

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-527518

(P2012-527518A)

(43) 公表日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.

C08G 61/10 (2006.01)
C08L 65/02 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

F 1

C08G 61/10
C08L 65/02
H01M 4/02 105
H01M 4/62 Z

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 032
5 H 050

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-511937 (P2012-511937)
(86) (22) 出願日 平成22年5月17日 (2010.5.17)
(85) 翻訳文提出日 平成23年11月30日 (2011.11.30)
(86) 國際出願番号 PCT/US2010/035120
(87) 國際公開番号 WO2010/135248
(87) 國際公開日 平成22年11月25日 (2010.11.25)
(31) 優先権主張番号 61/179, 258
(32) 優先日 平成21年5月18日 (2009.5.18)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 61/243, 076
(32) 優先日 平成21年9月16日 (2009.9.16)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 500210903
ザ、リージェンツ、オブ、ザ、ユニバーシティ、オブ、カリフォルニア
THE REGENTS OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
アメリカ合衆国カリフォルニア州、オークランド、フランクリンストリート 11
(74) 代理人 100068755
弁理士 恩田 博宣
(74) 代理人 100105957
弁理士 恩田 誠
(74) 代理人 100142907
弁理士 本田 淳

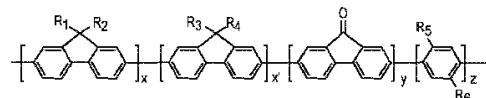
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン電池電極用の導電性ポリマーバインダ

(57) 【要約】

カルボン酸基含有フルオレン/フルオレノン共重合体のファミリーがリチウムイオン電池での使用における負電極の組立の際のシリコン粒子のバインダとして開示される。これらのバインダは、時間を通じた電極劣化を防止することによってシリコンのサイクル性能を有意に改良するので、電極材料としてシリコンの使用を可能とする。詳細には、これらのポリマーは最初の充電時に導電性であるので、電極のシリコン粒子に結合し、充電/放出中に電極の伸縮によりよく応じるように柔軟であり、バッテリの電流の流れを促進するように導電性である。

GENERIC FORMULA FOR COPOLYMER BINDER



$0 \leq x, x', y \text{ and } z \leq 1 \text{ and } x + x' + y + z = 1$,
 $R_1 \text{ and } R_2 \text{ can be } (CH_2)_nCH_3 \text{ with } n = 0 - 8$,
 $R_3 \text{ and } R_4 \text{ can be } (CH_2)_nCOOH \text{ with } n = 0 - 8$,
 $R_5 \text{ and } R_6 \text{ can be any combination of H, COOH and COOCH}_3$

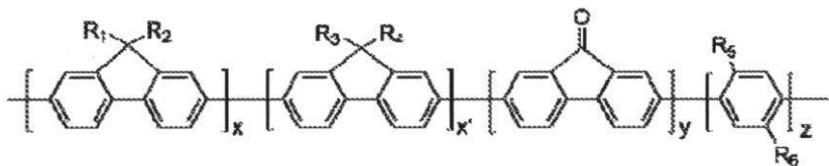
FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式の繰返単位を有するポリマー組成物。

【化 1】



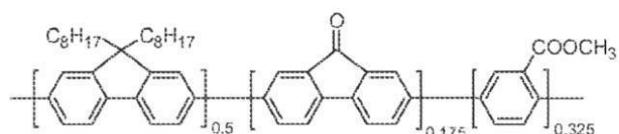
10

ここで、 $0 \leq x, x' \leq 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ であり($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ であり($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、H、COOH、およびCOOCH₃の任意の組み合わせである。

【請求項 2】

次式の繰返単位を有するポリマー組成物。

【化 2】

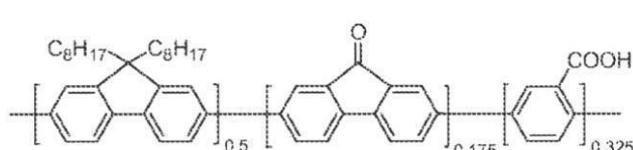


20

【請求項 3】

次式の繰返単位を有するポリマー組成物。

【化 3】



30

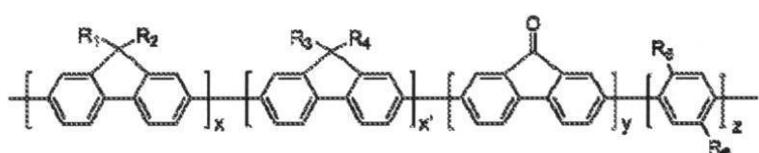
【請求項 4】

$x = 0$ 、 $x' > 0$ 、かつ $z < 1$ であり、 $x' + y + z = 1$ であり、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ であり($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、H、COOH、およびCOOCH₃の任意の組み合わせである、請求項 1に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

次式の導電性ポリマーバインダと混合された1つ以上のマイクロメートルサイズまたはナノサイズのシリコン粒子を含むポリマー複合材料。

【化 4】



40

50

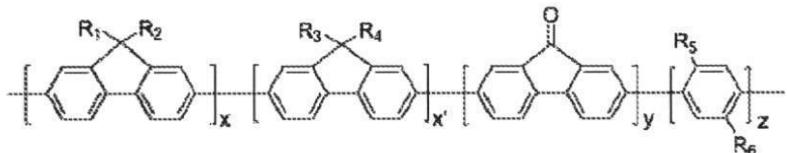
ここで、 x, x', y, z は 1 であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、 $H, COOH$ 、および $COOCH_3$ の任意の組み合わせである。

