリアルキレンオキシドはポリエチレンオキシド(PEO)を含む。様々な実施例では、自立フィルムは5~500層のANFとポリアルキレンオキシドの交互層を有するとして特徴付けられる。一実施例では、フィルムはANFとPEOの交互層を少なくとも10層有する。ある用途での使用に対して、厚み3ミクロン以上を有してフィルムは提供される。

【0015】

別の実施例では、電極アセンブリはカソード、アノード、及びカソードとアノードとの間に配置されるイオン伝導性膜(ICM)を含み、ICMはアラミドナノ繊維及びポリオキシアルキレンオキシドを含む。例えば、ICMは構造(PEO/ANF)_nを有し、ここで、nは5~500であり、PEO/ANFはポリエチレンオキシドとアラミドナノ繊

10

20

30

40

50

維の交互層を示す。様々な実施例では、カソード及びアノードの少なくとも1つはリチウム金属電極である。こうした電極アセンブリを含んだリチウム電気化学セルが提供され、複数のこうしたセルを含んだリチウム電池が提供される。

【0016】

別の実施例では、自立膜はアラミドナノ繊維を含み、20～80%又は30～60%の気孔率を有する。この膜はさらにナノ粒子を含むことができる。様々な実施例では、ナノ粒子とナノ繊維との重量比は1:2～2:1、又は1.2:1～1:1である。ある実施例では、ナノ粒子は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化マグネシウム、及び酸化カルシウムから選択される。膜の厚みは非限定的な実例において、1ミクロン～約100ミクロンの範囲である。電池用途に対しては、十分な強度を提供し、セパレータ膜が薄過ぎることによる短絡を避けるために、少なくとも3又は少なくとも5ミクロンの厚みを有することが望ましい。

10

【0017】

別の実施例では、ナノ繊維膜を作製する方法は、アラミド繊維を非プロトン性溶媒中の塩基に曝露して、アラミドナノ繊維の懸濁液を作製するステップと、ナノ繊維の懸濁液を基材の上に堆積させるステップと、基材を水に曝露して、非プロトン性溶媒を除去し、堆積した懸濁液を基材から遊離させるステップと、遊離された懸濁液を乾燥させて、自立膜を形成するステップとを含む。

【0018】

堆積は、交互積層法、スピンコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードイング、又は他の適当な方法により実施する。適当な非プロトン性溶媒は、ジメチルスルホキシド(DMSO)である。

20

【0019】

リチウムイオン電池、薄膜可撓性電池、及びレドックスフロー電池などの電池は、こうした膜をセパレータ又はイオン伝導性膜として組み入れている。

【0020】

電池：

様々な実施例では、薄膜電池が提供される。この電池はイオン伝導性媒体を含み、イオン伝導性媒体は本明細書に記載の方法により作製され、アラミドナノ繊維を含む。他の実施例では、アラミドナノ繊維に基づくイオン伝導性媒体を含む、同様の18650型電池。

30

【0021】

自立フィルムの1つの使用は、リチウム電池などの電池における、イオン伝導性膜(又は同意で、イオン伝導性媒体、いずれもICMと略記される)としてである。この用途では、ICMをカソードとアノードの間の電極アセンブリに配置することができる。電極アセンブリは従来のやり方で電気化学セルを作製するのに使用され、電池(例えばリチウム電池)は複数の電気化学セルから作り上げることができる。(PAO/ANF)_nでできたICMは、電池又はセルの作動中に形成されるデンドライトによるパンク(puncture)又は破裂(rupture)に耐える有用な性質を有する。

【0022】

同じICMを、限定はされないがNa、K、Zn、Mg、Ca、及びCuで代表される他の電極材料とともに利用することができる。限定はされないが風力/太陽光貯蔵所(farms)に代表される大型エネルギー貯蔵所にとって、充放電レートの増加は非常に必要とされるが、デンドライトによってその性能はひどく妨げられる。ANF系ICMは、自立ANF系シートともに、LBL堆積され、スピンコートされ、圧延され、噴霧され、プレスされ、又は別な方法でこうした電極上に堆積され、他の電池構成要素と一体化されるであろう。

40

【0023】

レドックスフロー電池(RFB)では、カソード液(カソード)又はアノード液(アノード)と称される分離された液体電解質中に、電気活性な化学種が溶けている。こうした

50

液体は現行の教えに従って作られたイオン伝導性膜（ICM）により分離されている。この液体は別のリザーバに貯蔵され、セルを充電及び放電するために前の電極に注入される。電気活性な化学種が電極表面で可逆的に酸化及び還元されると、エネルギーは貯蔵され放出される。 TBA^+ 又は BF_4^- などの支持電解質からのイオンは、レドックス反応により生じた電荷差の平衡を保つため、ICMを通して移動することができる。カソード反応とアノード反応との間の標準電位は、移動する電子の濃度及び数とともに、貯蔵されるエネルギーの量を決定する。この場合、炭素電極の表面積と対応する出力、及び活性化学種濃度と対応するエネルギーのように、エネルギーと出力は切り離される。

【0024】

別の実施例では、自立フィルムの製造方法は、ANFとポリアルキレンオキシドと交互層の交互積層（LBL）を含む。

10

【0025】

アラミドナノ繊維：

一態様では、約1ミクロン以下、500nm以下、又は300nm以下の直径を有するアラミドナノ繊維が提供される。ある実施例では、ナノ繊維は3～100nmの直径により特徴付けられる。様々な実施例では、ナノ繊維の直径は約3～30nmである。様々な実施例では、ナノ繊維は、ナノ繊維の長さがその直径の少なくとも5倍、少なくとも10倍、又は少なくとも20倍という、高いアスペクト比を有する。様々な実施例では、ナノ繊維は0.1～10マイクロメートル、例えば1～10マイクロメートル又は5～10マイクロメートルの長さを有する。

20

【0026】

一実施例では、ナノ繊維はDMSOなどの適当な溶媒中の懸濁液として調製される。懸濁液はアラミドナノ繊維及びDMSOなどの非プロトン性溶媒を含む。この懸濁液は場合により水をさらに含む。懸濁液に水が存在する場合、非限定的な実例として、水は、水と非プロトン性溶媒との体積比1/1、000～1/20の範囲で水は存在する。

【0027】

溶媒中におけるアラミドナノ繊維の懸濁液を作製する方法は、例えば2013年10月31日公開のArruda他、米国特許US2013-0288050に見出され、その全ては本明細書に参照により組み込まれる。DMSOなどの非プロトン性溶媒は合成的方法に適用することが見出されている。第1ステップとして、通常のアラミド繊維（マイクロ又はマクロの大きさ）を、マクロの大きさのアラミド材料を溶媒と接触させながら、アラミド材料を超音波エネルギーに曝露することを含む任意の第1ステップに供する。N-メチルピロリドン（NMP）は適当な溶媒であることがわかっている。超音波エネルギーへの曝露にかけるアラミド材料は、非限定的な実例では、1マイクロメートル超の直径を有する繊維でできている。

30

【0028】

アラミド材料の超音波による前処理の後、アラミド材料を溶媒から取り出し、塩基及び非プロトン溶媒を含む溶液と合わせる。超音波処理を施さない場合には、アラミド繊維を塩基及び非プロトン溶媒を含む溶液と直接合わせる。ある実施例では、塩基はKOHであり、非プロトン溶媒はDMSOである。次いで、アラミド材料を、KOH/DMSO溶液中で、50℃未満の温度で、3～100ナノメートル、3～50ナノメートル、又は同様の直径を有するアラミドナノ繊維を製造するのに十分な時間、典型的なやり方で反応させる。ナノ繊維はその場で製造され、溶液中に懸濁している。こうした条件下では、アラミド材料は、溶媒に溶解したと考えられる分子の大きさには進行していないことが見出される。むしろ、懸濁液中及び懸濁液から製造されたフィルム中に、不連続なナノ繊維を可視化することができ、様々な実施例では、直径が100nm未満で既に述べた高アスペクト比を有するナノ繊維を示す。懸濁液を調製する溶液中での反応は、好ましくは低温で実施され、室温、又は約20℃～30℃、例えば25℃で実施することができる。

40

【0029】

様々な実施例では、KOH/DMSO溶液は、水とDMSOとの体積比1/20～1/

50

1, 000で水を含有することができる。非限定的実施例では、反応溶液はアラミド材料とKOHとを等しい重量部で含有する。さらに、アラミド材料及び塩基は、溶液中に比較的少ない量で存在し、例えば溶液の約0.05重量パーセント～約5重量パーセントを構成する。一実施例では、KOH及びアラミド材料の重量は、懸濁液の約7.6重量パーセントである。他の非限定的実施例では、懸濁液は、非プロトン性溶媒中にナノ繊維を2重量%含有（2%懸濁液）、又は1重量%含有（1%懸濁液）するように作製される。

【0030】

アラミド材料：

本明細書に記載のアラミド材料は、アラミドポリマーから作られ、通常は繊維、糸、又はヤーンの形状である。マイクロ又はマクロの大きさのアラミド繊維が市販されている。典型的には、市販のアラミド繊維は、マイクロな範囲の直径、例えば1ミクロン以上の直径によって特徴付けられる。一態様では、本開示は、市販のマイクロサイズのアラミド繊維をアラミドナノ繊維に変換する方法を提供する。

