



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월28일

(11) 등록번호 10-1892769

(24) 등록일자 2018년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D04H 1/4326 (2012.01) D04H 1/4382 (2012.01)

D06M 13/325 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7017815

(22) 출원일자(국제) 2011년12월06일

심사청구일자 2016년12월06일

(85) 번역문제출일자 2013년07월08일

(65) 공개번호 10-2013-0137014

(43) 공개일자 2013년12월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063512

(87) 국제공개번호 WO 2012/078616

국제공개일자 2012년06월14일

(30) 우선권주장

12/963,927 2010년12월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20070074628 A1

US20060240489 A1

JP2004308031 A

EP0401005 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 펠라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

데니스, 티., 조셉

미국 19365 펜실베니아주 파크스버그 웨스트 에잇
쓰 애비뉴 425

마주르, 스티븐

미국 19803 펠라웨어주 월밍تون 웰던 로드 4601

(74) 대리인

양영준, 김영

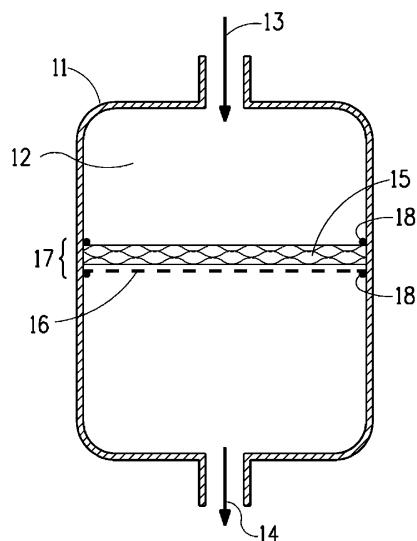
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 아미드화된 표면을 갖는 폴리이미드 나노웹 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹의 제조 및 용도에 관한 것이다. 용도는 여과 매질로서의 용도 및 배터리(batteries), 특히 리튬-이온 배터리의 분리판으로서의 용도를 포함한다. 본 발명은 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함한 여과 장치에도 관한 것이다. 본 발명은 또한 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함하는 다층 물품 및 이 다층 물품을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하는 물품으로서, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는, 20 내지 80 %의 다공성을 갖는 표면 영역을 갖는 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 작용기는 산소, 황 또는 질소를 포함하는 작용기를 더 포함하는 물품.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 작용기는 아민인 물품.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 나노섬유는 50 내지 500 나노미터 범위의 수 평균 직경에 의해 특징되는 것인 물품.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 나노섬유는 100 내지 400 나노미터 범위의 수 평균 직경에 의해 특징되는 것인 물품.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 하이드로카빌 라디칼은 포화 하이드로카빌 라디칼인 물품.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 포화 하이드로카빌 라디칼은 알킬 라디칼인 물품.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼인 물품.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 n-알킬 라디칼은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것인 물품.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드인 물품

청구항 11

방향족 폴리이미드 나노웹을 실온 내지 150°C 범위의 온도에서 1 내지 240분 범위의 기간동안, 하이드로카빌 라디칼을 포함하는 1차 아민의 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 하이드로카빌 라디칼은 산소, 황 또는 질소를 포함하는 작용기를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 작용기는 아민인 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서, 상기 나노웹은 50 내지 500 나노미터 범위의 수 평균 직경에 의하여 특징되는 나노섬유를 포함하는 방법.

청구항 15

제 11항에 있어서, 상기 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹의 제조 및 용도에 관한 것이다. 용도는 여과 매질로서의 용도 및 배터리(batteries), 특히 리튬-이온 배터리의 분리판으로서의 용도를 포함한다. 본 발명은 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함한 여과 장치에도 관한 것이다. 본 발명은 또한 아미드-개질된 표면을 갖는 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함하는 다층 물품 및 다층 물품을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드는 강도, 매우 다양한 환경에서의 화학적 불활성, 및 열 안전성의 조합으로 인해 시장에서 오랫동안 그 가치가 인정되어 왔다. 지난 몇년 간, 처음으로 폴리이미드의 매우 바람직한 성질과 고도로 다공성인 시트 구조물을 조합하여, 폴리이미드로 제조된 전기방사되거나(electrospun) 또는 전기블로잉된(electroblown) 부직 나노웹이 제조되어 왔다.

[0003] 공동계류 중인 출원 61/286618, 61/286628, 및 61/286623호는 완전(fully) 방향족 폴리이미드 나노웹의, Li-이온 배터리 및 기타 전기화학 전지에서 분리판으로서의 용도를 개시한다.

[0004] Honda 등, JP2004-308031A는 폴리아믹산 용액을 전기방사후 이어서 이미드화에 의한 폴리이미드 나노웹의 제조를 개시한다. 방향족 폴리이미드를 포함한 수천의 많은 폴리이미드 조성물이 개시되어 있다. 배터리 분리판으로서의 이용이 개시된다.

[0005] Jo 등, WO2008/018656은 완전히 방향족이 아닌 폴리이미드 나노웹의, Li 및 Li-이온 배터리에서 배터리 분리판으로서의 용도를 개시한다.

[0006] Hayes, 유럽 특허 제 0 401 00581호는 탄화수소를 반투과성, 선택투과성(permselective) 폴리이미드 막의 표면에 그래프팅하는 것을 개시한다.

[0007] 폴리이미드는 100°C의 온도에서 가수분해에 불안정한 것으로 알려져 있다.

[0008] 폴리이미드 필름의 특정 기재, 예컨대 에폭시에의 접착은 그 층들 사이에 특별 조제된 접착제의 이용을 종종 필요로 한다는 것도 알려져 있다.

[0009] 다양한 최종 용도를 위하여, 나노웹 구조의 다공성을 보유하는 한편, 방향족 폴리이미드 나노웹의 표면 화학을 개질시켜 혼화성을 개선하고, 습윤성을 증진 또는 감소시키고, 화학적 충격으로부터 표면을 보호할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0010] 한 측면에서, 본 발명은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하는 물품을 제공하며, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0011] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0012] 또 다른 측면에서, 본 발명은 방향족 폴리이미드 나노웹을 실온 내지 150°C 범위의 온도에서 1 내지 240분 범위의 기간동안 1차 아민 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 폴리이미드 나노웹의 표면을 화학적으로 변경하

는 공정을 제공하고, 상기 1차 아민은 하이드로카빌 라디칼을 포함하는 작용기를 포함한다.

[0013] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0014] 또 다른 측면에서, 본 발명은 고체 및 유체의 혼합물의 유체-풍부 부분이 표면-개질된 폴리이미드 나노웹을 통하여 수송되도록 하면서, 상기 혼합물의 고체-풍부 부분은 이렇게 수송되지 않도록 하는 방식으로, 고체 및 유체의 혼합물이 표면 개질된 폴리이미드 나노웹의 표면을 습윤적으로 침범하도록 하는 것을 포함하는 여과 방법을 제공하며, 여기에서 상기 표면-개질 폴리이미드 나노웹은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0015] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0016] 또 다른 측면에서, 본 발명은 여과될 혼합물 도입을 위한 제 1 포트 및 여과물 배출을 위한 제 2 포트가 갖추어진 하우징을 포함하는 장치인 여과 장치를 제공하고, 상기 하우징은 여과될 상기 혼합물에 의하여, 상기 혼합물의 유체-풍부 부분이 상기 표면-개질된 폴리이미드 나노웹을 통하여 수송되도록 하면서, 상기 혼합물의 고체-풍부 부분은 이렇게 수송되지 않도록 하는 방식으로, 그의 표면에 습윤적으로 침범되도록 밀봉 배치된 표면-개질된 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함하며; 상기 표면-개질 폴리이미드 나노웹은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0017] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0018] 또 다른 측면에서, 본 발명은 제 1 전극 재료, 제 2 전극재료, 및 상기 제 1 및 제 2 전극 재료 사이에 배치되어 이들과 접촉하는 다공성 분리판을 제공하고, 여기에서 상기 다공성 분리판은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0019] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0020] 또 다른 측면에서, 본 발명은 그 안에 배치된 하우징, 전해질, 및 상기 전해질 내에 적어도 부분적으로 침지된 다층 물품을 포함하는 전기화학 전지를 제공하며; 상기 다층 물품은 제 1 금속 집전장치, 상기 제 1 금속 집전장치와 전기 전도성 접촉 상태의 제 1 전극 재료, 상기 제 1 전극 재료와 이온 전도성 접촉 상태의 제 2 전극 재료, 상기 제 1 전극 재료와 상기 제 2 전극 재료 사이에 배치되어 이들과 접촉하고 있는 다공성 분리판; 및 상기 제 2 전극 재료와 전기 전도성 접촉 상태에 있는 제 2 금속 집전 장치를 포함하고, 여기에서 다공성 분리판은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0021] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

도면의 간단한 설명

[0022] <도 1>

도 1은 본 발명의 여과 장치의 한 실시양태를 나타낸다.

<도 2>

도 2는 본 발명의 다층 물품의 한 실시양태를 나타낸다.

<도 3>

도 3은 본 발명의 다층 물품의 프리즘형 다중-전지(multi-cellular) 실시양태를 나타낸다.

<도 4a 및 4b>

도 4a 및 4b는 본 발명의 다층 물품의 추가 실시양태의 도식적 설명이다.

<도 5>

도 5는 본 발명의 다층 물품 제조에 적합한 장치의 도식적 설명이다.

<도 6>

도 6은 본 발명의 다층 물품의 나선형 실시양태이다.

<도 7>

도 7은 본 발명의 실시에서의 이용에 적합한 폴리이미드 나노웹의 제조에 사용된 전기블로잉 장치의 도식적 설명이다.

<도 8a>

도 8a는 아미드화되지 않은 폴리이미드 나노웹의 주사 전자 마이크로그래프를 나타낸다.

<도 8b>

도 8b는 아미드화된 도 8a의 폴리이미드 나노웹의 주사 전자 마이크로그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

본 발명은 변경된 표면 장력, 새로운 화학 작용성, 및 화학 분해에 대한 증진된 내성에 의하여 다양하게 특징되는 표면-개질된 방향족 폴리이미드 나노웹을 제공한다. 본 명세서에서 표면-개질된 방향족 폴리이미드 나노웹은 여과 매질로서, 배터리, 특히 리튬 이온 배터리에서의 분리판으로서 유용하다.