【請求項 6】

リチウムイオン電池において使用されるシリコン電極を製造する方法であって、

a) 溶媒と次式の導電性ポリマーとからなる溶液を形成する工程と、

【化 5 】



10

(ここで、 x, x', y, z は 1 であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、 $H, COOH$ 、 および $COOCH_3$ の任意の組み合わせである。)

b) 該溶液にシリコンのマイクロまたはナノ粒子を添加してスラリーを形成する工程と

20

c) スラリーを混合して均一な混合物を形成する工程と、

d) 得られた前記混合物の薄膜を堆積させて基板上に混合物を得る工程と、

（e）得られた複合材料を乾燥させてシリコン電極を形成する工程と、を備える方法。

【請求項 7】

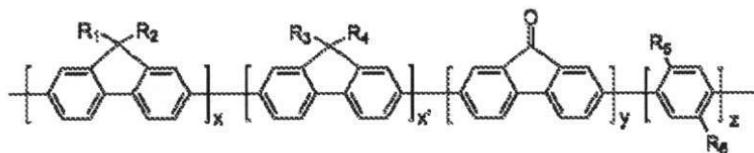
基板は銅及びアルミニウムから選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

次式の繰返単位を有する導電性ポリマーバインダを組み込むシリコン電極を有するリチウムイオン電池。

【化 6】

30



ここで、 x, x', y, z は 1 であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、 $H, COOH$ 、および $COOCH_3$ の任意の組み合わせである。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、一般にリチウムイオン電池に関し、より詳細には、電荷密度の増大したバッテリ電極が得られるシリコン電極を形成するためのポリマー性バインダに関する。

【背景技术】

【 0 0 0 2 】

リチウムイオン電池は充電式電池の一種であり、リチウムイオンが負極と正極との間を移動する。リチウムイオンは、放電中、電解質を通じて負から正へ移動し、逆に充電中に

50

は、正から負へ移動する。最も一般的には負極はグラファイトから製造され、この材料は体積変化率が非常に小さい固体電解質界面（SEI）層を形成するので、充放電サイクル中の安定性のために特に好適である。

【0003】

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度および長寿命を必要とする携帯電話機及びラップトップコンピュータなどの携帯電子機器用の電源として、益々受け入れられている。こうしたバッテリには、充電サイクル性能およびエネルギー密度が重要な要件である自動車用の動力源としての用途も見出されている。これに関して、電解質及び電極の改良の分野において研究が行われている。リチウムイオン電池用の高容量電極は、まだ開発されていない。64キロメートル（40マイル）のプラグインハイブリッド電気自動車エネルギー密度の必要を満たすことが現在の目標である。

10

【0004】

1つの手法は、負極としてのグラファイトをシリコンで置き換えることである。注目すべき事に、グラファイト電極の定格はLiC₆で372mAh/g（ミリアンペア時毎グラム）であるのに対し、シリコン電極の定格はLi_{4.4}Siで4,200mAh/gと評価されており、十倍超も優れる。しかしながら、数多くの問題によって、この材料がリチウムイオン電池における負極材料として用いられることが妨げられる。Siの完全容量サイクルでは、Liの挿入（リチウム化）および脱離（脱リチウム化）中の大きな体積変化率による有意な容量低下が生じる。妥当なサイクル速度におけるこの体積的な変化によって、ミクロン（マイクロメートル）サイズの粒子に有意な量の応力が生じ、粒子の破壊が起きる。したがって、ミクロンサイズのSi粒子で製造された電極のサイクルは、体積変化を最小化する制限された電圧範囲におけるものとなる。

20

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】本発明の一実施形態による導電性ポリマーバインダの一般的な化学式を示す図。

【図2】本発明の一実施形態による図1の導電性バインダで製造したSiアノードにおける電極容量対サイクル数のプロットの図。ここで、R₁ = R₂ = (CH₂)₇CH₃，R₅ = COOCH₃，R₆ = H，x = 0.5，x' = 0，y = 0.175，z = 0.325。

30

【図3】図2の同じSiアノード／導電性バインダ電極におけるクーロン効率（%）対サイクル数のプロットの図。

【図4】リチウムの挿入および脱離の最初の数サイクルにおける図2の電極の電圧プロファイルを示す図。

30

【図5】様々な充電速度における同じ電極の脱リチウム性能を示す図。

【図6】図2の電極の性能を固定した場合のSi電極サイクル挙動のプロットの図。リチウム化が選択した容量に制限されるとき、脱リチウム化容量は100サイクルにおいて安定であることが示されている。

【発明を実施するための形態】

【0006】

粒子寸法をナノメートルスケールまで減少させることは、体積変化に応じる有効な手段であり得る。しかしながら、サイクル中に体積変化が繰り返されることによって、電極マトリックスにおける粒子の再配置が起き、導電性マトリックスから粒子が脱落する。この粒子の脱落によって、たとえSi粒子が破壊されなくても、サイクル中に急速な電極容量の低下が起きる。新規なナノ組立ストラテジーを用いることで、Si電極に見られる問題のうちの一部は、ある程度の成功をもって対処されている。しかしながら、それらのプロセスでは一部の手法は現行のリチウムイオン製造技術と適合しないので、製造コストが相当大きくなる。したがって、リチウムイオン電池において用いられるシリコン電極の安定性およびサイクル性能の改良のための単純かつ効果的で、コスト効率的な手段の必要が依然として存在する。

40

【0007】

50

本発明によって、シリコン含有電極の組立に用いられるための新規な類のバインダ物質の設計及び合成がなされた。これらの新規なバインダは、第1の電荷に対し導電性となり、Si表面に対する結合力を改良して電極の全体を通じて良好な電子の接続性を維持するのを補助し、したがって電極を通じて電流が流れるのを促進する。これらのバインダを用いて製造された電極では、部分的にはその弾性および電極の組立に用いられるシリコン粒子に結合する性能のため、Siのサイクル性能が有意に改良された。