10

【0031】

アラミドポリマーは、主鎖に芳香族基及びアミド結合を含むものと定義される。通常、アミド基は隣接する芳香族基間の結合を提供する。一態様では、アラミドポリマーは、主鎖におけるアミド基の少なくとも85%が、特に芳香族基がフェニル基である、2つの芳香族基に直接結合したものと特徴付けられる。

【0032】

2つの一般的なアラミドは、パラアラミド繊維とメタアラミド繊維である。前者はKevlar（登録商標）及び他の商標の下でよく知られている。その主鎖はアミド結合により分離されたフェニル基からなり、アミドはフェニル基をパラの配置で結合している。Kevlar（登録商標）で代表されるパラアラミドは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（PPTA）とも称される。合成は特定のモノマーを反応させることに限定はされないが、単純な形では、PPTAはパラフェニレンジアミンとテレフタルイルジクロリドとの反応生成物として理解することができる。同様のやり方で、Nomex（登録商標）材料により例証されるなどのメタアラミドは、パラフェニレンジアミンとイソフタルイルジクロリドとの生成物として理解することができる。

20

【0033】

Nomex（登録商標）のようなメタアラミド及びKevlar（登録商標）のようなパラアラミドに加えて、コポリアミドタイプの他のアラミドが入手できる。コポリアミドは、他の芳香族ジアミンをテレフタルイル又はイソフタルイルクロリドと、或いはパラフェニレンジアミンの存在下で、重合させることに由来する構造を有する。アラミド繊維がどの方法で製造されたとしても、繊維の有用な物理的特性は、ポリマーの剛直な性質及び芳香族鎖の繊維方向に沿った配向に由来すると思われる。

30

【0034】

アラミド材料は、Kevlar／アラミドマクロスケール繊維を含む、使用済みの防弾チョッキ、テント、ロープ、若しくは他の品目から、又は、アラミド材料製造からの廃棄物若しくは屑からも得ることができる。原料材料を洗浄しDMSOに溶解させ、その後は新品のアラミド繊維で使用されるプロトコールに従う。こうしたやり方でアラミド材料の再生方法が提供される。ナノ繊維懸濁液を製造した後に、所望であれば、不純物を有機溶媒で洗い流すことができる。

40

【0035】

ナノ繊維：

アラミドナノ繊維は、その組成とその大きさにより定義される。アラミドナノ繊維は、上で議論したようなアラミド材料で作られている。ナノ繊維とは、直径がナノメートルの範囲、特に3～100ナノメートル、3～50ナノメートル、4～40ナノメートル、3～30ナノメートル、及び3～20ナノメートルの範囲であることを意味する。アラミドナノ繊維は、ナノメートルの範囲にある直径に加えて、高いアスペクト比により特徴付けられ、繊維の長さは直径の少なくとも5倍、少なくとも10倍、又は少なくとも20倍を

50

意味する。様々な実施例では、アラミドナノ繊維の長さは0.1ミクロンより大きい、又は1ミクロンより大きい。アラミドナノ繊維の長さの非限定的な実例としては、0.1～10ミクロン及び1ミクロン～10ミクロンを含む。

【0036】

アラミドナノ繊維の懸濁液の作製：

工程は、マクロな大きさを有する市販のアラミド繊維から始める。適当なアラミド材料としては、Kevlar（登録商標）及びNomex（登録商標）の商品名、並びに芳香族コポリアミド材料により代表されるものが含まれる。

【0037】

好ましい第1のステップでは、ナノ繊維製造における予備ステップとして、アラミド繊維を溶媒中で超音波処理して、繊維を膨潤させる。超音波処理の実例は以下の実例で与えられる。出発材料のアラミド繊維をNMPなどの溶媒中で超音波処理し、さらなる反応の前に繊維を膨潤させることが適当であることが見出された。超音波処理後、膨潤した繊維をNMP溶媒から取り出し、塩基の存在下で別の溶媒と合わせる。次に、低温から周囲温度において、ナノ繊維が形成されるまでの時間、この繊維を塩基及び溶媒と反応させる。有利には、反応温度は50℃以下、40℃以下、又は30℃以下である。様々な実施例では、反応温度は20～50℃、20～40℃、又は20～30℃である。反応は、丁度若しくは約20℃、又は丁度若しくは約25℃で実施することができる。25℃での反応は室温と考えられる。

【0038】

好ましい実施例では、ナノ繊維を調製するのに使用する溶媒はジメチルスルホキシド（DMSO）であり、塩基は水酸化カリウム（KOH）である。好ましくは、塩基はアラミド材料に対して化学量論的に過剰に提供され、好都合には1対1重量比で適用される。溶媒の量に対する、塩基及びアラミド材料の合わせた重量は約0.05～5%である。例示的实施例では、500mLの溶媒を使用し、その中に1.5グラムのKOHを溶解させ、その中に1.5グラムのアラミド繊維材料を懸濁させる。

【0039】

以下で詳述するように、この反応条件は、マクロの大きさのアラミド出発材料を、上で議論し以下でさらに例証する大きさを有するアラミドナノ繊維に転換するのに十分である。この反応条件では、アラミド材料を完全には溶解させない。その結果、反応生成物は、好ましくはDMSOを含む溶媒系の中にあるナノサイズのアラミドナノ繊維の懸濁液である。

【0040】

DMSOに加えて、溶媒系は少量の水を含むことができ、例えば水と溶媒（即ちDMSOなどの非プロトン性溶媒）との体積比は1/20～1/1,000である。様々な実施例では、水の存在により、より小さな直径を有するナノ繊維が製造されることが観察された。このように、この方法で製造されるナノ繊維の直径は、望ましい程度に制御することができる。

【0041】

ポリアルキレンオキシド：

様々な実施例では、アラミドナノ繊維の層とともにポリアルキレンオキシドの交互層を使用して、自立フィルムを作製する。実例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びブチレンオキシドなどの主に低級C2～C4アルキレンオキシドのポリマー及びコポリマーが含まれる。水溶性ポリアルキレンオキシドが好ましい。実例において使用するのに好ましい材料は、ポリエチレンオキシドである。公称の分子量、又は約200～約10,000を有する、市販のPEOを使用することができる。実例としては、PEG200、PEG400、PEG800、PEG1000、PEG2000、PEG4000、PEG10,000、及び同様の一般名の下で知られるものが含まれる。本開示のANF-ICMを積層するために、PAO水溶液を使用する。

【0042】

L B L 法及びヒドロゲル・スピンコーティング：

一実施例では、A N F と P A O の交互層を基材上に堆積させることにより自立フィルムを積層し、次に構築後にフィルムを基材から取り外す。工程は容易に自動化され、手動でも実施できる。

【0043】

1つの方法に交互積層法が含まれる。(P A O / A N F)_n フィルムに対して、基材(スライドガラスなど)をP A O 溶液に数秒又は数分間曝露し、スライドを溶液から取り出し、すすぐことによりP A O の第1層が施される。その後、1層のP A O を含有するスライドを、やはり数秒から数分にわたるわずかな時間、アラミドナノ繊維の溶液又は懸濁液に曝露し、その後すすぐ。このやり方で二重層P A O / A N F を築き、次にこの工程をn 10
回反復又は繰り返す、(P A O / A N F)_n を積層する。述べたように、n は、好ましくは少なくとも5、少なくとも10、少なくとも20、少なくとも50、又は少なくとも100である。様々な実施例では、層の最大数は50、100、200、300、500、又は1000である。

【0044】

別の実施例では、I C M として有用な自立フィルムを提供するために、A N F を含有するヒドロゲルをスライド上に積層する。この実施例におけるI C M は、A N F ヒドロゲルの多層を備える自立フィルムである。非限定的な実例では、1%のアラミド繊維分散物をスライドガラス上に滴下する。次にスライドガラスを1000 r p m で回転させ、スライドガラスの上面に均一なフィルムを形成する。次に、A N F フィルム上に脱イオン水(D 20
I 水：D e i o n i z e d w a t e r) を静かに注いで、A N F ヒドロゲルを形成する。A N F / ポリマー複合ヒドロゲルを形成するために、本明細書で記載のポリアルキレンオキシド及びポリエチレンオキシドなどのポリマー溶液を、D I 水の代わりに使用することができる。スライドガラスを再度1000 r p m で回転させて、過剰の水／ポリマー溶液を除去する。次にA N F ヒドロゲルで被覆したスライドガラスを、70℃真空炉で30分間乾燥させる。所望の厚みに達するまでこの工程を繰り返す。典型的な3 μ m のA N F フィルムに対しては、この工程を10回繰り返す。次に0.1%フッ化水素溶液を使用して、A N F フィルムをスライドガラスから引き離す。A N F をD I 水及びエタノールで繰返し洗浄して、過剰のH F を除去し、続いて70℃の炉で乾燥させる。

【0045】

基材上への懸濁液の堆積：

交互積層技法に加えて、ドクターブレードイング、スピンコーティング、スプレーコーティング、及び同様のものなどの他の被覆技法を使用して、適当な膜の厚みをより速く積層することができる。要求に応じて、これらの技法を複数若しくは反復適用し、又は単に適用して、膜を積層することができる。例えば、スピンコーティングにより交互積層工程を「補助する」ことができ、ここで互いの上面に複数の層が追加され、厚い膜を積層する。こうして、従来のL B L 技法よりもはるかに速く、厚みが積層される。こうして5～20、30、40、又は50の層を堆積させ、厚い膜を積層することができる。

