

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4308915号
(P4308915)

(45) 発行日 平成21年8月5日 (2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日 (2009.5.15)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/36 (2006.01)

HO 1 M 10/00 1 1 0

HO 1 M 4/02 (2006.01)

HO 1 M 4/02 1 0 7

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62 Z

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/66 A

HO 1 M 4/74 (2006.01)

HO 1 M 4/74 C

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-535024
 (86) (22) 出願日 平成10年2月12日 (1998.2.12)
 (65) 公表番号 特表2001-518228 (P2001-518228A)
 (43) 公表日 平成13年10月9日 (2001.10.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/002591
 (87) 国際公開番号 WO1998/035397
 (87) 国際公開日 平成10年8月13日 (1998.8.13)
 審査請求日 平成16年7月9日 (2004.7.9)
 (31) 優先権主張番号 08/798,847
 (32) 優先日 平成9年2月12日 (1997.2.12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/021,027
 (32) 優先日 平成10年2月9日 (1998.2.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

スカイラブ テクノロジーズ グループ,
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 フロリダ 32245,
 ジャクソンビル, ピー. オー. ボックス
 19245

(74) 代理人

弁理士 山本 秀策

(72) 発明者

グスタフソン, スコット ディー,
 アメリカ合衆国 フロリダ 32245,
 ジャクソンビル, ピー. オー. ボックス
 19245

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドバッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのアノードであって、該アノードが：アノード電流コレクタ；第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、ここで該ポリイミドがN，N - メチルピロリジノン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、およびジメチルホルムアミド (DMF) からなる群から選択される溶媒中に可溶であり；導電フィラー；および層間材料を含む、アノードと；

少なくとも1つのカソードであって、該カソードが：カソード電流コレクタ；第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、ここで該ポリイミドがN，N - メチルピロリジノン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、およびジメチルホルムアミド (DMF) からなる群から選択される溶媒中に可溶であり；導電フィラー；および金属酸化物を含む、カソードと；

該少なくとも1つのアノードと該少なくとも1つのカソードとの間に配置される少なくとも1つの電解質であって、該電解質が：第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、ここで該ポリイミドがN，N - メチルピロリジノン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、およびジメチルホルムアミド (DMF) からなる群から選択される溶媒中に可溶であり；およびリチウム塩を含む、電解質と、を含むバッテリー。

【請求項 2】

前記第1、第2、および第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドのうちの少なくとも2つが同じ化学組成を有する、請求項1に記載のバッテリー。

10

20

【請求項 3】

前記カソードおよび/またはアノードがさらにリチウム塩を含む、請求項 1 または 2 に記載のバッテリー。

【請求項 4】

前記リチウム塩が LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{ClO}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{BF}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{PF}_6)$ 、 $\text{Li}(\text{AsF}_6)$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ 、 $\text{Li}(\text{SCN})$ 、および $\text{Li}(\text{NO}_3)$ からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のバッテリー。

【請求項 5】

前記リチウム塩が $\text{Li}(\text{PF}_6)$ である、請求項 4 に記載のバッテリー。

【請求項 6】

前記アノード電流コレクタおよび/またはカソード電流コレクタが、開口を有する展伸された金属ホイルを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のバッテリー。

【請求項 7】

前記アノード電流コレクタが、開口を有する展伸されたアルミニウムホイルを含む、請求項 6 に記載のバッテリー。

【請求項 8】

前記カソード電流コレクタが、開口を有する展伸された銅ホイルを含む、請求項 6 または 7 に記載のバッテリー。

【請求項 9】

前記層間材料が、カーボン、活性炭、グラファイト、石油コークス、および低電圧リチウム層間化合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のバッテリー。

【請求項 10】

前記金属酸化物が、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、および LiMn_2O_4 からなる群から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のバッテリー。

【発明の詳細な説明】

関連出願の引用

本出願は、1997年2月12日に提出された、本明細書中全体において参考として援用される米国仮出願番号第60/086,237号の利益、および後に米国特許番号5,888,672として発行された米国特許出願第09/021,027号の利益を主張する。

技術分野

本発明は、リチウムイオンバッテリーに関する。より詳細には、本発明は、可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドを用いて作成されたリチウムイオンバッテリーに関する。

背景技術

リチウムバッテリー技術は、比較的新しい分野であり、そして集中的研究の対象である。新しい研究によって改善されることが求められる主なバッテリー特性は、大きさ、重量、エネルギー密度、容量、より低い自己放電速度、コストおよび環境安全性である。最終目標は、小型かつ軽量であり、長い使用寿命を有し、より大きいエネルギー密度を有し、および廃棄時に環境に入り得る毒性化合物をほとんどまたは全く含まないドライセルバッテリーを作成するために、製造技術を簡単にし、そして層間付着を改善することである。これらのバッテリーは、セルラー電話、スマートカード、電卓、携帯型コンピュータ、および電気製品のための電力供給源などの多くの用途のために有用である。