【0008】

より詳細には、新規な類の導電性ポリマーをアノード電極用の導電性バインダとして使用可能であることを見出した。これらのポリマーには、ポリ9,9-ジオクチルフルオレンおよび9-フルオレノンコポリマーが含まれる。ポリフルオレンポリマーは約1.0V(対リチウム金属電位)で還元され、0~1.0Vから極めて導電性になる。負極(Siなど)が0~1.0Vの窓内で動作するので、これによってポリフルオレンをリチウムイオン電池におけるアノードバインダとして用いて、機械的な結合および電気的な経路の両方を提供することが可能となる。このポリマー特有の特徴として、ポリフルオレン導電性ポリマーの側鎖を-COOHなどSiナノ結晶と結合する官能基で変性することによって、接着を相当に改良可能であることがある。

【0009】

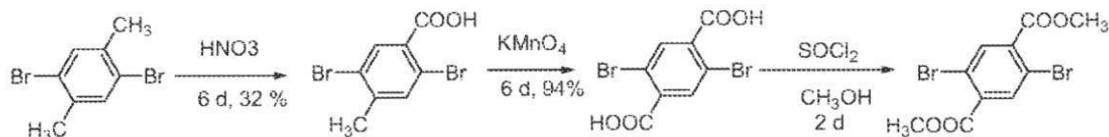
本発明では、本願において開発された導電性ポリマーは、負のアノードの構成において用いられるシリコン粒子用のバインダとして機能する。これらの導電性ポリマーはスラリープロセスにおいてナノサイズのシリコン分と混合され、次いで、銅またはアルミニウムなどの基材上にコーティングされた後、フィルム電極を形成するように乾燥される。このシリコン粒子はマイクロメートルからナノサイズの範囲であることが可能であるが、体積変化によりよく適応可能な電極材料が得られるのでナノサイズの粒子の使用が好適である。

【0010】

本発明のバインダポリマーの一実施形態の合成用の組立方法について以下に述べる。最初に示すのは、ポリマー形成において用いられるモノマーの1つである2,5-ジブロモ-1,4-ベンゼンジカルボン酸を調製するための手段である。このモノマーを調製するための反応スキームを次式に示す。

【0011】

【化1】



【0012】

ベンゼンジカルボン酸出発原料が1つのCH₃基しか有さない場合、最終生成物において1つのR=COOCH₃基しか有さずに反応が終了する。

A. ポリマーPFFO(ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-フルオレノン)の合成

本発明のポリマーの1つを形成するための方法の例は、一実施形態では、次式の反応スキームにより提供される。9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸-ビス(1,3-プロパンジオールエステル(0.83g, 1.5mmol)、シグマ-アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)社製)、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(0.50g, 1.5mmol)、(PPh₃)₄Pd(0)(0.085g, 0.07mmol)、及び数滴のアリコット336(Aliquat 336)からなる混合物のTHF(テトラヒドロフラン)(10mL)および2MのNa₂CO₃(4.5mL)の混合物の

10

20

30

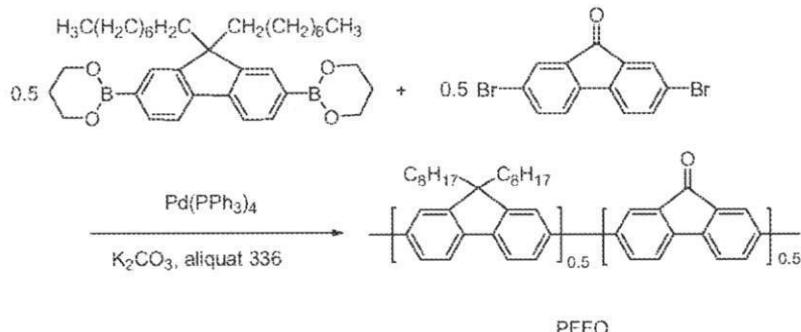
40

50

溶液を、アルゴン雰囲気下、激しく攪拌しつつ、72時間環流した。重合中、褐色固体が溶液から沈殿した。この固体を集め、アセトンを溶媒として用いるソックスレー抽出によって2日間精製し、86%の収率を得た。

【0013】

【化2】



【0014】

B. PFFOMB (ポリ(9、9-ジオクチルフルオレン-コ-フルオレノン-コ-メチル安息香酸))の合成

9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸-ビス(1,3-プロパンジオールエステル(0.80g, 1.43mmol)、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(0.24g, 0.72mmol)、メチル-2,5-ジブロモベンゾアート(0.21g, 0.72mmol)、(PPh₃)₄Pd(0)(0.082g, 0.072mmol)、及び数滴のアリコット336からなる混合物のTHF(テトラヒドロフラン)(13mL)および2MのNa₂CO₃(5mL)の混合物の溶液を、アルゴン雰囲気下、激しく攪拌しつつ、72時間環流した。反応を停止した後、溶液を真空中で留去して濃縮し、ポリマーをメタノールから沈殿させた。得られたポリマーをメタノールから2度再沈させることによって精製した。最終のポリマーを吸引濾過によってを集め、真空中で乾燥させたところ、87%の収率を得た。