【0046】

意図する用途に応じて、ドクターブレードイングを使用して基材の上にナノ繊維の懸濁液を堆積させることができる。別の選択肢はスプレーコーティングである。組成物を基材上に置く全てのこうした技法は知られ、且つ適応させることができる。

【0047】

堆積した懸濁液の基材からの取り外し：

懸濁液が基材上に堆積し、適当な厚みに積層したら、それを水で処理して遊離させることができる。フィルムを水／D M S O 溶媒置換工程にかけ、基材から遊離させる。さらに乾燥させ、任意に加圧の後、膜は使用準備が整う。例えば、遊離された膜をテフロン(登録商標)シートの間で、加圧下且つ真空下で、残余の水及び他の溶媒を除去するのに十分な温度で乾燥させる。

【0048】

10

20

30

40

50

ナノ繊維懸濁液への添加物の配合：

懸濁液を基材上に堆積させる前に、付加的な利益を提供するために、添加物を組み入れることができる。例えば、堆積工程の前に適当なミキサー（例えばスピードミキサー、フラクテックミキサー、又はプラネタリーミキサー）により、粉末状添加物を分散物中に含めることができる。添加物の粉末に加えて分散物をミキサー容器に量り分ける。円滑な混合を確実にするために、ジルコニアビーズなどの粉碎媒体を加えることができる。次に均質な溶液に達するまで分散物を混合する。次に、粘性な分散物に捕捉された空気の気泡を全て除去するために、容器を真空下に置く。ここで分散物は基材上に堆積する準備が整う。

【0049】

添加物の1つの種類には、無機又はセラミックのナノ粒子が含まれる。これらはミクロン未満のオーダーでナノサイズにより特徴付けられ、強度、気孔率、及び他の利点を膜に提供する。粒子を薄い膜に適当に組み入れることができるように、大きさが1ミクロン未満、例えば5nm～1000nmを備えたナノ粒子を使用することが好ましい。非限定的な実例では、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化マグネシウム、及び酸化カルシウムのナノ粒子が含まれる。他の適当な粉末は、ナノサイズのゼオライト及び、リン酸リチウムオキシナイトライド（LIPON：lithium phosphorus oxy nitride）などのセラミック電解質がある。こうした材料は市販されている。

【0050】

他の添加物には、例えばイオン伝導を提供するために、膜に組み入れられるカチオン又はアニオンの高分子電解質が含まれる。非限定的な実例として、ポリ（塩化ジアリルジメチルアンモニウム）（PDDA：poly（diallyl dimethyl ammonium chloride））及びポリスチレンスルホン酸塩（PSS：polystyrene sulfonate）などのポリカチオンが含まれる。

【0051】

別の種類の添加物は、減圧下で100℃以下などの低温で昇華する通常は有機の材料である。これらを懸濁液に添加し、この材料を含有する乾燥膜を昇華条件に曝露すると膜中に多孔性をもたらす。有用な材料はナフタレンであり、これは減圧下で昇華する。

【0052】

他の添加物はポリエチレンオキシド及び関連するポリアルキレンオキシドを含み、これらは固体状態のリチウムの伝導を高める役割を果たす。

【0053】

添加物は、所望の利益を得るのに適当なレベルで組み入れられる。高分子電解質では、ナノ繊維の含量に基づき、約15～20%が適当であることが知られている。多孔性をもたらす添加物（例えばナノ粉末及び昇華材料）では、適正な気孔率の量を達成するために使用すべき量は変わる。一般に、添加物はナノ繊維のレベルに対して10～200%の割合で組み入れられる。

【0054】

膜の気孔率及び膜の大きさ：

様々な実施例では、電池及び他の用途で使用するのに膜が適するようにする気孔率によって、膜は特徴付けられる。本明細書で議論したように、膜の気孔率は、膜を作製するのに使用する工程、及び懸濁液に配合される添加物によって制御される。様々な実施例では、膜は10～90%、20～80%、又は30～70%の気孔率を有する。他の実施例では、膜は少なくとも10%、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも33%、最大でも90%、最大でも75%、最大でも60%、最大でも50%の気孔率を有する。気孔率は、膜の体積（面積×厚み）を測定し、膜の質量をANF塊の質量と比較して、決定することができる。気孔率は、膜の質量を塊の質量で割り100倍したものである。この決定では、膜における質量の損失は細孔の存在に帰せられる。他の実施例では、気孔率に対するASTM規格方法のD2873を使用して気孔率を決定する。これはガス吸収方

10

20

30

40

50

法である。

【0055】

アラミドナノ繊維は、ナノスケールの繊維が強く貫通し合う網状組織を備えた、フィルム及びバルク複合材を形成する。こうした網状組織における細孔径は、イオンを輸送するのに十分な10nm未満であることができる。同時にこの細孔径は、直径及び成長点の大きさが50nmを超えるデンドライトの成長にとって、非常に限定的である。デンドライトを抑制するために、20nm以下のオーダーの細孔径を備える膜を作製することが好ましい。例えば、5nm以下の細孔径は、ANFだけの膜を製造して達成することができる。細孔径は、本明細書に記載のナノ粒子などの添加物の量及び粒子径によっても影響される。細孔の壁は、確かにデンドライトの成長に機械的圧力を発揮し、先端部に金属が堆積する条件を変更するので、ANF網状組織のナノスケールの細孔によりデンドライトの成長が抑制される。細孔径は水銀ポロシメトリーを使用して測定する。BET方法などの窒素による物理吸着方法もまた、細孔径及び表面積を決定するのに使用することができる。

10

【0056】

対照的に、セルロースで製造されたもの、又は、アラミド材料(Dreamweaver)であってもデンドライトの大きさより大きな細孔径を備えて作られたものなど、他の不織布セパレータ及びICMは、ANFナノ多孔性網状組織ほどうまくデンドライトの成長を抑制することはできないであろう。

【0057】

電池で使用するためには、短絡しない強い膜を作製することが望まれるので、最低5ミクロンの厚みが望ましい。一般に、膜は、用途に必要な引裂強度は与えるが、材料をむだにしないためにそれ以上に厚くはない厚みでできている。膜の厚みは、ANF懸濁液の層が、製造時にどれだけ厚く基材上に堆積するかによって制御される。このことは今度は、ドクターブレードニングの設定、又は例えばLBL若しくはスピニング支援LBLによりどれだけ多くの個々の層を堆積するかに依存する。

20

【0058】

さらに本発明の非限定的態様をここで記載する。UV-可視分光法を通して、LBL堆積サイクル数nが増加するとともに、330nmにおける吸光度が着実に増加することから、(PEO/ANF)_nフィルムが直線的に成長することが示された(図4)。10~200の二重層堆積の後、(PEO/ANF)_nフィルム(SI)の化学剥離により、自立LBL多層を得た。その平滑性、透明性、及び強い干渉色は、均一な厚み及び構造的な均一性を示し、これはSEM像及び光学画像にも見られる(図1D~F)。(PEO/ANF)₅のAFM画像は、密集し、且つ均一な、薄いナノスケール繊維の相互接続網状組織を表示している(SI、図8)。こうした形態学によって、高いイオン伝導性、剛性、及び外部応力の効率的な分散に対する構造的な必要条件が提供される。最大引張強度、ヤング率、及び剛性率はそれぞれ、 $\sigma_{ICM} = 170 \pm 5 \text{ MPa}$ 、 $E_{ICM} = 5.0 \pm 0.05 \text{ GPa}$ 及び $G_{ICM} = 1.8 \pm 0.06 \text{ GPa}$ であった(図7)。 $E_{ICM} = 100 \text{ MPa}$ というPEOの値を仮定すれば、(PEO/ANF)₂₀₀ナノ複合材は弾性率において約500倍の増加を示す。リチウムトリフレート(Li電池でよく使用される)を浸透させても、(PEO/ANF)₂₀₀ナノ複合材の機械的性質は変わらなかった。

30

40

【0059】

PEOの結晶化は、従来の注入成形又はブレンディングにより作られたICMのイオン伝導性を劇的に減少させることが知られている^{2,4}。しかし(PEO/ANF)_n複合材においては、熱力学的理由からPEOの結晶化が自然に起こる条件である室温でポリマーを堆積させても、結晶質相は観察されず、このことは、LBL堆積がPEOの結晶化を効果的に防ぐことを示唆している。この事実はX線回折(XRD)によって立証することができ(図9)、ここで材料は、結晶質のPEOで観察される $2\theta = 19^\circ$ 及び $2\theta = 23^\circ$ の鋭いピークではなく、 2θ が 20° と 30° の間で分散した広いバンドを表示している(図9)。示差走査熱量測定(DSC)データもまた、この結論を支持している(図3E)。純PEOは70℃近傍に鋭い吸熱ピークを示し、これは結晶質ポリマーの溶融に相

50

当し、 $(\text{PEO}/\text{ANF})_n$ の D S C 曲線にはこれが全く存在しない (図 3 E)。ナノ複合材の F T - I R スペクトルにおいて、PEO と ANF との間の分子間水素結合に帰属される 2860 cm^{-1} の強いピークを観察した (図 10)。PEO 結晶化の防止及び効果的な L B L 法はこの結合によると考えられる²⁵。