Schmutzら（米国特許第5,470,357号）は、電極要素とコレクタ要素との間の付着についての問題に対応する。彼らの解決方法は、マトリクスポリマーに合うポリマー材料の0.25% ~ 3.0%溶液がコレクタホイルまたはグリッドに塗布され、そして被覆膜を形成するために乾燥されるコレクタ要素を予備処理する。その結果得られた被覆コレクタ要素は、ポリマーに粘着性を持たせるために加熱される。予備処理された被覆コレクタ要素は、アノードまたはカソードを形成するために適切な電極組成を塗布することによってさらに処理される。これらの電極およびセパレータ要素は、単位バッテリーセル構造を形成するため電気伝導体コレクタ要素と積層された可塑化ポリマーマトリクス組成からなる層として組織される。

10

20

30

40

50

Gozdzら（米国特許第5,587,253号）は、ポリビニリデンフッ化物コポリマーおよび可塑剤を含む電解質／セパレータ組成を用いたリチウムイオンバッテリーを開示する。ポリビニリデンフッ化物コポリマーの結晶構造は、より高いイオン伝導率に導くアモルファス領域を刺激するコポリマーマトリクスからなる結晶領域を分裂するために可塑剤の導入が必要である。さらに、可塑剤の導入は、バッテリーの動作中のメルトフローまたは軟化をさせるポリマーのガラス遷移温度を低下するのに役立つ。これは、膜を通るイオンの移動を容易にするのに役立つ。最後に、可塑剤は、エチレン炭酸塩およびジメチル炭酸塩の別の可塑剤の組み合わせを含む電解質塩溶液と置き換えられなければならない。

バッテリーは、コンポジットアノードおよびカソード組成物の各々をワイヤグリッド電流コレクタ上へ別々に積層することによって形成される。Gozdzらは、一般の銅ブライト（bright）溶液中での電極要素の表面清浄、水中でのすすぎ、空気乾燥、コポリマー溶液のアセトン溶液中での浸漬コーティング、および粘着状態への乾燥によって、付着についての問題に対応する。特に、各電極は、膜を切断し、そしてそれをディップコーティングされたグリッドに被せる要素対を形成することによって作成される。要素対は、付着性のポリエチレンテレフタレートからなるバッファシートの上に置かれ、そして次に積層ステーション（station）を通される。電極／コレクタ対は、挟持される電解質セパレータを用いて積層される。バッテリーを起動させるために、積層バッテリー構造は、積層された層のポリマーマトリクス、特にセパレータ／電解質、からなる十分量の可塑剤からなる積層されたバッテリー構造が抽出される。次に、抽出されたバッテリー構造は、実質的に水分のない雰囲気下で、浸漬によって充電／放電サイクル試験のための準備において起動される。浸漬の間、バッテリーは、エチレン炭酸塩（EC）：ジメチル炭酸塩（DMC）が50：50中で LiPF_6 1Mの電解質溶液を約20分間吸収し、その20分間にバッテリーは、抽出された可塑剤をEC/DMC溶液で実質的に置き換える溶液量を吸収する。

Skotheimら（米国特許第5,601,947）は、電解質塩が溶解される高分子量ポリマーマトリクスからなり、次にその後塩ポリマーマトリクスのための可塑剤として有効に機能する低分子量液体（プロピレン炭酸塩、エチレン炭酸塩、グリムス（glymes）、低分子量ポリシロキサン、およびそれらの混合物）を用いて膨張される「ゲルタイプ」固体電解質を開示する。有用なゲルタイプ電解質は、膨張したスルホン酸ポリイミドを含む。これらの可塑剤の導入は、材料の次元的安定性に影響する。ここで可塑剤は材料から浸出する傾向があり、その浸出は材料を脆く非可撓性な状態に戻す。これは、システムのイオン移動度に影響し、そして付着を失敗させる。

Whang（米国特許第5,407,593）は、ポリマー電解質中のイオン輸送のための主な経路は、ポリマーマトリクスのアモルファス領域を介することを教示する。したがって、ポリマー電解質のイオン伝導性は、ポリマーマトリクスの結晶領域を減少し、そしてアモルファス領域を増加させることによって増加され得る。これを達成するために頻繁に使用される方法は、（１）コポリマーまたは網目構造を有するポリマーなどの新しいポリマーの作成；（２）電解質性質を改善するための不溶性添加物の添加；および（３）イオン伝導性ための新しい経路を提供するための可溶性添加物の添加である。高誘電率を有するポリマーは、ポリマー電解質を作成するための良好なマトリクスである。しかし、それらは、高いガラス遷移温度または高度の結晶性を有するので、それらは望ましいポリマー電解質とならない。これを改善するために、Whangは、揮発性成分を全く含まないポリマー電解質を開示する。これは、電解質に含まれるいくつかの化合物の揮発による伝導性および組成の変化を全く起こさないことを確実にする。したがって、伝導性は、一定に維持される。Whangの発明のポリマー電解質は、極性ポリマーマトリクス、解離可能な塩、およびハロゲン化末端基を有するポリエーテルまたはポリエステルオリゴマーからなる可塑剤を含む。

Fujimotoら（米国特許第5,468,571号）は、粉末を構成する粒子がポリイミド結合剤を用いて固められたカーボン粉末を含む負電極を有する２次バッテリーを開示する。ポリイミドは、熱硬化性ポリイミドまたは熱可塑性ポリイミドのいずれかであり得、前者は、縮合タイプおよび付加タイプの両方を含む。縮合タイプのポリイミド樹脂の代表例は、N - メチル - 2 - ピロリドン中のポリアミド酸（ポリイミド中間体）の溶液を熱硬化（脱水縮合反