【0015】

C. PFFOBA (ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-フルオレノン-コ-安息香酸))の合成

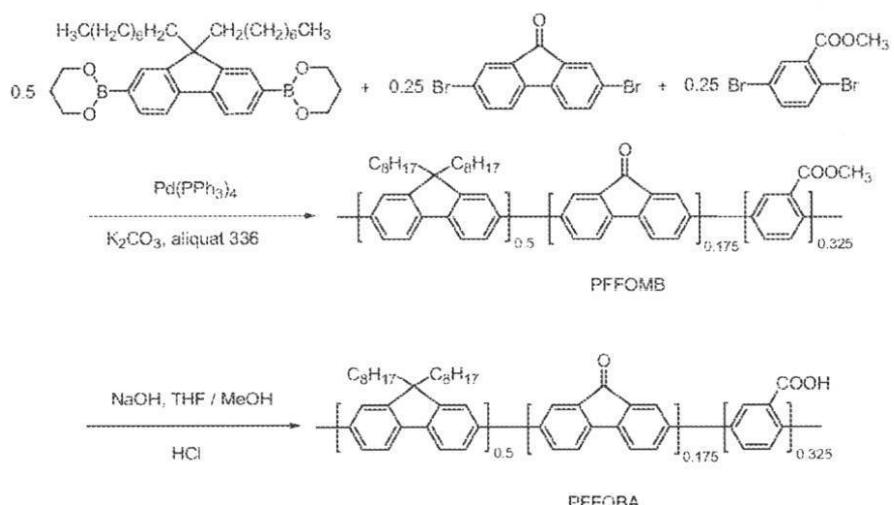
PFFOMB(0.36g)及びKOH(2g, 35mmol)からなる混合物のTHF(20mL)及びH₂O(2mL)溶液を、アルゴン雰囲気下、48時間還流した。反応を停止した後、溶液を真空中で留去して濃縮し、ポリマーをメタノールから沈殿させた。得られたポリマーを10mLの濃H₂SO₄中に懸濁させ、12時間激しく攪拌した。最終生成物を濾別し、水で洗浄して、乾燥したところ、96%の収率を得た。

【0016】

20

30

【化3】



10

側鎖に $-\text{COOCH}_3$ (PFFOMB) および $-\text{COOH}$ (PFFOBA) 基を有する導電性ポリマーを形成する反応スキーム。

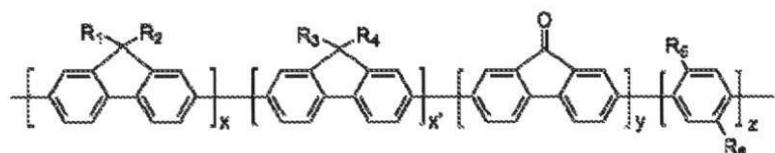
20

【0017】

-COOH基の存在は電極のシリコン粒子に対するポリマーの結合性を高めるように働くことが見出された。特に、フルオレン基本骨格の9位に関連してカルボキシル基を配置することが可能である。次式には、この種のポリマーの一般構造を示す。

【0018】

【化4】



30

【0019】

ここで、 $x = 0$ であり、 $x' > 0$ であり、 $z = 1$ であり、 $x' + y + z = 1$ であり、 R_3, R_4 は $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 0 \sim 8$) であり、 R_5, R_6 は、H、 COO H、および COOCH_3 の任意の組み合わせである。

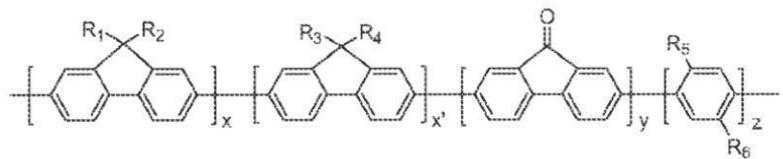
【0020】

別のバリエーションは、次式に示すように、主鎖へ x 個のモノマーを共重合することによってCOOH基の数を調節することである。 $x : x'$ の比を調節することによって、導電性バインダの電子的な特性を変化させることなく、-COOH基の数を制御することが可能である。そのような組成物の例を次式によって示す。

40

【0021】

【化5】



PFF'FOB

【0022】

10

ここで、 $x, x', y, z > 0$ であり、 $z = 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ である。 R_1, R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ ($n = 0 \sim 8$) である。 R_3, R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ ($n = 0 \sim 8$) である。 R_5, R_6 は、H、COOH、およびCOOCH₃ の任意の組み合わせである。「 x, x' 」の単位はフルオレンであり、9, 9'位にアルキルまたはアルキルカルボン酸を有する。「 y 」単位はフルオレノンである。フルオレン及びフルオレノンの基本骨格のHの位置は、COOH、F、Cl、Br、SO₃Hなどの官能基によって置換可能である。

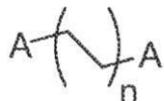
【0023】

20

さらに別の実施形態では、繰返単位間に柔軟な部分を導入することによって、ポリマーの柔軟性を高めることが可能である。これについて以下に示す。次式に示す構造で、アルキルまたはポリエチレンなどの柔軟な鎖部分を用いてA部分を接続するとともに、さらに弾性を改良することが可能である。

【0024】

【化6】



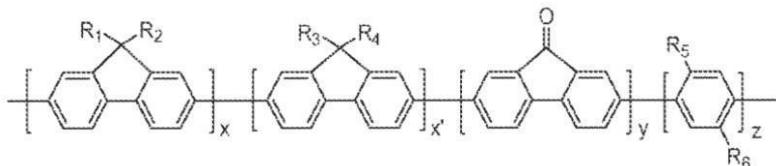
【0025】

30

ここで、 $n \geq 0$ であり、A部分は次式のように定義される。

【0026】

【化7】



PFF'FOB

40

【0027】

ここで、 $0 < x, x', y, z < 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ である。 R_1, R_2 は $(CH_2)_nCH_3$ ($n = 0 \sim 8$) であり、 R_3, R_4 は $(CH_2)_nCOOH$ ($n = 0 \sim 8$) であり、 R_5, R_6 は、H、COOH、およびCOOCH₃ の任意の組み合わせである。

【0028】

高度に共役した導電性ポリマーの大半は剛直な基本骨格を有し、ポリマーの弾性は低い。合金におけるLiのインターカレーションおよび脱インターカレーション中に生じる体積膨張に適応するには、導電性ポリマーバインダが一定の弾性率を有することが重要である。

