

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2001-520443(P2001-520443A)
 【公表日】平成13年10月30日(2001.10.30)
 【出願番号】特願2000-516386(P2000-516386)
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 10/40

【F I】

H 0 1 M 4/02 B

H 0 1 M 10/40 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成17年2月18日(2005.2.18)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】多孔性の構成要素を備えた電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】積層品を含む電池で使用する物品であって、前記積層品は、

(a) 第1のポリマー電極と第2のポリマー電極との間に配置されている多孔性ポリマーセパレータであって、前記電極の少なくとも一方が多孔性ポリマー基材を含み、前記電極の少なくとも一方が約200 cm²～約0.1 cm²の固有抵抗を有するポリマーセパレータと、

(b) リチウム塩電解質とを含む、物品。

【請求項2】一对のポリマー電極の少なくとも一つの要素が多孔性ポリマーを含んでおり、前記一对のポリマー電極の間にポリマーセパレータを挟持するように前記一对のポリマー電極と前記ポリマーセパレータとを一緒に積層する工程を含む、電池構成要素作製法。

【請求項3】高分子化合物と約2重量%～約15重量%の導電性粒子とを含む多孔性ポリマー電極であって、気孔率が約20%～約60%、最大孔径が5 μmの多孔性ポリマー電極。

【請求項4】(a) 高分子化合物と、

(b) 約60重量%～約94重量%の、正極活物質を含む絶縁粒子または半導性粒子と、

(c) 約1重量%～約15重量%の導電性粒子と、を含む多孔性ポリマー正極。

【請求項5】(a) 高分子化合物と、

(b) 約60重量%～約94重量%の、負極活物質を含む粒子と、

(c) 約1重量%以上の、前記負極活物質と化学的に異質なる導電性粒子と、を含む、分離された多孔性ポリマー負極。

【請求項6】ポリマーと、酸化還元性粒子と、前記酸化還元性粒子と化学的に異質な導電性粒子と、相転移を誘発する可容量の希釈剤と、の溶融ブレンドを含む組成物を冷却する工程を含み、前記ポリマーは、ポリプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-

コ-ペルフルオロ-(プロピルビニルエーテル)、またはポリフッ化ビニリデンを含む、多孔性ポリマー電極の作製方法。

【請求項7】 多孔性ポリマーフィルムの構造一体性を実質的に変えずに前記フィルムの孔径分布を狭くするために、十分な時間をかけて前記多孔性フィルムを前記ポリマーの融点から約20 以内の温度に加熱する工程を含み、前記ポリマーは少なくとも約25容積%の粒子を含む、多孔性ポリマー物品の作製方法。

【請求項8】 多孔性ポリマー電極の作製方法であって、

a) 潤滑剤と、膨潤可能なフィブリル形成ポリマーと、酸化還元性粒子とのブレンドであって、凝集性コンシステンシーを有し、前記潤滑剤の量が粒状物の吸着および吸収能力を少なくとも3重量%越えるブレンドを生成する工程と、

b) 前記ポリマーの初期フィブリル化を生じさせる十分な温度と時間をかけて前記ブレンドを集中的に混合する工程と

c) 前記ポリマーの付加フィブリル化を生じさせる温度と時間をかけてカレンダーロールの間隙の間で素材を2軸方向にカレンダー加工し、前記カレンダー加工を繰り返して自己支持性引裂抵抗シートを形成する工程と、を含む方法。

【請求項9】 ポリエチレンラテックスと炭素粒子とを含む導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、電池およびポリマー電極に関するものである。

【0002】

ますます移動性を増し、技術的に高度化している社会において、電池はこれまでになく重要な役割を果たしている。充電式電池すなわち2次電池の重要性は、携帯電話、ポータブルコンピュータ等の使用により殊更急速に増大している。電池の使用増加に伴って、1回の充電でより長時間使用できるなど、性能ケイパビリティを向上させた電池の需要が高まっている。電池は一般に移動用途に利用されるので、大きさと重さを配慮することが特に重要である。

【0003】

第1の態様において、本発明は、

(a) 第1のポリマー電極と第2のポリマー電極との間に配置されている多孔性ポリマーセパレータであって、電極の少なくとも一方が多孔性ポリマー基材を含み、電極の少なくとも一方が約200 cm~約0.1 cmの固有抵抗を有するポリマーセパレータと、

(b) リチウム塩電解質と、

を含む積層品を含んでいる電池で使用するための物品を特徴とする。第1のポリマー電極および第2のポリマー電極の両方を、多孔性ポリマー基材から構成することもできる。多孔性ポリマー基材は、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはポリフッ化ビニリデンを含むことができる。多孔性ポリマー基材は、熱可塑性ポリマー、導電性粒子、および酸化還元性粒子を含むことができる。酸化還元性粒子と導電性粒子とは、化学的に異質のものである。多孔性ポリマー基材は、ポリオレフィンを含むことができる。電解質は、液体組成物またはゲル状組成物を含むことができる。

【0004】

一般に、一方の電極は正極活物質を含み、他方の電極は負極活物質を含んでいる。少なくとも一方のポリマー電極は、約2~約12重量%の導電性粒子を含んでいることが好ましい。少なくとも一方の電極は、水銀ポロシメータで測定したときに、約0.01 μから約5 μの間の孔径分布を有する多孔性ポリマーを含むことが好ましい。この物品は、それぞれの電極と1つずつ電気的に接触する一对の集電体を更に含むことができる。

【0005】

別の態様において、本発明は、少なくとも一方が多孔性ポリマー基材を含む一对のポリマー電極と、ポリマーセパレータとを、ポリマーセパレータが電極の間に挟持されるよ

うと一緒に積層する段階を含む電池構成要素作製法を特徴とする。ポリマーセパレータは、多孔性ポリマー要素を有することができる。一方の電極はリチウムイオン正極活物質を含むことが好ましく、他方の電極は負極活物質を含むことが好ましい。電極は、ポリオレフィンを含むことができる。積層法として、加熱積層法、加圧積層法、共押出積層法、湿式積層法、およびそれらの混合を利用できる。

【0006】

更に別の態様において、本発明は、高分子化合物と約2～約15重量%の導電性粒子とを含み、気孔率約20～約60%、最大孔径5 μ の多孔性ポリマー電極を特徴とする。多孔性ポリマー電極は、リチウムイオン活物質を含むことができる。多孔性ポリマー電極は、60%以上のリチウムイオン正極活物質または60%以上のリチウムイオン負極活物質を含むことができる。多孔性ポリマー電極は、多孔性ポリマー組成物に埋め込まれる導電性集電体を更に含むことができる。

【0007】

更に別の態様において、本発明は、

(a) 高分子化合物と、

(b) 約60重量%～約94重量%の、正極活物質を含む絶縁粒子または半導性粒子と、

(c) 約1重量%～約15重量%の導電性粒子と、

を含む多孔性ポリマー正極を特徴とする。導電性粒子は、導電性の炭素を含むことができる。多孔性ポリマー正極は、約5～約12重量%の導電性粒子を含んでいることが好ましい。

【0008】

更に別の態様において、本発明は、

(a) 高分子化合物と、

(b) 約60～約94重量%の、負極活物質を含む粒子と、

(c) 約1重量%を越える、負極活物質と化学的に異質な導電性粒子と、

を含む隔離された多孔性ポリマー負極を特徴とする。導電性粒子は、非黒鉛状炭素を含むことができる。負極活物質は、黒鉛を含むことができる。

【0009】

更に別の態様において、本発明は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロ-(プロピルビニルエーテル))、またはポリフッ化ビニリデンを含むポリマーと、酸化還元性粒子と化学的に異質な導電性粒子と、相転移を誘発する可容量の希釈剤と、の溶融ブレンドを含む組成物を冷却する工程を含む多孔性ポリマー電極作製方法の特徴とする。導電性粒子は、導電性の炭素を含む。この方法は、希釈剤を除去する工程を更に含むことができる。

【0010】

当該方法において、希釈剤除去時、多孔性ポリマー電極は、約1～約12重量%の導電性粒子を含むことができる。同様に、希釈剤除去時、多孔性ポリマー電極は、約60～約94重量%の酸化還元性粒子を含むことができる。冷却工程は、集電体が多孔性ポリマー電極に埋め込まれているような導電性集電体の存在下で実施できる。

【0011】

更に別の態様において、本発明は、炭素質またはシリカ質物質などの粒子を少なくとも約25容積%含む多孔性ポリマーフィルムの構造一体性を実質的に変えずに、バブルポイントを大きくするのに十分な時間をかけて該フィルムをポリマーの融点から約20以内の温度に加熱する工程を含む多孔性ポリマー物品作製方法の特徴とする。この方法は、多孔性ポリマーフィルムをカレンダー加工して気孔率を減少させる工程を更に含むことができる。

【0012】

更に別の態様において、本発明は、

a) 潤滑剤、膨潤可能なフィブリル形成ポリマー、および酸化還元性粒子のブレンドで

あって、凝集性コンシステンシーを有し、粒状物の吸着および吸収能力を少なくとも3重量%を越える量の潤滑剤が存在するブレンドを生成する工程と、

b) ポリマーの初期フィブリル化を生じさせるのに足る十分な温度と時間をかけてブレンドを集中的に混合する工程と

c) ポリマーの付加フィブリル化を生じさせるのに足る十分な温度と時間をかけてカレンダーロールの間隙の間で素材を2軸方向にカレンダー加工する工程と、

を含む多孔性ポリマー電極作製方法を特徴とする。

【0013】

更に別の態様において、本発明は、ポリエチレンラテックスと炭素粒子とを含む導電性接着剤を特徴とする。

【0014】

好適な多孔性電極は、機械的強度を良好に維持しながら、活物質の高電流密度、高導電性、および高負荷を処理することができる。好適な電池は、ポリマーセパレータの両側に積層された好適な電極を利用して作製される。好適な多孔性電極から作製された電池は、高電流を発生させることができる。好適な電池は、1回の充電による電池の総発生電流に関し、任意のサイズおよび重量で高容量でもある。適切な活物質を電池に内蔵することによって、前述の好適電極から充電式電池を作製することができる。

【0015】

A. 電池の構造

図1を参照すると、電池100は、セパレータ106の両側に負極102と正極104とを有する。負極102と正極104に、それぞれ、集電体108、110が取り付けられている。集電体は、外部の素子と電池とを電氣的に接触させる。電池構成要素の形状およびサイズは、広範囲にわたって変更可能である。

【0016】

電池に電力を与える還元/酸化(酸化還元)化学反応が、電極、すなわち負極と正極、に生じる。電極は導電性で、集電体と電氣的に接触している。セパレータにより、負極活性組成物と正極活性組成物との接触を防いでいる。電池の性能を劣化させる電氣的短絡を招く可能性があるので、反応体の接触は、極めてわずかなものであっても防止することが重要である。

【0017】

別の実施形態において、複数の負極、正極、および/またはセパレータ、例えば1つの負極のまわりに2つの正極と2つのセパレータ、を、単一の電池に一体化することができる。また、各電極に複数の集電体を使用することもできる。複数の電池は、容量または電圧を増大するために、並列または直列に組み合わせることができる。

【0018】

本願明細書に記載の電池は、少なくとも1つの多孔性ポリマー構成要素を使用する。多孔性構成要素は、負極、正極、またはセパレータのいずれであってもよい。好適実施形態では、複数の構成要素が多孔性である。更に好適には、両電極とセパレータとが多孔性である。一般に、負極/セパレータ/正極構造体は可撓性である。

【0019】

好適な多孔性構成要素は、下記のように適切に選択された物質を取り入れた作製方法を利用して作られる。これらの多孔性構成要素は、高い電池通過イオン輸送量を実現する。それと同時に、これらの多孔性構成要素は、電池に好都合に組み込める、強くても可撓性のある材料となる。また、好適多孔性電極は、集電装置との適切な接続に必要な、極めて高負荷の電氣的活性物質と良好な導電性との両方を有することができる。

【0020】

電池を完成するためには、電解質が必要である。電解質は、電池を通過するイオン伝導をサポートして、電極間の電荷の流れという観点で電氣的中性を維持する。電解質の成分の好適形態は、電極における反応の性質による。

【0021】

電解質は種々の形態または形態の組合せを取ることができる。例えば、固体電解質は、イオンを輸送するポリマー材料である。固体電解質は、セパレータとして機能することも可能である。任意の構成要素について、単独で使用される固体電解質では多孔性が十分に活用されない。したがって、単独または固体電解質と組み合わせた、他の形態の電解質が好ましい。電解質は、ポリマーが可塑剤で膨潤させられる程度のゲルにすることができる。例えば、その内容のそれぞれを本願明細書に引用したものとする、米国特許第5,418,091号(ビニリデンコポリマー)、同第4,830,939号(アクリレートポリマー)、および同第4,303,748号(アクリレート酸化エチレンおよび酸化プロピレンポリマー)を参照されたい。別の実施形態において、電解質は液体である。

【0022】

電池を構成するために、種々の異なる電気化学的酸化還元反応に基づいて、種々の構成要素を適合させることが可能である。それぞれの電極で、半反応が起こる。それぞれの酸化還元反応により、適切な負極活性組成物、正極活性組成物、および電解質が明確化される。

【0023】

構成要素は、反応体と適合するように選択されるべきである。例えば、鉛酸電池の場合、腐食雰囲気耐性を持つようにポリマーの選択がなされるべきである。耐食ポリマーとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロ-(プロピルビニルエーテル))、ポリプロピレン、ポリエチレン、および超高分子ポリエチレンなどがある。

【0024】

本発明の電池は、例えば従来の鉛酸電池やアルカリ電池で使用されているような、任意の酸化還元反応を本質的に利用することができる。特に興味深いのは、リチウムイオンに関する酸化還元反応である。リチウムイオンに関する反応により、特に有用な電圧、充電式電池に適した反応、および高い重量当たり容量が得られる。その他の適切な酸化還元反応は、その内容を本願明細書に引用したものとする米国特許第5,601,949号に記載の2価のアルカリ土類イオンなどの多価のイオンをベースにして行うことができる。

【0025】

リチウムイオン電池の適切な負極活物質として、例えば、黒鉛状炭素、無定形炭素、 TiS_2 、 $LiTiS_2$ 、 WO_2 、 $Li_xFe(Fe_2)O_4$ 、 Fe_2O_3 、のリチウム化合物、他の酸化イオン、酸化第二鉄、 Nb_2O_5 、無定形 V_2O_5 、およびリチウムイオンのインターカレーションによってその基本結晶構造が変化する他のカルコゲナイドなどがある。他の好適な負極活物質として、カナダ特許出願第2,134,052号に記載の周期表の第IIB族元素、第IVB族元素、または第VB族元素のうち1種以上を含む物質を含んでいる。

【0026】

リチウムイオン電池の適切な正極活物質として、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、および $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ などがある。適切な電解質は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびジエトキシカーボネートなどの溶剤中に約1モル濃度の PF_6 、 BF_4 、 ClO_4 、 AsF_6 、 $N(SO_2C_2F_5)_2$ のリチウム塩を含む。

【0027】

B. 電極

それぞれの電極は、ポリマーと酸化還元性組成物とを含んでいる。電極は、一般に、多孔性であっても、非多孔性であってもよい。適切な固体電極については、例えば、米国特許第5,460,904号に記載されている。固体電極は、必要に応じてイオンを吸収して、進行中の反応を支援する。

【0028】

好適な電極は、電解質と接触する有効表面積を増大するために多孔性である。表面積が

大きくなれば、電極が発生できる電流密度が増す。

【0029】

一般に、直径約0.01μから約1μの孔を有することが好ましい。それに対応して、多孔性電極の気孔率は、好ましくは約10%～約50%、更に好ましくは約25%～約35%である。百分率としての気孔率は、次式で計算される。

$$\text{気孔率} = [1 - AD / MD] \times 100$$

MDは、電極の構成要素の相対重量とその密度とに基づいた物質平均密度である。ADは、実際に測定した電極の密度である。

【0030】

以下に記載の方法を利用して多孔性電極の物理的および電気的特性が改善することにより、良好な性能を保持しつつ更に厚い電極を利用できる。電極を厚くすることにより、同じ電池容量および適切な電流を獲得しつつ、比較的薄いセパレータを使用することができる。電極の厚さは、好ましくは約0.001インチ(1ミル)～約0.050インチ(50ミル)、更に好ましくは約0.005インチ(50ミル)～約0.025インチ(ミル)である。電極は、所望の電池を組み立てるために適切な任意のサイズと形状を取ることができる。

【0031】

酸化還元性組成物は、一般に、ポリマー基材中に粒子を分散させたものである。好適なポリマーは、電池内の化学反応体に対して不活性である。好適な Li^{+1} イオン電池は、活性基を含むポリマーと反応できる化合物を含んでいる。したがって、リチウムイオン電池に好適なポリマーは、有効な官能基を持たないポリオレフィンなどのポリマーなどである。好適なポリマーとして、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロ-(プロピルビニルエーテル))、プロピレン、ポリフッ化ビニリデン、およびそれらの物質のコポリマーなどがある。

【0032】

ポリマー電極は高負荷の粒子を有することが好ましい。ポリマーは一般に、粒子と結合して基材を生成する。電極は、好ましくは約50～約98重量%の粒子、更に好ましくは約75～約95重量%の粒子を含む。これらの粒子の粒径は、好ましくは100μ未満、更に好ましくは0.1～10μである。

【0033】

大多数の粒子は、一般に、酸化還元反応において活物質である。適切な正極活物質および負極活物質については、電池に適した種々の還元および酸化反応に関連して上に説明されている。

【0034】

電極中の酸化還元性粒子は、導電性であってもよいし、そうでなくてもよい。電極は導電性であるので、酸化還元性の構成要素は導電性であることが好ましいが、これが、可能でなくても、好都合でなくてもよい。一般に、酸化還元性組成物の他に、無反応または弱反応導電性粒子を追加することが好ましい、または必要である。好適な導電性粒子として、カーボンブラック、グラファイト、硬質炭素、および炭素繊維などのカーボン粒子がふくまれる。

【0035】

電極組成物に含まれるこれら導電性粒子の分量は、好ましくは約2～15重量%、更に好ましくは、負極で約5～約12重量%、負極で約2～約10重量%である。本発明の電極の好ましい構造により、比較的少量の導電性粒子を使って、有用な導電値を備えた電極を得ることができる。

【0036】

電極の固有抵抗は、好ましくは約200 cm～約0.1 cm、更に好ましくは約50 cm～約0.1 cmである。また、電極のガーレー透気度値は、好ましくは約400秒/50cc～約10秒/50cc、更に好ましくは約60秒/50cc～約10秒/50ccである。