10

20

30

40

50

応) させることによって得られるものである。次に、ポリイミド酸は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボキシル酸無水物とを反応させることによって得られる。好ましくは、熱硬化は、脱水縮合反応を完了するために、少なくとも350 で少なくとも2時間行われる。Fujimotoらは、脱水縮合反応が完了されなかったポリイミド中間体が熱硬化後に負電極中に残る場合、バッテリーの温度が異常に高くなり、それは縮合してリチウムと激しく反応する水を放出し得ることを述べる。付加タイプポリイミドもまた熱硬化を必要とする。本発明の目的は、可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミドに基づくポリイミドバッテリーを提供することである。

別の目的は、膨張、または可塑剤の導入を必要としないポリイミド電解質を提供することである。

10

別の目的は、優れた層間付着を示すポリイミドバッテリーを提供することである。

別の目的は、大量のリチウム塩を溶解し得るポリイミドバッテリーを提供することである。

別の目的は、環境的に安全なポリイミドバッテリーを提供することである。

別の目的は、ある範囲の温度および圧力にわたって実質的な変化を有さない高いイオン伝導率を示すポリイミドバッテリーを提供することである。

別の目的は、ポリイミドバッテリーを作成するためのプロセスを提供することである。

別の目的は、電流コレクタの予備処理を必要としないポリイミドバッテリーを作成するためのプロセスを提供することである。

別の目的は、ポリイミドの硬化を必要としないポリイミドバッテリーを作成するためのプロセスを提供することである。

20

別の目的は、ガラス遷移温度を超えるポリイミドの加熱を必要としないポリイミドバッテリーを作成するためのプロセスを提供することである。

別の目的は、バッテリーを形成するために高い温度および高い圧力を必要としないポリイミドバッテリーを作成するためのプロセスを提供することである。

別の目的は、可撓性のあるポリイミドバッテリーを提供することである。

発明の要旨

本発明によって、優れた層間付着、可撓性を有し、そしてある範囲の温度および圧力にわたって高いイオン伝導性 ($1 \times 10^{-4} \text{ohms}^{-1} \text{cm}^{-1}$) を示すポリイミドバッテリーが与えられる。本バッテリーは、少なくとも1つのアノード、少なくとも1つのカソード、およびアノードとカソードとの間に配置された少なくとも1つの電解質を含む。各アノードは、アノード電流コレクタ、第1の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド、導電フィラー、および層間材料を含む。各カソードは、カソード電流コレクタ、第2の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド、導電フィラー、および金属酸化物を含む。最後に、各電解質は、第3の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド、およびリチウム塩を含む。第1、2、および3の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミドは、同じ化学組成を含み得るか、または含み得なく、そしてその種々の組合わせで存在し得る。

30

バッテリーの製造は、簡単であり、そして最小限のプロセス数を必要とする。アノードスラリーは、第1の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド溶液、導電フィラー、および層間材料から作成される。第2の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド、導電フィラー、および金属酸化物を含むカソードスラリーがまた作成される。最後に、第3の可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミド溶液、およびリチウム塩を含む電解質溶液が作成される。電解質溶液は、膜状にキャストし、電解質層を形成する。アノードスラリーで第1電流コレクタを被覆しアノードを形成し、そしてカソードスラリーで第2電流コレクタを被覆しカソードを形成する。電解質層、アノード、およびカソードが乾燥される。アノードは、アノードをリチウム塩溶液に浸すことによってリチウムイオンで充填される。最後に、アノード、電解質層、およびカソードは、組立てられてバッテリーを形成する。

40

この製造技術は、従来技術に対していくつかの利点を与える。1つの利点は、電流コレクタがアノードおよびカソードスラリーを塗布する前に予備処理プロセスを行う必要がない

50

ことである。さらに、アノードおよびカソードスラリーは、電流コレクタに積層するのとは反対に、電流コレクタ上にコーティングすることによって塗布される。ポリイミドは、可溶性であり、アモルファスな、熱可塑性ポリイミドであるので、システムに混合される前に完全にイミダイズされた粉末として存在する。そこで、重合反応を起こすためにアノード、カソード、および電解質層を高温に加熱する必要がない。その代わりに、溶媒を除去し、そしてポリマーを乾燥するために低い温度加熱が適用される。さらに、イミダイゼーションは、ポリマーがシステムに置かれる前にすでに起こっているため、リチウム塩と相互作用する水などの縮合反応の副産物が全くない。最後に、ポリイミドのアモルファス性質は、イオン伝導性のための天然の経路を与える。そこで、可塑剤または他の低分子量添加物の添加を通る経路を作成する必要がない。その結果得られたバッテリーは、可撓性があり、優れた層間付着を示し、そしてある範囲の温度にわたってイオン伝導率を示す。本発明のさらなる目的および利点は、以下の説明において一部は記載され、一部は説明から自明であり、または本発明の実施によって知られ得る。本発明の目的および利点は、添付の請求の範囲において特に指摘される手段の組み合わせによって得られる。