[0024]

본 발명의 목적에 있어서, "부직(nonwoven)"이라는 용어는 ISO 9092 정의로 이용된다: "추가적으로 바느질되었는지의 여부에 관계없이, 직조, 니팅(knitted), 터프트되거나(tufted), 결합사 또는 필라멘트(filament)를 통합한 스티치-결합(stitch-bonded), 또는 습식 밀링에 의해 펠트화된 생성물 및 종이는 제외하고, 마찰, 및/또는 응집 및/또는 접착에 의하여 결합된, 방향성 있게 또는 임의로 배향된 섬유들의 제조 시트(sheet), 웹(web) 또는 솜(batt). 섬유는 천연 또는 제조 기원일 수 있다. 이들은 스탤플(staple) 또는 연속 필라멘트일 수 있거나 또는 현장 (in situ) 형성될 수 있다". 본 명세서에서 사용된 "나노웹"이라는 용어는 부직 물품의 서브세트(subset)를 나타내며, 여기에서 섬유는 1 마이크로미터 미만의 단면 직경으로 특징되는 "나노섬유"로 명명되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 나노웹은 비교적 편평하고, 연성이며, 다공성인 평면 구조물로 정의되며, 하나 이상의 연속적인 필라멘트들의 레이-다운(lay-down)에 의하여 형성된다.

[0025]

본 명세서에서 사용된 "나노섬유"라는 용어는 수 평균 직경이 1000 nm 미만, 800 nm 미만, 약 50 nm 내지 500 nm, 및 심지어는 약 100 내지 400 nm인 섬유를 의미한다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.

[0026]

본 발명에서 사용된 나노섬유는 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어진다. 예로서, 본 발명에서 사용된 나노섬유는 80 중량% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 90 중량% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 95 중량% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 99 중량% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 99.9 중량% 초과의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드, 또는 100 중량%의 하나 이상의 완전 방향족 폴리이미드로부터 제조될 수 있다.

[0027]

본 발명에 적합한 나노웹은 폴리아믹산(PAA) 용액의 전기블로잉, 전기방사, 또는 용융 블로잉으로 이루어진 군으로부터 선택된 공정에 의하여 제작될 수 있으며, 이에따라 제작된 PAA 나노웹은 이어서 이미드화될 수 있다. 하기 제시된 특정 실시양태들에서 사용된 나노웹은 전기블로잉에 의하여 제조되었다. 나노웹을 형성하기 위한 중합체 용액의 전기블로잉은 Kim 등의 미국 특허공보 제 2005/0067732호에 어느정도 상세하게 설명되어 있다.

[0028]

방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹은 본 발명의 실시에 적합하다. 방향족 폴리이미드는 그의 중합체 골격 반복 단위 내에 적어도 하나의 방향족 부분을 갖는 것으로써 특징된다. 간략하게는, 본 명세서에서 사용된 것과 같은, "나노웹"이라는 용어는 "방향족 폴리이미드를 포함하는 나노웹"을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 적합한 나노웹은 그의 중합체 골격 반복 단위 내에 적어도 하나의 방향족 부분을 갖는 것으로서 특징된 폴리아믹산의 이미드화에 의하여 형성된다. 적합한 PAA는, 적어도 이를 중 하나는 방향족인, 적어도 하나의 카르복실산 2무수물과 적어도 하나의 다이아민과의 축합 중합에 의하여 제조된다.

[0029]

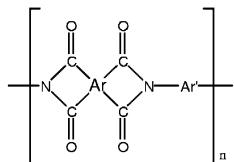
한 실시양태에서, 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드이다. "완전 방향족 폴리이미드 나노웹"이라는 용어는, 그 PAA가 적어도 하나의 방향족 카르복실산 2무수물과 적어도 하나의 방향족 다이아민의 축합 중합에 의하여 제조된 것인 PAA 나노웹의 이미드화에 의해 형성된 나노웹을 의미한다. 한 실시양태에서, 본 발명에서의 사용에 적합한 완전 방향족 폴리이미드 나노웹은 적어도 90% 이미드화된 폴리이미드를 포함하고, 여기에서 중합체 골격 내에서 인접한 고리를 간의 연결의 적어도 95%는 공유 결합 또는 에테르 연결 중 하나에 의하여 달성된다. 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하의 연결은 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드 또는 포스폰 작용기 또는 이들의 조합에 의하여 달성될 수 있다. 중합체 골격을 구성하는 방향족 고리의 5% 이하는 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드 또는 포스폰의 고리 치환체를 가질 수 있다. 90% 이미드화는, 폴리아믹산 전구체의 아믹산 작용기의 90%가 이미드로 전환되었음을 의미한다. 바람직하게는, 완전 방향족 폴리이미드는 지방족 탄소, 설파이드, 설품, 포스파이드 또는 포스폰을 포함하지 않는다.

[0030]

적합한 방향족 2무수물은 이에 제한되지는 않지만, 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA), 바이페닐테트라카르복실산 2무수물(BPDA) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 방향족 다이아민은 이에 제한되지는 않지만, 옥시다이아닐린(ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (RODA) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 2무수물은 파이로멜리트산 2무수물, 바이페닐테트라카르복실산 2무수물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 다이아민은 옥시다이아닐린, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 및 이들의 혼합물을 포함한다. PMDA 및 ODA가 가장 바람직하다.

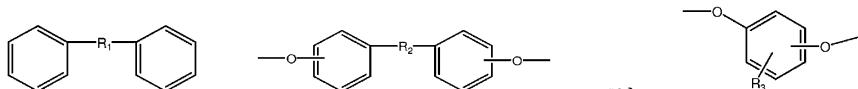
[0031]

적합한 완전 방향족 폴리이미드는 하기 구조식에 의해 설명된다



[0032]

[식 중, $n \geq 500$, 바람직하게는 ≥ 1000 , Ar 및 Ar'은 각각 독립적으로, 이에 제한되지는 않지만, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 다이페닐아민, 벤조페논, 다이페닐 알케닐을 포함하는 방향족 화합물로부터 형성된 방향족 라디칼이며, 여기에서 알케닐은 1-3 탄소, 다이페닐술폰, 다이페닐설파이드, 다이페닐포스폰, 다이페닐포스페이트, 피리딘을 포함하거나

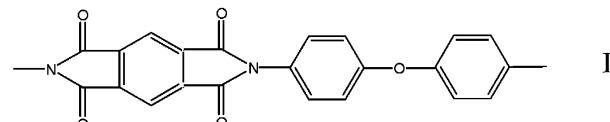


[0034]

식 중, R1, R2 및 R3은 독립적으로 1-3 탄소를 갖는 알케닐 라디칼이다].

[0035]

한 실시양태에서, 폴리이미드 나노웹은 파이로멜리트산 2무수물 (PMDA) 및 옥시-다이아닐린 (ODA)으로부터 형성된 폴리이미드 나노입자로 본질적으로 이루어지고, 하기 구조의 화학식 I로 표시되는 반복 단위를 갖는다.



[0036]

폴리이미드는 반복 단위를 형성하는 축합 반응물의 통칭으로 전형적으로 지칭된다. 그 실시는 본 명세서에서 이후 계속된다. 따라서, 화학식 I로 표시된 반복 단위로 본질적으로 이루어지는 폴리이미드는 PMDA/ODA로 명명된다.

[0037]

본 명세서의 발명이 이에 의해 제한되지는 않지만, 중합 방법은 방향족 폴리이미드 나노웹의 화학적 불활성에 영향을 줄 수 있는 것으로 여겨진다. 과량의 2무수물은 화학적 활성 수소가 있는 아민 말단기를 갖는 폴리이미드를 결과로서 초래한다. 2무수물을 약간 과량으로 갖도록 화학양론을 조정하거나 또는 프탈산 무수물과 같은 1무수물로 아민을 말단-캡핑(end-capping) 함으로써, 이러한 활성 수소를 탈활성화시킬 수 있다.

[0038]

폴리아믹산은 먼저 용액으로 제조된다; 전형적인 용매는 다이메틸아세트아미드 (DMAc) 또는 다이메틸포름아미드 (DMF)이다. 본 발명의 실시에 적합한 한 방법에서, 폴리아믹산의 용액은, 앞서 언급된 Kim 등, 및 상세하게는

하기에 기재되는 것과 같은, 전기블로잉에 의하여 나노웹으로 형성된다. 본 발명의 실시에 적합한 선택적인 방법에서, 폴리아믹산의 용액은 문헌[Huang 등, Adv. Mat. DOI: 10.1002/adma.200501806]에서 설명된 것과 같은 전기방사에 의하여 나노웹으로 형성된다. 본 명세서에서 사용된 완전 방향족 폴리이미드는 매우 불용성이다. 본 발명의 실시자는 폴리아믹산으로부터 먼저 나노웹을 형성하여야만 하고, 이어서 형성된 나노웹을 이미드화 시켜야 한다.

[0041] 이렇게 형성된 폴리아믹산 나노웹의 이미드화는, 먼저 이 나노웹을 질소 퍼지 하에 진공 오븐 내 약 100°C의 온도에서 용매 추출시킴으로써 편리하게 수행될 수 있다; 추출에 이어, 나노웹을 그 후 약 10분 이하, 바람직하게는 5분 이하 동안 300 내지 350°C의 온도에서 가열하여 나노웹을 완전히 이미드화시킨다. 본 명세서의 공정에 따른 이미드화 결과 적어도 90%, 바람직하게는 100%의 이미드화가 일어난다. 대부분의 경우에서, 분석 방법들은 100 % 이미드화는 오랜 이미드화 기간 후에도, 드물게 달성됨을 보여준다. 실시 목적으로, 이미드화 백분율 대 시간 곡선의 경사가 0인 경우, 완전한 이미드화가 달성된 것이다.