【0037】

次に、2種類の多孔性電極作製プロセスを説明する。

【0038】

1. T I P Tプロセス

多孔性電極を作製するための第1のプロセスは、熱誘導相転移(T I P T)に関係している。T I P Tプロセスは、高温では希釈液に可溶であるが、比較的低温では希釈液に不溶であるポリマーを使用することに基づいている。「相転移」は、固相-液相の相分離、液相-液相の相分離、または液相-ゲル相の相転移を含むことができる。「相転移」には、熱力学変数の不連続を伴う必要はないので、3重点などより上で発生する、ある相から別の相への転移も、「相転移」と考えられる。

【0039】

T I P Tプロセスに適したポリマーとして、熱可塑性ポリマー、感熱性ポリマー、または、これらのタイプのポリマーの混合物(混合されるポリマーが相溶性である場合)などがある。超高分子ポリエチレン(U H M W P E)などの感熱性ポリマーは、直接に熔融加工することはできないが、熔融加工するに足るだけ粘度を下げる希釈剤または可塑剤の存在下であれば熔融加工できる。適切なポリマーは、結晶性であっても非晶質であってもよい。代表的なポリマーは、高または低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメタクリル酸メチルなどのポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロ-(プロピルビニルエーテル))(T e f l o nTM P F Aとして市販)、およびこれらの混合物とコポリマーなどである。

【0040】

適切な希釈剤は、室温の液体または固体、およびポリマー熔融温度の液体である。高分子量の希釈剤よりも低分子量の希釈剤の方が抽出しやすいので、低分子量の希釈剤が好ましい。しかしながら、熔融状態において基材のポリマーと混和性があるのであれば、低~中分子量のポリマーを希釈剤として使用することも可能である。ポリマーの熔融温度で液体を生成できるに足る超大気圧を利用することにより、沸点がポリマーの熔融温度以下の化合物を希釈剤として使用できる。

【0041】

希釈剤とポリマーとの相溶性は、ポリマーと希釈剤とを加熱しながら混合して、透明な均一溶液の存在によって一般に示される単一の液相が生成されたかどうかを判断することによって評価できる。適切なポリマーは、ポリマー熔融温度で希釈剤に溶解する、すなわち希釈剤とともに単一相を生成するが、ポリマーの熔融温度以下の温度に冷却すると、連続網状結合を形成する。この連続網状結合は、希釈剤からの分離相であるか、または、ポリマー網状結合を膨潤させる可塑剤として希釈剤が作用するゲルのいずれかである。ゲル状態は、単一相と考えることができる。

【0042】

無極性ポリマーの場合、希釈剤として一般に好ましいのは、無極性の有機液体である。同様に、有極性ポリマーには、有極性の有機液体が一般に好ましい。ポリマーのブレンドを使用する場合、好適な希釈剤は、それぞれのポリマーと相溶性である。ポリマーがブロックコポリマーの場合、希釈剤は、それぞれのポリマーブロックと相溶性であることが好ましい。2種類以上の液体のブレンドは、ポリマー熔融温度でポリマーが液体ブレンド中で可溶である限り希釈剤として使用でき、冷却すると、ポリマー網状結合の形成を伴う相転移が生じる。

【0043】

希釈剤として有用な種々の有機化合物は、以下の広範囲な分類から選択される化合物を含む： 脂肪族酸；芳香族酸；脂肪族アルコール；芳香族アルコール；環状アルコール；アルデヒド；一級アミン；二級アミン；芳香族アミン；エトキシ化アミン；ジアミン；アミド；セバシン酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、およびくえん酸エステルなどのエステルとジエステル；エーテル、ケトン、エポキシ化植物油などのエポキシ化合物；トクレジルホスフェートなどの燐酸エステル；エイコサン、クマロン・イ

ンデン樹脂、テルペンなどの種々の炭化水素と、潤滑油および燃料油を含む石油などのブレンド；および、種々の複素環式化合物。

【0044】

適切な多孔性材料を調製するのに有用なポリマーと希釈剤との具体的なブレンドの例として、ポリプロピレンと、ミネラルオイルならびにミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素、ワックス、ジオクチルフタレートならびにジブチルフタレートなどのエステル、またはジベンジルエーテルなどのエーテルとのブレンド；超高分子ポリエチレンと、ミネラルオイルまたはワックスとのブレンド；高密度ポリエチレンとミネラルオイルなどの炭化水素、メチルノニルケトンなどの脂肪族ケトン、または、ジオクチルフタレートなどのエステルとのブレンド；低密度ポリエチレンと、デカン酸ならびにオレイン酸などの脂肪族酸、またはデシルアルコールなどの一級アルコールとのブレンド；および、ポリプロピレン-ポリエチレンコポリマーとミネラルオイルとのブレンド；およびポリフッ化ビニリデンとジブチルフタレートとのブレンドがある。

【0045】

ポリマーと希釈液の特定の組合せとして、複数のポリマーおよび/または複数の希釈液を含むこともできる。ミネラルオイルおよびミネラルスピリットは一般に炭化水素液のブレンドであるので、どちらも、化合物の混合物である希釈剤の例である。同様に、液体と固体のブレンドを希釈剤として役立てることも可能である。

【0046】

熱可塑性ポリマーの場合、溶融ブレンドは、約10重量部～約80重量部の熱可塑性ポリマーと、約90～約20重量部の希釈剤とを含むことが好ましい。熱可塑性ポリマーと希釈剤との適切な相対量は、それぞれの組合せによって変化する。熱可塑性ポリマーの例である、UHMWPEポリマーの場合、溶融ブレンドが、約2重量部～約50重量部のポリマーと、約98重量部～約50重量部の希釈剤とを含むことが好ましい。

【0047】

結晶性ポリマーの場合、任意の系における固相-液相または液相-液相の相分離に利用できるポリマー濃度は、図2にその一例が記載されている、ポリマー-液体系の温度-組成状態図を参照することによって求めることができる。そのようなグラフは、Smolders、van Aartsen、およびSteenbergen共著「Kolloid-Zu Z. Polymere」243:14-20(1971)に記載されているように、容易に作ることができる。相転移は、均衡に近い状態に系を保つ十分ゆっくりな冷却率で、一連の組成物の曇り点を求めることによって突き止めることができる。図2を参照すると、 T_{ucst} から までの曲線部は、熱力学的に平衡な液相-液相の相分離をしている。 T_{ucst} は、システムの上側臨界温度を表す。 から までの曲線部は、液層-固相の平衡な相分離を示している。希釈剤は、結晶性ポリマーと希釈剤との系が組成状態範囲全体にわたって液相-固相の相分離または液層-液層の相分離を明らかにするように選択できる。

【0048】

T_{ucst} は、臨界組成物を表す。所望の多孔性ポリマーを生成するため、当該系で利用される濃度は、 T_{ucst} より大きいことが好ましい。ポリマーの濃度が、臨界濃度 (T_{ucst}) より低い場合、相分離により、希釈剤と、分散状態すなわち会合の弱いポリマー粒子との連続相が一般に生成され、こうして得られるポリマー組成物は、一般に、実用に足る十分な強度に欠けている。

【0049】

任意の冷却速度について、例えば1つの冷却率として図2の点線で示されているような希釈剤-ポリマーブレンドの温度-濃度曲線は、差動走査熱量計(DSC)で求めることができる。こうして得られたポリマーの濃度対溶融温度のグラフから、固相-液層および液層-液層の相分離をもたらす濃度範囲が分かる。この曲線から、任意の冷却速度で所望の多孔質構造を与えるポリマーと液体との濃度範囲を推定することができる。DSCによる溶融温度-濃度曲線の決定は、結晶性ポリマーの平衡温度-組成状態曲線の決定に代わ

るものである。

【0050】

相図に関する前述の説明は、液層 - 液層の相分離が生じるものを除く非晶質ポリマーに適用できる。この場合、曇り点は、一般に、特定の相転移を示す。同様に、ゲル形成ポリマー (gel forming polymer) の場合、関連の相転移は、均質な溶液からゲルへの転移に関わる。ゲル形成ポリマーの場合、場合によっては曇り点が観測されることもあるが、急激な粘度上昇が、溶融状態からゲル状態への相転移を示す。

【0051】

多くの液体 - ポリマー系の場合、液体 - ポリマー溶液の冷却速度が遅いと、液相 - 液相の相分離は、均一サイズの複数の液滴の形成と実質的に同時に起こる。そのような小滴が形成されるほど冷却速度が遅い場合、結果として得られる多孔性ポリマーは、多孔性微細構造を有する。その逆に、液体 - ポリマー溶液の冷却速度が速いと、溶剤はスピノダル分解と呼ばれる自然転換を生じ、そのようにして得られた多孔性ポリマーは、液滴形成後に得られるものと質的に異なるモルホロジーと物理的性質とを備えた微細な連続気泡構造を有する。微多孔質構造はレース状構造と呼ばれる。

【0052】

超高分子ポリエチレン (UHMWPE) の場合、冷却時に得られる物品はゲル状態の場合がある。冷却後の潜在的なポリマー網状結合の性質は、冷却速度によって影響を受ける。高速冷却は、通常はゲル形成を促進させる傾向があり、一方、低速冷却はより多くの結晶化を生じさせる傾向がある。ゲル形成は、希釈剤 / UHMWPE の重量比が約 80 : 20 以上の場合に優勢となりがちで、一方、結晶化は、希釈剤 / UHMWPE の重量比が約 80 : 20 未満の場合に次第に優勢となる。希釈液抽出後に走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認したときに、粒子高充填 UHMWPE の場合のポリマー網状結合は、微孔を有する非常に緻密な構造となる傾向を持っている。網状結合の構造は抽出プロセスによって変更することができる。TIP T プロセスで作製される粒子高充填 UHMWPE フィルムは、抽出中または延伸中に制限の必要無く、抽出後に多孔質となる。

【0053】

液相 - 固相の相分離が起こると、物質の内部構造は、間隔をあけてばらばらに配置された不均一な形状の多数のポリマー粒子によって特徴付けられる。物質中の隣接する粒子は、ポリマーから成る複数のフィブリルによって互いに連結された状態で互いに分離され、相互に連結した微孔による網状構造を物質に与える。フィブリルは、ポリマー粒子間により大きな間隔を与え、多孔度を高める方向に伸びる。繰り返すが、充填粒子は、形成された構造の熱可塑性ポリマーの中にあるか、または、このポリマーに付着している。

【0054】

所望であれば、ポリマーを、ポリマーに可溶性または分散性である特定の添加剤とブレンドすることも可能である。これらの添加剤の分量は、添加剤が多孔質材料の形成を妨害しない程度に低くなくてはならない。使用時、添加剤は、一般にポリマー成分の約 10 重量 % 未満であり、好ましくは約 2 重量 % 未満である。一般的な添加剤として、例えば、酸化防止剤や粘度調製剤などがある。

【0055】

溶融ブレンドは、電極に混合するための粒状物を更に含んでいる。これら高充填組成物のすべてについて、関係のある相転移のタイプと無関係に、希釈剤抽出中またはフィルム延伸中を物理的に抑制せずに、希釈剤の抽出によって多孔性フィルムが得られる。しかしながら、場合によっては、抽出中にフィルムを抑制することによって、抑制せずに抽出された同じフィルムよりも大きなパブルポイントと小さいガーレー値が得られる場合がある。粒状物は、複数の物質の混合物であってもよい。電極を作製する場合、粒状物は、酸化還元性物質および / または導電性粒子を含む。粒子は、希釈剤中で分散し、ポリマーと希釈剤との溶融ブレンド中で不溶性であることが好ましい。物質がポリマーおよび希釈剤と適切な相溶性があるという条件下で、適切なタイプの物質を上に記載した。

【0056】

これらの粒状物のうちのいくつか、特に粒径の小さい炭素粒子は、成核剤として役に立つ。成核剤は、ポリマーの結晶化温度で固体状であってもゲル状であってもよい。固形物の大きさ、結晶形、その他の物理的パラメータに応じて、広範囲な固形物を成核剤として使用できる例えばサブミクロンの範囲の小さい固体粒子ほど成核剤として良く機能する傾向がある。成核剤の粒径は、好ましくは約0.01 μ ～約0.1 μ 、更に好ましくは約0.01 μ ～約0.05 μ である。ポリプロピレンなどのある種のポリマーは、成核剤の存在下でTIP Tプロセスでより良く作用する。

【0057】

結晶化が開始される部位の数は、成核剤が無い場合より成核剤が存在する場合の方が高くなる。このようにして得られるポリマーは、粒径が小さくなっている。また、ポリマー粒子を連結するフィブリルの単位容積当たりの本数も増加する。成核剤無しで作られた多孔性フィルムと比較して、材料の引張強さも高くなる。

【0058】

多孔質構造では、粒子がポリマー基材に均質に分散され、且つ、溶剤を利用して後から希釈剤を抽出するときに洗い流されないように高分子構造にしっかりと保持されていることが好ましい。平均粒子間隔は、ポリマー内の粒子の容積配合量に依存し、導電性粒子の場合は粒子が導電性を持続させられる程度に近接状態であることなどが好ましい。ポリマー基材における粒子、特に導電性炭素粒子、の加工は、混合不足だと粒子の塊を特徴とする分散不良が生じ、過剰混合だと凝集物がポリマー中に完全に分散されるので、注意が必要である。また、高レベルの導電率のためには、導電性粒子が近接していることが重要である。したがって、混合物の導電特性のためには、混合の両極端は望ましくない。

【0059】

溶融ブレンドは、約40～約50容量%程度の分散粒子を含むことができる。高い希釈剤濃度と高い粒子容量%とを組み合わせることにより、相分離されたポリマー組成物から希釈剤を抽出した後重量百分率の高い粒子を得ることができる。抽出後に乾燥されたポリマー材料に含まれる粒子は、好ましくは約50重量%～約98重量%、更に好ましくは約70重量%～約98重量%、より更に好ましくは約90重量%～約98重量%である。

【0060】

最終的には希釈剤が材料から除去され、粒子が充填された、実質的に液体を含まない多孔性ポリマー材料がもたらされる。希釈剤は、例えば、溶剤抽出法、昇華法、揮発法、または他の便利な方法など、どれで除去してもよい。希釈剤除去後に多孔質構造に捕捉されている粒子相の量は、好ましくは少なくとも約90%、更に好ましくは約95%、最も好ましくは約99%である。すなわち、溶剤洗浄容器に粒状物が無いことから明らかのように、希釈剤除去時に除去される粒状物はほとんどない。

【0061】

TIP Tプロセスを実施するための詳しい方法を説明する。この方法の別形態は、本願明細書の教示内容に基づいて作成可能である。TIP Tプロセスの一実施態様の第1の工程において、粒子を希釈剤の表面のすぐ下に配置し、閉じ込められた空気を混合物から除去する。数百RPMポリマー～数千RPMで約60分にわたって動作する標準的な高速剪断ミキサーを利用することにより、この工程を楽にすることができる。適切な高速剪断ミキサーは、例えば、ペンシルバニア州リーディングのプレミアミル社(Premier Mill Corp.)およびインディアナ州フォートウェインのシャー社(Shar Inc.)で作製されている。

【0062】

最初の混合工程の後に、更に分散が必要な場合、この分散物を押出機に供給する前に混練することによって、または、押出機の中に分散用要素を導入することによって行うことができる。UHMWPE剪断感受性ポリマーの場合、押出機の中で必要な剪断を最小限にするために、分散物を押出機に注入する前に粒状物分散のほとんどを行うことが好ましい。あるいは、希釈剤への粒状物分散を、粒状物を分散させる押出機の第1のゾーンで行い、UHMWPEの転化を、UHMWPEへの過度の剪断適用を防止する後のゾーンで行う

ことができる。

【0063】

好適な分散の度合いは、仕上がった電極フィルムの検査、その導電性の測定、および半電池での評価によって確認できる。表面は、目で見える十分な大きさの表面にわたって隆起無く、概して滑らか且つ均一であるべきである。粒状物分散が不十分であると、きめの細かいサンドペーパーでこすったような粗い表面を有するフィルムとなる場合がある。あるいくつかの例では、粒状物に湿らせるためだけに利用される剪断で十分な分散が分散が得られるので、混練は不要である。希釈剤および初期粒子などの構成材料を適切に選択することにより、分散工程を大幅に容易化することができる。

【0064】

更に分散が必要または望ましい場合には、粒状物材料を含有する希釈剤をロール機 (mill) で加工することができる。有用なロール機は、例えば、磨砕機、水平ビーズミル、およびサンドミルなどである。一般に、適度な (すなわちロール機の最大押出量に対して適度な) 押出量で水平ビーズミルを1回通るだけで十分である。かなりの量の分散物が必要な場合、いくつかのケースでは、分散物再循環のための混練時間は1時間未満で十分であるが、別のケースでは、少なくとも約4～約8時間の混練時間が必要な場合もある。

【0065】

粒子/希釈剤の混練は、混練工程がより有効な比較的に高い粘度で実施されることが好ましい。小さいバッチを処理するための適切な機械の例は、日本国東京の五十嵐機械作製株式会社が作製する磨砕機 Model 6 T S G - 1 - 4 である。この磨砕機は、約 500 cc の材料を処理する能力を備えた、約 1500 RPM で作動する容量約 1 リットルの水冷式ジャケットを備えている。

【0066】

更に大きなバッチの場合、適切な機械として、例えば、フロリダ州セントペテルスブルグのショルドマシン社 (Schold Machine Co.) が作製する 0.5 ガロン垂直サンドミル、プレミアミル社 (Premier Mill) の水平ビーズミルがある。前述のビーズミルは、混練用媒体として、最高約 1300 cc の直径 1.3 mm ステンススチール球を使用して、約 300～約 3300 ft / 分の周速度で作動する。材料は、ギャポンプを利用して連続供給され、約 0.25～10 ガロン/時の処理速度が提供される。

【0067】

混練により、凝集物がより小さな凝集物または一次粒子に縮小するが、一次粒子が更に小さな粒子に分解することは一般に無い。希望するよりも多数の大きな粒子が存在している場合には、濾過を利用できる。適切なフィルタとして、例えば、凝集粒子または粒径 3 μ 以上の粒子を取り除くための、ブランズウィックテクニクス社 (Brunswick Technitics) (ミッドランド州ティモニウム) が作製するモデル C 3 4 U 3 μ ロープ・ウンド・フィルタなどがある。濾過処理により、さらに均一な物品がもたらされ、押出加工中に大きな粒子がポンプに詰まって頻繁に故障することなく精密公差のギャポンプによって圧力下で分散物を測定することができる。

【0068】

希釈剤の粒子の分散を安定化し且つ粒子を凝集解除状態に維持するために、希釈剤と粒子との混合物に、分散剤を添加することができる。分散剤を使用する場合、希釈剤 - 粒子混合物は、粒子重量に対して約 1 重量%～約 100 重量%の分散剤を含有することが好ましい。粒子の濃度は、例えば、ニュージャージー州ハイツタウンのメトラ・トレド社 (Mettler-Toledo, Inc.) 作製の密度計 Model DMA - 4 S Mettler / Paar を利用して測定することができる。分散剤の適切量は、粒子および希釈剤のタイプによって決定される。