50

る。柔軟性を高める1つの方法は、上述のように合成によってポリマー系へ柔軟な単位(n)を導入することである。単位 n は、柔軟なアルキルまたはポリエチレン部分である。この柔軟な単位(n)は、特定の合金系の必要に応じて1つ以上の-CH₂単位であることが可能であり、または合成の容易さに応じて他の種類の直線単位であってよい。 x 、 x' 、 y 単位と z 単位との両方は、1つ以上のフルオレンまたはフルオレノン単位であってよい。1つの可能な構造は、フルオレン主鎖に沿って分配された数パーセントの柔軟な単位を含む、ランダム共重合体である。R₁-R₆単位は選択肢のうちのいずれであってもよく、それらが全て同時に1つのポリマー鎖中に存在する必要はない。側鎖の長さを増加させることは、ポリマーバインダの柔軟性に対する効果を有する場合もある。したがって、R₁-R₆の単位の数は、最適化のプロセス中の変更の対象でもある。R₁-R₆の単位の数を変更して、最適化の指標としてのセルサイクル性能の改良を求めてよい。

10

【0029】

別の問題は、活性なカソード材料と電解質との間の界面の安定性およびインピーダンスである。バインダは、より高いバインダ充填率で活性材料をすべて覆う(すなわち、オーバーコート)し得る。こうしたオーバカバーは界面の安定性およびインピーダンスを変化させ得る。R₁-R₆の単位の数を変化させることは、界面における電荷移動インピーダンスを最適化する際に有意な役割を持つ。

【0030】

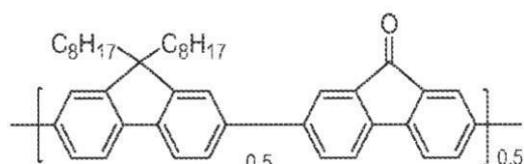
現在合成されリチウムイオン電池において試験されたポリマー構造を以下に示す。

【0031】

【化8】

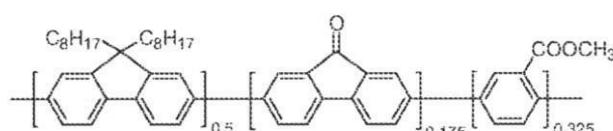
20

PFF0(ポリ(9,9-ジ'オクチルフルオレン-コ-フルオレノン))

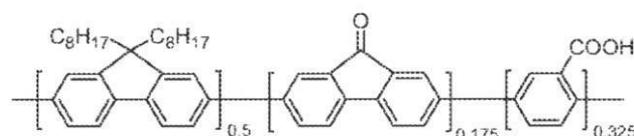


30

PFF0MB(ポリ(9,9-ジ'オクチルフルオレン-コ-フルオレノン-コ-メチル安息香酸))



PFF0BA(ポリ(9,9-ジ'オクチルフルオレン-コ-フルオレノン-コ-安息香酸))



40

【0032】

導電性ポリマーは、合成されると、シリコン粒子と混合され、銅などの基板上にコーティングされ、電極材料を形成するように乾燥されることが可能である。より詳細な電極調製についての説明を以下に与える。これらの本発明の導電性ポリマーの使用の1つの利点は、電極を製造する現行のスラリープロセスと容易に適合可能であり、したがって特別な工程や装置を必要としないことである。

50

【0033】

導電性ポリマーのスラリーを製造するための方法

0.09 g の図 1 の導電性ポリマー（すなわち、PFFOBA。ここで、 $R_1 = R_2 = (CH_2)_7CH_3$ ， $R_5 = COOCH_3$ ， $R_6 = H$ ， $x = 0.5$ ， $x' = 0$ ， $y = 0.175$ ， $z = 0.325$ ）を 2.6 g のクロロベンゼンに溶解することによって、Si / 導電性ポリマー混合物を製造した。所望の 2 : 1 の Si : ポリマー比を得るために、このポリマー溶液に 0.18 g の Si を分散させた。Si ナノ粒子のポリマー溶液への充分な混合を保証するように、ソリッドホーンを装備したブランソン 450（Branson 450）ソニケーターを用いた。超音波処理出力は 70 % に設定した。10 秒のパルスに 30 秒の休止が続く連続的なシーケンスを用いた。この超音波分散処理を約 30 分、行った。混合処理は全て、Ar を充填したグローブボックス中において実行した。

10

【0034】

AB / PVDF の導電性接着剤（glue）を製造するための方法

本発明の導電性ポリマーに対する比較例として、図 2, 3 には、95 g の NMP に 5 g の PVDF を溶解して PVDF の 5 % NMP 溶液を製造することによって得た、AB : PVDF（アセチレンブラック / ポリフッ化ビニリデン）の重量比が 0.2 : 1 のスラリーを示す。適切な量の AB を、その所望の AB : PVDF の比を満たすように、PVDF 溶液中に分散させた。AB ナノ粒子の PVDF 溶液への充分な混合を保証するように、ソリッドホーンを装備したブランソン 450 ソニケーターを用いた。超音波処理出力は 70 % に設定した。10 秒のパルスに 30 秒の休止が続く連続的なシーケンスを用いた。この超音波分散処理を約 30 分、行った。混合処理は全て、Ar を充填したグローブボックス中において実行した。

20

【0035】

Si / AB / PVDF のスラリーを製造するための方法

0.86 g の Si を 7.16 g の導電性接着剤と混合した（重量で PVDF : AB = 1 : 0.2 の PVDF の 95 % NMP 溶液）。Si ナノ粒子の接着剤溶液への充分な混合を保証するように、ソリッドホーンを装備したブランソン 450 ソニケーターを用いた。超音波処理出力は 70 % に設定した。10 秒のパルスに 30 秒の休止が続く連続的なシーケンスを用いた。この超音波分散処理を約 30 分、行った。混合処理は全て、Ar を充填したグローブボックス中において実行した。