[0042] 본 발명의 실시에 적합한 방향족 폴리이미드 나노웹은 적어도 0.2의 결정성 지수에 의하여 특징되는 소위 증진된 나노웹일 수 있다. 한 실시양태에서, 증진된 나노웹은 적어도 0.2의 결정성 지수를 갖는 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어진다. 증진된 방향족 폴리이미드 나노웹은, 증진되지 않은 대응 방향족 폴리이미드 나노웹에 대하여, 물리적 성질에서 더욱 높은 강도, 더욱 낮은 전해질 용매 소비(uptake), 및 감소된 전해질 용매-유도된 손실에 의하여 특징된다. 본 발명의 증진된 방향족 폴리이미드 나노웹의 성질에서의 관찰되는 증진은, 증진된 나노웹 제조 공정 동안 발전되는 결정성에서의 증가에 적어도 부분적인 원인이 있는 것으로 여겨진다.

[0043] 본 발명에서의 이용에 적합한 증진된 방향족 폴리이미드는 어닐링 범위 내에서 방향족 폴리이미드를 가열함으로써 제조된다. 어닐링 범위는 재료의 조성에 크게 의존한다. 어닐링 범위는 PMDA/ODA의 경우 400-500°C이다. BPDA/RODA의 경우, 이는 약 200°C이고; BPDA/RODA는 400°C로 가열되는 경우, 분해될 것이다. 일반적으로, 본 명세서에서의 공정에서 어닐링 범위는 이미드화 온도의 적어도 50°C 초과의 온도에서 시작된다.. 본 발명의 목적을 위하여, 소정의 방향족 폴리아믹산 나노웹에 대한 이미드화 온도는 500°C 미만의 온도로, 이 온도에서의 열중량측정(thermogravimetric) 분석에서 가열 속도 50°C/분로, % 중량 손실/°C 은 중량%에서 ± 0.005% 및 ± 0.05°C의 정밀도로 1.0 미만, 바람직하게는 0.5 미만으로 감소한다. 완전 방향족 폴리이미드 나노웹은 5초 내지 20분, 바람직하게는 5초 내지 10분의 기간 동안 어닐링 범위 내에서 가열시킨다.

[0044] 한 실시양태에서, 용액으로부터의 축합 중합에 이어 나노웹의 전기 블로잉에 의해 생산된 PMDA/ODA 아믹산 나노웹을 진공 오븐 내에서 먼저 약 100°C로 가열하여 잔류 용매를 제거한다. 용매 제거 후, 나노웹을 300-350°C 범위의 온도로 가열하고, 아믹 작용기의 적어도 90%가 이미드 작용기로 전환(이미드화)될 때까지, 바람직하게는 아믹 작용기의 100%가 이미드화 될 때까지, 15분 미만, 바람직하게는 10분 미만, 가장 바람직하게는 5분 미만의 기간 동안 유지시킨다. 이에 따라 이미드화된 나노웹을 그 후 400 - 500°C 범위, 바람직하게는 400 - 450°C의 범위의 온도로, 결정성 지수 0.2가 달성될 때 까지 5초 내지 20분 동안 가열시킨다.

[0045] 본 명세서에서 이용된 "결정성 지수"라는 파라미터는 광각(Wide-Angle) X선 회절(WAXD)로부터 측정된 상대적 결정성 파라미터를 지칭한다. WAXD 스캔은 1) 백그라운드 신호; 2) 정렬되었으나(ordered) 무정형인 영역으로부터의 산란; 3) 결정성 영역으로부터의 산란으로 이루어진다. 결정성 피크로 확인된 피크 하에서의 적분 대 백그라운드를 공제한 전체 스캔 곡선 하에서의 적분의 비가 결정성 지수이다.

[0046] 한 측면에서, 본 발명은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하는 물품을 제공하며, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0047] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0048] 본 명세서에서의 이용에 적합한 나노웹은 자유 표면 영역을 갖는 것으로써 특징된 랜덤 중첩(random overlapping) 섬유로 만들어진다. 나노웹의 자유 표면 영역은 액체 또는 기체 시약에 의한 접촉에 이용가능한 표면 영역이다. 나노웹의 자유 표면 영역은 본질적으로 각 구성성분 섬유의 표면 영역의 합이며, 둘 이상의 섬

유의 중첩에 의하여 차단된 영역은 제외한다. 자유 표면 영역의 직접적인 측정 방법은 공지이며, 예컨대 질소 흡착, 수은 다공성도측정(mercury porosimetry) 및 헬륨 비중측정방법이 있다. 본 발명의 목적에 적합한 폴리 이미드 나노웹은 20 내지 80 %의 다공성에 의하여 특징된다. 한 실시양태에서, 다공성은 30 내지 60 %의 범위이다.

[0049] 또다른 측면에서, 본 발명은 방향족 폴리이미드 나노웹을 실온 내지 150°C 범위의 온도에서 1 내지 240분 범위의 기간동안 1차 아민 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 폴리이미드 나노웹의 표면을 화학적으로 변경하는 공정을 제공하고, 상기 1차 아민은 하이드로카빌 라디칼을 포함하는 작용기를 포함한다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0050] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0051] 아민 용액의 농도에 대한 특별한 제한은 없으나, 본 발명의 실시에서, 약 1중량% 이하의 농도에서 폴리이미드 나노웹 표면에 대한 관찰가능한 효과는 거의 없는 것으로 발견된다.

[0052] 폴리이미드 나노웹 표면의 아미드화 이후, 이렇게 처리된 나노웹을 수 회의 톨루엔 세척으로 헹구어 미반응 아민을 제거하는 것이 바람직하다. 일부 경우에는, 아미드화 폴리이미드 나노웹을 건조시키는 것이 바람직하다. 건조는 95°C에서 달성될 수 있다.

[0053] 본 발명의 공정의 한 실시양태에서, 1차 아민 용액은 0.1 내지 0.5 M 범위의 농도를 갖는다. 한 실시양태에서, 기간은 1 내지 60분의 범위이다.

[0054] 지방족 아민 용액 형성에 적합한 용매는, 이에 제한되지는 않지만 N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 톨루엔 및 자일렌을 포함한다. 한 실시양태에서, 용매는 N,N-다이메틸포름아미드이다. 본 발명의 실시에 적합한 지방족 아민은, 이에 제한되지는 않지만 옥타데실아민, 헥사데실아민, 또는 도데실아민, 헥사메틸렌 디아이아민, 히스타민, 에틸렌 디아이아민을 포함한다.

[0055] 또다른 측면에서, 본 발명은 고체 및 유체의 혼합물 중의 유체-풍부 부분이 표면-개질된 폴리이미드 나노웹을 통하여 수송되도록 하면서, 상기 혼합물의 고체-풍부 부분은 이렇게 수송되지 않도록 하는 방식으로, 고체 및 유체의 혼합물이 표면 개질된 폴리이미드 나노웹의 표면을 습윤적으로 침범하도록 하는 것을 포함하는 여과 방법을 제공하며; 상기 표면-개질 폴리이미드 나노웹은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0056] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0057] 본 방법의 한 실시양태에서, 나노섬유는 1000 nm 미만, 800 nm, 약 50 nm 내지 500 nm, 및 짐지어는 약 100 내지 400 nm의 수평균 직경에 의하여 특징된다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.

[0058] 본 방법의 한 실시양태에서, 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드이다. 추가의 실시양태에서, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA이다.

[0059] 본 명세서의 나노웹은 유체 스트림으로부터의 미세한 미립자의 제거를 위한 소위 다층 여과(depth filtration)에 아주 적합하다. 한 실시양태에서, 유체 혼합물은 그 안에 포함된 미립자 물질을 유지하고 있는 기체이다. 선택적인 실시양태에서, 유체 혼합물은 그 안에 포함된 미립자 물질을 유지하고 있는 액체이다. 추가의 실시양태에서, 기체는 기체 혼합물이다. 선택적인 실시양태에서, 액체는 액체 혼합물이다. 본 발명의 표면-개질 방향족 폴리이미드 나노웹은, 그의 표면의 액체에 대한 친화도가 2차 아민의 하이드로카빌 라디칼의 특이적 선택

에 따라 조정될 수 있다는 특징을 갖는다. 예로서, 비교예 A에서 나타낸 바와 같이, 아미드화에 의해 표면개질되지 않은 방향족 폴리이미드의 물 접점각(contact angle)은 105° 였으며, 한편 실시예 9에서 옥타데실아민으로 아미드화한 후, 접점각은 146° 로, 소수성에서의 실질적인 증가를 나타낸다. 본 명세서의 표면 개질된 방향족 폴리이미드 나노웹은 강한 염기성 조건에서의 여과 조건 및 높은 수증기 함량에 의해 특징되는 환경에 매우 적합하다. 본 발명의 표면 개질된 폴리이미드 나노웹은 수증기 존재 하에서 현저히 감소된 팽윤 및 부수적으로 감소된 크기 불안정성을 나타낸다. 유체의 수송은 중력, 압력 및 모세관 작용과 같은 통상의 수단에 의하여 실행될 수 있다.

[0060] 또 다른 측면에서, 본 발명은 분리될 혼합물 도입을 위한 제 1 포트 및 여과물 배출을 위한 제 2 포트가 갖추어진 하우징을 포함하는 여과 장치를 제공하며, 상기 하우징은 상기 혼합물에 의하여, 상기 혼합물의 유체-풍부 부분이 상기 표면-개질된 폴리이미드 나노웹을 통하여 수송되도록 하면서, 상기 혼합물의 고체-풍부 부분은 이렇게 수송되지 않도록 하는 방식으로, 그의 표면 상에 습윤적으로 침범되도록 밀봉 배치된 표면-개질된 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함하며; 상기 표면-개질 폴리이미드 나노웹은 방향족 폴리이미드의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0061] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0062] 여과 장치의 한 실시양태에서, 나노섬유는 1000 nm 미만, 800 nm, 약 50 nm 내지 500 nm, 및 심지어는 약 100 nm 내지 400 nm의 수 평균 직경에 의하여 특징된다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.

[0063] 여과 장치의 한 실시양태에서, 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드이다. 추가의 실시양태에서, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA이다.