【0069】

アニオン系、カチオン系、および非イオン系分散剤を利用できる。ミネラルオイルなどの希釈剤中で有用な分散剤の例として、テキサス州ニュースTONのケブロンケミカル社

(Chevron Chemical Co.) から市販されているスクシンイミド潤滑油添加剤 OLOA 1200、デラウェア州ウィルミントンのICIアメリカズ社 (ICI Americas) から市販されている Hypermer™ LP1 と LP4 などがある。電気的活性炭素を含有する電極の場合、分散剤は、循環時の能力低下によって判明するような炭素詰まりを起こさせない分散剤を選択すべきである。

【0070】

希釈剤 - 粒子混合物は、一般に、約 150 に加熱して脱ガスを行ってから押出機に注入する。混合物は、周囲温度にまで冷却した状態で押出機に注入してもよいし、そうでない状態で注入してもよい。ポリマーは、一般に、重量測定式または容量測定式の供給装置を使って押出機の供給部に供給される。(別の実施態様において、少なくともいくつかの粒子をポリマーと一緒に押出機に追加することが可能である。) 熱可塑性ポリマーの場合、供給部と溶融部の温度は、ポリマーが希釈剤と接触する前に少なくとも部分的に溶融しているように選択されることが好ましい。粒子を簡単に分散できる場合には、粒子を制御速度で押出機に供給して、希釈剤を別途に押出機に調量投入することができる。また、粒子流と液体流から連続インライン式に粒状物を分散できる種々のインライン型ミキサーを利用することもできる。

【0071】

その後、押出機の中でポリマーと一緒に溶融ブレンドが形成される。押出機の中で十分に混合した後、溶融ブレンドは所望の形にキャストされる。フィルムが所望であるので、一般に溶融ブレンドは、ドロップダイを利用して、温度調整型キャストリングホイールに流延される。二軸スクリュウ押出機が好適である。

【0072】

材料を所望の形状に成形した後、相転移を誘発するために、材料を、好ましくは速やかに、冷却する。急冷条件は、フィルムの厚さ、押出速度、ポリマーの組成、ポリマー - 希釈剤比、および所望のフィルム特性によって異なる。特定フィルムにとっての好適条件は、簡単に決定できる。急冷温度が高いと、低い急冷温度で成形されたフィルムと比較して、フィルム強度が低くなる場合がある。急速冷却は、例えば、十分に冷たい空気中での冷却、温度調整型キャストリングホイールを利用した1つ以上の側面との接触による冷却、または、温度調整された液体への材料浸漬によって実施できる。急冷後、希釈剤を除去する。希釈剤の除去に溶剤を利用する場合、残留溶剤は蒸発によって除去する。

【0073】

任意のポリマー - 希釈剤の組合せで、キャストリングホイールを利用すると、非対称なフィルムになる場合がある。キャストリングホイールの温度を下げると、結果として得られるフィルムが非対称になることが多いようである。一般に、キャストリングホイール側のフィルム面は、より高密度の大きい「スキン」と、より少数の孔とを有している。あるいは、キャストリングホイールの温度が気温よりも高い場合には、大気側に、より高密度の表層が生じる場合がある。一般に、キャストリングホイールの温度が低いと、キャストリングホイール側の方が強く高密度で、バブルポイントが小さくガーレー値の高いフィルムができる。

【0074】

2. ポリマーフィブリル化 (PF) プロセス

多孔性電極の形成の第2の好適プロセスは、フィブリル形成ポリマーと、潤滑剤と、不溶性の非膨潤粒子との混合物を調製することに関係する。非膨潤粒子は、膨張率が50%未満であることが好ましい。シート形成および潤滑剤除去後に、多孔性複合材が残る。ポリマーフィブリル化 (PF) プロセスにより、多孔度および平均孔径を調節する。粒子は、複合材内部ほぼ均一に分散され、フィブリル形成ポリマーに捕らわれている。このプロセスは、その内容を本願明細書に引用したものとする、米国特許第4,153,661号、同第4,460,642号、同第5,071,610号、同第5,113,860号、同第5,147,539号に概説されているプロセスを応用している。

【0075】

好適なポリマーに、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などのハロゲン化ビニルポリマーがある。T e f l o nTM 6 C などの乾燥粉末 P T F E を出発原料として使用できる。あるいは、このプロセスは、その後の処理で水が潤滑剤として作用する、T e f l o n 3 0TM、T e f l o n 3 0 bTM、および T e f l o n 4 2TM (デラウェア州ウィルミントンの E . I . デュポン・ド・ヌムールケミカル社 (E . I . D u P o n t d e N e m o u r s C h e m i c a l C o r p .)) などの市販の水性 P T F P 粒子分散物を使用して実施できる。白濁色の水性懸濁液は、約 0 . 0 5 μ m ~ 約 1 . 5 μ m の粒径範囲の微細な P T F E 粒子を有することができる。P T F E 分散物は一般に、約 3 0 重量% ~ 約 7 0 重量% の固形物を含み、固形物の大部分が P T F E 粒子である。

【 0 0 7 6 】

市販の P T F E 水性分散液には、P T F E の連続懸濁を促進する、界面活性剤や安定剤などの他の配合剤が含まれている場合がある。用途によっては、界面活性剤が存在している場合に、プロセス中の望ましいポイントで抽出によって界面活性剤を除去することが有利である。

【 0 0 7 7 】

潤滑剤は、ポリマーが溶けないようなものを選択しなくてはならない。好適な潤滑剤として、洗浄または乾燥によって都合よく除去できる水、有機溶剤、および水と混和性有機溶剤との混合物などがある。有機溶剤は、例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテルなどである。溶剤抽出または乾燥による物品作製後の効果的な除去能により、アルコールが特に好適である。水 - アルコール混合物はどのような比率で調製してもよいが、好ましくは約 4 : 1 ~ 約 1 : 4、更に好ましくは大ざっぱに約 1 : 1 である。好適なアルコールは、C₁ ~ C₅ のアルカノールを含む。その他の好適な潤滑剤として、例えば、F l u o r i n e r t (ミネソタ州セントポールの 3 M) または同様組成物などのペルフルオロ化合物などがある。ペルフルオロ化は、実質的にすべての水素原子がフッ素原子に置換されたことを示すために使用される。別のペルフルオロ液として、G a l d e nTM および F o m b l i nTM ペリフルオロ液 (ニュージャージー州ソロフェアのアージモンド U S A 社 (A u s i m o n t U S A)、イタリー国ミラノのモンテジオングループ、オージモン T S . p . A . 社 (A u s i m o n t S . p . A . , M o n t e d i s o n G r o u p)) などがある。

【 0 0 7 8 】

好適な粒子の溶解度は、混合温度で、潤滑剤 1 0 0 g 中約 1 . 0 g 未満である。粒子は、吸収剤すなわち潤滑剤に対する吸収剤であってもよいが、そうである必要はない。潤滑剤に対する粒子の吸着すなわち吸収能力は、好ましくは約 1 0 重量% 未満、更に好ましくは約 1 重量% 未満である。粒子平均系は、好ましくは約 2 0 0 μ m 未満、更に好ましくは約 1 . 0 μ m ~ 約 1 0 0 . 0 μ m の範囲、更にもっと好ましくは約 1 . 0 μ m ~ 約 4 0 μ m の範囲である。特定炭素粒子を含んでいる特定粒子の湿潤性により、これらの粒子を大量に使用する場合は有機潤滑剤が好適である。

【 0 0 7 9 】

粒子は、複数の組成物の混合物を含むことができる。粒子は、一般に、電極の機能特性をもたらすために添加される酸化還元性物質および導電性物質を含んでいる。適切な酸化還元性および導電性物質は、粒子が不溶性で非膨潤性であることとして上に記載されている。

【 0 0 8 0 】

酸化還元性および / また導電性の粒子の他に、水に溶ける非膨潤性の改質剤を混合物に含むことができる。代表的な非膨潤性改質剤として、被覆粒子、イオン交換粒子、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、カオリン、砂糖、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ゼオライト、キチン、パーミキュライト、クレイ、セラミクス、キレート粒子等がある。任意の非膨潤性改質剤は、混合物全体の約 0 ~ 約 1 0 重量%、好ましくは約 0 . 1 ~ 1 . 0 重量% の範囲で含むことができる。

【0081】

更に、混合物は、水 - 膨潤性の改質剤を粒状物の、好ましくは約25重量%未満、更に好ましくは10重量%未満、更により好ましくは約1重量%未満含むことができる。代表的な膨潤性改質剤は、デンプン、キトサン、SephadexTMおよびSepharseTM（スウェーデンのファーマシア社（Parmacia））などの化工デンプン、アガロース、ポリメタクリレート、スチレンジビニルベンゼンコポリマー、ポリアクリルアミド、セルロース繊維、カゼイン、ゼイン、架橋にかわ、必要に応じてグリセリンで可塑性化したポリアミド、被覆粒子（例えば、ポリアクリルアミドで被覆したシリカ）などである。

【0082】

過充電防止用の電荷移動剤や、過充電時に二酸化炭素を生成して電池の圧力ベントの作動を助ける、例えば炭酸リチウムなどの特殊機能添加剤など、他の有用添加剤を少量添加することができる。

【0083】

ポリマーに対する不溶性粒子の重量比は、約400:1～約4:1の範囲であることが好ましい。潤滑剤の添加量は、粒子の吸着および吸収能力を、好ましくは少なくとも3重量%以上超える量～ポリマー塊がその結合性を失う量まで、更に好ましくは少なくとも約5重量%～約200重量%未満、更にもっと好ましくは少なくとも約25重量%～約200重量%未満、更にもっと好ましくは少なくとも約40重量%～約150重量%未満である。

【0084】

粒子の吸収容量は、吸収剤の分離無くパテ状の素材が少量の水も取り入れることができなくなった時点で超えたことになる。ペーストからスラリーへの転移に対応して、大きな粘度変化が起こる。混合作業全体を通じて、粒子の吸収容量を超える潤滑剤量を維持すべきである。気孔率および多孔度は、使用される潤滑剤の量によって調節される。

【0085】

最終物品の平均孔径は、一般に約0.01 μ m～約10.0 μ mの範囲内、更に好ましくは約0.1 μ m～1.0 μ mの範囲内である。平均孔径の分散については、孔の少なくとも約90%が粒径約1 μ m未満であることが好ましい。水銀圧入ポロシメータで測定する気孔率は、好ましくは約10%～約50%、更に好ましくは約25%～約35%である。

【0086】

あるいは、フィルムの多孔度は、フィルムのガーレー値、すなわち、任意の体積の気体が所定面積のフィルムを通過するのに必要な時間によって定量化できる。ガーレー測定値は、50ccまたは100ccの気体を利用して、ASTM規格D726-58（1983）方法Aに記載の手順に従って得る。本発明のフィルムのガーレー値は、一般に、2秒/100cc～約100秒/100ccである。フィルムが示すガーレー値は、好ましくは約50秒/100cc未満、更に好ましくは約40秒/100cc未満である。

【0087】

潤滑剤の量が増加すると、気孔率および平均粒径が大きくなる気孔率および平均粒径は、フィブリル化プロセス中に存在する潤滑剤の量、一定であり続ける他のすべての変数（ポリマーの量、粒子タイプ、粒径など）、混合時間、温度、および他の処理パラメータに基づいて変化する。それ以外の変数も気孔率に影響を及ぼす場合があるが、潤滑剤量によって与えられるような正確な制御効果を有しない。これらすべての変数を制御することにより、高いレベルでの結果多孔性電極の再現性が得られる。

【0088】

PFプロセスを実施するために、材料と一緒にブレンドして柔らかいパン生地状の混合物を形成する。固形粉末状のポリマーを使用する場合には、ポリマーを混合物中に分散させるために、界面エネルギーの低い溶剤を使用できる。ポリマー粒子の初期フィブリル化を生じさせるのに足る十分な温度と時間をかけてブレンドを混合する。混合温度は、溶剤を液状に維持するように選択する。水性潤滑剤を使用する場合、温度は、好ましくは約0

～約90、更に好ましくは約20～約60である。

【0089】

初期フィブリル化は、配合剤の初期混合と同時に行うことができる。更に混合が必要な場合、フィブリル形成ポリマーの初期フィブリル化を得るための混合時間は一般に、約0.2分～約2分である。初期フィブリル化は、一般に、全ての構成成分が完全に混和してパテ状の堅さになった時点から約90秒以内が最適である。混合時間がそれより短かったり長かったりすると、性状の劣った複合シートができあがる場合がある。混合は、最大粘度を通過または最大粘度に達した後に終わることが好ましい。この最初の混合により、フィブリル形成ポリマー粒子の部分的に不配向のフィブリル化が行われる。

【0090】

強力な混合を行うために有用な装置は、密閉式ミキサー、混練ミキサー、二枚羽根バッチミキサー、強力ミキサー、および二軸スクリュウ押出機用配合ミキサーなどと呼ばれる市販の混合装置などである。この種の最も一般的なミキサーは、シグマブレードミキサー、シグマアームミキサーなどである。市販されているこの種のミキサーは、BanburyTMミキサー（コネチカット州アンソニアのファーレル社（Farrel Corp））、MogulTMミキサー（ケンタッキー州フローレンスのリゴルフォードデイ社（Littleford Day Inc.））、Brabender PrepTMミキサーとBrabenderTMブレードミキサー（ニュージャージー州サウスハッケンサックのC.W.ブラベンダーインストルメンツ社（C.W. Brabender Instruments, Inc.））およびRossTMミキサー（コネチカット州チェサイアのエーリング-ランダー社（Alling-Lander Co.））などである。

【0091】

混合後、柔らかいパテ状の素材をカレンダー装置に移す。カレンダーリングロールの間でブレンドを2軸方向に繰り返し圧延する。一般的な潤滑剤/ポリマーの組合せの場合、カレンダーロールは、好ましくは約125未満、更に好ましくは約0～約100、更にもっと好ましくは約20～約60に維持する。蒸発で失われる潤滑剤は、カレンダー通過中に補充できる。非水性の潤滑剤の場合、潤滑剤が液体である温度に基づいて温度を調節してもよい。カレンダー加工中、所望の気孔率と多孔度を生成するに足る十分なフィブリル化が生じるまで、潤滑剤のレベルは、固体の吸収容量を少なくとも約3重量%超えるレベルに維持される。

【0092】

カレンダー加工は、自己支持性引裂抵抗が生成されるように繰り返す。カレンダーロール間の間隙は、一般に、連続する通過毎に狭くする。必ずしもそうである必要は無いが、材料は一般に折り畳み、カレンダーのパス間で90°回転させる。カレンダー通過回数、折り畳み数、および間隙の設定は、結果として得られるシートに所望の特性がもたらされるように調節できる。カレンダー加工が繰り返されると最大引張強さに達し、その後のカレンダー加工は有害となる。カレンダー加工は、一般に、最大引張強さに到達後で、引張強さが最小許容引張強さより悪くなる前にやめる。一般に、カレンダーロールを約10～約20回通すのが適切である。所望の厚さのウェブが得られたら、余分な不活性液体を除去するために、室温で空気乾燥してもよいし、適当な温度の熱対流炉に入れてもよい。フィルムの最終厚は、好ましくは約0.1mm～約1.0mm、更に好ましくは約0.2mm～約0.4mmである。

【0093】

こうして得られるシートの引張強さは、好ましくは少なくとも約1MPa、さらに好ましくは少なくとも約3MPaである。シートは、ポリマーフィブリル基材中に粒子がほぼ均質に分散した状態の、実質的に一様な多孔質を呈する。粒子のほとんどすべてが互いに分離していながら、十分に近接した状態であるので、良好な電気導電性が得られる。

【0094】

C. セパレータ

セパレータはポリマーを含み、多孔性であっても固体であってもよい。セパレータは、

電極の作製に利用したものと同様なプロセスで作ることができる電極とは異なり、セパレータは電気化学的に不活性である。すなわち、セパレータは電池内の酸化還元反応に関与しない。セパレータの機能の一部は、2つの半反応を起こす反応体を分離し、電池の短絡を防止することである。セパレータには、イオン伝導に対する配慮がなされていなくてはならず、電氣的に絶縁されている。

【0095】

固体セパレータは、セパレータもイオンが有効に流れることができるようにイオンを伝導できる。電池の中で電氣的中性を維持するためにはイオンの流れが必要である。固体セパレータは、液体溶剤を必要とせず物質中にイオンを取り込むという観点でイオンの伝導に対応するように材料全体に分散された電解質のイオンを含む。

【0096】

電解質は、溶解電解質を含む液体可塑剤を利用して固体セパレータを膨潤させることによって、セパレータの作製後または電池全体の作製後に固体セパレータの構造に組み込むことができる。可塑剤は、ポリマーセパレータ内にイオン電解質を残して後から除去できる。固体セパレータは、固体電解質と呼ばれることもあるが、この2番目の用語は幾分か異なる領域を持っているようだ。

【0097】

好適なセパレータは多孔質である。一般に多孔性セパレータは、セパレータに印加されている任意電圧に対し、固体セパレータよりも小さい抵抗で固体セパレータよりも大きなイオン伝導を提供できる。多孔性セパレータは、必ずしもポリマーの中に粒子を含んでいる必要はない。好適な多孔性セパレータは、ポリマー内に粒子を含んでいる。構造中に粒子が存在することで、多孔質を破壊せずに、より広範囲の有効積層条件に対応できる。一般に、粒子が充填されたセパレータは、充填されていない多孔性セパレータよりも圧縮に対して耐性がある。好適な粒子は、不活性で非導電性である。好適な粒子として、例えば、シリカ、アルミナ、酸化アルミニウム、マイカ、クレー、 $CaSiO_x$ 、 $AlSiO_x$ 、およびガラスなどがある。セパレータは粒子を、好ましくは約20容量%～約98容量%、更に好ましくは約40容量%～約70容量%含む。

【0098】

セパレータは、好ましくはイオン伝導が電流生成を制限しないようにイオンを伝導する必要がある。多孔性セパレータは活物質を積み込まないので多孔性ポリマー電極よりも高い気孔率であってもよい。多孔性セパレータの気孔率は、好ましくは約30%～約80%、更に好ましくは約50%～約80%である。

【0099】

セパレータの多孔度および気孔率を制限するのは、電極が十分に分離され続け、電流の発生無く酸化還元反応が発生しないように、セパレータは妥当な機械的強度と十分な構造一体性を維持しなくてはならないという要件のみである。

【0100】

セパレータは、体積を最小にしてイオン輸送を最大にするように電極よりも薄いことが好ましい。セパレータの厚さは、好ましくは約0.0005インチ～約0.02インチ、更に好ましくは約0.0005インチ～約0.001インチである。セパレータの面積は一般に、電極どうしの接触が防止されるようにセパレータに隣接配置されている電極と、同等または僅かに大きい。