10

【図面の簡単な説明】

添付の図面は、本発明の原理の実際の用途のためにこれまでに考案された最良のモードに従う本発明の完全な実施態様を例示する。添付の図面において：

図1は、本発明のポリイミドバッテリーの斜視図である。

図2は、図1のII-II線に沿って切り取られた断面図である。

図3は、種々の温度での伝導率のプロットである。

20

発明の開示、発明を実施するための最良のモード、および産業利用性

本発明のポリイミドバッテリーは、優れた層間付着を示し、可撓であり、環境的に安全であり、ある範囲の温度および圧力にわたってイオン伝導性を示す。バッテリーは、少なくとも1つのアノード、少なくとも1つのカソード、および各アノードと各カソードとの間に配置された少なくとも1つの電解質を含む。アノード、カソード、および電解質は、非常に薄い層、または厚さ1mil (2.54×10^{-5} m) 未満の層として付与され得る。この能力のおかげで、アノード、カソード、および電解質は、多層回路板と同様に多層に積み重ね得る。そこで、バッテリーは、以下のような組み合わせを含む：1) アノード、電解質、およびカソード；2) 2つのアノード、2つの電解質、および1つのカソード；3) 2つのカソード、2つの電解質、および1つのアノード；4) 多くのアノード、多くの電解質、および多くのカソード；または5) 電解質によって囲まれた1つのカソードがアノードの周りに畳み込まれるようなバイポーラ構成。最高の構成は、望ましいバッテリーの用途に依存する。図1は、バッテリー10の最も簡単な構成を示し、ここで望ましい回路への接続のため、および電圧および電流の送達またはバッテリーの再充電のための、バッテリーの主ボディ部から突出するアノード電流コレクタ11およびカソード電流コレクタ12がある。主ボディ部は、ガスまたは液体に対する浸透性のない単一または複層の膜であるカバー膜13に入れられる。好ましくは、カバー膜は、非常に薄く、高バリアで、用途に適したタイプの積層ホイル膜であり、そしてバッテリーの形成に関して、容易に加工可能である。Kapak, Inc.によって製造されるKAPAK KSP-150またはKSP-120 3積層膜などのこれらのカバー膜の多くは、産業において周知である。あるいは、Sealright Flexible Packaging Groupによって製造される多層48ゲージPET/LDPE/.000285ホイル膜がまた、使用され得る。

30

40

ここで図2を参照すると、バッテリー10の組成の代表的断面図が与えられる。各アノード14は、アノード電流コレクタ11、第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド（図示せず）、導電フィラー（図示せず）、および層間材料（図示せず）を含む。アノード電流コレクタ11は、当業者に公知の材料のいずれかから作成され得る。それは、アルミニウムなどの金属からなる導電部材である。好ましくは、アノード電流コレクタ11は、メッシュまたはスクリーンなどに見られるような規則的な開口を有する薄く（約0.5~1.0mil（約 1.27×10^{-5} ~ 2.54×10^{-5} m））展伸されたホイルである。アノード電流コレクタ11の一部は、バッテリー10の主ボディから伸長し、外部接続手段を提供するが、アノード電流コレクタ11の大部分は、カバー13内にあり、そしてアノードコンポジット材料21中に入れられる。ア

50

ノードコンポジット材料21は、第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、導電フィラー、および層間材料から構成される。第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドは、当業者に公知の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドのいずれかである。第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドは、それぞれカソードおよび電解質に使用される第2および第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドと同じ化学組成を有するか、または異なる化学組成を有し得る。特に、これらのポリイミドは、Ciba-Geigyから市販されるMATRIMID XU5218 ; General Electricから市販されるULTEM 1000P ; およびImitec、Inc.、Schenectady、New Yorkからすべて市販されるLaRC-CP1、LaRC-CP2、およびLaRC-Siを含むが、これに限定されない。当業者に公知の導電フィラーのいずれかが第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドおよび溶媒と混合され、スラリーを形成し得る。導電フィラーの例は、伝導カーボン、カーボンブラック、グラファイト、グラファイトファイバー、およびグラファイトペーパーを含むが、これに限定されない。導電フィラーに加えて、層間材料もまたアノードの一部を形成する。当業者に公知の層間材料のいずれかが使用され得、そして特に、カーボン、活性炭、グラファイト、石油コークス、リチウム合金、ニッケル粉末、および低電圧リチウム層間化合物からなる群から選択される。別の実施態様として、アノードは、さらにリチウム塩を含む。当業者に公知のリチウム塩のいずれかが、使用され得るが、特にLiCl、LiBr、LiI、Li(CIO₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃CO₂)、Li(CF₃SO₃)、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、およびLi(NO₃)からなる群から選択されるものが使用され得る。最も好ましくは、リチウム塩がLi(PF₆)である。リチウム塩をアノードに添加すると、イオン伝導性が増加する。