[0064] 한 실시양태에서, 여과 장치는, 상기 나노웹의 두께 방향에서의 압력 차이의 결과로 인한 표면 개질된 방향족 폴리이미드 나노웹의 뒤틀림을 방지하기 위하여 경성 지지 부재를 더 포함한다. 상기 경성 지지 부재는 나노웹에서 배출시 여과물의 자유 유동을 가능하게 하는 개방된 설계 구조의 것이다. 여과 장치의 실시양태는 도 1에 나타내었다. 도 1 참조시, (11)은 내부 공간(12)을 한정하는 하우징이다. 적합한 하우징은 특정 여과 적용에 적당한 임의의 재료로 제작될 수 있다. 많은 적용에서, 스텐레스 스틸, 특히 316 형이 허용 가능한 하우징 재료이다. 나타낸 바와 같이, 하우징은, 여과될 혼합물이 이를 통해 내부 공간 (12)으로 도입되는 유입 포트(13) 및 여과물이 이에 의하여 제거되는 유출 포트 (14)를 제공한다. 본 발명의 표면 개질된 방향족 폴리이미드 나노웹 (15)은 필터 부재 (17)를 형성하는 개방 구조를 갖는, 경성 지지 부재 (16)와 조합된다. 필터 부재(17)는 내부 공간 (12)에 배치되어 고형분들을 여과물로부터 분리하고, 밀봉재 (18)을 이용하여 그 내부에 밀봉 고정되어 누수를 방지한다. 본 기술 분야에 알려지고 특정 여과 적용에 적당한 임의의 밀봉 수단이 본 발명의 실시에 적합하다. 적합한 밀봉 수단은 o-링(o-ring), 고무 및 금속 모두일 수 있는 가스켓(gasketing), 코킹(caulking), 그리스(grease), 등을 포함한다.

[0065] 상기 설명에서, "적당한"이라는 용어는, 여과 장치의 구성 재료가 분리될 혼합물의 화학 성질, 여과 온도를 고려해서, 한편으로는 구성 재료가 부식, 갈라짐, 또는 기타 분해 되지 않고, 다른 한편으로는 유체 스트림의 오염이 회피되도록 선택되어야만 한다는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0066] 또 다른 측면에서, 본 발명은 제 1 전극 재료, 제 2 전극재료, 및 상기 제 1 및 제 2 전극 재료 사이에 배치되어 이들과 접촉하는 다공성 분리판을 제공하고, 여기에서 상기 다공성 분리판은 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지는 복수의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

- [0067] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.
- [0068] 여과 장치의 한 실시양태에서, 나노섬유는 1000 nm 미만, 800 nm, 약 50 nm 내지 500 nm, 및 짐지어는 약 100 내지 400 nm의 수 평균 직경에 의하여 특징된다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.
- [0069] 다층 물품의 한 실시양태에서, 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드이다. 추가의 실시양태에서, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA이다.
- [0070] 한 실시양태에서, 제 1 및 제 2 전극 재료는 상이하며, 본 발명의 다층 물품은 배터리에 유용하다. 다른 실시 양태에서, 제 1 및 제 2 전극 재료는 동일하며, 본 발명의 다층 물품은 커패시터(capacitor), 특히 "전자 이중 층 커패시터"로서 알려진 부류의 커패시터에 유용하다.
- [0071] 한 실시양태에서, 제 1 전극 재료, 분리판, 및 제 2 전극 재료는 라미네이트 형태로 서로 부착되어 접촉되어 있다. 한 실시양태에서, 각 전극 재료는 하나 이상의 중합체 및 기타 첨가제와 조합되어, 2개의 맞선(opposing) 표면을 갖는 나노웹 분리판의 표면에 부착 적용되는 페이스트를 형성한다. 압력 및/또는 열을 적용하여 부착 라미네이트를 형성할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 다층 물품이 리튬 이온 배터리에 사용된 한 실시양태에서, 제 1 전극 재료는 Li 이온에 대한 삽입 (intercalating) 재료를 포함하는 음전극 재료이다. 한 실시양태에서, 음전극 재료는 탄소, 흑연, 코크, 리튬 티타네이트, Li-Sn 합금, Si, C-Si 콤포지트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 추가의 실 시양태에서, 제 2 전극 재료는, 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 포스페이트, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 포스페이트, 리튬 코발트 포스페이트, MNC ($\text{LiMn}(1/3)\text{Co}(1/3)\text{Ni}(1/3)\text{O}_2$), NCA ($\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{CoyAl}_z)\text{O}_2$), 리튬 망간 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 양전극 재료이다.
- [0073] 한 실시양태에서, 본 명세서의 다층 물품은 적어도 하나의 제 1 또는 제 2 전극 재료가 부착하여 접촉하고 있는 적어도 하나의 금속 집전 장치를 포함한다. 바람직하게는 본 명세서의 다층 물품은 각 전극 재료와 부착하여 접촉하고 있는 금속 집전 장치를 더 포함한다.
- [0074] 본 발명의 다층 물품의 추가의 실시양태에서, 적어도 하나의 전극 재료는 집전 장치로서의 역할을 하는 비다공 성 금속 시트 상에 코팅된다. 바람직한 실시양태에서, 모든 전극 재료는 이렇게 코팅된다. 본 명세서의 전기 화학 전지의 배터리 실시양태에서, 금속 집전 장치는 상이한 금속들을 포함한다. 본 발명의 전기화학 전지의 커패시터 실시양태에서, 금속 집전 장치는 동일한 금속을 포함한다. 본 발명에서의 이용에 적합한 금속 집전 장치는 바람직하게는 금속 호일이다.
- [0075] 도 2는 본 발명의 다층 물품의 한 실시양태를 나타낸다. 도 2를 참조하여, 여기 나타낸 본 발명의 다층 물품은, 완전 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어진 폴리이미드 나노섬유로 본질적으로 이루어지고, 음전극 (22)와 양전극 (23) 사이에 배치된, 다공성 나노웹 분리판 (21)을 포함하며, 상기 각 전극은 비다공성 전도성 금속 호일 (24a 및 24b) 상에 각각 퇴적되어 있다. 한 실시양태에서, 음전극 (22)은 탄소, 바람직하게는 흑연을 포함하며, 금속 호일 (24a)은 구리 호일이다. 또 다른 실시양태에서, 양전극 (23)은 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 포스페이트 또는 리튬 망간 산화물이고, 금속 호일 (24b)은 알루미늄 호일이고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 ~ 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 ~ 20 탄소 길이이다.
- [0076] 한 실시양태에서, 다층 물품은:
- [0077] 제 1 금속 집전 장치를 포함하는 제 1층;
- [0078] 제 1 금속 집전 장치와 부착 접촉된, 제 1 전극 재료를 포함하는 제 2층;
- [0079] 제 1 전극 재료와 부착하여 접촉된, 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함하는 제 3층 [상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다];
- [0080] 방향족 폴리이미드 나노웹과 부착 접촉하고 있는, 제 2 전극재료를 포함한 제 4층;

- [0081] 및
- [0082] 제 2 전극 재료와 부착 접촉하고 있는 제 2 금속 집전 장치를 포함하는 제 5층
- [0083] 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.
- [0084] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.
- [0085] 한 실시양태에서, 제 1층은 구리 호일이고, 제 2층은 탄소, 바람직하게는 흑연이다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 방향족 폴리이미드 나노웹은 증진된 방향족 폴리이미드 나노웹이다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 방향족 폴리이미드 나노웹은 완전 방향족 폴리이미드 나노웹이다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 완전 방향족 폴리이미드 나노웹은 증진된 완전 방향족 폴리이미드 나노웹이다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 완전 방향족 폴리이미드 나노웹은 PMDA/ODA이다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 PMDA/ODA 나노웹은 증진된 PMDA/ODA 나노웹이다. 또다른 실시양태에서, 제 4층은 리튬 코발트 산화물이고, 제 5층은 알루미늄 호일이다.
- [0086] 한 실시양태에서, 제 1층은 구리 호일이고, 제 2층은 탄소, 바람직하게는 흑연이고, 제 3층은 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어진 나노웹이고, 제 4층은 리튬 코발트 산화물이고, 제 5층은 알루미늄 호일이며, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.
- [0087] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.
- [0088] 추가의 실시양태에서, 호일은 양 또는 음의 전기활성 재료로 양쪽 면이 코팅된다. 이는, 도 3에 나타낸 것과 같이, 양면 호일을 본 발명의 방향족 폴리이미드 나노웹과 번갈아 적층함에 의하여, 임의의 크기 - 및 전압 -의 프리즘형(prismatic) 스택의 예비 형성(ready formation)을 가능하게 한다. 이렇게 나타낸 바와 같은 스택은 전형적으로 하우징(31) 내에 배치되며, 이는 전해질 용액(32)로 충전된다. 스택은, 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 복수의 상호연결된 다층 물품을 포함한다. 도 3을 참조하여, 다수의 다공성 폴리이미드 나노웹 분리판(21)이 음전극(22)과 양전극(23)의 교호 층과 함께 스택된다. 한 실시양태에서, 음전극 재료(22)는, 구리 호일(24a)의 양면 상에 퇴적된 탄소, 바람직하게는 흑연이고, 양전극 재료(23)는 알루미늄 호일(24b)의 양면 상에 퇴적된 리튬 코발트 산화물이며, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.
- [0089] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.
- [0090] 본 발명의 물품의 선택적인 실시양태를 도 4a에 나타내었다. 도 4a를 참조하여, 본 발명의 물품은, 음전극(22)과 양전극(23) 사이에 배치된 완전 방향족 폴리이미드의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 이용에 적합한 다공성 나노웹 분리판(21)을 포함하고, 각 전극은 나노웹의 반대 면 상에 직접 퇴적되어 있으며, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다. 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

이이다.

[0091] 전극 재료는 예컨대 페이스트 압출, 인쇄를 포함하는 공지된 방법에 의하여 나노웹 상에 퇴적된다. 한 실시양태에서, 음극은 탄소, 바람직하게는 흑연을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 양극은 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 포스페이트 또는 리튬 망간 산화물, 바람직하게는 리튬 코발트 산화물을 포함한다.

[0092] 도 4a의 구조의 추가 실시양태를 도 4b에 나타내었으며, 여기에서 금속 호일 층(24)가 나타낸 바와 같이, 도 4a의 구조에 추가되었다. 바람직한 실시양태에서, 도 4b의 다층 구조를 라미네이션하여, 층들간의 밀접한 표면 대 표면 접촉 및 부착을 제공한다.