【0101】

多孔性セパレータは、多孔性電極の作製について上に述べた2通りの方法を利用して作製できる。これらのプロセスは、構造に導電性すなわち反応性の粒子を含まないようにすることによって、セパレータの作製に適したものとなる。孔径を大きくするためにセパレータを伸張してもよい。

【0102】

D. 電池の構造

上に述べたように、電池は、ポリマー電極とセパレータとの種々の組合せを含むことが

できるが、これらの要素のうちの少なくとも1つは多孔質であることが好ましい。好適な電池は、多孔性電極と多孔性セパレータとを有する。

【0103】

電極がセパレータの両側に配置されてまとめられる。抵抗を減らし、十分な電流を提供するために、これらの要素はぴったりとまとめられなくてはならない。これらの要素は、要素の外側周囲に力を作用させる物理的障壁によってまとめてもよい。この物理的障壁は、容器、ポリマーコーティング等でよい。

【0104】

これらの要素は、積層によって結合することが好ましい。積層により、妥当な大きさの電池から有用な電流を提供する物理的近接が得られる。積層により、抵抗が減少し、それに応じて電流が増加するので、物理的障壁を利用する代替物よりも好適である。驚くべきことに、積層工程は、多孔性ポリマー構成要素を利用して、各要素の多孔性または構造一体性を破壊せずに実施することができる。多孔性セパレータ要素と組み合わせて積層を利用する場合、セパレータは充填剤を含んでいることが好ましい。

【0105】

積層工程は、異なるポリマー構成要素間に粘着結合を生じさせるべきである。積層に関する適切条件の選択は、使用される具体的な物質に基づく。個別の実施例を以下に記載する。

【0106】

目的は、層間の物理的境界面を無くすまたは少なくとも減少させることである。ポリマーの凝集力すなわち粘着力は、総接触面積を増大し、接触部におけるポリマー鎖の貫通型拡散交錯を増加するによって促進できる。積層プロセスにより、物理的境界面および拡散交錯の一方または両方が増加する。前述のいくつかの好適ポリマー構成要素は、一般的なポリマーフィルムよりも圧縮性が高い。圧縮性の増加により、接触部における圧力の効果が高くなる。

【0107】

セパレータを2つの電極に固定することに加え、それぞれの電極に少なくとも1つの集電体を取り付けることが好ましい。集電体は、電池の各電極と外部接続部との結合に対する配慮がなされている。集電体は、一般に、導電性金属から作られる。集電体は種々の形状を有することができるが、好適な形状は、集電体を電極に取り付ける方法に依存する。

【0108】

例えば、図1に記載されているように、集電体108、110は、電池を外部接続部に取り付けるための延長部112、114を備えた薄い金属箔にすることができる。箔の表面は、接着性を向上するために粗くすることができる。あるいは、集電体は、図3記載のように金属の格子であってもよい。金属格子は、集電体を電極に固定するために電極の表面に貫入させることができる。箔シートまたは格子をセパレータに積層するのは、電極積層の前であっても、同時であっても、後であってもよい。箔または格子は、電極全体にわたって広がっていても、電極の一部にのみ広がっていてもよい。

【0109】

また、集電体を、ポリマー電極と完全一体化することも可能である。例えば、集電体を2つのポリマー電極シートの間挟んでもよい。あるいは、電極組込型の集電体を作製するために、電極形成時に、集電体をポリマー組成物の中に配置することもできる。例えば、TIP Tプロセスで電極を作製する場合、材料を、集電体、好ましくは格子、の上に押出してもよい。あるいは、集電体と少なくとも1つの電極フィルムとを、好ましくは希釈剤抽出前に、ニップローラのセット等を通すことによって、集電体を電極に積層できる。好ましくは、比較的低い圧力と適度な温度（好ましくは、約25 ~ 約170）を利用して積層を行う。

【0110】

セパレータへの電極の積層は、種々の方法で実施できる。これらの方法として、加熱積層、加圧積層、湿式積層、接着積層、または共押出積層の利用がある。加熱積層、湿式積

層、および接着積層には、いくらかの加圧を含むことができる。適切な積層法は材料に依存する。T I P T構成要素の場合は、例えば、その内容を本願明細書に引用したものとす
る米国特許第4,863,792号に教示されているように、フィルム中の希釈剤の除去
中にフィルムを互いに密着させた状態を維持することによってフィルムを湿式積層できる
。すぐれた積層は高い膨潤に対応するので、積層に対する溶剤の効果は、溶剤がポリマー
を膨潤する度合いに依存する。

【0111】

接着剤の利用が適切であるのは、一般に、集電体を電極に積層する場合だけである。電
極とセパレータとの積層に接着剤を使用すると、イオンの流れが妨害される可能性がある
。好適な接着剤は、導電性炭素を含むポリエチレンラテックスなどである。

【0112】

また、2つまたは3つすべてのポリマー構成要素を、集電体と一緒に、または、一緒に
でなく、共押出加工することもできる。このポリマー共押出は、材料をT I P Tプロセス
で成形した場合に実施されることが好ましい。その後、共押出された構造物を速やかに冷
却して、前述のように相転移を誘導して、T I P Tプロセスを完了する。

【0113】

電池を作製するために使用されるいろいろな好適材料の好適積層技術を、以下の表にま
とめた。これらは好適な方法であって、他の組合せで好結果を達成することも可能である
。

【0114】

【表1】

電極	集電体
PF	P, A
T I P T	H, A, E, P

【表2】

電極	セパレータ		
	T I P T	T I P T (充填)	PF
PF	P	H, P	P
T I P T	S, CE	H, S, C E, P	P

表1と2の記号

- H = 加熱積層
- P = 加圧積層
- S = 湿式積層
- A = 接着積層
- E = 押出積層

C E = 共押出積層

【0115】

E . 追加加工

パフォーマンス・ケイパビリティを一段と上げた商用電池が求められている。したがって、パフォーマンス・ケイパビリティを最適化することが好ましい。前述の材料はイオンの流れに関して良好な多孔度を有しているが、追加加工によってこれらの特性が更に向上することが発見された。

【0116】

第1に、ポリマー電極を、ポリマー溶融温度付近またはそれ以上に加熱できる。驚くべきことに、これによって多孔質が破壊されることはない。それよりも、孔径が大きくなり、ガーレー時間が減り、固有抵抗が下がることが分かる。これらの変化は、ポリマーの略融点以上の最高温度に達するまで、温度とともに増大する。最高温度より高い温度を利用すると、電極が脆化するだけである。シリカ充填ポリマーセパレータなどのセパレータに対しても同様の加工を施すことができる。

【0117】

最良の結果は、一般に、ポリマーの融点の20 上～20 下で得られる。この加熱は、ポリマー電極が目標温度まで上昇し、ポリマーの流れが生じるだけの時間をかけて実施されることが好ましい。実験室評価では、加熱炉温度でフィルムが平衡に達し、ポリマーの流れが生じるのに、約10分の時間で十分である。この時間は、炉をあけたことによる炉の不可避の熱損失と、炉をその設定温度で平衡させるのに必要な時間を考慮した時間である。連続直列型加工の場合は、フィルムを目標温度まで加熱してポリマーの流れを生じさせるのに、更に短い滞留時間で十分であろう。

【0118】

また、十分な圧力下でポリマー電極をローラに通すことによってカレンダー加工し、電極の気孔率を減少させることも可能である。カレンダー加工によって気孔率が減少し、それによって電池の容積エネルギー効率が増加し、導電率が高くなる。また、カレンダー加工により、ポリマーフィルムの加熱によって生じることのある脆性も低下できる。

【0119】

電極は、熱とカレンダー加工の両方で処理することが好ましい。T I P T電極の場合、加熱およびカレンダー加工は、希釈剤除去後に実施することが好ましい。カレンダー加工は、加熱後に電極に実施することが好ましい。あるいは、カレンダー加工は、加熱工程の前または加熱工程と同時に実施してもよい。

【0120】

あるいは、加熱処理および/またはカレンダー加工は、積層後の電池組立時に実施してもよい。電池組立処理により、セパレータの気孔率が大幅に減少しないことが好ましい。電池組立時にこの処理を実施する場合、セパレータ要素が、セパレータに圧縮耐性を付加し且つ多孔度の低下を防止する粒子(すなわち、充填材)を含んでいることが好ましい。繰り返すが、カレンダー加工は熱処理の前または熱処理と同時に実施してもよいが、カレンダー加工の後に実施することが好ましい。

F . 活性化および用途

【0121】

使用中の電池内部にイオンを流すために最終製品に電解質を注入する。電解質は、押出プロセスのどの点で導入してもよい。電解質は、積層工程が行われているときに存在しているもよい。このように、電池機能は積層プロセス後に生成する。

【0122】

あるいは、電解質が存在していない状態で積層を実施してもよい。こうして得られる構造は、イオン流が電極内の化学反応を促進できないので、長い保管寿命を有する。その後、活性化の準備が整った時点で最終電池に電解質を加える。電極が固体で、セパレータが多孔質の場合、電解質がセパレータの孔を通して電極とセパレータとの間の領域全体に注ぎ込まれるように、電解質は十分な流動性を備えていることが好ましい。

【 0 1 2 3 】

実施例

ガーレー値の測定

ガーレー値は、フィルムを通過する空気流に対する抵抗の測度である。50 cc または 100 cc の空気を利用することを除き、ASTM規格 D 726 - 58 (1983、1971の再承認)方法 A (§ 4.2の指定通りに適切なガスケット使用)に記載の手順に従ってガーレー値を求めた。具体的には、これは、水124 mmの圧力で所定容量の空気がフィルムの一部を通過するときにかかる秒単位の時間測定値である。ガーレー値の測定では、フィルム面積 6.4 cm^2 (1.0 in^2) を通る空気流を測定する。フィルムは2枚のプレートの間に圧縮めする。その後、指定圧力で試料に空気を供給するシリンダを開放する。シリンダ状のマークを利用して、任意量の空気流の時間を電子的に読み取る。

【 0 1 2 4 】

バブルポイントの測定

バブルポイントとは、ASTM F - 316 - 80 従って測定されるフィルムの最大通路である。試験液としてエタノールを使用した。液体はフィルムの孔を満たすために使用する。フィルムを貫通して最大通路を通過する気泡流が起こるまで圧力を加える。試験電池の低圧側に連結され、水に沈めてあるチューブで気泡を観察する。必要圧力は、試験液の表面張力と通路の最大径によって変化する。試験液としてエタノールを使用する μ 単位のバブルポイントは、漏出点の圧力 9.25 psi (ポンド・力/平方インチ) と等しい。

【 0 1 2 5 】

固有抵抗

実施例 1 ~ 8 については、フィルムの表面に互いに平行に配置した幅 1.5 cm の2本のアルミニウムバーを使って平面内の電気抵抗を測定した。 300 g/cm^2 の圧力を与えるために、バー上部におもりを取り付けた。結果は、概して圧力に依存していた。標準的な抵抗電流計を使用して、2本のアルミニウムバーの間の提供を測定した。次式を利用して、 $\cdot \text{ cm}$ 単位で固有抵抗を計算した。

固有抵抗 = (平面内抵抗 × フィルム幅 × フィルム厚) / バー間の距離

【 0 1 2 6 】

実施例 1 . 高密度ポリエチレンの正極 - T I P T プロセス

2487 g のミネラルオイル (SuperlaTM ホワイトミネラルオイル No. 31、イリノイ州シカゴのアモコオイル社 (Amoco Oil Co.)) と 789 g の分散剤、OLOA 1200 スクシンイミド潤滑用オイル添加剤 (カリフォルニア州サンフランシスコのシェブロン社 (Chevron)) との混合物に、7095 g の LiCoO_2 (ノースカロライナ州ベセマーシティのFMC社) を加え、その後、789 g の導電性炭素 VXC 72 (マサチューセッツ州ピレシカのカボット社 (Cabot Corp.)) を加え、分散装置を利用して分散物を調製した。分散装置は、垂直な鋸歯状突起を縁部に備えた平坦な円板を有する高速剪断混合装置である。こうして得られる混合物は、装入量の80容量%の1.3 mm クロム鋼ビーズを収容しているプレミアム社製の水平ロール機 1.5 L を通した。ロール機は、周速 1800 fpm 、処理量 0.5 L/分 で作動させた。結果として得られた分散体の密度は、 1.8960 g/cc であった。

【 0 1 2 7 】

分散体を、密度 1.7707 g/cc (25°C) になるまでミネラルオイルで反復的に希釈した。次に、この分散体を分散装置で混合しながら 150° に加熱し、 150° に約20分間維持して脱ガスを行った。次に、分散体を約 35° に冷却した後、押出機の供給タンクに移した。

【 0 1 2 8 】

分散体を、Bersdorff 二軸スクリュウ押出機 ($25 \text{ mm} \times 825 \text{ mm}$) の第3ゾーンの注入ポートに注入した。高密度ポリエチレン HDPE (フィナ社 (Fina) 製 GM 9255 グレード) を供給量 1.35 lb./時 で供給ゾーン (第1ゾーン) に調量

投入し、前述の分散体は、ギヤポンプを使用して公称供給量 95.0 cc / 分で注入した。供給ゾーンから始まる押出機の温度分布は 380、490、490、400、330、320、330 ° F であり、押出ダイの温度は 330 ° F、スクリュウの速度は 120 rpm であった。フィルムを、8 インチのダイから、32 に加熱した滑らかなキャストイングホイールに押し出した。

【0129】

こうして得られたフィルムは厚さ 0.0122 インチで、実験的に求めた総フィルム押出量は 22.7 lb. / 時であった。したがって、実際の分散物供給量は 21.4 lb. / 時であった。このことおよび分散密度から、オイル抽出後のフィルム内の総粒子含量が 91.1 重量%になると推測した。

【0130】

トルエンによる 10 分間の洗浄を 3 回行って、フィルムからミネラルオイルを抽出した。幅約 7"、長さ約 12" の一片のフィルムに対し、1 回の洗浄で約 1 L のトルエンを使用した。その後、フィルムを排気フードの中に吊して乾燥させた。乾燥後の厚さは約 0.0119 インチであった。このフィルムの一片を、130 の空気循環炉内で約 10 分間吊すことによって更に加工した。炉内で更に加工した調製フィルムと加工しなかった調製フィルムの測定値を下表に示す。フィルムを HDPE の融点付近である約 126 (DSC によるピーク温度) に加熱することによって、ガーレー値が大幅に減少し且つバブルポイントが大幅に増大した。驚くべきことに、線収縮はわずか 6.7% に過ぎなかった。

【0131】

【表 3】

	洗浄／乾燥後、加熱前	130°Cで10分間の加熱後
厚さ	11.9	11.1
ガーレー値 (秒/50cc)	421	175
バブルポイント (μ)	0.18	0.32
収縮率 (長さ)	—	6.7
固有抵抗 (Ω・cm)	205	6.1

【0132】

実施例 2. 超高分子ポリエチレンの正極 - TIPT プロセス

ローラブレード付きの Haake Rheocord System 40™ を使用して、以下の混合物を調製した。ミネラルオイル (Superla™ ホワイトミネラルオイル No. 31)、29.3 g を、混合チャンバ (漏れ防止を防止するためにシャフトに Teflon™ テープを巻いた) に加えた。次に、50 rpm で混合しながら、90 重量% の LiCoO₂ (FMC) と 10 重量% の導電性炭素 VXC72 (カボット社) との混合物 53.2 g を加えた。この粉末混合物の投入中に、ミキサーの温度を周囲温度から 150 に上げた。

【0133】

LiCoO₂ および導電性炭素の投入後、1.34 g の超高分子ポリエチレン UHMWPE (ヘキスト - セラニーズ社 (Hoechst - Celanese) 製の GUR4132 グレード) を加えた。次に、ミキサーを閉じて、混合速度を 100 rpm に上げた。UHMWPE を添加した時から約 15 分間、混合を継続した。その後、熔融状態の混合物をミキサーから取り出した。

【0134】

凝固させた混合物の一部を、7ミルのポリエステルフィルム2枚の間に挟んだ後、更に2枚のアルミニウムプレートの間に挟んだ。ポリマーを囲んでいるアルミニウムプレートを、150のCarverプラテン油圧プレス(モデル2518、インディアナ州ワバシュのフレッド・エス・カーバー社Fred S. Carver Corp.)にセットした。プレスの閉じを制限するために、ポリエステルフィルムの間に厚さ19ミルのシムを配置した。プレスが完全に閉じる前にポリマーがミネラルオイルに溶解できるよう、6分間かけて徐々にプレスを閉じた。プレスを、約100psiで閉じ、それから約10秒後に開けた。こうして得られたポリエステルカバーシート付き加圧フィルムを、約20の周囲温度のバケツの水に浸漬してフィルムを急冷した。

【0135】

ポリエステルフィルムを剥離して、電極の水分をふき取った。実施例1に記載されているようにミネラルオイルを抽出した。ミネラルオイル抽出後に結果として得られたフィルムは、厚さ約0.011インチであった。

実施例3. ポリプロピレンの正極-TIP Tプロセス

【0136】

ローラーブレード付きのHaake Rheocord System 9000を使用して、以下の混合物を調製した。最初に50rpmで混合し、混合物の粘性が増すにつれて次第にrpmを増加させながら、約90重量%LiCoO₂(FMC社)と約10重量%の導電性炭素VXC72(カボット社)の乾燥ブレンド59.4gと、ミネラルオイル(SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo.31)31.0gとを交互に混合チャンバに加えた。その後、7.72gのポリプロピレンPP(DS D45グレード、テキサス州ヒューストンのシェル社(Shell)製)を加えた。加熱を開始し、混合物を100rpmで混合しながら230に加熱した。PP添加後31分間、安定したトルクに達したことが明らかになるまで混合を続けた。混合物を、まだ熱いうちにミキサーから取り出した。

【0137】

加圧後に混合物をフィルムから剥離しやすいようにミネラルオイルを薄く塗布した7ミルのポリエステルフィルム2枚の間に、冷却した混合物の21.4g部を挟んだ。プレスの閉じを制限するためにポリエステルフィルムの間に10ミルのシムを備えたCarverプレスに、混合物およびポリエステルシートを直接セットした。圧力を加えずに混合物を約3分間加熱し、次にプレスを50psiで5秒間閉じた後、プレスを開け、結果として得られたフィルムを、ポリエステルフィルムを付着させた状態で、周囲温度の水に浸漬することによって急冷した。

【0138】

ポリエステルフィルムを剥離し、水分をふき取り、実施例1に記載されているようにトルエンを使用してミネラルオイルを抽出した。オイル抽出後のフィルムの厚さは約0.008インチであった。