カソード15は、カソード電流コレクタ12を含む。アノード電流コレクタと同様に、カソード電流コレクタ12の一部は、バッテリー10の主ボディから伸長し、外部接続手段を提供する。しかし、カソード電流コレクタ12の大部分は、カバー13内にあり、そしてカソードコンポジット材料22中に入れられる。カソード電流コレクタ12は、当業者に公知のカソード電流コレクタのいずれかであり、そして好ましくは、開口を有する薄く(約0.25~1.0mil(約 $6.35 \times 10^{-6} \sim 2.54 \times 10^{-5} \text{m}$)の範囲)展伸された金属ホイルである。好ましくは、金属は、銅である。開口は、一般にメッシュまたはスクリーンにおいて見られるものなどの規則的な構成のものである。カソードコンポジット材料22、第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、導電フィラー、および金属酸化物から構成される。第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドは、それぞれアノードおよび電解質に使用される第1および第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドと同じ化学組成を有し得るか、また有し得ない。第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドは、当業者に公知の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドのいずれかであり得る。特定の例は、Ciba-Geigyから市販されるMATRIMID XU5218 ; General Electricから市販されるULTEM 1000P ; およびImitec、Inc.、Schenectady、New Yorkからすべて市販されるLaRC-CP1、LaRC-CP2、およびLaRC-Siを含むが、これに限定されない。当業者に公知の導電フィラーのいずれかが第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドおよび溶媒と混合され、スラリーを形成する。導電フィラーの例は、伝導カーボン、カーボンブラック、グラファイト、グラファイトファイバー、およびグラファイトペーパーを含むが、これに限定されない。さらに、カソードは、金属酸化物を含み得る。当業者に公知の金属酸化物のいずれかが使用され得るが、特に、金属酸化物は、LiCoO₂ ; LiMnO₂ ; LiNiO₂ ; V₆O₁₃ ; V₂O₅ ; およびLiMn₂O₄からなる群から選択される。別の実施態様として、カソードは、さらにリチウム塩を含み得る。当業者に公知のリチウム塩のいずれかが、使用され得るが、特にLiCl、LiBr、LiI、Li(CIO₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃CO₂)、Li(CF₃SO₃)、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、およびLi(NO₃)からなる群から選択されるものが使用され得る。最も好ましくは、リチウム塩がLi(PF₆)である。アノードと同様に、リチウム塩をカソードに添加すると、イオン伝導性が増加する。

電解質16は、アノード14とカソード15との間に配置される。電解質16は、第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、およびリチウム塩を含む。第3の可溶性のアモルファ

10

20

30

40

50

ス熱可塑性ポリイミドは、当業者に公知の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドのいずれかであり、そしてそれぞれアノードおよびカソードに使用される第1および第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドと同じ化学組成を有し得るか、また有し得ない。特定の例は、Ciba-Geigyから市販されるMATRIMID XU5218 ; General Electricから市販されるULTEM 1000P ; およびImitec, Inc., Schenectady, New Yorkから市販されるLaRC-CP1、LaRC-CP2、およびLaRC-Siを含むが、これに限定されない。リチウム塩は、当業者に公知のリチウム塩のいずれかである。特にリチウム塩は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{ClO}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{BF}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{PF}_6)$ 、 $\text{Li}(\text{AsF}_6)$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ 、 $\text{Li}(\text{SCN})$ 、および $\text{Li}(\text{NO}_3)$ からなる群から選択されるメンバーである。最も好ましくは、リチウム塩が $\text{Li}(\text{PF}_6)$ である。好ましい実施態様において、電解質は、約2重量%～約10重量%の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、および約1重量%～約12重量%のリチウム塩を含む。

10

本発明の鍵は、可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドにある。本発明において使用される可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドは、完全にイミダイズされ、そして一般に粉末の形態である。ポリイミドから膜、コーティング、またはスラリーを生成するために、ポリイミドは、N, N - メチルピロリジノン (methylpyrrolidinone) (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、およびジメチルホルムアミド (DMF) などの溶媒中に溶解されなければならない。ポリイミドは、これらの溶媒に溶解することに注意されたい。溶媒は、ポリマーを膨張するために使用されないし、またポリマーは、熱可塑性なので膨張しない。また、ポリイミドは、完全にイミダイズされるので、バッテリーに損傷を起こし得るより高い温度でポリイミドをさらに硬化させる必要がない。代わりに、溶媒を除去する目的のためにだけに、ポリイミドは、溶媒の発火点で乾燥される。さらなる重合は起こらない、したがって、リチウム塩と相互作用する縮合反応の副産物 (水) がない。ポリイミドのアモルファス特性は、以前に使用された結晶または半結晶ポリマーと異なり、イオンの移動性のために障害のない経路を提供する。さらに、大量のリチウム塩が、ポリマーマトリクスを擾乱せずにこれらのポリイミド溶液中に溶解され得ることが発見された。最後に、これらのポリイミドは、電流コレクタに対する優れた付着性および層間間の優れた付着性を示した。この層間付着は、バッテリー中の抵抗および分極効果を低減する。

20

第1、第2、および第3の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドの化学組成は、種々の組み合わせにおいて存在し得る。例えば、3つのポリイミドのすべては、MATRIMID XU5218と同じであり得る。あるいは、1) 第1および第2のポリイミドが同じで、そして第3のポリイミドが異なる ; 2) 第1および第3のポリイミドが同じで、そして第2のポリイミドが異なる ; 3) 第2および第3のポリイミドが同じで、そして第1のポリイミドが異なる ; または4) 3つのポリイミドのすべてが異なる、などの他の組み合わせが存在し得る。

30

本発明のポリイミドバッテリーのための製造プロセスは、以前のプロセスよりも容易である。特に、このプロセスは、電流コレクタの予備処理を必要としない。さらに、ポリイミドポリマーは、さらなる硬化を必要としないし、また処理されるためにガラス遷移温度を超えて加熱される必要がない。最後に、ポリイミドバッテリーは、積層を形成するために高い温度または圧力を必要としない。