[0093] 또다른 측면에서, 본 발명은 그 안에 배치된 하우징, 전해질, 및 이 전해질 중에 적어도 부분적으로 침지된 다층 물품을 포함하는 전기화학 전지를 제공하고; 상기 다층 물품은 제 1 금속 집전장치, 상기 제 1 금속 집전장치와 전기 전도성 접촉 상태의 제 1 전극 재료, 상기 제 1 전극 재료와 이온 전도성 접촉 상태의 제 2 전극 재료, 상기 제 1 전극 재료와 상기 제 2 전극 재료 사이에 배치되어 이들과 접촉하고 있는 방향족 폴리이미드 나노웹 분리판; 및 상기 제 2 전극 재료와 전기 전도성 접촉 상태에 있는 제 2 금속 집전 장치를 포함하고, 여기에서 방향족 폴리이미드 나노웹 분리판은 다수의 나노섬유를 포함하는 나노웹을 포함하고, 여기에서 상기 나노섬유는 방향족 폴리이미드로 본질적으로 이루어지고, 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0094] 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0095] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0096] 여과 장치의 한 실시양태에서, 나노섬유는 1000 nm 미만, 800 nm, 약 50 nm 내지 500 nm, 및 심지어는 약 100 내지 400 nm의 수 평균 직경에 의하여 특징된다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.

[0097] 전기화학 전지의 한 실시양태에서, 방향족 폴리이미드는 완전 방향족 폴리이미드이다. 추가의 실시양태에서, 완전 방향족 폴리이미드는 PMDA/ODA이다.

[0098] 본 발명의 전기화학 전지의 한 실시양태에서, 다층 물품의 제 1층은 구리 호일이고, 제 2층은 탄소, 바람직하게는 흑연이다. 본 발명의 전기화학 전지의 추가의 실시양태에서, 제 3층의 방향족 폴리이미드 나노웹 분리판은 증진된 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 방향족 폴리이미드 나노웹 분리판은 완전 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 완전 방향족 폴리이미드 나노웹 분리판은 증진된 완전 방향족 폴리이미드 나노웹을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 완전 방향족 폴리이미드 나노웹은 PMDA/ODA를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 제 3층의 PMDA/ODA 나노웹 분리판은 증진된 PMDA/ODA 나노웹을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 제 4층은 리튬 코발트 산화물이고, 제 5층은 알루미늄 호일이다.

[0099] 한 실시양태에서, 제 1층은 구리 호일이고; 제 2층은 탄소, 바람직하게는 흑연이고; 제 3층은 PMDA/ODA의 나노섬유로 본질적으로 이루어지는 나노웹이고; 제 4층은 리튬 코발트 산화물이고; 제 5층은 알루미늄 호일이고, 여기에서 상기 나노웹은 그의 적어도 일부가 하이드로카빌 라디칼을 포함한 작용기를 포함하는 2차 아미드를 포함하는 자유 표면 영역을 갖는다.

[0100] 하이드로카빌 라디칼은 포화 또는 올레핀성 불포화일 수 있으며, 방향족 치환체를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 하이드로카빌 라디칼은 포화 탄화수소이다. 추가의 실시양태에서, 탄화수소는 알킬 라디칼이다. 추가의 실시양태에서, 알킬 라디칼은 n-알킬 라디칼의 형태이다. 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 10 - 30 탄소 길이의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, n-알킬 라디칼은 15 - 20 탄소 길이이다.

[0101] 한 실시양태에서, 상기 작용기는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 더 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기는 아미노기이다.

[0102] 본 발명의 전기화학 전지의 한 실시양태에서, 제 1 및 제 2 전극 재료는 상이하며, 본 발명의 전기화학 전지는 배터리, 바람직하게는 리튬 이온 배터리이다. 본 발명의 전기화학 전지의 선택적인 실시양태에서, 제 1 및 제

2 전극 재료는 동일하며, 본 발명의 전기화학 전지는 커패시터, 바람직하게는 전자 이중층 커패시터이다. 전극 재료는 동일한 것으로 언급되는 경우, 이는 전극재료들이 동일한 화학 조성을 포함한다는 것을 의미한다. 그러나, 이들은 입자 크기와 같은 일부 구조적 요소에서는 상이할 수 있다.

[0103] 도 3을 다시 참조하여, 본 발명의 전기화학 전지는, 적층된 스택이 액체 전해질 (32)을 담고 있는 금속 "캔"일 수 있는, 액체가 새지않는 하우징(31) 내에 하우징되는 경우, 도 3에 나타낸 바와 같이 형성된다. 추가의 실시양태에서, 액체 전해질은 유기 용매 및 그 안에서 가용성인 리튬염을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄ 또는 LiClO₄이다. 추가의 실시양태에서, 유기 용매는 하나 이상의 알킬 카보네이트를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 알킬 카보네이트는 에틸렌 카보네이트 및 다이메틸카보네이트의 혼합물을 포함한다. 염 및 용매 농도의 최적 범위는 사용된 특정 재료 및 예상되는 이용 조건에 따라, 예로서 의도되는 작동 온도에 따라 달라질 수 있다. 한 실시양태에서, 용매는 70 부피부의 에틸렌 카보네이트 및 30 부피부 다이메틸 카보네이트이고, 염은 LiPF₆이다. 선택적으로, 전해질 염은 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 비스-트라이플루오로메틸 슬픈아미드, 리튬 비스(옥살레이트)보로네이트, 리튬 다이플루오로옥살레이트보로네이트 또는 폴리플루오르화 클러스터 음이온의 Li⁺ 염 또는 이를 조합물을 포함할 수 있다.

[0104] 선택적으로, 전해질 용매는 프로필렌 카보네이트, 에스테르, 에테르, 또는 에틸렌 글리콜 또는 폴리(에틸렌 글리콜)의 트라이메틸실란 유도체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가적으로, 전해질은 Li-이온 배터리의 성능 또는 안정성을 증진시키기 위하여 각종 첨가제를 포함할 수 있으며, 이는 예로서 K. Xu in Chem. Rev., 104, 4303 (2004), 및 S.S. Zhang in J. Power Sources, 162, 1379 (2006)에서 검토된 바와 같다.

[0105] 적층된 스택과 관련하여, 도 3에 나타낸 스택은 도 2에 나타낸 다층 물품에 의하여 대체될 수 있다. 나타내지는 않았지만, 전지를 외부 전기 부하 또는 충전 수단에 연결하는 수단도 존재한다. 적합한 수단은 와이어, 태브(tabs), 접속기(connectors), 플러그, 클램프, 및 전기 접속을 이루는데 흔히 사용되는 임의의 이러한 기타 수단을 포함한다.

[0106] 스택 중 개별적인 전지들이 양-음으로 직렬로 전기적으로 서로 연결되는 경우, 스택으로부터의 출력 전압은 각 전지로부터의 조합된 전압에 균등하다. 스택을 구성하는 개별적인 전지들이 병렬로 전기적으로 연결되는 경우, 스택으로부터의 출력 전압은 하나의 전지의 전압에 균등하다. 전기 기술에서의 평균적인 실시자는 언제 직렬 배열이 적당한지, 병렬 배열이 적당한지 알 것이다.

[0107] 리튬 이온 배터리는 원통형, 프리즘형, 파우치형, 권취형(wound) 및 라미네이트 형태를 포함한 각종 형태로 이용가능하다. 리튬-이온 배터리는 각종 상이한 응용에서 이용된다 (예로서, 가전제품, 전력 공구, 및 하이브리드(hybrid) 전기 차량). 리튬 이온 배터리의 제조 공정은, Li-이온 배터리에서 사용되는 재료의 반응성 때문에 NiCd 및 NiMH와 같은 기타 배터리의 제조 공정과 유사하다.

[0108] 본 발명의 한 실시양태에서의 이용에 적합한 리튬 이온 전지에서의 양극 및 음극은 형태 면에서 서로 유사하고, 유사하거나 동일한 장비 상에서 유사한 공정에 의하여 제조된다. 한 실시양태에서, 활성제가 금속 호일, 바람직하게는 Al 호일 또는 Cu 호일의 양쪽 면 상에 코팅되며, 이는 전류를 전지 내외로 전도하는 전류 집전장치로서 작용한다. 한 실시양태에서, 음전극은 구리 호일 상에 흑연 탄소를 코팅함으로써 제조하였다. 한 실시양태에서, 양전극은 리튬 금속 산화물(예로서, LiCoO₂)을 Al 호일 상에 코팅함으로써 제조하였다. 추가의 실시양태에서, 이렇게 코팅된 호일을 큰 릴(reel) 상에 감고, 전지 제작을 위해 이를 건조실 내부로 가져오기 전에 100-150°C 범위의 온도에서 건조시켰다.

[0109] 도 5를 참조하여, 각 전극에서, 활성제 (51)는 결합제 용액 (52) 및 아세틸렌 블랙과 같은 전도성 충전제 (53)와 조합된다. 이렇게 형성된 조합물은 정밀 조절기(precision regulator) (54)를 통해 혼합 탱크 (55)로 공급되며, 여기에서 조합물은 균질한 외관이 제공될 때까지 혼합된다. 적합한 결합제는, 이에 제한되지는 않지만 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 동종중합체 및 공중합체, 스티レン 부타디엔 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리이미드를 포함한다. 이렇게 형성된 슬러리는 그 후 펌프 (56)로 중력 공급 또는 기압 공급되며, 상기 펌프는 슬러리가 필터 (57)를 통과하여 코팅 헤드 (58)로 가도록 펌프시킨다. 코팅 헤드는 제어된 양의 슬러리를, 공급 롤(510)으로부터 공급되는 이동(moving) 금속 호일 (59)의 표면 상으로 퇴적시킨다. 이에 따라 코팅된 호일은 일련의 롤들 (511)에 의하여, 100 내지 150°C로 설정된 오븐 (512)을 통과하여 운반된다. 오븐 입구에 배치된 나이프 날(513)은 호일 위에서 조정 가능한 거리로 위치되며; 이에 의하여 형성된 전극 두께는 나이프 날과 호일 간의 갭을 조정함으로써 제어된다. 오븐 내에서, 용매는, 전형적으로 용매 회수 유닛 (514)을 통하여 휘발된다. 이렇게 건조된 전극은 그 후 와인드업(windup) 롤 (515)로 운반된다.