実施例4. ポリフッ化ビニリデンの正極-TIP Tプロセス

【0139】

分散装置を利用して、最初に6.22g部の導電性炭素VXC72を94.8gのプロピレンカーボネート(PC)に混合して、PCの粘度を増加させた。次に、この混合物33.7g(2.11gの導電性炭素VXC72と31.6gのPC)を、ローラーブレード付きのHaake Rheocord System 40TMの混合チャンバに移した。混合物を混合チャンバに入れた後、室温で50rpmで混合しながら、79.8gのLiCoO₂を加え、次いで、7.89gのポリフッ化ビニリデンPVDF(Solef 1010グレード、テキサス州ヒューストンのソルベイ社(Solvay)製)を加えた。次に、混合速度を100rpmに上げ、180までの加熱を開始した。加熱中に、導電性カーボンVXC72を更に1.88g加えた。加熱開始後15分で、まだ熱い状態の混合物を取り出した。

【0140】

フィルムの一部を2枚のポリイミドフィルムの中に挟み、ポリイミドフィルムの中に10ミルのシムを使用して、150のCarverプレスにセットした。

【0141】

約3分間の加熱後、100psiで5秒間プレスを閉じた。こうした得られた、まだポリイミドフィルムが付着しているフィルムを、周囲温度の脱イオン水に浸漬して急冷した。上側のポリイミドフィルムシートは簡単に剥離できた。加圧後のフィルムを、安全かみそりの刃を使用して下側のポリイミドフィルムから剥離した。トルエンの代わりにイソプロピルアルコールを使用した点を除き、実施例1のようにフィルムからPCを抽出した。乾燥後、フィルムの厚さは0.011インチであった。

【0142】

下の表に記載されているように、PVDFの融点(177)を上回る180でフィルムを加熱したことにより、ガーレー値が著しく減少し、バブルポイントが著しく増加した。

【0143】

【表4】

	洗浄／乾燥後、加熱前	180°Cで10分間の加熱後
厚さ	10	10
ガーレー値(秒/50cc)	101	23.5
バブルポイント(μ)	0.84	-
固有抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	16	6.7

【0144】

実施例5. 高密度ポリエチレンの負極-TIPTプロセス

ローラーブレード付きのHaake Rheocord System 9000TMを使用して、以下の混合物を調製した。1.46gの導電性炭素Super S(ベルギー国ブリュッセルのM.M.M.カーボン社(M.M.M. Carbon))を、100の混合チャンバに入れた。次に、50rpmで混合しながら、58.8gのグラファイト/ミネラルオイル混合物を混合チャンバに注いだ。分散装置を利用して83.16gのMCMB6-28グラファイト(ニュージャージー州パークリッジのアルミナトレーディング社(Alumina Trading Co.))を94.26gのミネラルオイル(SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo.31)に混合することによって、グラファイト/ミネラルオイル混合物を調製した。混合チャンバにグラファイト/ミネラルオイル混合物を加えているときに粘度が上昇したので、混合速度を100rpmに上げた。

【0145】

その後、7.86gのHDPE(1285グレード、テキサス州ラポルテのフィナオイル・アンド・ケミカル社(Fina Oil and Chemical Co.))をミキサーに加えた。HDPEの入った混合物を、230に加熱した。230に達するまでに約10分間かかった。HDPE添加後の総混合時間は約36分であった。これは、安定したトルクプラトーに確実に達するまでに要した時間である。こうして得られた混合物を、熱いうちにミキサーから取り出した。

【0146】

冷却後、16.0gの凝固した混合物を、7ミルのポリエステルシートの中に挟んだ。凝固した混合物を挟持したポリエステルシートを、ポリエステルシートの中に10ミルの

シムを挟んだ状態で160のCarverプレスにセットした。混合物を、加圧せずにプレス内で3分間加熱した後、50psiで10秒間加圧した。こうした得られた、まだポリエステルシートが付着しているフィルムを、周囲温度の水に浸漬して急冷した。実施例1に記載されているように、トルエンを使用してフィルムからミネラルオイルを抽出した。

【0147】

実施例6．超高分子ポリエチレンの負極 - T I P Tプロセス

最初に、27.89gのMCMB6-28グラファイトと1.47gの導電性炭素Super P（ベルギー国ブリュッセルのM.M.M.カーボン社（M.M.M. Carbon））とのドライブレンドを混合用スパチュラを使用して調製した。この混合物の一部と、ミネラルオイル（SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo.31）の一部、合計37.1gを、ローラーブレード付きHaake Rheocord System 9000TMの40の混合チャンバに交互に加えた。材料投入時の混合速度は50rpmであった。

【0148】

次に、1.55gの超高分子ポリエチレンUHMWPE（GUR4132グレード、ヘキスト・セレーズ社製）を加えた。この添加終了後、チャンバの温度を150に上昇させ且つ混合速度を80rpmに上げた。UHMWPEの添加完了後、10分間混合を続けた。混合物を、まだ熱いうちにミキサーから取り出した。

【0149】

冷却後、13.1gの凝固混合物を、7ミルのポリエステルシートの上に挟んだ。凝固した混合物を挟持したポリエステルシートを、ポリエステルシートの上に10ミルのシムを挟んだ状態で160のCarverプレスにセットした。混合物を、加圧せずにプレス内で3分間加熱した後、50psiで10秒間加圧した。こうした得られた、まだポリエステルシートが付着しているフィルムを、周囲温度の水に浸漬して急冷した。実施例1に記載されているように、トルエンを使用してフィルムからミネラルオイルを抽出した。後から加熱処理を行ったフィルムと行わなかったフィルムの特性測定値を表5に示す。

【0150】

【表5】

	洗浄／乾燥後、加熱前	130℃で10分間の加熱後
厚さ	6	6
ガーレー値（秒／50cc）	36.8	19.6
パブルポイント（μ）	0.60	0.93
固有抵抗（Ω・cm）	36	9.7

【0151】

実施例7．ポリプロピレンの負極 - T I P Tプロセス

1.46gの導電性カーボンSuper Sを、ローラーブレード付きHaake Rheocord System 9000の100の混合チャンバに入れた。次に、50rpmで混合しながら、59.7gのグラファイト／ミネラルオイル混合物を混合チャンバに注いだ。分散装置を利用して83.3gのMCMB6-28グラファイトを91.9gのミネラルオイル（SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo.31）に混合することによって、グラファイト／ミネラルオイル混合物を調製した。混合チャンバにグ

ラファイト/ミネラルオイル混合物を加えているときに粘度が上昇したので、混合速度を100rpmに上げた。

【0152】

次に、7.66gのポリプロピレンPP(DS 5D45グレード、シェル社製)を加えた。PP添加後、混合物を230 に加熱した。230 に達するまでに約10分間かかった。PP添加後の総混合時間は約33分であった。こうして得られた混合物を、熱いうちにミキサーから取り出した。

【0153】

冷却後、剥離しやすいようにミネラルオイルを薄く塗布した7ミルのポリエステルシートの中に14.2gの凝固混合物を挟んだ。凝固した混合物を挟持したポリエステルシートを、ポリエステルシートの中に10ミルのシムを挟んだ状態で160 のCarverプレスにセットした。混合物を、加圧せずにプレス内で3分間加熱した後、50psiで10秒間加圧した。こうした得られた、まだポリエステルシートが付着しているフィルムを、周囲温度の水に浸漬して急冷した。実施例1に記載されているように、トルエンを使用してフィルムからミネラルオイルを抽出した。後から加熱処理を行ったフィルムと行わなかったフィルムの特性測定値を表6に示す。

【0154】

【表6】

	洗浄/乾燥後、加熱前	180°Cで10分間の加熱後
厚さ	8.2	8.0
ガーレー値(秒/50cc)	32	—
バブルポイント(μ)	0.66	—
固有抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	8.96	1.5

180 で10分間加熱後、フィルムは脆化した。

【0155】

実施例8. ポリフッ化ビニリデンの負極 - T I P Tプロセス

分散装置を利用することにより、91.37gのMCMB6-28グラファイトと96.18gのプロピレンカーボネートPC(ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社(Aldrich))との混合物を調製した。この混合物の65.8g部を、ローラプレート付きHaake Rheocord System 40TMの50 の混合チャンバに移した。その後、50rpmで混合しながら、8.31gの粉末状ポリフッ化ビニリデンPVDF(Solef 1010グレード、ソルベイ社製)を加えた。温度を180 に上げた。

【0156】

温度上昇後、4.16gのPVDFを加え、次いで1.60gの導電性炭素Super Pを加えた。その後、混合速度を100rpmに上げた。添加完了に続く11分間の混合の後、混合チャンバを150 に冷却し(約3分)、ミキサーから混合物を取り出した。

【0157】

冷却完了後、2枚のポリイミドフィルムの間に10ミルのシムを挿入した状態で、12gの凝固混合物を2枚のポリイミドフィルムの間に挟んだ。凝固混合物を挟持したポリイミドシートを150 のCarverプレスにセットした。混合物を、加圧せずに3分間

加熱した後、プレスを150psiで5秒間閉じた。こうした得られた、まだポリイミドフィルムが付着しているフィルムを、周囲温度の脱イオン水に浸漬した。ポリイミドフィルムを剥離して得られたフィルムを、PCの抽出にイソプロピルアルコールを使用する点を除いて実施例1に記載されているように、洗浄および乾燥した。後から加熱処理を行ったフィルムと行わなかったフィルムに関する測定値を表7に示す。

【0158】

【表7】

	洗浄／乾燥後、加熱前	180℃で10分間の加熱後
厚さ	13	13
ガーレー値(秒/50cc)	274	77
バブルポイント(μ)	0.21	1.85
固有抵抗(Ω・cm)	2.97	0.69

【0159】

実施例9. HDPE-TIPT正極を備えた電池

前述の実施例1に記載のものと同様なHDPE正極材料から、コイン型電池を作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。選択された電池に対し、最終加熱工程の前に、実施例1のフィルムと同様なフィルムに更に処理を施した。4種類の処理法のそれぞれで調製されたフィルムを利用して、3個ずつ、合計12個の電池を作製した。

【0160】

12インチ×12インチのポリマー電極フィルムを、等しい4つの部片に切り分けた。第1の部片は未処理とした。第2の部片は、直径6インチのスチールロール機(ニュージャージー州ノースベルガンのリライアブルラバー・アンド・プラスチックマシナリ社(Reliable Rubber & Plastic Machinery Co., Inc.)製)に7回通してカレンダー加工した。ロール機を7回通す間、ロール機の間隙を次のように設定した: 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 第3の部片は、135の炉内で10分間熱処理した。第4の部片は、第3の部片の処理に従って熱処理した後、ロール機を5回通してカレンダー加工した。第4の部片のカレンダー加工中の間隙は、次のように連続して減少させた: 11/10/9/8/7。

【0161】

4種類の加工シートを、直径7.1mmの3つの円形電極に切断加工した。正極の重量は約15~17mgであった。これらの電極から、3つのリチウム半電池を作製した。乾燥構成要素の厚さの合計に基づき、カレンダー加工していない電極から作った電池の厚さは約0.009インチ~約0.010インチであったのに対し、カレンダー加工した電極からの電池の厚さは、約0.007インチであった。アルミニウム集電体を、ポリマー正極に隣接させて配置した。セパレータは、Cotran™ 9711(ミネソタ州セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチャリング社(Minnesota, Mining & Manufacturing))として市販されている直径3/8、厚さ0.004インチの多孔性ポリエチレンセパレータで、負極は銅の集電体と接触しているリチウムディスクであった。

【0162】

切断加工したすべての電極およびセパレータを、電解質のバイアルの中に最低20分間浸漬した。電解質は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容積混合物中に

1モル濃度の LiPF_6 を含むものであった。浸漬によって湿った電極およびセパレータを、それぞれ取り出して、電池に組み立てた。正極カバーを備えた負極缶の中に要素を入れた。約10マイクロリットル以下の追加電解質を、視覚的な印象すなわち湿潤不良に基づいて追加した。

【0163】

最初に、電池を 0.5 mA/cm^2 の電流密度で 4.30 V に充電した。活物質の容量 170 Ah/g となった。次に、電池に 0.5 mA/cm^2 で $3.50\sim 4.20\text{ V}$ の範囲で充放電サイクルを行った。充電および充放電サイクルは、Generation 3.0ソフトウェアを利用して作動するMaccorシリーズ2000電池試験機(オクラホマ州タルサのマッカー社(Maccor Inc.))上で実施した。各タイプの同等電池から得られた結果を平均した。図4に結果を示す。電池の総容量を、活物質 LiCoO_2 においてミリアンペア・時間/グラム単位で測定した。実施例10~16では、場合によって2つの電池しか出力しないことがあったが、3つの電池の平均を取った。

【0164】

実施例10. UHMWPE-TIPT 正極を備えた電池

実施例2に記載されているようにフィルムを作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。洗浄後のフィルムの厚さは、0.011インチであった。次に、直径6インチのデュアルスチールローラ機で実施例9に記載されているようにフィルムをカレンダー加工した。このとき、ローラ機の間隙を以下のように減少させた： $7.5/5.0/2.5/1.0/0.5/0.0$ 。(ローラ機の間隙の設定を再調整しなかった点に注意されたい。)カレンダー加工後、フィルムの厚さは0.006インチであった。電極の重量は $14.9\sim 15.6\text{ mg}$ の範囲であった。実施例9に記載されているように電池を作製した。電池の総容量を測定した。図5に結果を示す。

【0165】

実施例11. PP-TIPT 正極を備えた電池

実施例3に記載されているようにフィルムを作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。洗浄および乾燥後のフィルムの厚さは、0.008インチであった。

【0166】

更に処理を施すために、乾燥したフィルムを等しい4つの部片に切断加工した。第1の部片は、未処理とした。第2の部片は、前述のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をインチ単位で次のように連続して減少させた： $0.008/0.007/0.006$ 。第3の部片は、 170 の炉内で12分間の加熱処理を施した。第4の部片は、第3の部片と同程度に加熱し、カレンダー加工も行った。このとき、間隙をインチ単位で次のように連続して減少させた： $0.010/0.009/0.008/0.007/0.006$ 。

【0167】

実施例9に記載されているように、それぞれの正極フィルムから電池を組み立てた。充放電サイクルを何回も行って、電池の総容量を測定した。同様の処理を施した各タイプの電池から得られた結果を平均した。図6に結果をプロットする。

【0168】

実施例12. PVDF-TIPT 正極を備えた電池

実施例4に記載されているよう正極フィルムを作製した。フィルムを、イソプロピルアルコールで20分ずつ3回洗浄してPCを除去した。洗浄および乾燥後のフィルムの厚さは、0.011インチであった。

【0169】

更に処理を施すために、乾燥したフィルムを等しい4つの部片に切断加工した。第1の部片は、未処理とした。第2の部片は、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をインチ単位で次のように連続して減少させた： $0.011/0.010/0.009/0.008$ 。第3のフィルムは、 180 の炉内で10分間の加熱処理を施

した。第4のフィルムは、第3のフィルムと同様に加熱処理し、更にカレンダー加工も行った。このとき、間隙をインチ単位で次のように連続して減少させた：0.014 / 0.013 / 0.012 / 0.011 / 0.009 / 0.008。

【0170】

実施例9に記載されているように電池を作製した。4種類の正極フィルムのそれぞれから電池を作製した。充放電サイクルを数回も行って、電池の総容量を測定した。各タイプの同等電池から得られた測定値を平均した。図7に結果をプロットする。

【0171】

実施例13. HDPE-TIPT 負極を備えた電池

実施例5に記載されているよう負極フィルムを作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。洗浄および乾燥後、フィルムの厚さは0.065インチであった。

【0172】

更に処理を施すために、フィルムを等しい2つの部片に切断加工した。第1の部片を、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：10 / 9 / 8 / 7 / 6 / 5 / 4 / 3 / 2。また、パス2回の場合の間隙の設定は次の通りである：1 / 0 / 1。第2の部片を、ヒートガンMaster Heat Gun Model HG-501A (ウイスコンシン州レイシンのマスターアプライアンス社 (Master Appliance Corp.)) を用いて、このモデルの最大加熱範囲260 ~ 399 で加熱した。洗浄後のフィルム片を、ペーパークリップによってアルミ箔のトレイに留め、その後、ヒートガンを用いて、フィルムが目視的に暗くなったことが確認され部片が収縮するまで、加熱した。加熱処理の総時間は約20秒であった。加熱は、それ以上の収縮または変色が観察されなくなった時点で完了する。

【0173】

実施例9に記載されているように、異なる処理を施した2つのフィルムから電池を作製した。銅の集電体に隣接してポリマー負極を配置する。セパレータは、ポリエチレンセパレータCotranTM 9711を使用した。銅の集電体に隣接するリチウムディスクを正極として使用する。切断加工したすべての電極およびセパレータは、電解質のバイアルの中に最低20分間浸漬した。電解質は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容積混合物中に1モル濃度のLiPF₆を含むものであった。浸漬によって湿った電極およびセパレータを、それぞれ取り出して、電池に組み立てた。正極カバーを備えた負極缶の中に構造物を入れた。約10マイクロリットル以下の追加電解質を、湿潤不良の視覚的印象に基づいて追加した。

【0174】

充放電サイクルを数回行って、それぞれの電池の総容量を測定した。0.5 mA / cm²の電流で0.0 Vで初期放電を行った。活物質の容量は360 Ah / gとなった。次に、電池に電流密度0.5 mA / cm²で0.01 ~ 1.5 Vの間で充放電サイクルを行った。同等の電池に関する結果を平均した。図8に結果をプロットする。

【0175】

実施例14. UHMWPE-TIPT 負極を備えた電池

実施例6に記載されているよう負極フィルムを作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄した。洗浄および乾燥後のフィルムの厚さは、0.0065インチであった。

【0176】

乾燥したフィルムを等しい4つの部片に切断加工した。第1の部片は、未処理とした。第2の部片は、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：6 / 5 / 4 / 3。第3の部片は、136 で10分間の熱処理を施した。第4の部片は、第3の部片と同様に加熱した。加熱処理後、第4の部片をカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：5 / 4 / 3。

【0177】

異なる処理を施したそれぞれの負極フィルムから、実施例9に記載されているように電池を作製した。充放電サイクルを数回行って、電池の総容量を測定した。同様処理した負極フィルムから作製した電池の測定結果を平均した。図9に結果をプロットする。

【0178】

実施例15．PP-TIPT負極を備えた電池

実施例7に記載されているように負極フィルム材料を作製した。フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄した。洗浄および乾燥後のフィルムの厚さは、0.0065インチであった。

【0179】

乾燥したフィルムを等しい4つの部片に切断加工した。第1の部片は、未処理とした。第2の部片は、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：7/6/5/4/3/3(2回目のパス)。第3の部片は、136で10分間の熱処理を施した。第4の部片は、第3の部片と同様に加熱した。加熱処理後、第4の部片をカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：9/8/7/6/5/4/3/2。

【0180】

異なる処理を施したそれぞれの負極フィルムから、実施例9に記載されているように電池を作製した。充放電サイクルを数回行って、電池の総容量を測定した。同様処理した負極フィルムから作製した電池の測定結果を平均した。図10に結果を示す。