【0060】

イオン伝導性を調べるために、自立 $(\text{PEO}/\text{ANF})_n$ 膜を 2 枚のリチウム金属電極間に挟み、C R 2 0 3 2 コイン電池セルに収容した。いかなる添加物も追加処理もなしで、 25°C 及び 90°C での $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ のイオン伝導度は、それぞれ、 $\Omega_{\text{ICM}}, 25^\circ\text{C} = 5.0 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 及び $\Omega_{\text{ICM}}, 90^\circ\text{C} = 2.6 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であった。 $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ 膜を、プロピレンカーボネート (P C) / ジメチルカーボネート (D M C) 1 : 1 v / v 混合物中 1 M リチウムトリフレート溶液に浸漬し、その後真空炉中で終夜乾燥し、固形材料を得た。その後の $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ のイオン伝導度は、 $5.5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であり、これはいくつかの L i 硫化物ガラスと同等であった^{16, 17}。実際の電池条件をよりよく再現し、電極と固体 $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ 膜との間の接触抵抗を軽減するために、エチレンカーボネート (E C) / ジメチルカーボネート (D M C) 1 : 1 v / v 混合物中、150 M l の 1 M ヘキサフルオロリン酸リチウム溶液を膜の両側に添加した。 $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ のイオン伝導度は、 $\Omega_{\text{ICM}}, 25^\circ\text{C} = 1.7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ もの高い値に達した。

【0061】

電池：

自立フィルムの 1 つの使用は、リチウム電池などの電池におけるイオン伝導性膜 (I C M) である。この用途では、I C M をカソードとアノードとの間の電極アセンブリに配置することができる。電極アセンブリは電気化学セルを作製する従来のやり方で使用され、電池 (例えばリチウム電池) は複数の電気化学セルから作り上げられる。 $(\text{PAO}/\text{ANF})_n$ で作られた I C M は、電池又はセルの作動中に形成されるデンドライトによるパンク又は破裂に耐性を有するという有用な性質を有する。

【0062】

デンドライトの増殖に関して、リチウム金属と周囲の空気及び水との高い反応性のため、リチウムデンドライトの成長及び抑制の研究は、現実的には複雑であることを指摘しなければならない。L i 金属の速い酸化によって、デンドライトの形状、長さ、及び機械的特性が変わり、これによって結果は不確かになる。よって我々は、銅のデンドライトに対して類似の研究を実施することを決め、これは周囲の条件下で簡便な実験モデルを提供することができる。リチウムのヤング率が $E = 4.91\text{ GPa}$ であるのに対して、銅が $E = 129.8\text{ GPa}$ であるので、銅に対して得られた結果は、リチウムに対して依然として妥当である。I C M が銅のデンドライト増殖を止められるなら、はるかに柔らかいリチウムのデンドライトをも抑制するであろう。さらに、留意すべきは、銅イオン系電池もまた考慮されることと、所望の機械的特性及び高いイオンの流れの組合せを備えた材料工学に対して得られる見識が、銅イオン系電池にも適用できることである (26)。

【0063】

上出来のデンドライト抑制 I C M を設計するために、我々はデンドライトの大きさ及びイオン伝導性細孔の大きさを考慮する必要がある。デンドライトの成長領域 d_{dendr} は $50 \sim 100\text{ nm}$ の大きさである (図 2 E 及び I)。デンドライトは、I C M 中を最も機械的抵抗の少ない進路を経由して増殖する。重要なことに、典型的な高分子 I C M は高いイオン伝導性を提供するために、不均質な膜として作製される。従って、不均質な材料が d_{dendr} より大きく柔らかい細孔を有するなら、剛直な部分ではなく低弾性を備えた部分が、デンドライトの増殖を決定する。I C M の不均質性が d_{dendr} よりも小さいなら、デンドライトの成長領域は、膜の平均弾性率に等しい抵抗に遭遇する。

【0064】

多くの I C M は、 d_{dendr} よりはるかに大きなスケールでは、非常に不均質である。例えば C e r g a r d (商標) は、 1.1 GPa の E 値及び 11.1 MPa の引張強度

を備えて顕微鏡的には剛直であるが、約430nmの大きさのイオン伝導性ゲルの大きな細孔を有する(図1A)。その結果、デンドライトの成長が関係する機械的特性は、リチウム塩とともに装填するプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートで見出されるものである¹¹。液体であるので、電解質はデンドライトの成長を妨げることに關して、ほとんどか全く抵抗を与えない。(PEO/ANF)_nにおける不均質性の大きさ及びデンドライト抑制の大きさは、非常に異なる。(PEO/ANF)_nは、緊密に相互接続したPEOとANFの網状組織のフィルムとして存在する。フィルム中の細孔は直径が約20nmである(図1C、D)。比較として、銅のデンドライトが50~100nmの大きさの成長領域、及び25nmの先端部直径を有することを観察した(図1B)。(PEO/ANF)_nの細孔がデンドライトの先端部より小さいので、デンドライトが成長すると、(PEO/ANF)_nの構成材料の平均的(巨視的)剛性に遭遇するであろう。

10

【0065】

高い電流密度(10.3mA/cm²)の苛酷な条件下で、デンドライト成長の研究を実施した。この速度は6~7Cの極度の充放電レートに等しく、その場合10分未満で電池を完全に充電できるであろう。一方、典型的な電池の充電レートは約0.25Cである。定常的にQ=0.006mAh/cm²の総電荷を移動した後、(PEO/ANF)₁₀、(PEO/ANF)₃₀、(PEO/ANF)₅₀の被覆が有り無しの銅電極を、SEMにより調べた(図2)。直径が平均で500nmの半球状の銅デンドライトが、露出した銅電極上に形成された(図2A、E、I)。わずか10層の二重層、すなわち、162nmのフィルム厚みに相当する、(PEO/ANF)₁₀で被覆した電極で、デンドライトはもはや見られなかった(図2B、F、J)。しかし、デンドライト成長によるひびは観察され(図2J)、(PEO/ANF)₁₀フィルムの下でのデンドライトの形成を示している。486nmのフィルム厚みに相当する(PEO/ANF)₃₀を保有する電極では、デンドライトは完全に抑制された(図2C、G、K)。この場合、デンドライトはもはやフィルムを貫通したり破壊したりしない。フィルムの下界面にある均一に堆積した層に、デンドライトは縮小され、これがまさに上出来の電池には必要な挙動である。厚み809nmを備えた(PEO/ANF)₅₀フィルムの堆積により、デンドライト形成がさらに抑制される(図2D、H、L)。(PEO/ANF)_nフィルムは、これまで詳しく述べた理論的メカニズム¹⁴に従って、デンドライトに圧縮力を及ぼすことによりデンドライト堆積の成長を抑制し、一方で膜を通るイオン流を維持できるようにしていると我々は確信している。

20

30

【0066】

図3Aは、現行のICM及び(PEO/ANF)_nの機械特性及び電気化学的特性を要約している。単層PP、単層PE、及び3層PP/PE/PPのCergard(商標)などの一般的なセパレータは、12~40μmの範囲の厚みを有し、電解質を注入するとR_i=0.25オームの内部抵抗を与える。しかし、含まれるゲルが柔らかいために、伝導性経路を提供する大きな細孔は、抑制されないデンドライトの成長をも可能にする。無機又は有機の充填剤を組み入れたポリマーなどの固体電解質は、その純粋なポリマーの形態よりも一般に高いイオン伝導性を示す。こうした膜は100~400μmの厚みで流し込まれ、今度は2000オームもの高い内部抵抗を導入する恐れがある。(PEO/ANF)_nの完璧な機械的特性及びイオン伝導性により、ICMの厚みを相当削減することが可能になる。これは、機械的特性又はデンドライトの抑制を犠牲にすることなく、内部抵抗を2~3桁まで著しく低減するその能力に基づく。486nmの(PEO/ANF)₃₀ICMは、CR2032電池セルに0.16オームの抵抗を導入し、それでもどんなポリマー系電解質及びセパレータよりも高い機械的強度を示し、Li系セラミックスと競合的でさえある。(PEO/ANF)₃₀ICMの実用性、及びリチウム金属との接触における化学安定性を実証するために、(PEO/ANF)₂₀₀、リチウム金属アノード、及びLiCoO₂カソードを使用する電池セルを組み立てた。50サイクルにわたって、C/4(39Ma/g、図3D)においてこのセルを研究した。この電池は100mAh/gを超える放電容量及び98%の優れた放電効率を示した。LiCoO₂カソードの安