- [0110] 건조 후 달성된 전극 두께는 전형적으로 50 내지 150 마이크로미터이다. 호일의 양쪽 면 상에 코팅을 생성하는 것이 바람직한 경우, 이러한 1면 코팅된 호일을 코팅기 내로 다시 공급하되, 코팅되지 않은 면이 슬러리 퇴적물을 받도록 배치된다. 코팅 이후, 이렇게 형성된 전극들을 캘린더(calendered) 가공하고, 상이한 크기의 배터리들을 위해 선택적으로 잘라낸다. 호일 스트립의 가장자리 상에서의 임의의 깨끌거리는 부분들은 전지에서 내부 단락을 일으킬 수 있으므로 슬리팅(slitting) 기계는 매우 정밀하게 제조 및 유지되어야만 한다.
- [0111] 본 발명의 전기화학 전지의 한 실시양태에서, 본 발명의 전극 조립체는 원통형 전지에서 사용되는 나선형으로 감긴 구조이다. 나선형으로 감긴 전극 조립체에서의 용도에 적합한 구조를 도 6에 나타내었다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 전극 조립체는, 프리즘형 전지에서의 용도에 적합한, 도 3에서와 같은 스택된 구조이다. 프리즘형 전지는 권취형으로도 제조될 수 있다. 프리즘형 전지의 경우에서, 권취형 전지는 가압되어 직사각형 구조를 형성하고, 이는 그 후 직사각형 하우징 내부에 밀어넣어진다.
- [0112] 본 발명의 Li 이온 전지의 원통형 실시양태를 형성하기 위해, 전극 조립체는 도 6에 나타낸 것과 같은 나선형 구조로 먼저 감겨진다. 그 후, 템을 전극 가장자리에 적용하여 전극을 그의 대응 단자에 연결시킨다. 고전력 전지의 경우, 높은 전류를 운반하기 위하여 전극 스트립의 가장자리를 따라 용접된 다중 템을 이용하는 것이 바람직하다. 템을 그 후 캔에 용접하고 나선형으로 감긴 전극 조립체를 원통형 하우징 내로 삽입하였다. 하우징을 그 후 밀봉하되, 전극을 하우징 내로 주입하기 위한 개구는 남겨두었다. 전지를 그 후 전해질로 충전시킨 후 밀봉하였다. 전해질은 일반적으로 염 (LiPF6)과 카보네이트 계 용매의 혼합물이다.
- [0113] 전해질은 물과 반응하기 때문에, 바람직하게는 "건조실" 내에서 전지 조립을 실시한다. 수분은 LiPF6의 가수분해를 일으켜 HF를 형성하며, 이는 전극을 분해하여 세포 성능에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다.
- [0114] 전지를 조립한 후, 작업 재료를 활성화하기 위하여, 적어도 하나의 정확하게 제어된 충전/방전 사이클을 거쳐 이를 형성한다 (컨디션화한다). 대부분의 리튬 이온 화학의 경우, 이는 SEI (고체 전해질 인터페이스) 충을 음전극 (탄소) 상에 생성하는 것을 포함한다. 이는 리튬화 탄소극 전해질과의 추가 반응으로부터 보호하는데 필수적인 패시베이팅(passivating) 충이다.
- [0115] 또 다른 측면에서, 본 발명은 전기화학 이중층 커페시터 (EDLC)를 제공한다. EDLC는 수 페러데이(Farads) 정도로 높을 수 있는 용량(capacitance)을 갖는 에너지 저장 디바이스이다. 전기화학 커페시터의 이중층 충전에서의 충전 저장은 전극, 전형적으로 탄소 및 전해질 간의 계면에 나타난다. 본 발명의 이중층 커페시터에서, 본 발명의 방향족 폴리아미드 나노웹은 전해질을 흡수 및 보유하는 분리판으로서 제공되며, 이에 따라 전해질과 전극 사이에서의 밀접한 접촉을 유지한다. 본 발명에서의 방향족 폴리아미드 나노웹의 분리판으로서의 역할은 양 전극을 음전극으로부터 전기적으로 절연시키고, 충전 및 방전 동안 전해질 중에서 이온의 수송을 용이하게 하는 것이다. 전기화학 이중층 커페시터는 전형적으로 원통형으로 감긴 디자인으로 만들어지며, 그 안에 2개의 탄소 전극 및 분리판이 함께 권취되어 있으며, 높은 강도를 갖는 방향족 폴리아미드 나노웹 분리판은 상기 2개의 전극간의 단락을 피할 수 있다.
- [0116] 본 발명을 추가로 설명하지만, 이는 하기 특정 실시 형태에 의해 한정되지 않는다.
- [0117] 실시예 1 내지 8 및 비교예 A
- [0118] 종합체 제조
- [0119] [HMT E115199-39PI = 종합체 21109, 스피닝(spinning) SF44P1DBX001D15IR20IM501]
- [0120] DMF 용매 중 PMDA 및 ODA의 폴리아믹산을 공업 표준 방법에 따라 제조하였으며, 과량의 ODA를 사용하여 97%의 화학양론적 양과 23 중량% 고형분을 달성하였다. 폴리아믹산을 0.04중량%의 프탈산 무수물 (말단 캡핑제의 중량%를 확인할 필요 있음)을 이용하여 말단-캡핑하였다.
- [0121] 나노웹 제조
- [0122] 이렇게 제조된 PAA 용액을 도 7에 나타낸 장치에 충전하였다. 도 7은 적합한 전기블로잉 장치의 한 실시양태를 나타낸다. 폴리아믹산 용액을 (본 출원인의 가출원에서) 설명된 전기블로잉 공정에 따라 용액 압력 550 kPa (5.5 바), 34°C의 온도, 및 55°C의 공정 기체 온도 및 5833 미터/분의 속력에서 나노섬유 웹 내로 방사하였다. 결과의 나노웹은 63%의 공극도를 갖는 21-26 미크론 두께를 가졌다.
- [0123] 도 7을 계속 참조하여, 나노웹 (105)은 핫 에어 건조기 (107)를 통해 180°C에서 1.13 분 동안 통과시켰다. 이렇게 건조된 나노웹은 그 후 롤로 감았다. 이렇게 제조된 폴리아믹산 나노웹을 그 후 풀어내고, 그 후 글렌로

(Glenro) 중간 파장 적외선 오븐 내에서 약 325°C의 온도로 0.87 분 동안 가열하여 이미드화하고 다시 감았다. 그 후 웹을 풀고 BF 퍼킨스(Perkins) 캘린더 상에서 스테인레스 스틸 캘린더 를 및 면으로 커버된 를 사이에서 4728.4 N/cm (2700 파운드/선형 인치)의 압력으로 캘린더 가공된 후, 다시 감았다. 캘린더 가공된 웹을 그 후 다시 감고, 2차로 약 450°C에서 2.6 분 동안 열가공하고 다시 감았다.

[0124] 아미드화 및 시험 결과

[0125] 이렇게 제조된, 각각 약 35 mg 중량의 폴리이미드 나노섬유 웹을 가열 맨틀이 장착된 파이렉스 용기 중에서 질소 하에 100 mL의 무수 N,N디메틸포름아민 (DMF) (Aldrich 227056) 중의 5.0 gm 옥타데실아민 (Aldrich 305391)의 예열 용액에 첨가하였다. 나타낸 용액 온도에서, 표 1에 나타낸 각 기간 후에, 샘플을 제거하고 톨루엔 중에서 4회 행구고, 95°C에서 1시간 동안 감압 하에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 샘플의 미처리된 출발 재료를 비교를 위해 보유하였다.

[0126] 각 샘플에 대한 감쇠된(attenuated) 반사율의 적외선 분광학 (ATR/IR)으로, 방향족 CH 신장(stretching) 모드로 인한 3092 cm⁻¹에서의 피크에 대비하여, 지방족 CH 신장 모드로 인하여 2920 cm⁻¹에서의 흡수 피크에 의해 나타나는 바에 따라, 샘플 표면 상에서의 옥타데실기가 혼입되었음이 밝혀졌다. 지방족 기의 혼입은 2차 아민의 형성에 일치하여 3360 cm⁻¹에서의 넓은 흡광도 성장도 수반하였다. 표에 요약된 바와 같이, 이들 측정치는 최초 60분 후에 반응 속도에서의 실질적인 감소를 나타내었다.

[0127] 표 1에 나타낸 바와 같이, 옥타데실아민 혼입의 증가에 따라, 나노섬유 웹 상에서 탈이온수에 대한 정적 접점각은 104.7°에서 146.8°로 증가되어, 표면의 소수성이 높은 것으로 나타난 반면, 질량은 0.039 옥타데실아민 기 당량/ 폴리이미드 몰에 대응하여 단지 2.5%만이 증가하였다. 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이들 데이터는 반응이 나노섬유의 표면 상에서 현저히 일어나고 폴리이미드 섬유의 중심은 상대적으로 변경되지 않은 채로 남게되는 모델에 일치하는 것으로 생각된다.

[표 1]

실시예	온도. (°C)	시간 (분)	(CH ₂) Abs.*	계속 정적 각도 Θ
	23	0	5.00E-04	104.7
1	120	1	4.06E-03	
2	130	5	2.92E-03	
3	133	10	6.24E-03	
4	130	30	1.48E-02	
5	130	60	1.31E-02	
6	125	120	1.31E-02	136.6
7	" "	67	1.24E-02	128.0
8	" "	180	1.53E-02	137.9
9	" "	240	2.13E-02	146.8

* 2920 cm⁻¹에서의 흡광도 (3092 cm⁻¹에서의 방향족 CH에 대해 정규화됨

[0129]

[0130] 비교예 A 및 실시예 9의 시험 시편의 부분들을 주사 전자 현미경으로 시험하였으며, 이는 도 8a 및 8b에 각각 나타낸 바와 같다. 옥타데실아민 처리에 기인한 어떤 차이도 섬유 형태 또는 간극 스페이싱(interstitial spacing)에서 나타나지 않았다.

[0131] 실시예 10 및 실시예 11: n-알킬아민으로 부분적으로 아미드화된 폴리이미드 나노웹.