【0181】

実施例16．PVDF-TIPT負極を備えた電池

実施例に記載されているように負極フィルムを作製した。フィルムを、イソプロピルアルコールで20分ずつ3回洗浄してPCを除去した。洗浄および乾燥後のフィルムの厚さは、0.012インチであった。

【0182】

乾燥したフィルムを2つの部片に切断加工した。第1の部片は、未処理とした。第2の部片は、180の炉内で10分間の加熱処理を施した。

【0183】

負極フィルムの各部片を利用して、実施例9に記載されているように電池を作製した。こうして得られた電池の総容量を測定した。同等の電池に関する測定値を平均した。図11に結果をプロットする。

実施例17 - ポリテトラフルオロエチレン - PF負極

【0184】

オクラホマ州ポンカシティのコノコ社(Conoco)製のグレードXP3石油コークス、30g部を、デュポン社(デラウェア州ウィルミントン)のTeflonTM6CブランドのポリテトラフルオロエチレンPTFE、1.6gおよび3M(ミネソタ州セントポール)の溶剤Fluorinert FC-40、40gとビーカー内で混合した。材料を、間隙100ミル、ロール温度125°Fに設定したロールミルに通した。こうして得られた素材を3つ折りにし、最初のパスのときの向きに対して90°の方向で再びローラ機に通す。折り畳み、90°回転、および圧延加工を12回繰り返した。こうして得られたウェブを、向きを変えずに、75/50/35/15ミルの連続間隙でロール機に通した。次に、このウェブを8つ折りしてから、向きを変えずに、100/75/50/35/20/15/10/7ミルの連続間隙でロール機に通した。こうして得られた電極材料を、160の空気循環炉内で一晩中乾燥させた。

【0185】

この材料から、直径7.3mmの円形部品を切断加工して電極を作製した。この円形電極は、重量11.4mg、厚さ250μであった。次に、この電極を、対電極としての金属リチウムを備えたサイズ1225の標準的なコイン型電池の中に配置し、多孔性セパレータCotranTM9711を2つの電極間に配置した。エチレンカーボネートとジメ

チルカーボネートの等容積混合物中に1モル濃度リチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF₆)含む溶液30μl部を電解質として加え、電池のマイナス側とプラス側に、集電体として、銅およびアルミニウムのディスクをそれぞれ配置した。

【0186】

電圧範囲0.025~100V、充電時0.72mAの一定電流量、放電時0.216mAの一定電流量、室温で、電池の充放電サイクルを行った。石油コークスの重量を基礎とした193ミアンペア・時間/グラム(mAh/g)の最初のインターカレーションのときに、電池の比容量を測定した。その後、クーロン効率を99%以上に維持しながら電池の充放電サイクルを50回行った。

実施例18 - ポリテトラフルオロエチレン - PF 正極

【0187】

45gの日本のセイメケミカル社製LiCoO₂、3.5gのニュージャージー州フェアロウンのティミカル社(Timcal)製グラファイトKS44、1.50gのカボット社製カーボンブラックXC-72R、1.58gのTeflon 6C、および36gのFluorinert FC-40の混合物を利用して、実施例17記載の電極作製手順を繰り返した。この材料から、直径7.3mm、重量21.3mg、厚さ250μの円形電極を切断加工した。

【0188】

この電極を利用して上記実施例17と同じ構造(Li 負極)で電池を作製し、電圧範囲3.5~4.2V、充電時0.216mAおよび放電時0.72mAの一定電流量、室温で、充放電サイクルを行った。この電極材料は、最初のインターカレーションのときにLiCoO₂の重量を基礎とした132mAh/gを得た。クーロン効率を99%以上に維持しながら電池の充放電サイクルを35回行った。

【0189】

実施例19 . 積層電池(1) - PF 電極

実施例17の負極材料を、2.5cm×5.4cmの矩形片に切断加工した。この材料を四角に折り畳み、Carverプレスで20,000ポンドの力をかけて、隙間のある銅のエキスパンデッドメタル片にプレス接着した。エキスパンデッドメタル集電体を、電極材料よりも僅かに小さいサイズで、タブが一端から突出しているように切断加工した。

【0190】

正極フィルムから、実施例18に記載されているように2片の正極材料を切断加工した。部片は、一辺2.5cmの方形であった。この2の電極部片を、間に隙間のあるアルミニウムのエキスパンデッドメタル集電体を挟んで10,000ポンドの力をかけて相互にプレス接着した。アルミニウム集電体を、正極部片の面積よりも僅かに小さいサイズで、タブが片側から突出しているように切断加工した。

【0191】

52重量%の沈殿シリカを含有するシリカ充填多孔性ポリエチレンの一部からセパレータを切断加工した。シリカ充填ポリエチレンを調製するために、866gのZeothixTM 265シリカ(メリーランド州、ハーブデグレースのJ.M.フーバー社(J.M. Huber Corp.))を、250の空気循環炉内で一晩中乾燥させた。乾燥させたシリカを、2572gのミネラルオイル(SuperlaTM ホワイトミネラルオイルNo.31、アモコ社製)と1372gの分散剤Span 80TM(デラウェア州ウィルミントンのICIアメリカズ社(ICI Americas))に、2インチの鋸歯状混合ヘッドを備えた分散装置を利用して添加した。次に、この混合物を150に加熱し、150を30分間維持して揮発成分を除去した。約140に冷却後、混合物を供給タンクに移して、25×825mmの二軸スクリュウ押出機の間ゾーンに、実施例1のように82.7cc/分で注入した。Fina 1285 HDPEを、1.53lb/時で供給ゾーンに調量投入した。実験的に求めた総処理量(10.63 lb./時)、周知のHDPE供給量、および周知の分散物組成から、フィルムの組成を計算した。

【0192】

高さ5ミル、角度45°の4角錐が1平方インチあたり100個(1平方センチメートルあたり15.5個)あるパターン模様を備え、温度32に設定されたキャストリングホイールに押し出すことによって、フィルムを急冷した。トルエンを使って1リットルで3回洗浄して、6インチ×12インチのフィルム片からオイルを抽出した。抽出前の厚さは0.0027インチ、抽出後の厚さは0.0025インチであった。

【0193】

同一抽出工程を施し、Vertrel 423を使用してオイルを抽出した後、厚さが0.0046インチであった別のフィルム片は、バブルポイント0.13 μ 、ガーレー値172秒/55ccであった。このフィルム片を、空気循環炉内で130で10分間加熱した後、厚さ0.0045インチ、バブルポイント0.21 μ 、ガーレー値61秒/55ccとなった。これらの結果から、シリカ含有TIP Tフィルムは、熱を利用する積層プロセスで、多孔度を損なうことなく、多孔性セパレータとして作製できることが分かる。

【0194】

負極アセンブリの面積全体に僅かにオーバーラップするように厚さ0.0025のセパレータ片を切断加工した。正極の上にセパレータと負極が折り重なるように構成要素を配置し、正極フィルムの表面全体が負極およびセパレータと向かい合うようにした。すなわち、負極とセパレータを2つ折りにして、その中に正極を組み込んだ。負極と正極の間にセパレータを挟んだ状態の前述アセンブリを、Carverプレスで5,000ポンドの力をかけてプレス接着することによって電池要素を作製する。電池要素を、真空下110で3時間乾燥させた。

【0195】

前述の電池要素に電解質を加えることによって、電池を活性化した。電解質を組み込むために、50容量%のエチレンカーボネートと50容量%のジエチルカーボネートとの混合物中に1モル濃度のリチウムビス(ペルフルオロエチル)スルフォニルイミド塩(ミネソタ州セントポールの3M社)を含む溶液に、電池要素を、その元の乾燥重量電25%を吸収すれまで浸漬した。こうして得られた電気化学電池(EC)は、湿潤時重量1.82g、容積0.6ccであった。ECを、3ミルのポリエチレンフィルムに熱融着し、集電体のタブ端部が熱融着部から突出して電気端子を成すようにした。

【0196】

組立終わった前述電池に、一定電流13mA、電圧範囲4.2~2.75Vで充放電サイクルを行った。この電池は、最初の放電のときに、容量52.6mAhおよびエネルギー182.3mWhを呈した。これは、比エネルギー100ワット・時/Kg(Wh/Kg)およびECの寸法に基づく容量エネルギー300Wh/Lになる。前述レベルのエネルギー蓄積容量が、外部スタック圧無しで作動する液体電解質電池で得られたことは驚きであった。低電流放電を、4.2Vで30分間中断した。結果として得られた電圧緩和から求めた、いろいろな時間間隔の電池インピーダンス(cm^2)を以下に表記する。

緩和時間	面積・比インピーダンス($\cdot \text{cm}^2$)
10m秒	30
1秒	35
1分	55
30分	130

前述のインピーダンス値から分かるように、この電池の内部抵抗は市販のリチウムイオン電池に匹敵するものであり、しかもスタック圧を必要としない。クーロン効率を98%以上に維持しながら、充放電サイクルを50回行った。

【0197】

実施例20.積層電池(2)-PF電極

実施例17および18の負極材料および正極材料を、15cm×5cmのストリップにそれぞれ切断加工した。セパレータとして使用する、シリカ充填PTFEウェブ(Em p

oreTM、ミネソタ州セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチャリング社製)の同様ストリップに、イソプロピルアルコールと水との50容量%混合物を含ませた。混合物をしみこませたシリカ充填PTFEウェブを、間隙7ミルに設定したカレンダーロール機のロール間隙に通した。これにより、材料の厚さは、約0.023インチから0.011インチまで減少した。間隙7ミルに設定したカレンダーロール値のロール間隙に前述の構造物を通すことによって、負極層、セパレータ層、および正極層を一緒に積層した。こうして得られた積層品は厚さ340 μ で、個々の層は引っ張って剥がそうとしても分離しない。

【0198】

新しい安全かみそりの刃を使用して、この積層品から一辺3.3cmの方形の電池要素を切断加工した。片側から突出するタブ部を一端に備えた状態で、ニッケルおよびアルミニウム箔の集電体を一辺3.1cmに切断加工した。電池要素の負極側にニッケルを使用し、正極側にアルミニウムのエキスパンデッドメタルを使用する。カーボンブラック(Coconductex 975)とポリエチレンラテックスとをブレンドして調製した導電性接着剤を、それぞれの箔の片面に塗布して、空気乾燥させた。集電体を適切に配置し、電極積層品/集電体サンドイッチの両側に固体PTFEフィルムを配設した。電池構造体をヒートラミネータに通し、ポリエチレン系の導電性接着剤を介して、集電体を個々の電極にヒートシールした。最も外側の固体PTFEフィルムは剥離ライナとして作用する。

【0199】

電池要素を、グローブボックス内で真空下110で約3時間乾燥させた。その後、アルゴンを充填したグローブボックスの中で、各50容量%のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの溶剤中に1モル濃度のリチウムビス(ペルフルオロエチル)スルフォニルイミド塩(ミネソタ州セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチャリング社)を含む溶液に電池要素を浸漬した。電池の重量は、乾燥状態で0.59g、電解質で湿った状態で0.91gであった。そのままグローブボックスの中で、活性状態の電池を、カバー付きのガラス皿に入れ、突出している集電体タブにより、電池と電池充放電用装置とを接続した。組立後の電池を、電流28mAhで4.2Vに充電した。その後、電圧範囲4.2~2.75Vで電池の充放電サイクルを20回行ったが、2~20回目までのサイクルの平均クーロン効率98%以上であった。

【0200】

実施例21. 積層電池(3) - PF電極

実施例17の負極材料から、一辺3.3cmの2つの方形を切断加工した。実施例25で以下に説明されているように、2つの負極方形片に導電性接着剤を塗布し、隙間のある銅箔集電体の両側に加圧接着し、60で乾燥させた。活物質として、LiNiO₂(ニューカレドニア州ベセマのFMC社)を使用する点を除き実施例18で調製した正極材料を、一辺3.2cmの2つの方形に切断加工した。負極方形片について記載されているように、正極方形片をアルミニウム箔集電体に接着した。実施例20記載のシリカ充填セパレータを、一辺3.8cmの方形に切断加工した。電池アセンブリを作製するために、剥離ライナとして作用する固体PTFEフィルムシートを両側に配置して、150に加熱したプラテンの間で、100ポンドで15秒間加圧することによって、負極、セパレータ、および正極要素を一緒に積層した。

【0201】

こうして得られた電池アセンブリを、グローブボックス内で真空下70で17時間乾燥させた。その後、1モル濃度のリチウムビス(ペルフルオロエチル)スルフォニルイミド塩を各50容量%のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの溶剤中に含む溶液に電池アセンブリを浸漬した。電池の重量は、乾燥状態で1.00g、電解質で湿った状態で1.28gであった。活性状態の電池を、カバー付きのガラス皿に入れ、突出している集電体タブにより、電池と電池充放電用装置とを接続した。

【0202】

電池を、電流24mAhで4.0Vに充電した。その後、電圧範囲4.0~2.75V

で電池の充放電サイクルを20回行ったが、2～20回目のサイクルでの平均測定クーロン効率90%以上であった。電池の初期充電を中断して、インピーダンススペクトロメータを利用して開回路でインピーダンスを測定した。オーム抵抗は4.1であった。クランプを使用して電池を圧縮したが、オーム抵抗はやはり4.1オームであった。この実験は、当該電池では、外部スタック圧を加えることによって向上しない内部抵抗が低いことを示す。

【0203】

実施例22．積層電池(4) - T I P T電極

活物質として石油コークスX P 3 (オクラホマ州ポンカシティのコノコ社)を使用した点を除き、実施例5に記載の負極材料を、1辺3.3cmの2つの方形に切断加工した。実施例1に記載の正極材料を、一辺3.2cmの2つの方形に切断加工した。負極および正極方形片を、実施例21に記載のように集電体に固定して、負極要素と正極要素を形成した。実施例20記載のシリカ充填セパレータを、一辺3.8cmの方形に切断した。150に加熱したプラチンの間で100ポンドの力で15秒間加圧することによって、負極、集電体、および電極要素を電池アセンブリに積層した。

【0204】

こうして得られた電池アセンブリを、グローブボックス内で真空下70で17時間乾燥させた。その後、各50容量%のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの溶剤中に1モル濃度のリチウムビス(ペルフルオロエチル)スルフォニルイミド塩を含む溶液に電池アセンブリを浸漬した。電池の重量は、乾燥状態で0.93g、電解質で湿った状態で1.15gであった。活性状態の電池を、カバー付きのガラス皿に入れ、突出している集電体タブにより、電池と電池充放電用装置とを接続した。組立後の電池を、電流8mA hで電圧4.2Vに充電した。その後、電圧範囲4.0～2.75Vで電池の充放電サイクルを20回行ったが、2～20回目のサイクルの平均測定クーロン効率は90%以上であった。

【0205】

実施例23．積層電池(5) - T I P T電極

負極を作製するために、20.31gのM C M B 6 - 10炭素(ニュージャージー州パークリッジのアルミナトレーディング社(Alumina Trading Co.))と1.07gの導電性炭素Super S(ベルギー国ブリュッセルのM. M. M.カーボン社(M. M. M. Carbon))とのドライブレンドを、ビーカー内でスパチュラを使用して化合物を混合することによって調製した。室温で50rpmで作動しているローラーブレード付きHaake Rheocord System 40TMの混合チャンバに、前述のドライブレンドと、トータル28.6gのミネラルオイル(SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo. 31、アモコ社)とを、交互に少しずつ加えた。その後、270に加熱しながら、5.42gのHDPE(フィナ(Fina)社製GM9255、現在はフィナ社から1285グレードとして市販)を漸増的に加え、混合速度を100rpmに上げた。HDPE添加からトータル30分後、約3分かけてミキサーを270から230に冷却した。その後、ミキサーを開け、まだ熱い溶融物を取り出した。

【0206】

凝固した溶融物の一部を0.007インチのPETカバーシート間に挟み、PETシート間に0.015インチのシムを使用して、180のCarverプレスにセットして5分間おいた。その後、プレスを100psiで10秒間完全に閉じた。こうして得られた、まだPETカバーが付いているフィルムを、室温の水容器に浸漬して冷却した。まだオイルを含んでいるフィルムは、厚さ約0.014インチであった。

【0207】

負極フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。乾燥後、実施例13に記載されているように、ヒートガンにより負極フィルムに熱処理を施した。銅のEXMETTM(コネチカット州ノーガタックのエグゼンプト社(EXMET))集電体(cc)を、負極フィルムに合うように切断加工した。加熱処理後のフィルムと対応するc

cとを接触させて（初期厚0.0185インチ）、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：18/17/15/13/11/9/7/6/5/4/3/2/2（2回目のパス）。カレンダー加工後、フィルム/cc複合材の厚さは0.0115インチであった。

【0208】

正極を作製するために、55.63gのLiCoO₂（FMC社）と6.18gの導電性炭素VXC72（カボット社）とのドライブレンドを、ピーカー内でスパチュラを使用して化合物を混合することによって調製した。ローラーブレード付きHaake Rheocord System 40TMの混合チャンバに、前述のドライブレンドと、トータル26.2gのミネラルオイル（SuperlaTMホワイトミネラルオイルNo.31、アモコ社）とを、交互に少しずつ加えた。その後、設定点270に加熱しながら、5.42gのHDPE（フィナ（Fina）社製GM9255、現在はフィナ社から1285グレードとして市販）を漸増的に加えた。HDPE添加からトータル30分後、約3分かけてミキサーを270から230に冷却した。その後、ミキサーを開け、まだ熱い溶融物を取り出した。

【0209】

凝固した溶融物の一部を0.007インチのPETカバーシートの中に挟み、PETシートの中に0.015インチのシムを使用して、180のCarverプレスにセットした。その後、プレスを100psiで10秒間完全に閉じた。こうして得られた、まだPETカバーが付いているフィルムを、室温の水容器に浸漬して冷却した。こうして得られた、まだオイルを含んでいる正極フィルムは、厚さ約0.009~0.010インチであった。

【0210】

正極フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。洗浄後のフィルムの厚さは、0.014インチであった。乾燥後、実施例13に記載されているように、ヒートガンにより正極フィルムに熱処理を施した。アルミニウムのEXMETTM（コネチカット州ノーガタックのエグゼンプト社（EXMET））集電体（cc）を、正極フィルムに合うように切断加工した。加熱処理後のフィルムと対応するccとを接触させて（初期厚0.010インチ）、実施例9に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミル単位で次のように連続して減少させた：10/9/7/5/3/2/2（2回目のパス）/1/1（2回目のパス）。カレンダー加工後、フィルム/集電体複合材の厚さは0.0075インチであった。