40

50

定性、並びにカソード及びアノードの両方における荷電移動動力学によって電池パラメータは制約され、このことが極度の充電レートでの評価を複雑にする。しかし、 $3\text{ }\mu\text{m}$ と薄いフィルムがCergard（商標）の $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚みの層と少なくとも同等に機能し、リチウム金属のデンドライト成長による電池の急速な劣化を防ぐことを、この試験は実証する。高温下、高充電密度下、高放電レート条件下²⁷、²⁸、又は誤動作する熱管理システムで電池が稼働する時に必要な、 $(\text{PEO}/\text{ANF})_n$ ナノ複合材の熱安定性を比較的に調べるために、さらなる研究を実施した。産業界で規格として認められている高温はんだごて試験において、 180°C のはんだごて先端部を、PEO-ANFフィルム及びCergard（商標）2400PEセパレータの両者の上に30秒間置いた。Cergard（商標）2400PEは燃え、そこに穴が形成された。PEO-ANFフィルムでは損傷が見られず（図3B）、これはANFにも変換されているKevlar（登録商標）の高温安定性に帰することができる。高温炉試験では、PEO-ANF及びCergard（商標）2400PEの両者を 200°C で10分間保持した。Cergard（商標）PEは完全に融解した。PEO-ANFは、平坦で、無傷で、無変形のまま残り（図3C）、 $(\text{PEO}/\text{ANF})_n$ ICMでは高温での収縮及び変形が最小限であることを示している。DSC及びTGAにより調べた、PEO-ANFナノ複合材の熱安定性試験（図3E、F）は、 400°C を超える安定性を示し、これは高分子ICMの中では例外的であり、且つLi系セラミックス（17）と比較し得るものである。

【0067】

結論として、PEO及びANFはICMに組み立てることができ、ここで非晶質のPEOは d_{dendr} より小さなイオン伝導性経路を作り出す。 $(\text{PEO}/\text{ANF})_{30\sim 200}$ フィルムは $1.7\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ もの高いイオン伝導性を表示し、極度の充放電レートの条件下で作動する時でさえ、 500 nm 未満の厚みで硬質銅デンドライトを完全に抑制することができる。苛酷な電気化学的及び熱的条件への回復力、高い柔軟性並びに高いイオン流がこれらの特性に伴う。合わせることは、電池の高エネルギー密度、高い充放電レートには必須ではあるが、他の種類のイオン伝導性材料ではこのように達成がはるかに困難であった。

【0068】

参考文献

B. Scrosati、J. Garche、Lithium batteries: Status, prospects and future、J. Power Sources 195、2419～2430頁（2010）。

【0069】

D. S. Su、R. Schlogl、Nanostructured Carbon and Carbon Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications、ChemSusChem 3、136～168頁（2010）。

【0070】

Z. Milicev、R. Burtovyy、I. Luzinov、G. Yushin、A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries、Science 334、75～79頁（2011）。

【0071】

F. Cebeci、D. Schmidt、S. Yang、P. Hammond、Layer-by-layer assembled polyaniline nanofiber/multiwall carbon nanotube thin film electrodes for high-power and high-energy storage applications、ACS Nano 5、8552～8561頁（2011）。

【0072】

C. Chan、H. Peng、G. Liu、K. McIlwrath、X. Zhang、R. Huggins、Y. Cui、High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires、Nature Nanotech. 3、31～35頁(2007)。

【0073】

P. G. Bruce、S. A. Freunberger、L. J. Hardwick、J. Tarascon、Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage.、Nature Mater. 11、19～29頁(2012)。

【0074】

J. Tarascon、M. Armand、Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries、Nature 414、359～367頁(2001)。

【0075】

J. Goodenough、Y. Kim、Challenges for Rechargeable Li Batteries、Chem. Mater. 22、587～603頁(2009)。

【0076】

J. Vetter、P. Novak、M. Wagner、C. Veit、K. Moller、Ageing mechanisms in lithium-ion batteries、J. Power Sources 147、269～281頁(2005)。

【0077】

M. Armand、J. Tarascon、Building better batteries、Nature 451、652～657頁(2008)。

【0078】

K. Xu、Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries、Chemical Reviews、4303～4417頁(2004)。

【0079】

S. Kim、K. Choi、S. Cho、E. Kil、S. Lee、Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries、J. Mat. Chem. A1、4949頁(2013)。

【0080】

J. Yamaki、S. Tobishima、K. Hayashi、K. Saito、Y. Nemoto、M. Arakawa、A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte、J. Power Sources 74、219～227頁(1998)。

【0081】

C. Monroe、J. Newman、Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems、J. Electrochem. Soc. 150、A1377頁(2003)。

【0082】

Y. Kim、J. Zhu、B. Yeom、M. DiPrima、X. Su、J. Kim、S. J. Yoo、C. Uher、N. A. Kotov、Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways、Nature 500、59～63頁(

10

20

30

40

50

2013)。

【0083】

T. Minami、A. Hayashi、M. Tatsumisago、Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries、Solid State Ionics 177、2715～2720頁(2006)。

【0084】

P. Knauth、Inorganic solid Li ion conductors: An overview、Solid State Ionics 180、911～916頁(2009)。

10

【0085】

N. Kamaya、K. Homma、Y. Yamakawa、M. Hirayama、R. Kanno、M. Yonemura、T. Kamiyama、Y. Kato、S. Hama、K. Kawamoto、A. Mitsui、A lithium superionic conductor、Nature Mater. 10、682～686頁(2011)。

【0086】

M. Yang、K. Cao、L. Sui、Y. Qi、J. Zhu、A. Waas、E. M. Arruda、J. Kieffer、M. D. Thouless、N. A. Kotov、Dispersions of Aramid Nanofibers: A New Nanoscale Building Block、ACS Nano 5、6945～6954頁(2011)。

20

【0087】

G. Decher、Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites、Science 277、1232～1237頁(1997)。

【0088】

B. Shim、J. Zhu、E. Jan、K. Critchley、S. Ho、P. P. Odsiadlo、K. Sun、N. A. Kotov、Multiparameter structural optimization of single-walled carbon nanotube composites: toward record strength, stiffness, and toughness、ACS Nano 3、1711～1722頁(2009)。

30

【0089】

D. DeLongchamp and、P. Hammond、Fast Ion Conduction in Layer-By-Layer Polymer Films、Chem. Mater. 15、1165～1173頁(2003)。

【0090】

G. M. Lowman、H. Tokuhisa、J. Lutkenhaus、P. Hammond、Novel solid-state polymer electrolyte consisting of a porous layer-by-layer polyelectrolyte thin film and oligoethylene glycol、Langmuir 20、9791～9795頁(2004)。

40

【0091】

R. Agrawal、G. Pandey、Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview、J. Phys. D: Applied Physics 41、223001(2008)

50

）。

【0092】

E. Kharlampieva、V. Kozlovskaya、S. A. Sukhishvili、Layer-by-layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications、Adv. Mater. 21、3053～3065頁(2009)。

【0093】

6. C. Wessells、R. Huggins、Y. Cui、Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power.、Nature Commun. 2、550頁(2011)。

10

【0094】

E. Roth、D. Doughty、D. Pile、Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells、J. Power Sources 174、579～583頁(2007)。

【0095】

Q. Wang、P. Ping、X. Zhao、G. Chu、J. Sun、C. Chen、Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery、J. Power Sources 208、210～224頁(2012)。

20

【実施例】

【0096】

「実例1」500mL 2%ANF分散物又は1%ANF分散物：

10g(1%ANFに対して5g)のKevlar(登録商標)ヤーンを検量し、500mL瓶に磁性攪拌棒とともに配置した。10gのKOH(1%ANFに対して5g)を瓶に加えた。次に500mLの無水DMSOを加えた。次に瓶を密封し、約28日間又は全ての目視できる繊維が溶解するまで攪拌した。得られる溶液は、繊維の形跡がない、透明な暗赤色のはずである。

【0097】

30

「実例2」添加物(Al_2O_3 の実例)を組み入れる：

添加物をANF分散物に組み入れるのに高速プラネタリーミキサー(Flactec Inc.)を使用する。2%ANF分散物5g、続いて0.01g(50/50 Al_2O_3 /ANFセパレータに対して、50乾燥重量%)の Al_2O_3 ナノ粒子(50nm、Sigma Aldrich製)を検量し混合カップに入れる。次に混合物を1500rpmで5分間混合する。必要なら粒子の分散を改善するために、ジルコニア系粉碎媒体を使用することができる。次に、混合物中に捕捉された空気の気泡を全て除去するために、 Al_2O_3 /ANF混合物を真空下に置く。これによりピンホールのないセパレータを確実にする。次に混合物を1日老化させ、ドクターブレードイング工程を使用してセパレータにブレードする。

40

【0098】

「実例3」：リチウムイオン/リチウム硫黄 セパレータのためのドクターブレードイング

これまでと同じDMSO/KOH方法を使用して2%ANF分散物を調製する。分散物は暗赤色の粘性な溶液のはずである。次に分散物を基材(ガラス、テフロン(登録商標)、すずホイル、その他)上に均一に注入し、自動ドクターブレード機(10 μ m乾燥セパレータに対してブレード高さ=600 μ m)により均一に広げる。次に基材を取り出し、水槽に浸漬する。ブレードしたフィルムを次にDMSO/水 溶媒置換工程にかける。ブレードしたフィルムは厚い黄色のANFヒドロゲルに変貌し、自動的に基材から遊離される。次に浮遊する基材を次に2枚のテフロン(登録商標)シートの間で、加圧下、真空下