[0132] 5 g의 n-도데실아민을 100 mL의 DMF 용매 중에 용해시켰다. 실시예 1의 폴리이미드 나노웹 샘플을 50°C에서 용액 중에 각각 1시간 및 20시간 동안 침지시켰다. 샘플들을 동시에 침지시키고, 다른 시간 간격 후에 제거한 후, 아이소프로판올로 3회 행구었다. 주사 전자 현미경으로, 미반응된 대조구에 대하여 섬유 형태에서의 어떠한 변화도 없었음을 나타났다.

[0133] 확산 반사율 적외선 분광학은 2852 및 2919 cm⁻¹에서의 흡수 피크를 나타내어, 지방족 기를 확인하였다. 1545, 1650 및 3267 cm⁻¹에서의 피크로 2차 아민기를 확인하였다. 반응 생성물들의 적외선 스펙트럼은 원래의 폴리이미드의 1700 및 1500 cm⁻¹에서의 강한 흡수 피크를 보유하여, 아미드화 반응이 나노섬유의 표면 상에서의 중합체의 박층에 대부분 제한되었음을 암시한다.

- [0134] 실시예 12 및 실시예 13: n-알킬아민으로 부분적으로 아미드화된 폴리이미드 나노웹.
- [0135] DMF 중 5중량%의 n-헥사데실아민 용액을 제조하였다. 실시예 1의 폴리이미드 나노웹의 샘플을 50°C에서 각각 1시간 및 20시간의 기간 동안 용액 중에 침지시킨 후 아이소프로판올로 3회 세척하였다. 주사 전자 현미경으로, 미반응된 대조구에 대하여 섬유 형태에서의 어떠한 변화도 없었음이 나타났다. 확산 반사율 적외선 분광학은 2852 및 2919 cm⁻¹에서의 흡수 피크를 나타내어, 지방족 기를 확인하였다. 1545, 1650 및 3267 cm⁻¹에서의 피크로 2차 아민기를 확인하였다. 반응 생성물들의 적외선 스펙트럼은 원래의 폴리이미드의 1700 및 1500 cm⁻¹에서의 강한 흡수 피크를 보유하여, 아미드화 반응이 나노섬유의 표면 상에서의 중합체의 박층에 대부분 제한되었음을 암시한다.
실시예 14-17 및 비교예 B-D
- [0136] 2개의 2.54 × 7.62 cm (1 × 3)의 넓은 스트립을 실시예 10-13의 각 아미드화 나노웹으로부터 잘라내어, 진공 챔버 내 90°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 이렇게 건조된 시편들을 전기화학 코인(coin) 전지 내에 혼입시켰다.
- [0137] Li 이온 전지 (CR232)를 배기된 챔버에서 90°C에서 하룻밤 동안 건조된 성분들로 다음과 같이 조립하였다. 전극들은 Pred Materials International사 (NY, NY 10165 소재)로부터 수득하였다. 아노드(anode) 및 캐쏘드(cathode)는 각각 Cu 호일 상에 코팅된 천연 흑연 및 Al 호일 상에 코팅된 LiCoO₂의 층으로 구성되었다. 전해질은 에틸 메틸 카보네이트와 에틸렌 카보네이트의 70:30 혼합물 중의 1 몰 LiPF₆ (Ferro Corp., Independence, OH 44131)로 구성되었다.
- [0138] 아노드 및 캐쏘드는, 15-25 미크론 두께의 실시예 10 내지 13의 아미드화된 폴리이미드 나노웹들 중 하나의 단일 층에 위하여 구분되었다. 이렇게 조립된 Li 이온 전지를 배터리 시험기에 부착하고(Series 4000, Maccor Inc., 2805 W. 40th St., Tulsa, OK 74107), 0.25 mA에서 2.75에서 4.2V로 3회 순환시켜 컨디셔닝하였다. 2.5 mA에서 추가 250 사이클에 후에 용량 보유(Capacity retention)를 측정하였다. 10C에서(여기에서 C는 정확히 1시간 후에 총 전지 용량을 회복하는데 요구되는 전류를 나타냄) 4.2에서 2.75로 방전 용량을 측정함으로써 가능출력 속도(Rate capability)를 측정하였다. 250번째 사이클에서의 용량은 전지 안정성의 표지로 여겨진다.
- [0139] 결과를 표 2에 요약하였다.
- [0140] [표 2]
- | 실시예 | 다주어 노트북
(Mazur Notebook) | 표면 작용기 또는 코팅 | 용액 침지 시간(분) | 23°C에서의
방전 용량 (mAh) | |
|-------|-----------------------------|-----------------|-------------|------------------------|--------------------|
| | | | | 1C 속도에서
250회 사이클 | 10C
속도에서의
순길 |
| 비교예 B | E115199-96B | 없음 ¹ | 0 | 30-35% | |
| 비교예 C | E115199-104A | 없음 ² | 0 | 38-40% | |
| 비교예 D | E115199-45 | 없음 ³ | 0 | 2.08 | |
| 14 | E115199-99A1 | n-도데실아미드 | 1 | 1.94 | 38% |
| 15 | E115199-99A20 | " | 20 | 2.07 | 64% |
| 16 | E115199-99B1 | n-헥사데실아미드 | 1 | 1.97 | 28% |
| 17 | E115199-99B20 | " | 20 | 2.02 | 43% |
- 1 - HMT-061009-25-1 (26 μm, 기공도 63%)
 2 - P1-DBX-001-D15-IR20-02-IM5-01 (21 μm, 기공도 60%)
 3 - SF-44-DCQ-001-IR550-N6C
- [0141]
- [0142] 실시예 18 내지 21
- [0143] 폴리(아믹산) 용액 2 (PAA2)
- [0144] DMF 중의 PMDA / ODA의 폴리아믹산을 97%의 화학양론적 양 및 23.5 중량%의 고형분으로 제조하였다. 아믹산을 0.04중량%의 프탈산 무수물로 말단-캡핑하였다.(확인 필요)
- [0145] 나노웹 # 2 (NW - 2)
- [0146] 이렇게 제조된 PAA 용액을 도 7에 나타낸 장치에 충전하였다. 도 7은 적합한 전기블로잉 장치의 한 실시양태를 나타낸다. 폴리아믹산 용액을 (본 출원인의 가출원에서) 설명된 전기블로잉 공정에 따라, 용액 압력 550 kPa (5.5 bar), 37°C 온도에서, 공정 기체 온도 72°C 및 속도 5833 미터/분으로, 나노섬유 웹으로 방사하였다.

[0147] 나노웹을 그 후 수동으로 풀고, 수동식 회전 날 절단기로 약 30.5 cm (12") 길이 및 25.4 cm (10") 너비의 핸드 시트로 절단하였다. 결과의 나노웹은 기공도 85 ± 5% 및 평량 18 ± 2 g/m²로 특징되었다.

실시예 18: 및 비교예 E -- 히스타민으로 부분적으로 아미드화된 폴리이미드 나노웹

[0149] 이렇게 형성된 나노웹의 5.1 cm × 5.1 cm (2 × 2") 샘플을 에어 컨벡션(air convection) 오븐 내에서 350°C에서 2분 동안, 그리고 450°C에서 2분 동안 이미드화 및 어닐링하였다. 이렇게 이미드화 및 어닐링된 샘플을 20 mL 유리 신틸레이션(scintillation) 바이알 내에 10 mL 염화메틸렌과 함께 배치하고 브랜슨(Branson) 초음파 처리조 내에서 15분 동안 초음파처리하였다. 이렇게 초음파처리된 샘플을 제거하고 진공 오븐 내 100°C에서 10분 동안 건조시켰다.

[0150] 히스타민 용액 (Aldrich)을 100 mL 유리 비이커 중 0.06 M농도의 에탄올에서 제조하였다. 고체 히스타민을 유리 비이커에 첨가하고, 에탄올을 교반하여 첨가하여 최종 농도 0.06 M에 도달하였다. 상기와 같이 건조된 나노웹 샘플을 히스타민 용액 중에서 50°C에서 1시간 동안 침지시켰다. 이렇게 침지된 나노웹 샘플을 제거하고, 질소 하 진공 오븐 내 100°C에서 10분 동안 건조시키고, 이어서 10 mL의 에탄올이 충전된 신틸레이션 바이알에 위치시키고, 브랜슨 초음파조 내에서 15분 동안 초음파처리하였다. 이렇게 초음파처리된 샘플을 제거하고, 질소 하 진공 오븐 내 100°C에서 10분 동안 건조시켰다. 아미드화 표면 생성물의 존재를, 감쇄된 총 반사율(ATR) 부속을 갖는 FTIR 분석에 의하여, 2920 cm⁻¹ 및 2850 cm⁻¹에서의 특징적인 흡수 존재를 통하여 확인하였다. 접점각 분석도 수행하였다. 미-아미드화된 나노웹 대조구 (대조예 E)는 150 o ± 4°의 정적 수접점각을 나타낸 한편, 히스타민-처리된 샘플은 0°의 정적 수접점각을 나타내었다. 물방울들이 구조물 내로 완전히 들어가는 것으로 관찰되었다. 각 데이터 지점은 적어도 각각 3회의 평균이었다.

실시예 19: N,N다이에틸렌다이아민으로

부분적으로 아미드화된 폴리이미드 나노웹

[0151] 실시예 18의 0.06 M 히스타민 용액을 에탄올 중 0.086 M의 N,N-다이에틸렌다이아민 (Aldrich) 용액에 의하여 치환한 것을 제외하고, 실시예 18의 나노웹 샘플 5.1 cm × 5.1 cm (2 × 2")을 이용하여 실시예 18의 절차를 반복하였다. 아미드화된 표면 생성물의 존재를, 감쇄된 총 반사율(ATR) 부속을 갖는 FTIR 분석에 의하여, 2920 cm⁻¹ 및 2850 cm⁻¹에서의 특징적인 흡수 존재를 통하여 확인하였다. N,N-다이에틸렌다이아민 처리된 샘플은 0°의 정적 수접점각을 나타내었다.