【0211】

実施例19のようにセパレータを作製した。抽出前の厚さは0.0032インチ、抽出後の厚さは0.002インチであった。

【0212】

セパレータを5インチ×2インチの部片に切断加工した。負極と正極は、4.5インチ×1.5インチの部片に切断加工した。集電体が外向きになるようにして、負極と正極の間にセパレータを配置した。4辺すべてから、余分なセパレータがはみ出していた。この組合せ物の厚さは0.021インチであった。この組合せ物に、同一ロール機を使用して間隙設定16.5ミルと13ミルとで、実施例9に記載のカレンダー加工を2回施した。優れた接着状態が観察された。この積層組合せ物は、別個の無傷な層を得るように安全かみそりの刃で離層することができなかった。この積層組合せ物を、50容量%のエチレンカーボネートと50容量%のジエチルカーボネートとの混合物が入ったジャーに7日間入れた。この溶剤によって積層品の接着が悪影響を受けることは無かった。

【0213】

実施例24. T I P T 負極とT I P T 正極

実施例13のように、熱処理およびカレンダー加工を施した負極を作製した。実施例9に記載されているように正極フィルムを作製した。正極フィルムを、トルエンで20分ずつ3回洗浄してオイルを除去した。乾燥後、実施例13に記載されているように、ヒート

ガンにより正極フィルムに熱処理を施した。熱処理後のフィルムを、実施例 9 に記載のようにカレンダー加工した。このとき、間隙をミルチ単位で次のように連続して減少させた：9 / 8 / 7 / 6 / 5 / 4 / 3 / 2 / 2 (2 回目のパス)。カレンダー加工後、フィルムの厚さは 0 . 0 0 7 6 インチであった。

【 0 2 1 4 】

3 個の電池を作製した。負極は、それぞれ、重さ 1 4 . 3 m g、1 4 . 3 m g、1 4 . 6 m g および厚さを 0 . 0 0 7 5 インチ、0 . 0 0 7 6 5 インチ、0 . 0 0 7 7 インチであった。セパレータは、実施例 1 3 に記載のものと同じものであった。電極は直径 7 . 1 m m に切断加工し、セパレータは直径 3 / 8 インチに切断加工した。

【 0 2 1 5 】

電極およびセパレータを電解質に 2 0 分間浸漬し、浸漬によって湿潤したものを組み立てた。電池は、正極缶、アルミニウム集電体、正極、セパレータ、負極、銅集電体、および負極カバーの順に組み付けた。約 1 0 マイクロリットル以下の追加電解質を、湿潤不良の視覚的印象に基づいて追加した。電池に、2 . 6 ~ 4 . 2 V で次のような充放電サイクルを施した。

サイクル 1 ~ 4	0 . 5 m A / c m ²
サイクル 5	1 m A / c m ²
サイクル 6	2 m A / c m ²
サイクル 7	6 m A / c m ²
サイクル 8	1 m A / c m ²
サイクル 9	2 0 m A / c m ²
サイクル 1 0 ~ 1 0 0	0 . 5 m A / c m ²

サイクル 5 ~ 9 は、定格容量試験を伴った。充放電サイクルの結果を、図 1 2 に示す。

【 0 2 1 6 】

実施例 2 5 - 導電性接着剤 - 電極と集電体との接着

分散装置内で混合しながら、苛性ソーダで酸根を中和したポリエチレンラテックス Z a i k t h e n e - N ^{T M} (セイテツカガク社) 3 0 0 g に、3 1 . 2 g 量の C o n d u c t e x ^{T M} 9 7 5 を加えた。添加終了後、この混合物を、約 5 分間約 6 0 0 0 ~ 約 7 0 0 0 r p m で切断加工した。

【 0 2 1 7 】

H D P E 正極の 4 . 2 5 c m ² 方形部片を実施例 1 に記載されているように作製した。正極は、初期厚 0 . 0 1 0 6 インチから 0 . 0 0 6 インチへカレンダー加工した。カレンダー加工後の電極を、アルミニウム箔と接触させた。2 つのフィルムの抵抗は、1 0 , 0 0 0 であった。次に、箔の片面に幾らかの導電性接着混合物をはけ塗り塗装した。箔の接着剤塗布側が H D P E 正極側を向くように配置し、スチールシリンダ - の平らな端部と手の圧力とを利用して、所定の位置にしっかりと加圧接着した。こうして得られた複合材構造を、1 6 0 の空気循環炉内で 3 0 分間乾燥させた。複合材中の箔と電極の間の接着は良好であることが判明した。複合材の抵抗は、2 0 0 0 であった。

【 0 2 1 8 】

実施例 2 6 - 走査顕微鏡 (S E M) 写真

H D P E から作製した負極の代表的な S E M 写真を図 1 3 と 1 4 に示す。図 1 3 の 3 枚の顕微鏡写真は、カレンダー加工のみ、熱処理のみ、およびカレンダー加工と熱処理の両方を施した同様サンプル間の比較を示す。同様に、図 1 4 の 3 枚の顕微鏡写真は、追加処理無し、カレンダー加工のみ、またはカレンダー加工と熱処理の両方、を施した同様サンプル間の比較を示す。

【 0 2 1 9 】

上記実施形態は、代表例となるべきものであり限定的なものではない。本発明の別の実施形態はクレームの範囲に含まれる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

本発明の実施形態の切欠斜視図である。

【図 2】

T I P T プロセスで利用される熱可塑性ポリマー / 希釈剤系の温度 - 組成状態図である。点線は、一定冷却速度の場合の温度 - 濃度図である。

【図 3】

金属格子を備えた集電体の正面図である。

【図 4】

高密度ポリエチレンを含む正極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (ミリアンペア・時 / グラム (m A h / g)) のグラフである。いくつかの正極は、加熱および / またはカレンダー加工による追加処理が施された。

【図 5】

超高分子ポリエチレンを含む正極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。

【図 6】

ポリプロピレンを含む正極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの正極は、加熱および / またはカレンダー加工による追加処理が施された。

【図 7】

ポリフッ化ビニリデンを含む正極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの正極は、加熱による追加処理が施された。

【図 8】

高密度ポリエチレンを含む負極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの負極は、加熱および / またはカレンダー加工による追加処理が施された。

【図 9】

超高分子ポリエチレンを含む負極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの負極は、加熱および / またはカレンダー加工による追加処理が施された。

【図 10】

ポリプロピレンを含む負極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの負極は、加熱および / またはカレンダー加工による追加処理が施された。

【図 11】

ポリフッ化ビニリデンを含む負極を有するように作製されたコイン型電池の電池サイクルの関数としての平均容量 (m A h / g) のグラフである。いくつかの負極に、熱による追加処理を施した。

【図 12】

T I P T 電極付きで作製された 3 つの電池の電池サイクルの関数としての m A h のグラフである。

【図 13 A】

抽出後にカレンダー加工を施した H D P E 、 T I P T 負極の断面の S E M 写真である。

【図 13 B】

抽出後に熱処理を施した、図 13 A 記載のものと同等の負極の断面の S E M 写真である。

【図 13 C】

抽出後に熱処理とカレンダー加工の両方を施した、図 13 A 記載のものと同等の負極の断面の S E M 写真である。

【図 14 A】

抽出後に付加的な処理を全く施さなかった H D P E 、 T I P T 負極の断面の S E M 写真

である。

【図 1 4 B】

抽出後にカレンダー加工を施した、図 1 4 A 記載のものと同等の負極の断面の S E M 写真である。

【図 1 4 C】

抽出後に熱処理とカレンダー加工の両方を施した、図 1 4 A 記載のものと同等の負極の断面の S E M 写真である。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 図 4 】