30

【0036】

電極を製造するための方法

電極積層物は全て、ミツトヨ（Mitutoyo）ドクターブレード及びヨシミツセイキ（Yoshimitsu Seiki）バキュームドローダウンコーティングを用いて、活性材料の単位面積当たりほぼ同じ充填量まで厚さ 20 μm のバッテリ等級 Cu シート上にキャストした。フィルム及び積層物を、溶媒の大半が蒸発して乾燥したように見えるまで、最初に赤外線ランプの下で 1 時間乾燥した。このフィルム及び積層物を、10⁻² トル未満の動的真空下で 120 °C で 24 時間、さらに乾燥した。フィルム及び積層物の厚さを、ミツトヨマイクロメーターを用いて $\pm 1 \mu m$ の精度で測定した。典型的なフィルム厚さは約 20 μm である。電極を、コイン電池組立の前に、連続調節可能なギャップを装備したインターナショナルローリングミル（International Rolling Mill）からカレンダ装置を用いて 35 % の孔隙率まで圧縮した。

40

【0037】

コイン電池を製造するための方法

コイン電池組立は標準的な 2325 コイン電池ハードウェアを用いて行った。コイン電池組立において作用電極として用いられる直径 1.47 cm の円板を、積層物から打ち抜いた。対極を製造する際にはリチウム箔を用いた。この対極を直径 1.5 cm の円板に切断した。作用電極をコイン電池組立の外殻の中心に配置し、フェロ社（Ferro Inc.）から購入した LiPF₆ の 1 M の EC : DEC（重量比 1 : 1）電解質を 2 滴加え、電極を濡らした。直径 2 cm のセルガード（Cellguard）2400 有孔ポリ

50

エチレンセパレータを作用電極の上に配置した。さらに3滴の電解質をセパレータに加えた。対極をセパレータの上に配置した。作用電極の上に対極が対称的に整合するよう特に注意した。ステンレス鋼スペーサ及び皿ばね(Belleville spring)を対極の上に配置した。プラスチックのグロメットを電極組立体及びナショナルリサーチカウンシルオブカナダ(National Research Council of Canada)製の特注のクリンプ装置で閉めたクリンプの外縁上に配置した。全ての電池組立手順をAr雰囲気のグローブボックス中で行った。

【0038】

コイン電池を試験するための方法

コイン電池性能を、マコールシリーズ4000バッテリテ스트システム(Maccor Series 4000 Battery Test System)を用いて30°Cの熱チャンバ中で評価した。サイクル電圧限界を、充電の最高で1.0V、放電終了時に0.01Vに設定した。

【0039】

化学試薬

導電性ポリマーの合成用の出発化学原料はすべて、シグマ・アルドリッヂ社から購入した。バッテリ等級のAB(平均粒子寸法40nm、比表面積60.4m²/g、材料密度1.95g/cm³)を、デンカシンガポールプライベート社(Denka Singapore Private Ltd)から取得した。PVDF-KF1100バインダ(材料密度1.78g/cm³)はクレハ(Kureha、日本)によって供給された。無水N-メチルピロリドン(NMP)(含水率50ppm)をアルドリッヂケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から購入した。

【0040】

上述のように、本発明の導電性ポリマーは、Siナノ粒子電極用の導電性バインダとして用いることが可能である。電子吸引単位が導電性ポリマーのLUMOレベルを低下させることによって、リチウム基準に対して約1Vで還元傾向となり、カルボン酸基によって、エステル結合を形成することによるSi表面上のOH基との共有結合が提供される。主鎖のアルキルによって、バインダに柔軟性が提供される。

【0041】

行った様々な試験の結果は、図2~6の様々なプロットにより報告した通りである。図2には、Siナノ粒子と組み合わせることで、従来のアセチレンブラック(AB)およびポリビニリデンニフッ化物(PVDF)導電性添加剤及びコントロールとしてのバインダに比較して容量保持性を充分に改良する、新規な導電性ポリマーバインダを示す。図3には、従来のAB/PVDF手法と比較した本発明の導電性バインダ/Si電極の改良されたクーロン効率を示す。図4には、純粋なSiフィルムタイプの電極に導電性ポリマー/Si電極の極めて類似の電圧プロファイルを示す結果を示す。図5には、良好な結果を示す、本発明の導電性ポリマー/Si電極のレート性能のプロットを示す。10°Cのレートにおいても、容量維持性の半分より多くが依然として存在する。最後に、図6には、本発明の共重合体バインダから製造されたシリコン電極のサイクル能(限定された容量範囲において極めて良好である)を示す。固定容量のサイクル、1200mAh/g及び600mAh/gで100サイクルにおいても、容量の低下は存在しない。