50

で 110℃にて乾燥する。

【0099】

「実例4」(PEO/ANF)_n ナノ複合材イオン導体の調製：

溶媒及び、ANFを含む組立てステップのすすぎ溶液として、ジメチルスルホキシド(DMSO)を使用することを除いて、古典的なLBL堆積工程^{1~5}に従って、PEO及びANFの多層を調製する。留意すべきは、本明細書で使用するフィルム調製工程は、M. Yangらによる以前の研究⁶で使用了たものと、明らかに異なっており、M. Yangら⁶はANF-on-ANF堆積法を使用了たのに対し、本明細書は堆積ステップの全てにおいてパートナー電解質を使用することである。

【0100】

スライドガラスはピラニア溶液により2時間予備洗浄し、続いて直ぐにLBL組立ての前に、DI水(18MΩ)にて大規模にすすぐ。スライドガラスをDI水中0.01%PEO溶液中に1分間浸漬し、DI水で1分間すすぎ、空気乾燥し、次にDMSO中0.04%ANF分散物中に10秒間浸漬する。ANF堆積後のすすぎステップは、DMSO槽30秒、続くDI水中のすすぎ1分、及び空気乾燥からなる。

【0101】

堆積の一貫性を確実にするために、スライドガラス上の(PEO/ANF)_nLBL複合材の成長を、UV-可視分光法により監視した。330nmの波長での吸収を追跡して、PEO及びANFの着実な堆積を観察することができる(図S1)。これは交互積層法による非常に典型的な積層工程であり、同様に、分散した高分子電解質/ナノ材料が基材表面上にナノメートルスケールで堆積する^{7~12}。ここでLBL堆積を可能にする相互作用は、恐らくアミド基-N(H)-と、-O(:)-基間に形成される強い水素結合である。協同的水素結合は、いくつかの過去の研究において、多様なLBL多層を製造する可能性を示してきた^{5、12}。

【0102】

堆積した複合材のマクロスケールでの均一性を図5で観察することができる。スライドガラスを0.1%HFに3分未満浸漬することにより、(PEO/ANF)_nLBL複合材をスライドガラスから、連続膜として引き離す。膜表面のpH値が中性(pH7)になるまで、自立膜をDI水ですすぎ、次に80℃の真空炉で乾燥する。

【0103】

「実例5」イオン伝導性の測定：

自立(PEO/ANF)_n膜を2枚のリチウム金属電極の間に挟み、CR2032コイン電池セルに収容した。Autolabポテンシオスタット及びSolartron 1260周波数応答分析器を使用して、インピーダンス分光法を実施した。得られるナイキスト線図を等価回路に適合させ、そこでイオン伝導性を次に計算する。

【0104】

「実例6」銅デンドライトの成長：

物理気相堆積を使用してシリコンウエハー上に堆積した1μm厚みの平滑な銅層を作用電極として使用する。次に、第1節に記載した手順を使用して、LBL膜を銅層の上に堆積させる。銅-Siウエハー電極を、無水DMSO中0.15M塩化銅溶液中に液中表面積1cm²で浸漬する(図7)。銅板を備えた電極に10.3mA/cm²をかける。

【0105】

「実例7」(PEO/ANF)_nフィルムの調製：

Ming Yangら(6)により記載の手順を使用して、FTIR実験で使用する(ANF/ANF)_nフィルムを得た：清浄なスライドガラスの小片を、1%ポリ(塩化ジアルルジメチルアンモニウム)(PDDA)溶液に1分間浸漬し、DI水で2分間すすぎ、その後空気で乾燥した。PDDAで被覆したスライドガラスを次に0.04%ANF分散物に1分間浸漬し、水で2分間すすぎ、その後空気で乾燥した。この手順を100回繰り返し、自立(ANF/ANF)₁₀₀フィルムを得る。

【0106】

「実例 8」 LiCoO_2 コインセルの調製：

酸化リチウムコバルト (LiCoO_2) 88%、Super P Li カーボン 6%、及び PVdF 6%のスラリーを、プラネタリーミキサーを使用して製造する。次にスラリーをアルミホイル基材の上にドクターブレードイングを使用して注ぎ電極を形成する。電極を真空炉にて 110°C で終夜乾燥し、次に打ち抜き、アルゴン充填グローブボックスに移動させる。次に、 $(\text{PEO}/\text{ANF})_{200}$ 電解質、EC/DMC 溶液中 1M LiPF_6 の $150\mu\text{L}$ 、リチウム金属アノード、ステンレス鋼スペーサー及びスプリングワッシャーとともに、電極を規格の CR2032 コインセルに組み入れる。セルをグローブボックス中に終夜放置し、その後充放電実験用に Maccor 電池試験機に据える。

【0107】

10

「実例 9」図 3A 用文献リスト：

異なる電極による内部抵抗の寄与を計算する際、電極面積は、CR2032 コインセル (直径 = 15.6mm) における典型的な電極の面積を採用した。弾性率 (E)、イオン伝導性、及び電極の厚みは以下に列挙した文献から採用した。

【0108】

$\text{Li}_1\text{OGeP}_2\text{S}_{12}\text{-N}$. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, Nature Materials 10, 682~686 頁 (2011)。 $\text{Li}_1\text{OGeP}_2\text{S}_{12}$ の内部抵抗を計算する時、この文献で引用している T. Inada らによる参考文献 9 により、厚みは $100\mu\text{m}$ を採用した。

20

【0109】

PVdF-HFP/PEGDME/LiTriflate-K. Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, Highly conductive PEO-like polymer electrolytes, Chemistry of Materials, 1978~1988 頁 (1997)。PEGDME は、ポリ (エチレングリコール) ジメチルエーテルを表わす。

【0110】

PVdF-HFP/PEGDMA Gel-C. L. Cheng, C. C. Wan, Y. Y. Wang, Microporous PVdF-HFP based gel polymer electrolytes reinforced by PEGDMA network, Electrochemistry Communications 6, 531~535 頁 (2004)。PEGDMA はポリエチレングリコールジメタクリレートを表わす。

30

【0111】

NBR+IL-M. Cho, H. Seo, J. Nam, H. Choi, J. Koo, Y. Lee, High ionic conductivity and mechanical strength of solid polymer electrolytes based on NBR/ionic liquid and its application to an electrochemical actuator, Sensors and Actuators B: Chemical 128, 70~74 頁 (2007)。NBR はニトリルゴムを表わす。IL はイオン性液体を表わす。

40

【0112】

PMMA-Silica with IL-F. Gayet, L. Viau, F. Leroux, F. Mabillet, Unique Combination of Mechanical Strength, Thermal Stability, and High Ion Conduction in PMMA-Silica Nanocomposites Containing High Loadings of Ionic Liquid, Chemistry of Materials, 5575~5

50

577頁(2009)。PMMAはポリ(メチルメタクリレート)を表わす。ILはイオン性液体を表わす。

【0113】

PEO/BPAEDA Gel-Y. Kang, K. Cheong, K. Noh, C. Lee, D. Seung, A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties, Journal of Power Sources 119~121, 432~437頁(2003)。BPAEDAは、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレートを表わす。

10

【0114】

PEO-Silica-LiClO₄-J. Kweon, S. Noh, Thermal, thermomechanical and electrochemical characterization of the organic-inorganic hybrids poly(ethyleneoxide) (PEO)-silica and PEO-silica-LiClO₄, Journal of Applied Polymer Science 81, 2471~2479頁(2001)。

【0115】

PEO-PSt Copolymer-T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Dokko, Y. Rho, K. Kanamura, Synthesis of Li⁺ Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure, Electrochemical and Solid-State Letters 8, A385(2005)。PStは、ポリスチレンを表わす。

20

【0116】

PANLiClO₄/LiTFSI-SN-M. Patel, K. Chandrappa, A. Bhattacharyya, Increasing ionic conductivity and mechanical strength of a plastic electrolyte by inclusion of a polymer, Electrochimica Acta 54, 209~215頁(2008)。PANはポリアクリロニトリルを表わす。SNは、スクシノニトリルを表わす。

30

【0117】

PVdF-PEO/ZSM5-J. Xi, X. Qiu, L. Chen, PVdF-PEO/ZSM-5 based composite microporous polymer electrolyte with novel pore configuration and ionic conductivity, Solid State Ionics, 709~713頁(2006)。ZSM5は一種の分子篩である。

【0118】

PEO/Li Triflate/Ceramic filler-C. Leo, Studies on plasticized PEO-lithium triflate-ceramic filler composite electrolyte system, Solid State Ionics 148, 159~171頁(2002)。使用したセラミックスフィルターはLiNaSi化合物[Li_{1.4}(Al_{10.4}Ge_{1.6})(PO₄)₃]である。

40

【0119】

Cergard(TM)w/Liquid electrolytes-Stallworth, P. E. ら、NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes. Journal of Power

50

Sources 81~82、739~747頁(1999)。

【0120】

補足文献：

Z. Tang、Y. Wang、P. Podsiadlo、N. A. Kotov. Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering. Advanced Materials 18、3203~3224頁(2006)。

【0121】

K. Ariga、J. Hill、Q. Ji. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nano fabrication technique for exploratory research and realistic application. Physical Chemistry Chemical Physics 9、2319~2340頁(2007)。

10

【0122】

P. T. Hammond. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. Advanced Materials 16、1271~1293頁(2004)

20

【0123】

C. Jiang、V. V. Tsukruk. Freestanding Nanostructures via Layer-by-Layer Assembly. Advanced Materials 18、829~840頁(2006)。

【0124】

E. Kharlampieva、V. Kozlovskaya、S. A. Sukhishvili. Layer-by-Layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications. Advanced Materials 21、3053~3065頁(2009)。