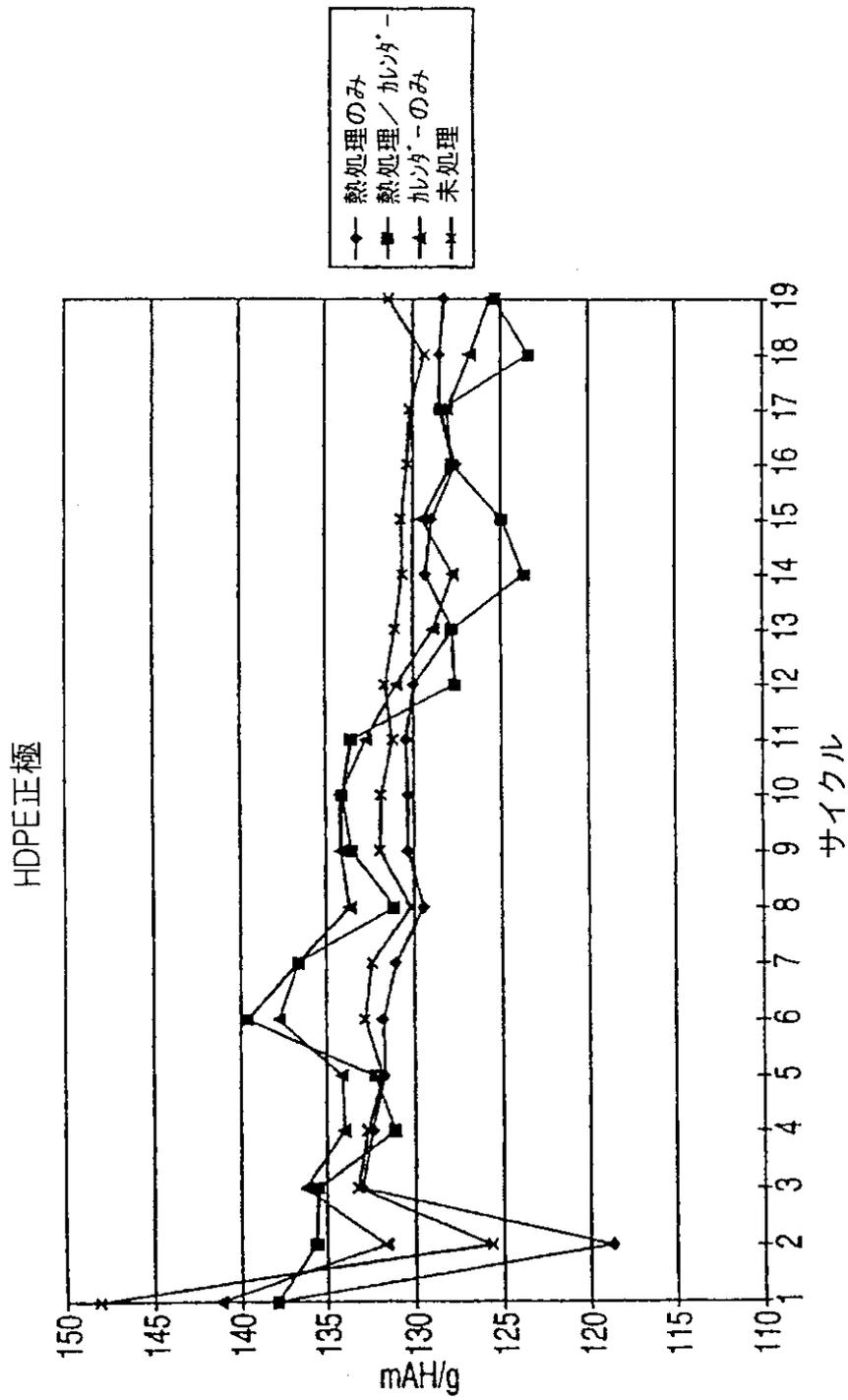


FIG. 4

【 誤訳訂正 3 】

【 訂正対象書類名 】 図面

【 訂正対象項目名 】 図 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図5】

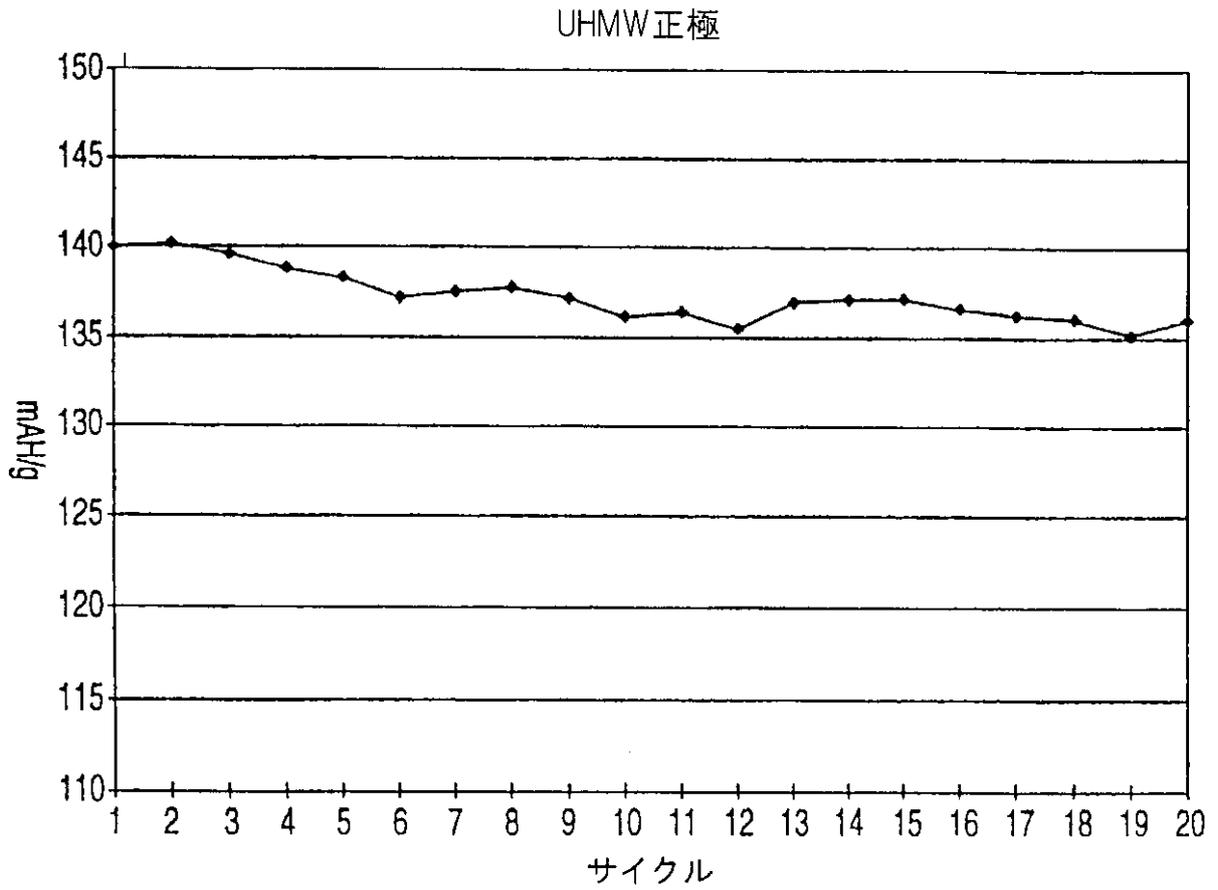


FIG. 5

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 図 6 】

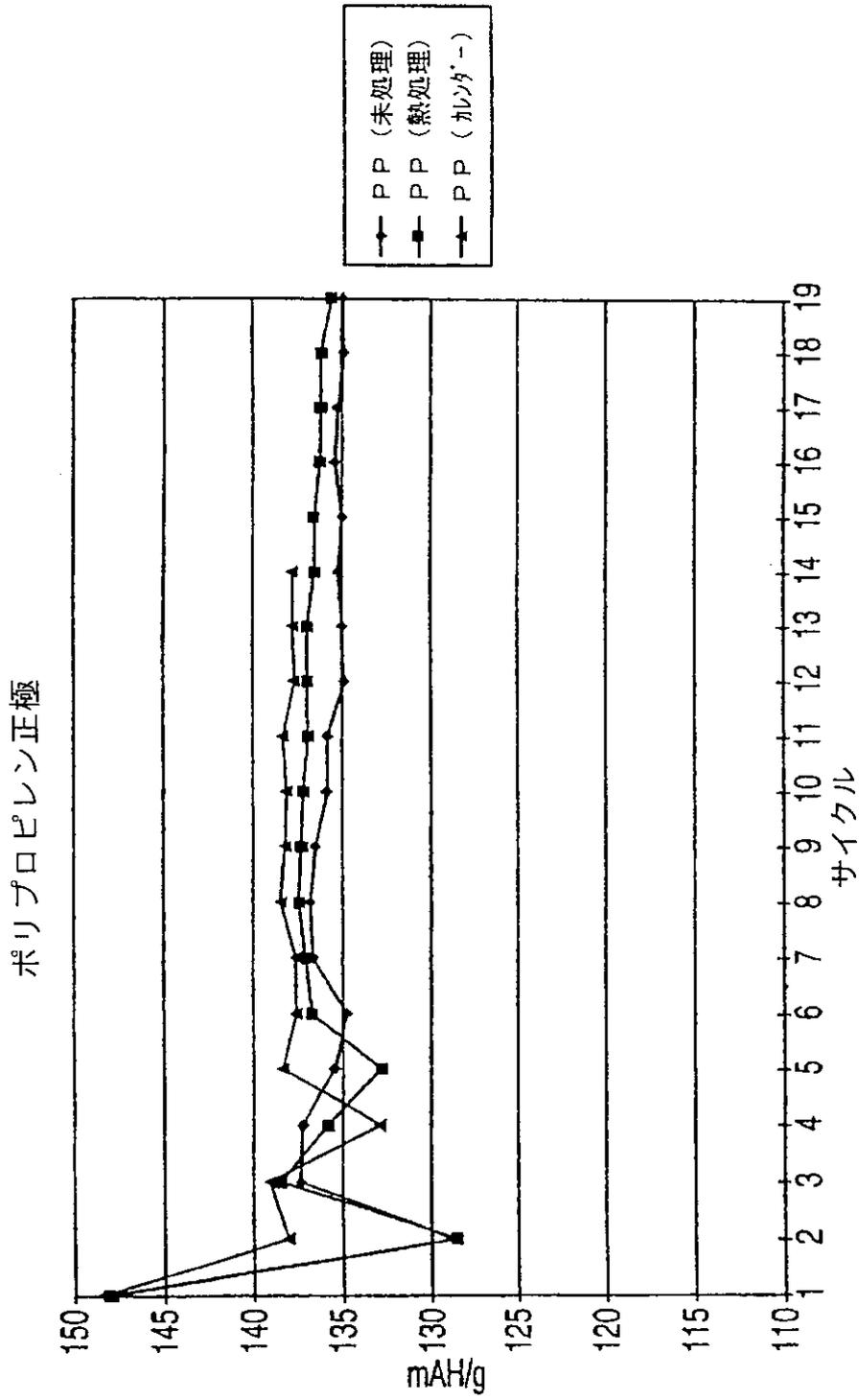


FIG. 6

【 誤訳訂正 5 】

【 訂正対象書類名 】 図面

【 訂正対象項目名 】 図 7

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図7】

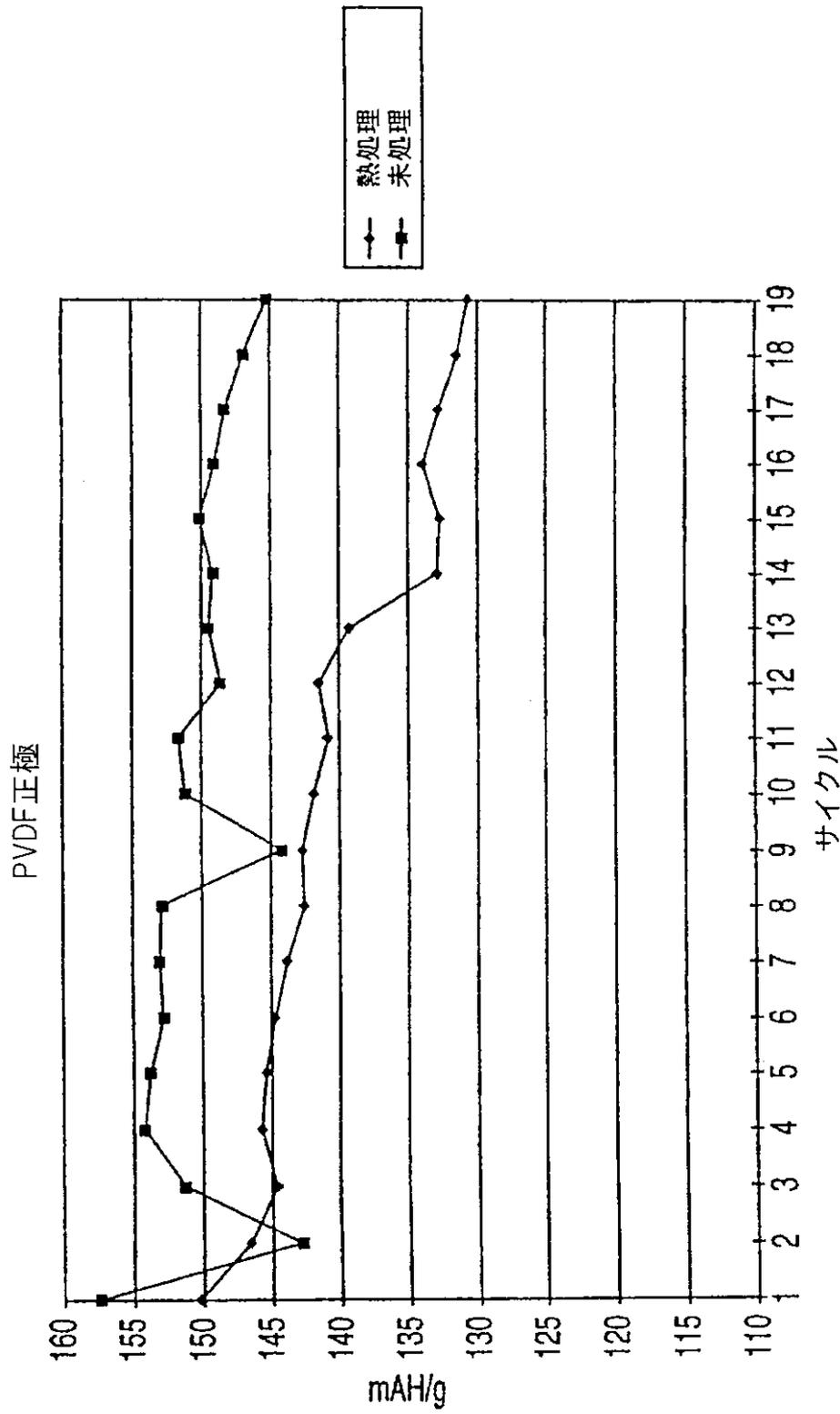


FIG.7

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 8

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 図 8 】

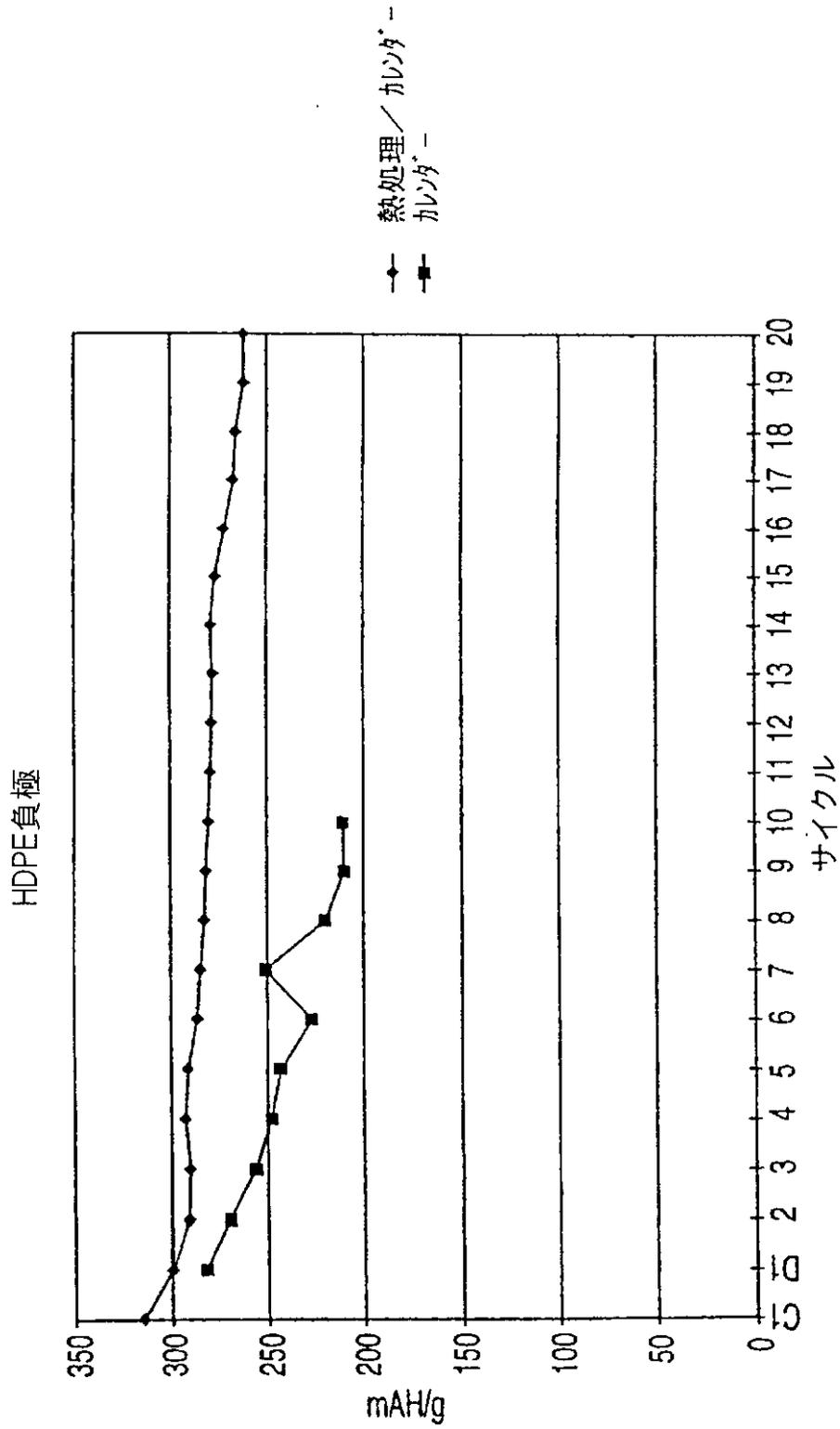


FIG. 8

【 誤訳訂正 7 】
【 訂正対象書類名 】 図面
【 訂正対象項目名 】 図 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 9】

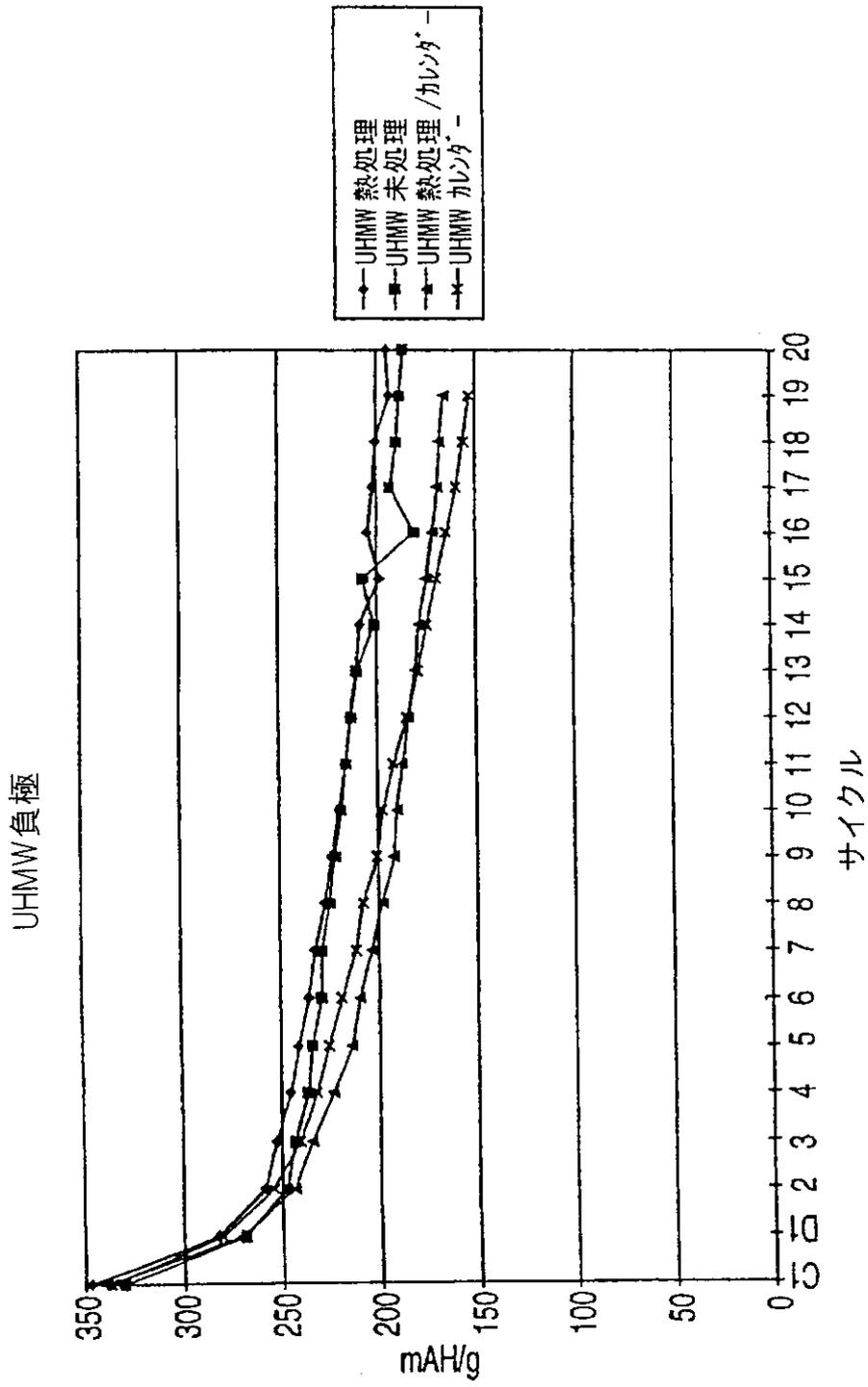


FIG. 9

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】図 1 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 図 1 0 】

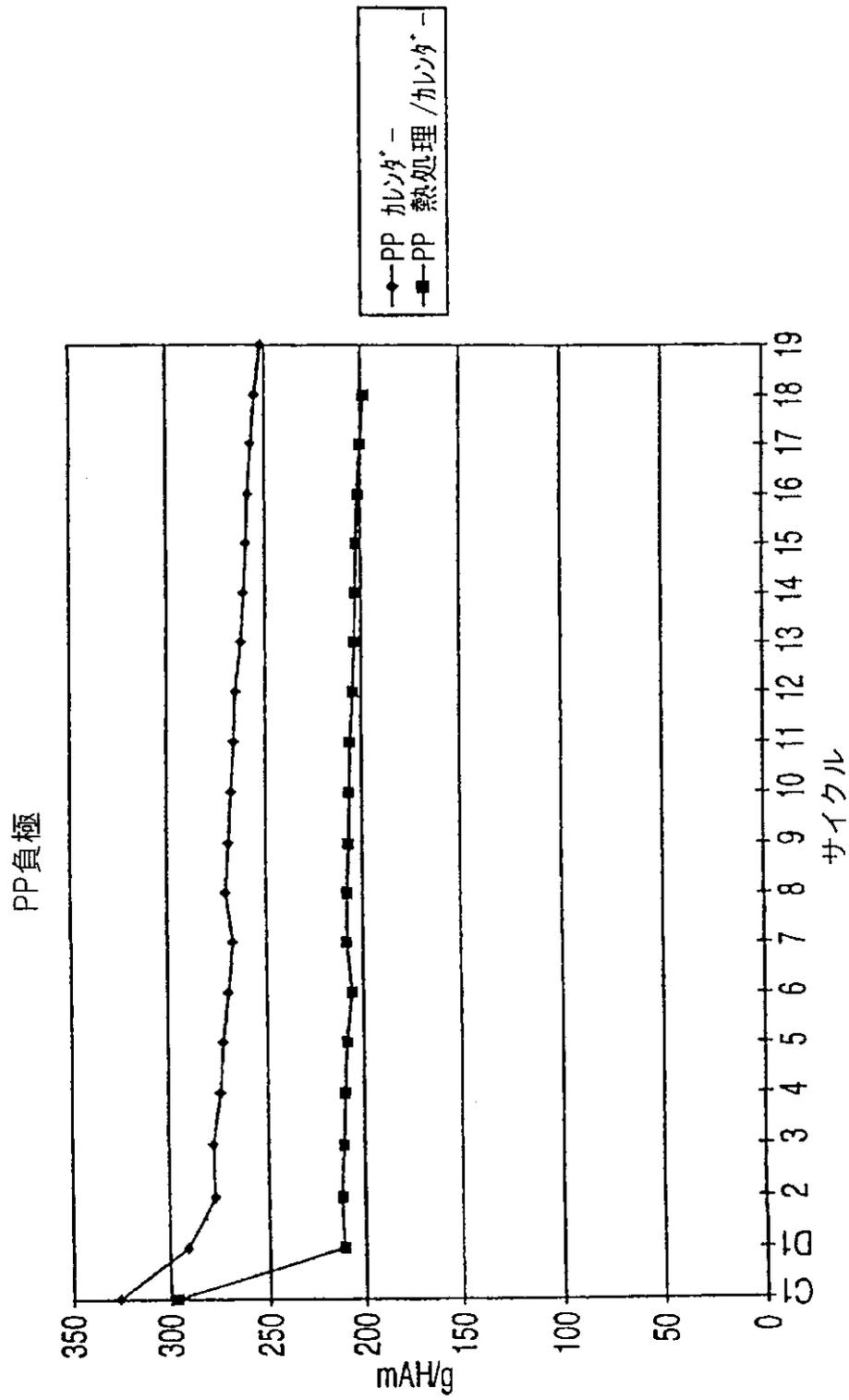


FIG. 10

【 誤 訳 訂 正 9 】

【 訂 正 対 象 書 類 名 】 図 面

【 訂 正 対 象 項 目 名 】 図 1 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 1】

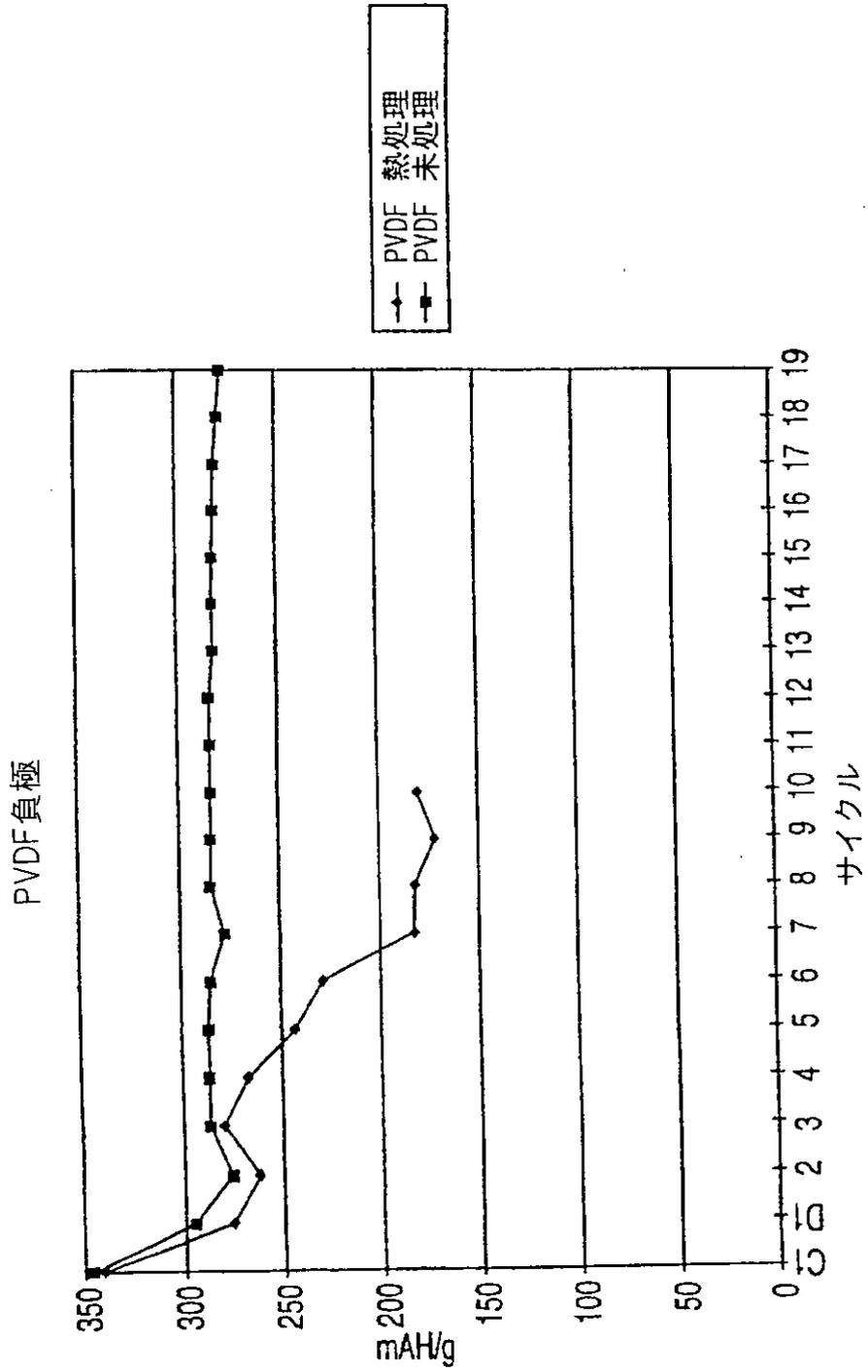


FIG. 11