10

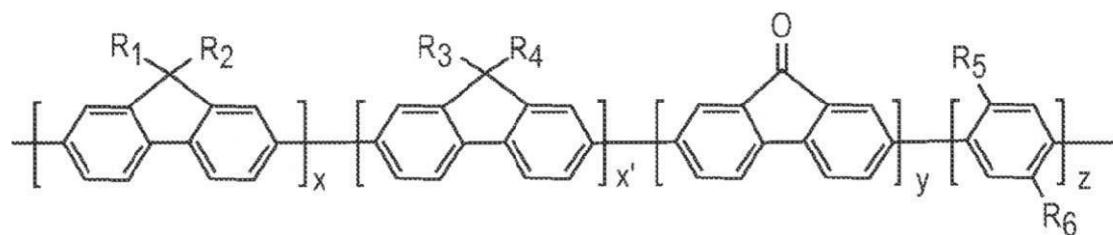
20

30

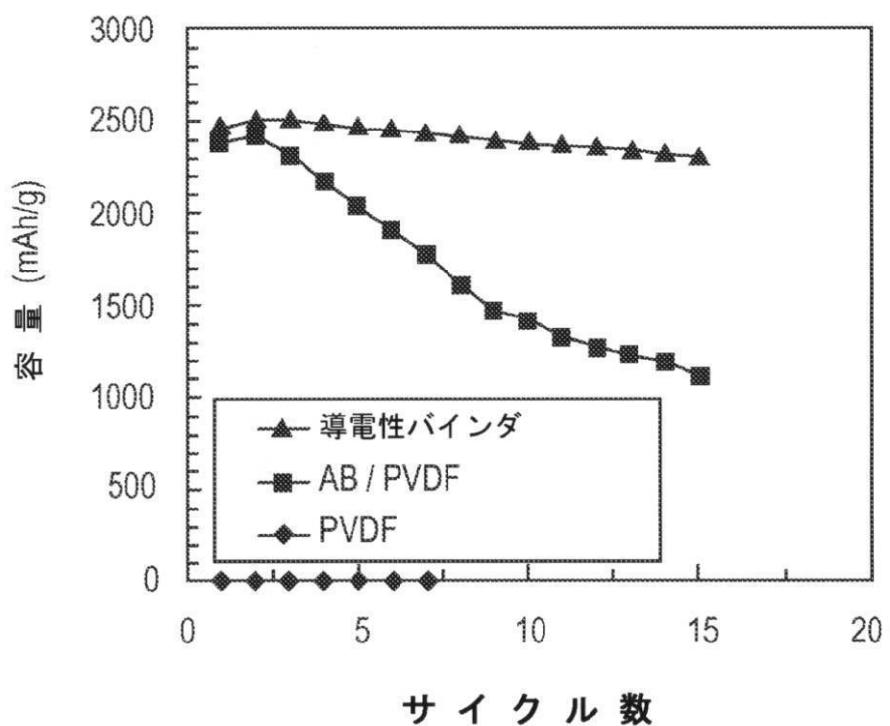
40

【図1】

共重合体バインダの一般的な化学式

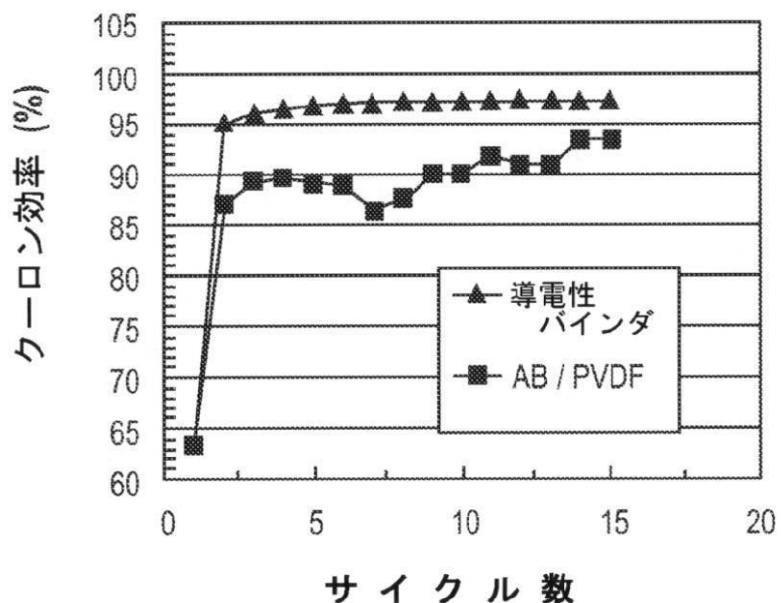
 $0 \leq x, x', y \text{かつ} z \leq 1 \text{かつ} x + x' + y + z = 1,$ $R_1 \text{及び} R_2 \text{は、} (CH_2)_nCH_3 \text{で} n = 0 - 8,$ $R_3 \text{及び} R_4 \text{は、} (CH_2)_nCOOH \text{で} n = 0 - 8,$ $R_5 \text{及び} R_6 \text{は、} H, COOH \text{及び} COOCH_3 \text{の任意の組み合わせ}$