40

プロセスは、いくつかの工程を含む。まず、第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液、導電フィラー、および層間材料を含むアノードスラリーが作成される。第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液は、約8重量%～約20重量%の第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド粉末と約80重量%～約92重量%の溶媒とを混合することによって作成される。第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド粉末は、電解質またはカソードスラリーにおいて見られる同じ化学組成を有し得るか、または有し得ない。別の実施態様として、リチウム塩は、第1の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液に添加される。

第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液、導電フィラー、および金属酸化物を含むカソードスラリーが作成される。第2の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド

50

溶液は、約 8 重量 % ~ 約 20 重量 % の第 2 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド粉末と約 80 重量 % ~ 約 92 重量 % の溶媒とを混合することによって作成される。第 2 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド粉末は、電解質またはアノードスラリーにおいて見られる同じ化学組成を有し得るか、または有し得ない。別の実施態様として、リチウム塩は、第 2 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液に添加される。

第 3 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液、およびリチウム塩を含む電解質溶液が作成される。第 3 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液は、約 8 重量 % ~ 約 20 重量 % の第 1 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド粉末と約 80 重量 % ~ 約 92 重量 % の溶媒とを混合することによって作成される。約 20 重量 % ~ 35 重量 % のリチウム塩は、約 65 重量 % ~ 約 80 重量 % の溶媒中に溶解され、溶液を形成する。次に溶液は、第 1 の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド溶液と混合され、電解質溶液を作成する。電解質は、約 2 重量 % から約 10 重量 % までの可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、および約 1 重量 % から約 12 重量 % までのリチウム塩を含む。

電解質層は、ある膜の電解質溶液をキャストすることによって形成される。膜は、スピンキャスト（casting）などの標準的な薄膜方法論を使用して、またはドクターブレードを使用してキャストし、厚さが約 0.25 mil から約 20 mil まで（約 $6.35 \times 10^{-6} \text{ m}$ から $5.08 \times 10^{-4} \text{ m}$ ）までの範囲の膜となるように溶液を引き伸ばす。電解質層は、溶媒を除去するために、当業者に公知の方法のいずれかを使用して、そして特に約 70 ~ 約 150 で約 20 ~ 約 60 分間オープン中で乾燥される。特に、電解質層は、不透明で、可撓性のある、滑らかで、丈夫な膜を作成するために、約 150 で約 30 ~ 60 分間オープン中で完全に乾燥され得る。

アノードは、アノードスラリーを第 1 の電流コレクタ上にコーティングすることによって形成される。当業者に公知のコーティング技術のいずれかが、積層化でない場合に、使用され得る。このようなコーティング技術は、蒸着、浸漬コーティング、スピンコーティング、スクリーンコーティング、およびブラシを用いたコーティングを含むが、これらに限定されない。電流コレクタの作成は、必要とされない。さらに、アノードスラリーは、第 1 の電流コレクタに比較的薄い層で塗布される。アノードは、当業者に公知の方法のいずれかを使用して、そして特に、約 20 ~ 約 60 分間に約 70 ~ 約 150 で重力フロー中で乾燥され、溶媒を除去し、そして粘着性膜を残す。好ましくは、アノードは、約 150 で約 30 ~ 60 分間オープン中で完全に乾燥され得る。アノードスラリーが第 1 の電流コレクタに優れた付着性を有することが観察された。アノードは、アノードを 1 モルリチウム塩溶液に約 20 ~ 約 45 分間浸すことによってリチウムイオンで充填される。リチウム塩溶液は、エチレン炭酸塩（EC）/ プロピレン炭酸塩（PC）の 50 / 50 混合物中に溶解されたリチウム塩を含む。アノードの浸漬を終了した後、余分な溶液を除去するためにアノードを払拭して乾燥させた。

カソードは、カソードスラリーを第 2 の電流コレクタ上にコーティングすることによって形成される。当業者に公知のコーティング技術のいずれかが、積層化でない場合に、使用され得る。このようなコーティング技術は、蒸着、ディップコーティング、スピンコーティング、スクリーンコーティング、およびブラシを用いたコーティングを含むが、これらに限定されない。アノードと同様に、電流コレクタの作成は、必要とされない。さらに、カソードスラリーは、第 2 の電流コレクタに比較的薄い層で塗布される。カソードは、当業者に公知の方法のいずれかを使用して、そして特に、約 20 ~ 約 60 分間に約 70 ~ 約 150 でオープン中で乾燥され、溶媒を除去し、そして粘着性膜を残す。あるいは、カソードは、約 150 で約 30 ~ 60 分間オープン中で完全に乾燥され得る。カソードスラリーが第 2 の電流コレクタに優れた付着性を有することが観察された。

アノード、電解質層、およびカソードが組立てられてバッテリーを形成する。組立てプロセスは、いくつかの方法を使用して行われる。1 つの実施態様において、アノードが提供される。少なくとも 1 滴の電解質溶液が、アノードに塗布される。1 滴は、標準的なピペットから押出された量として規定される。電解質層の下面は、電解質溶液が電解質層とアノードとの間に配置されるように、アノードの上方に位置される。少なくとも 1 滴の電解質