30

【0125】

Yang、M. ら、Dispersions of Aramid Nanofibers: A New Nanoscale Building Block. ACS Nano 5、6945~6954頁(2011)。

【0126】

A. Javey、S. Nam、R. S. Friedman、H. Yan、C. M. Lieber. Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional、Multifunctional Electronics. Nano Letters 7、773~777頁(2007)。

40

【0127】

N. I. Kovtyukhova、P. J. Ollivier、B. R. Martin、T. E. Mallouk、S. A. Chizhik、E. V. Buzaneva、A. D. Gorchinskiy. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. Chemistry of Materials 11、771~778頁(1999)。

【0128】

D. DeLongchamp、P. T. Hammond. Layer-by-Layer

50

r Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. *Advanced Materials* 13、1455～1459頁(2001)。

【0129】

Y. Lvov、K. Ariga、I. Ichinose、T. Kunitake. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *Journal of the American Society* 111. 6117～6123頁(1995)。

【0130】

T. Crouzier、C. Picart. Ion Pairing and Hydration in Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Polysaccharides. *Biomacromolecules* 10、433～442頁(2009)。

【0131】

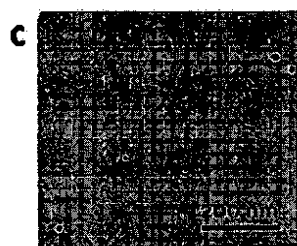
S. Y. Yang、D. Lee、R. E. Cohen及びM. F. Riehn. Bioinert Solution-Cross-Linked Hydrogen-Bonded Multilayers on Colloidal Particles. *Langmuir* 20、5978～5981頁(2004)。

10

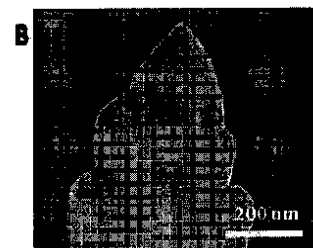
【図1A】



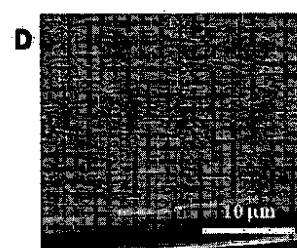
【図1C】



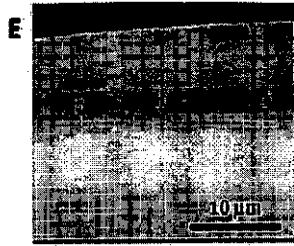
【図1B】



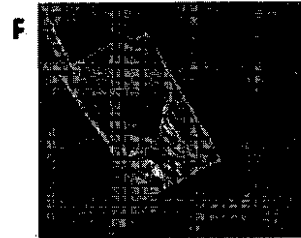
【図1D】



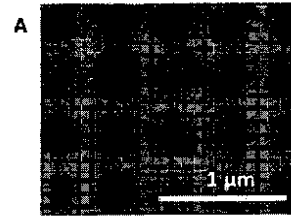
【図 1 E】



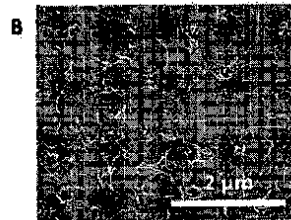
【図 1 F】



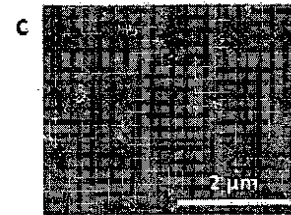
【図 2 A】



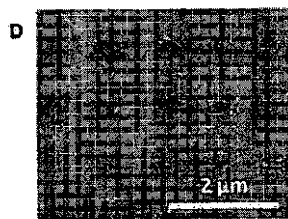
【図 2 B】



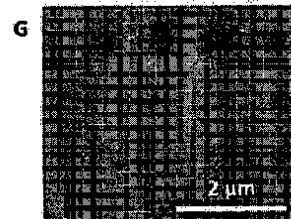
【図 2 C】



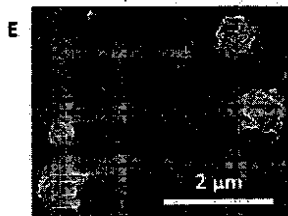
【図 2 D】



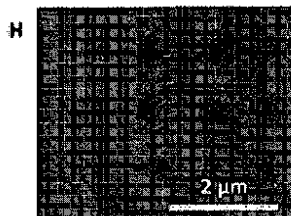
【図 2 G】



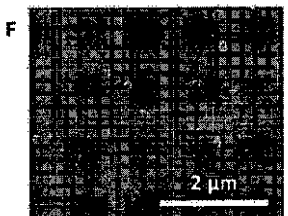
【図 2 E】



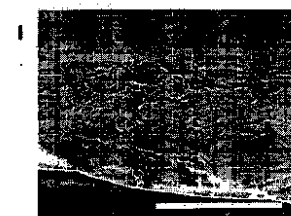
【図 2 H】



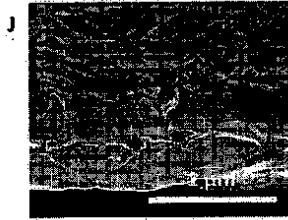
【図 2 F】



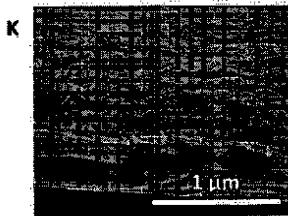
【図 2 I】



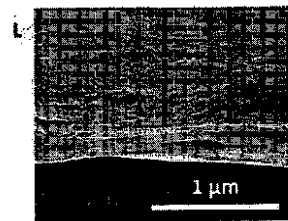
【図 2 J】



【図 2 K】



【図 2 L】



【図 3 B】



【図 3 C】



【図 5】

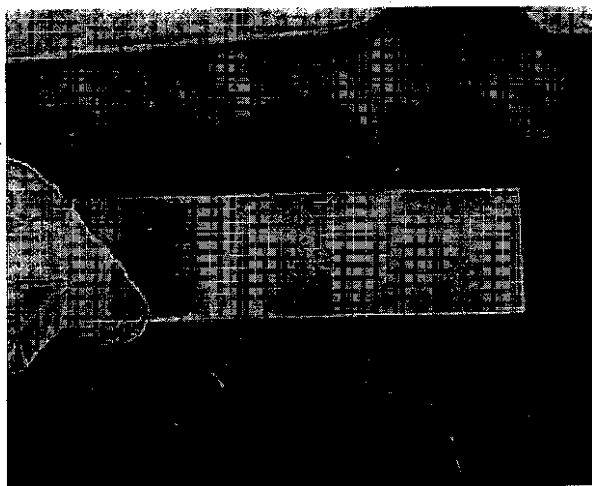


Figure 5

【図 8】

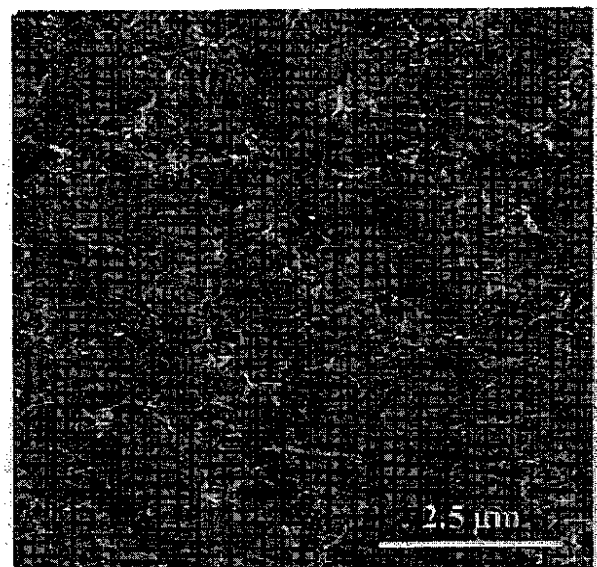
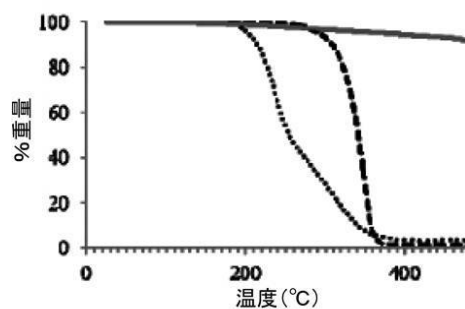
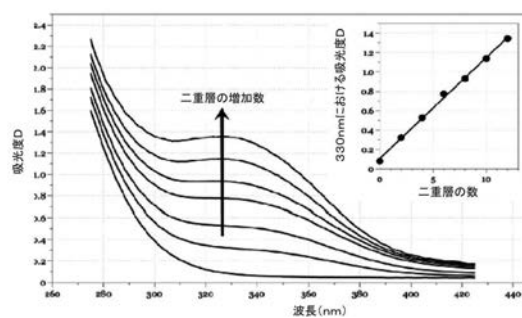