실시예 20: 헥사메틸렌 다이아민으로 부분적으로 아미드화된

폴리이미드 나노웹

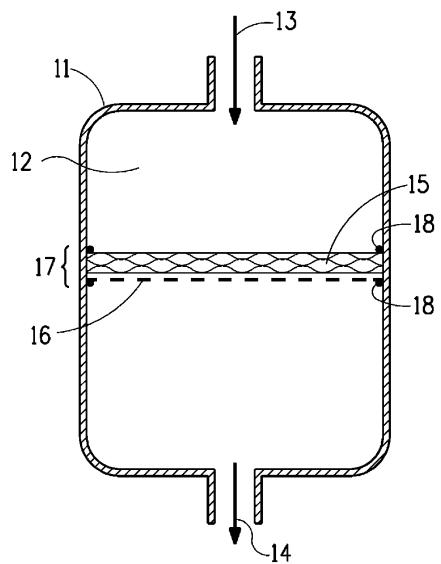
[0152] 실시예 18의 0.06 M 히스타민 용액을 에탄올 중 0.05 M의 헥사메틸렌 다이아민 (Aldrich) 용액에 의하여 치환하고, 침지 시간을 실시예 18의 1시간 대신 20시간으로 한 것을 제외하고, 실시예 18의 나노웹 샘플 5.1 cm × 5.1 cm (2 × 2")을 이용하여 실시예 18의 절차를 반복하였다. 아미드화된 표면 생성물의 존재를, 실시예 18에서와 같이 FTIR 분석에 의하여 확인하였다. 접점각 분석도 수행하였다. 헥사메틸렌 다이아민 처리된 샘플은 0°의 정적 수접점각을 나타내었다.

실시예 21

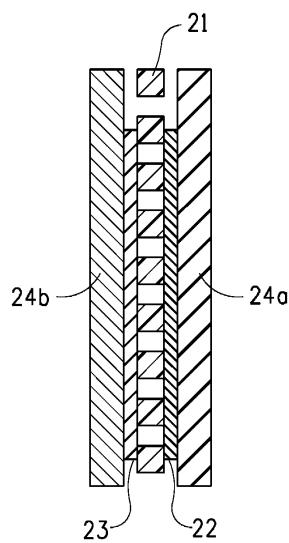
[0153] 실시예 18, 및 20에 따라 각각 제조된 아미드화된 나노웹 샘플들의 각 6 mg (약 2 cm × 2 cm)의 한 분취액 및 비아미드화된 대조구의 6 mg 분취액을 2 mL의 파스퇴르 피펫 내로 개별적으로 포장하였다. 탈이온수의 0.20 mL 분취액을 각 피펫에 첨가하고, 물이 나노웹으로 패킹된 컬럼을 통과하여 흐르는데 요구되는 시간을 기록하였다. 24시간 후, 어떤 물도 대조구 샘플을 보유하고 있는 피펫을 통하여 흐르지 않았다. 실시예 18, 19 및 20에서 제조된 재료로 패킹된 피펫을 통해서는 물이 10분 내에 완전히 흘러 통과하였다.

도면

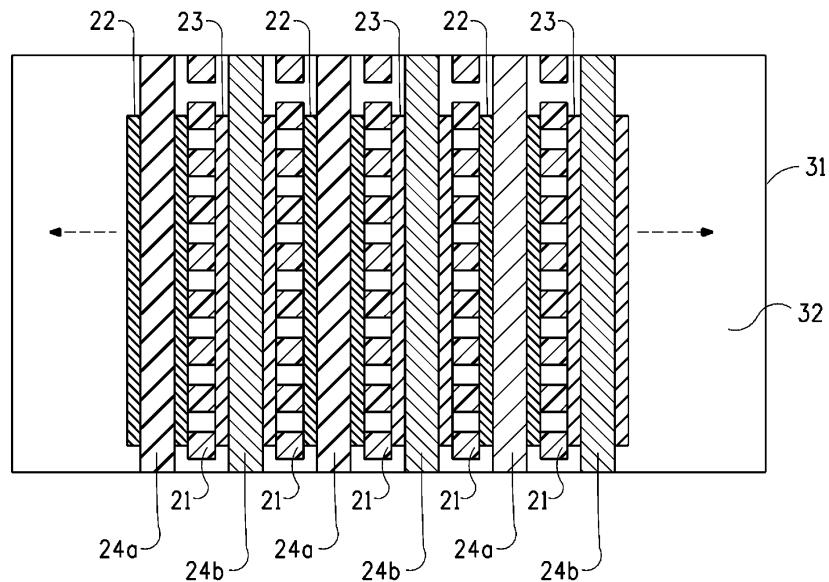
도면1



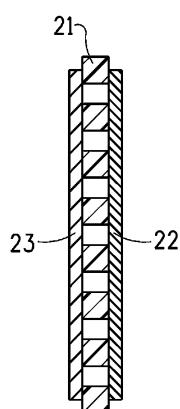
도면2



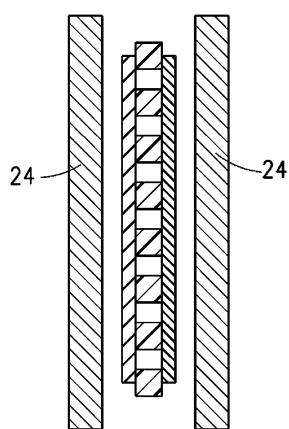
도면3



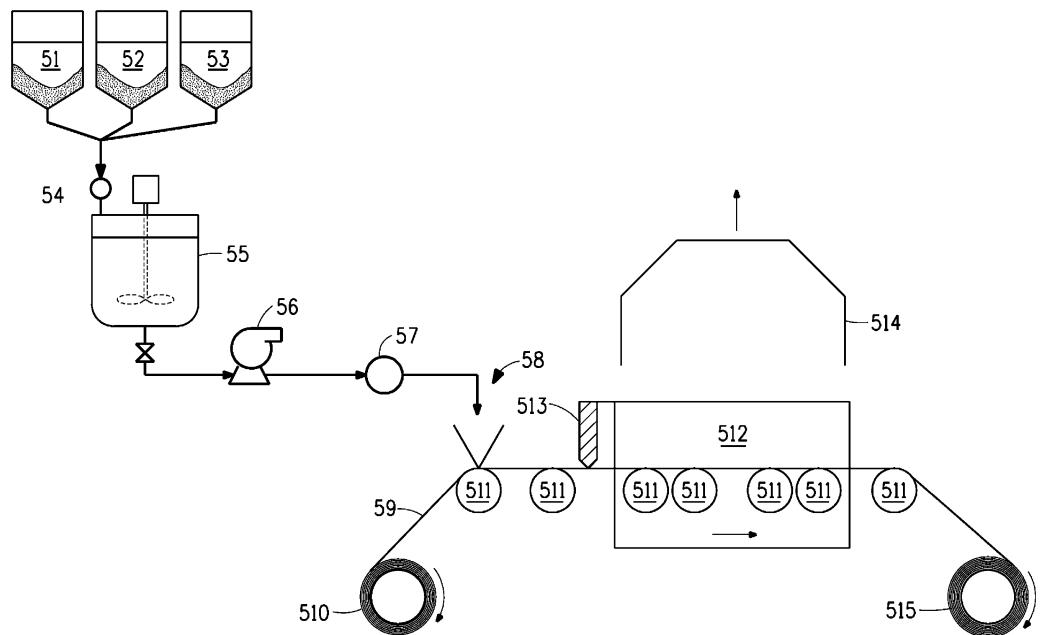
도면4a



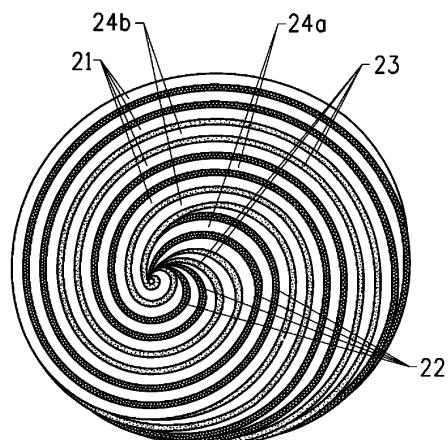
도면4b



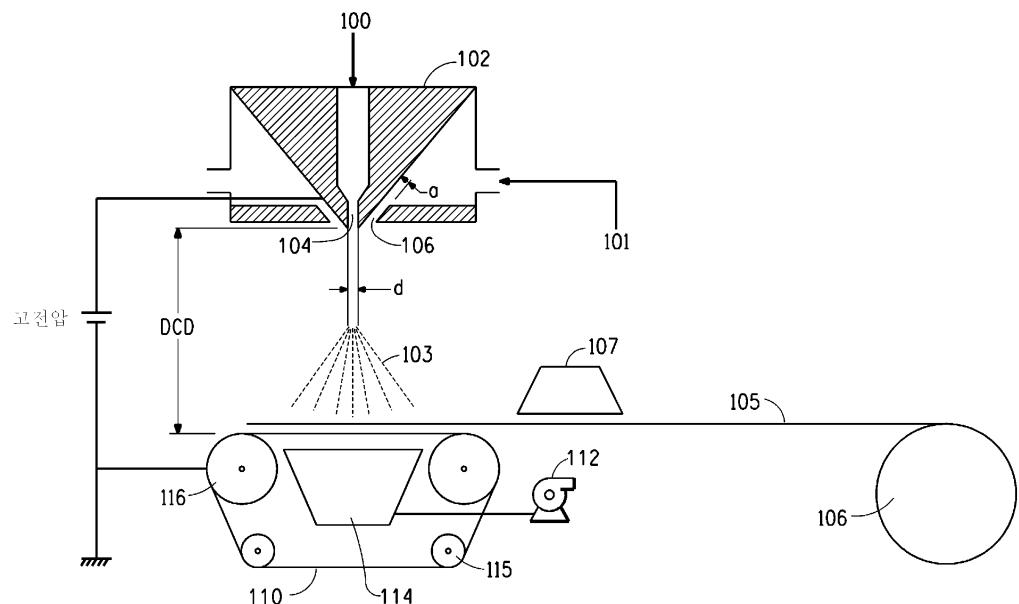
도면5



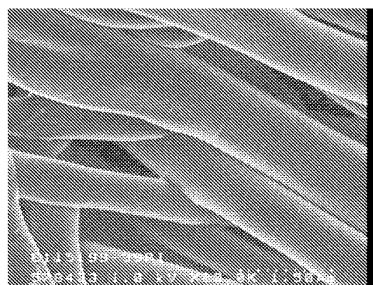
도면6



도면7



도면8a



도면8b