10

20

30

40

50

溶液が、電解質層の上面に塗布される。あるいは、1滴の電解質溶液が、電解質層の代わりにカソードに塗布され得る。カソードは、電解質層の上方に位置され、ここで電解質溶液がカソードと電解質層との間に配置され、アセンブリを形成する。アセンブリは、電解質溶液を乾燥させるのに十分であり、そして各可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドが軟化またはメルトフローを起こす温度で加熱される。ポリマーの軟化は、密接な側面接触が層間に起こることを可能にし、自己結合され、そして層間間に優れた付着性を示す均質なアセンブリを最終的に形成する。アセンブリが加熱された後、室温に冷却するように放置される。さらなる工程として、アセンブリは、保護筐体中に設置され、そして一定電圧または一定電流を使用して、0.5ミリアンペアで充電される。

組立てのための別の方法として、電解質層、アノード、およびカソードは、粘着状態になるように乾燥される。バッテリーは、アノードを提供することによって組立てられる。電解質層は、アノードの上方に位置される。カソードは、電解質層の上方に位置され、アセンブリを形成する。圧力がアセンブリに印加される。圧力は、単に手によってまたはプレス中で圧力を印加することによって層を互いに押圧する程度の最小のものあり得る。必要な圧力量は、密接な接触が層間になされることを可能にするのに十分な量である。プロセスに対するさらなる工程において、アセンブリは、各可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドがメルトフローを起こす温度で加熱される。次に、アセンブリは、室温で冷却される。最後に、アセンブリは、保護筐体中に封入され、そして定電圧または定電流を使用して、0.5ミリアンペアで充電される。このプロセスから得られたポリイミドバッテリーは、優れた層間付着性を示し、可撓性であり、そしてある範囲の温度にわたってイオン伝導性を示す。

実施例

実施例 1

電解質溶液を、以下の処方にしたがって作成した：

原材料	重量%
Li(PF ₆)	8.5
MATRIMID XU5218	6.4
NMP	85.1

8.0グラムのLi(PF₆)を、乾燥した不活性雰囲気下で間断なく攪拌して、40グラムのNMP中に溶解し、溶液を形成した。別のフラスコにおいて、Ciba-Geigyから市販される6.0グラムのMATRIMID XU5218の可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミドを、40グラムのNMP中に溶解した。次に、リチウム塩溶液を間断なく攪拌しながら可溶性ポリイミド溶液に添加した。

膜を、6 ~ 8 mil (1.524×10^{-4} ~ 2.032×10^{-4} m) の厚さに設定したドクターブレードを使用してキャストした。膜を約140 で約30 ~ 45分間オープン中で乾燥し、厚さ約0.5mil ($約1.27 \times 10^{-5}$ m) の不透明で、可撓性のある、滑らかで、丈夫な膜を形成した。伝導性試験を種々の温度で電解質層に行った。温度サイクルは、1つのランプおよび80 の保持、続いて室温から60 までの上昇および下降の2つのランプを含んだ。log($\epsilon'' * 2\pi F$)の値は、この温度シーケンス全体において約 1.1×10^9 であった。 $\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' * 2\pi F$ 、ここで $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ J}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ なので、 σ の値は、この温度範囲全体で $1 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。試験からの結果は、図3に示される。

実施例 2

アノードを以下の処方にしたがって作成した：

原材料	重量%
グラファイト	46.0
カーボンブラック	2.4
Li(PF ₆)	2.3
MATRIMID XU5218	3.4
NMP	45.9

Ciba-Geigyから市販される可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、MATRIMID XU5218

を、NMPの一部中に溶解し、ポリイミド溶液を形成した。ポリイミド溶液にグラファイトおよびカーボンを添加した。別のフラスコにおいて、 $\text{Li}(\text{PF}_6)$ を溶媒の一部中に溶解し、リチウム塩溶液を形成した。リチウム塩溶液をポリイミド溶液に添加し、スラリーを形成した。スラリーを約60分間ボールミルした。次に、スラリーを残りの溶媒に落とし、そしてさらに60分間ボールミルした。この結果得られたアノードスラリーをアルミニウムからなる小片にコーティングし、約70～150 で約20～60分間オープン中で乾燥した。アノードは、アノードを1モルリチウム塩溶液に約20～約45分間浸すことによってリチウムイオンで充填された。リチウム塩溶液は、1モル溶液を形成するためにエチレン炭酸塩（EC）/プロピレン炭酸塩（PC）の50/50混合物中に溶解された $\text{Li}(\text{PF}_6)$ を含む。アノードの浸漬を終了した後、余分な溶液を除去するためにアノードを払拭して乾燥させた。

10

実施例 3

カソードを以下の処方にしたがって作成した：

原材料	重量 %
金属酸化物	42.34
カーボンブラック	4.77
$\text{Li}(\text{PF}_6)$	2.24
MATRIMID XU5218	4.84
NMP	45.81

Ciba-Geigyから市販される可溶性のアモルファス熱可塑性ポリイミド、MATRIMID XU5218を、NMPの一部中に溶解し、ポリイミド溶液を形成した。ポリイミド溶液に、酸化物およびカーボンを添加した。別のフラスコにおいて、 $\text{Li}(\text{PF}_6)$ を溶媒の一部中に溶解し、リチウム塩溶液を形成した。リチウム塩溶液をポリイミド溶液に添加し、スラリーを形成した。スラリーを約60分間ボールミルした。次に、スラリーを残りの溶媒に落とし、そしてさらに60分間ボールミルした。この結果得られたカソードスラリーを銅からなる小片にコーティングし、約70～150 で約20～60分間オープン中で乾燥した。