Figure 8

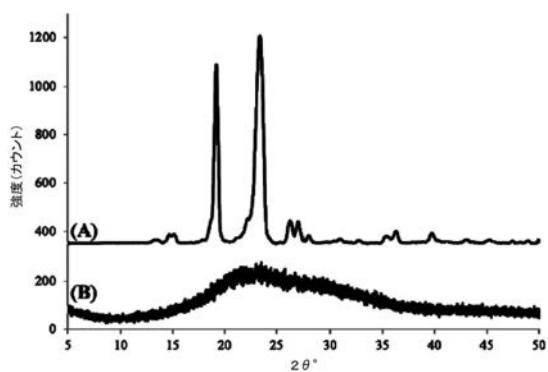
【図 3 F】



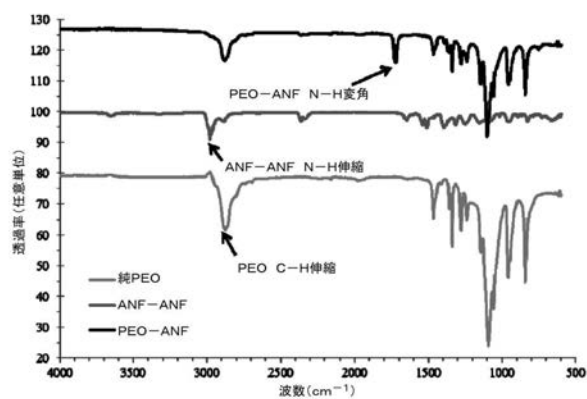
【図 4】



【图 9】



【図 10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/016675
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i, H01M 8/18(2006.01)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; C25B 9/00; B32B 9/00; C08G 69/32; H01M 4/96; B05D 1/36; C08L 77/10; B01J 21/00; H01M 4/86; B01J 23/42; H01M 10/04; H01M 8/02; H01M 8/18 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) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: battery, aramid nanofibers (ANF), polyalkylene oxide, ion conducting membrane (ICM)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0288050 A1 (ELLEN M. ARRUDA et al.) 31 October 2013 See paragraphs [0058]–[0067], claims 10–28 and figures 1–7.	1–4, 12–13, 15–21
Y		6–8, 34
A		14, 22–32
Y	US 2008-0020923 A1 (MARK K. DEBE et al.) 24 January 2008 See abstract, paragraphs [0050]–[0092] and figure 4B.	6–8, 34
A		1–4, 12–14, 15–32
A	JP 4903306 B2 (3M CO.) 28 March 2012 See paragraphs [0013]–[0048], claim 1 and figures 1–4.	1–4, 6–8, 12–32, 34
A	US 2005-0053826 A1 (NING WANG et al.) 10 March 2005 See paragraphs [0036]–[0037] and figures 1–2.	1–4, 6–8, 12–32, 34
A	US 2002-0192441 A1 (ALI KAN KALKAN et al.) 19 December 2002 See abstract, paragraphs [0023]–[0033] and figures 1–2.	1–4, 6–8, 12–32, 34
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 June 2015 (17.06.2015)		Date of mailing of the international search report 18 June 2015 (18.06.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Tae Hoon Telephone No. +82-42-481-8407 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/016675

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 10, 33, 35
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
 1. Claims 10 and 33 refer to claim 9 which does not comply with PCT Rule 6.4(a).
 2. The term "A 18650 type of battery" of claim 35 is not supported by the description as required by PCT Article 6.

3. ☒ Claims Nos.: 5, 9, 11
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/016675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0288050 A1	31/10/2013	None	
US 2008-0020923 A1	24/01/2008	CN 101263620 A	10/09/2008
		CN 101263620 B	08/06/2011
		EP 1925049 A2	28/05/2008
		EP 1925049 B1	25/02/2015
		JP 2009-509776 A	12/03/2009
		JP 2014-076541 A	01/05/2014
		WO 2007-032864 A2	22/03/2007
		WO 2007-032864 A3	10/05/2007
JP 4903306 B2	28/03/2012	AU 1998-72694 A1	03/05/1999
		AU 2000-28838 A1	05/03/2001
		AU 7269498 A	03/05/1999
		CA 2304141 A1	22/04/1999
		CA 2379919 A1	15/02/2001
		CN 1278951 A	03/01/2001
		DE 69837156 D1	05/04/2007
		DE 69837156 T2	08/11/2007
		EP 1021846 A1	26/07/2000
		EP 1021846 B1	21/02/2007
		EP 1230705 A1	14/08/2002
		EP 1230705 B1	07/04/2010
		JP 2001-520444 A	30/10/2001
		JP 2003-506850 A	18/02/2003
		KR 10-0517417 B1	12/10/2005
		KR 10-0780782 B1	29/11/2007
		TW 441142 B	16/06/2001
		US 5879828 A	09/03/1999
		US 6136412 A	24/10/2000
		US 6319293 B1	20/11/2001
		WO 01-11704 A1	15/02/2001
		WO 99-19928 A1	22/04/1999
US 2005-0053826 A1	10/03/2005	CN 1954392 A	25/04/2007
		EP 1754234 A2	21/02/2007
		JP 2007-526616 A	13/09/2007
		KR 10-1240144 B1	08/03/2013
		US 2005-0112450 A1	26/05/2005
		US 2006-0172179 A1	03/08/2006
		US 7351444 B2	01/04/2008
		US 8211593 B2	03/07/2012
		WO 2005-084399 A2	15/09/2005
		WO 2005-084399 A3	30/03/2006
		WO 2007-075437 A2	05/07/2007
		WO 2007-075437 A3	07/08/2008
US 2002-0192441 A1	19/12/2002	AU 2001-22770 A1	03/07/2001
		AU 2003-221996 A1	08/10/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/016675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		AU 2003-221996 B2	09/10/2008
		CA 2394942 A1	28/06/2001
		CA 2406214 A1	25/10/2001
		CA 2484427 A1	02/10/2003
		CA 2484427 C	13/03/2012
		CN 101689567 A	31/03/2010
		CN 1238721 C	25/01/2006
		CN 1413261 A	23/04/2003
		CN 1427749 A	02/07/2003
		CN 1643874 C	20/07/2005
		EP 1254249 A1	06/11/2002
		EP 1254249 B1	20/06/2007
		EP 1280617 A2	05/02/2003
		EP 1395824 A1	10/03/2004
		EP 1488600 A1	22/12/2004
		EP 1488600 B1	01/02/2006
		EP 1638273 A2	22/03/2006
		EP 1638273 A3	01/04/2009
		EP 1638273 B1	04/05/2011
		EP 2171763 A2	07/04/2010
		JP 2004-507880 A	11/03/2004
		JP 2005-500507 A	06/01/2005
		KR 10-2002-0073143 A	19/09/2002
		KR 10-2002-0093919 A	16/12/2002
		KR 10-2010-0051055 A	14/05/2010
		US 2002-0048531 A1	25/04/2002
		US 2002-0132101 A1	19/09/2002
		US 2002-0187312 A1	12/12/2002
		US 2003-0214964 A1	20/11/2003
		US 2006-0057354 A1	16/03/2006
		US 2006-0176883 A1	10/08/2006
		US 2008-0176030 A1	24/07/2008
		US 2011-0023955 A1	03/02/2011
		US 6399177 B1	04/06/2002
		US 6794196 B2	21/09/2004
		US 6919119 B2	19/07/2005
		US 7065091 B2	20/06/2006
		US 7122790 B2	17/10/2006
		US 7212535 B2	01/05/2007
		US 7341774 B2	11/03/2008
		US 8294025 B2	23/10/2012
		WO 01-46458 A1	28/06/2001
		WO 01-80286 A2	25/10/2001
		WO 01-80286 A3	07/02/2002
		WO 02-093170 A1	21/11/2002
		WO 02-101352 A2	19/12/2002
		WO 02-101352 A3	05/06/2003
		WO 03-081874 A1	02/10/2003
		WO 2008-086482 A2	17/07/2008
		WO 2008-086482 A3	09/10/2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/016675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2009-003150 A2	31/12/2008
		WO 2009-003150 A3	28/01/2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 3 2 B	27/12		(2006.01)	
		H 0 1 M	10/052	
		H 0 1 M	2/16	M
		B 3 2 B	27/12	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 コトブ、ニコラス エイ.
アメリカ合衆国、ミシガン、アナーバー、ヒューロン パークウェイ 1600、セカンド フロア、ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン 気付

(72)発明者 トン、シュウ オン
アメリカ合衆国、ミシガン、アナーバー、ヒューロン パークウェイ 1600、セカンド フロア、ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン 気付

(72)発明者 ホー、シュー シェン
アメリカ合衆国、ミシガン、アナーバー、ヒューロン パークウェイ 1600、セカンド フロア、ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン 気付

(72)発明者 ラーマニ、サマンサ
アメリカ合衆国、ミシガン、カントン、コリング ドライブ 42745

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK47A AK80B BA08 GB41
5H021 AA06 BB01 BB12 BB13 BB15 CC04 EE02 EE22 HH01 HH02
HH03 HH06
5H026 AA10 CX05 HH04
5H029 AJ12 AK03 AL12 AM01 BJ12 DJ04 HJ01 HJ04 HJ09 HJ14
5H050 AA15 BA16 CA07 CA08 CB12 DA19 FA02 HA01 HA04 HA09
HA14