20

実施例 4

バッテリーを、実施例 1 の電解質層、実施例 2 のアノード、および実施例 3 のカソードを使用して作成した。実施例 1 において作成した 1 滴の電解質溶液をアノード表面に塗布した。電解質層を、電解質溶液が付着剤として機能するように、アノードの上方に配置した。電解質溶液の第 2 の液滴を、電解質層の上面およびその上に配置されたカソードに塗布した。次にアセンブリを、手によって互いに圧迫し、そしてオープン中へ設置した。アセンブリを、約150 で約30～60分間加熱した。次に、アセンブリを室温で冷却させ、そして剥離の兆候がないかを観察した。層間付着の失敗はなかった。次に、アセンブリを保護筐体内部に設置し、そして定電圧または定電流の下で0.5ミリアンペアで充電し、最終のバッテリー製品を形成した。

30

実施例 5

実施例 4 のいくつかのバッテリーをセルラー電話を駆動するために接続した。セルラー電話を数回の長距離およびローカル通話を行うために使用した。各通話を中断なしに約 5 分間続けた。各通話後にバッテリーを再充電した。

上記説明および図面は、本発明の目的、特徴、および利点を達成する好ましい実施態様をただ例示し、そして本発明がこれに限定されることは意図されない。以下の請求の範囲の精神および範囲内にある本発明の改変のいずれについても、本発明の一部と考えられる。

40

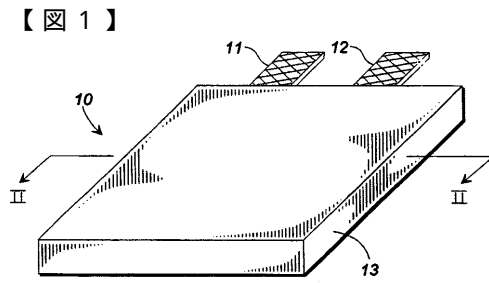


FIG. 1

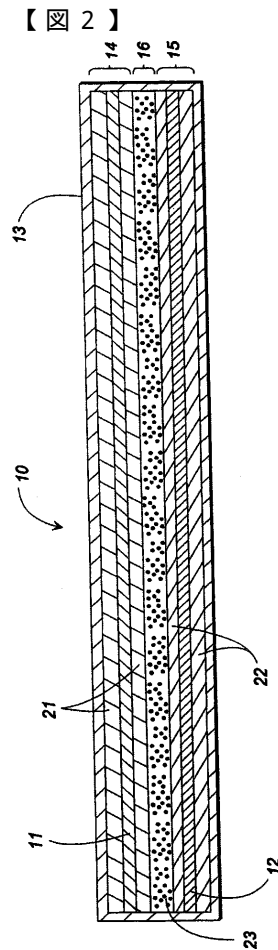


FIG. 2

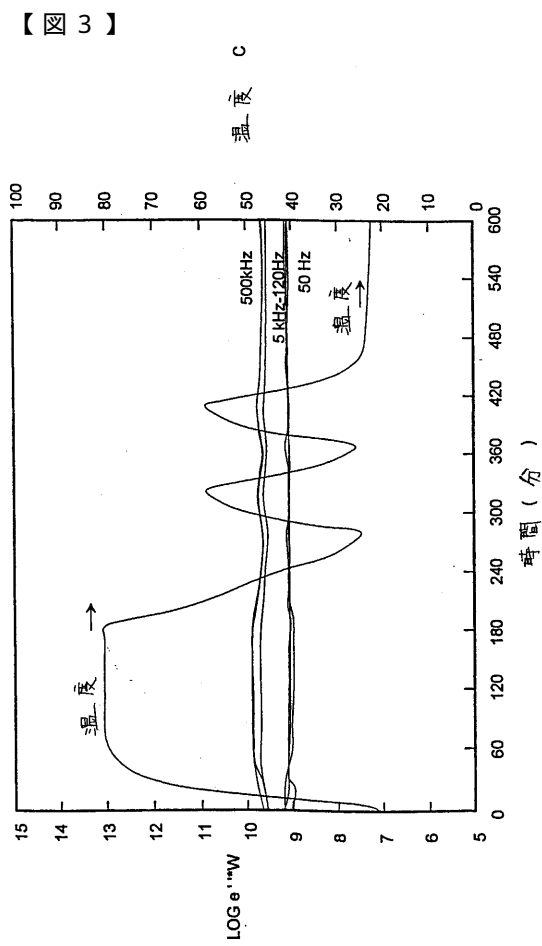


FIG. 3

フロントページの続き

(72)発明者 アントヌッチ, ジョセフ ティー .
アメリカ合衆国 フロリダ 3 2 2 2 3 , ジャクソンビル, ヒュージ エバーグリーン コート
1 1 9 4 0

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 0 0 1 2 7 5 (J P , A)
特表平 0 4 - 5 0 5 6 3 6 (J P , A)
米国特許第 0 5 4 0 7 5 9 3 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/36

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 4/66

H01M 4/74