【図2】



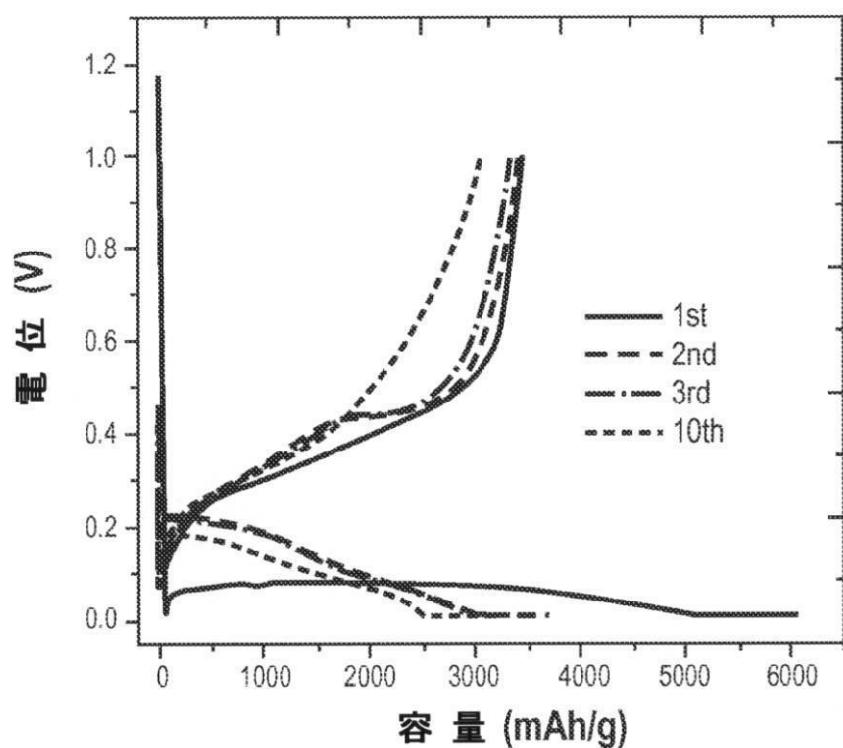
サイクル数に基づく容量変化

【図3】



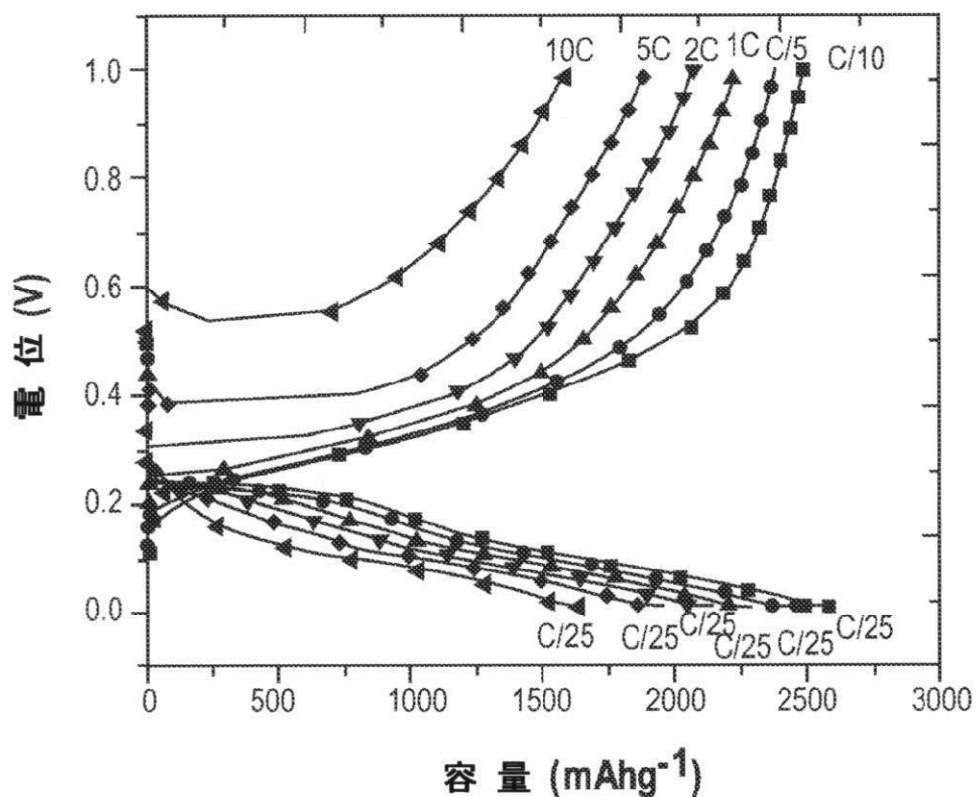
サイクル数によるクーロン効率

【図4】



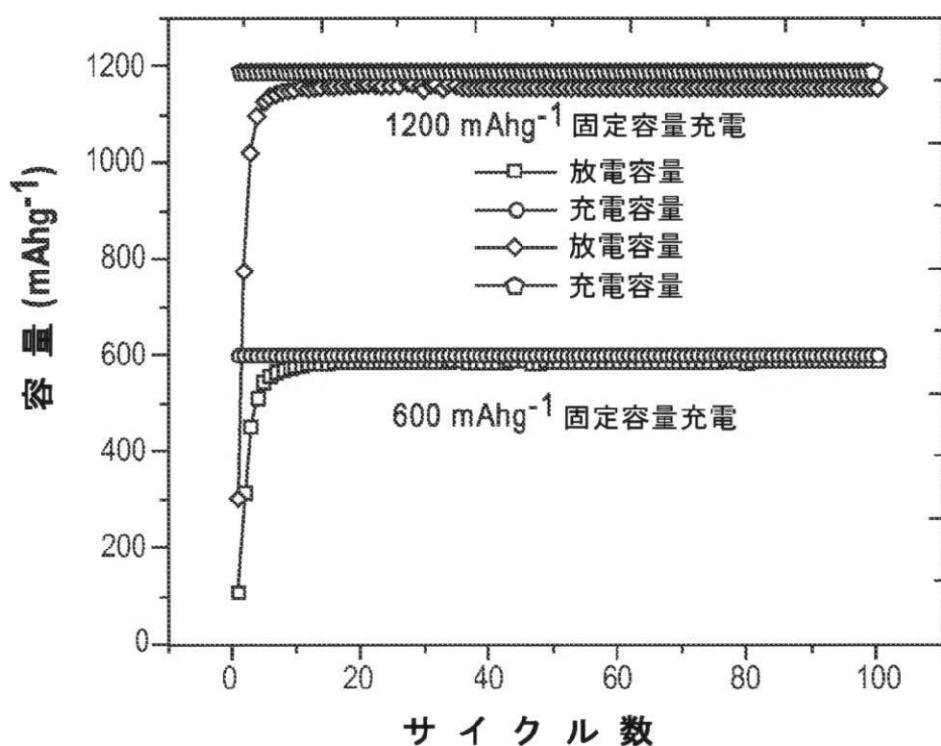
リチウム挿入及び脱離中におけるS+電極の電圧プロファイル

【図5】



異なるCレートにおけるS i 電極の脱リチウム化

【図6】



固定の容量におけるS|i電極サイクル挙動

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/035120												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/04 (2010.01) USPC - 429/231.95 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - H01M 4/04; C08G 63/00 all with text search; H01M 10/00 all with text search, 4/00 all with text search (2010.01) USPC - 429/231.95; 525/7; 528/423														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2004/0131880 A1 (ZHENG et al.) 08 July 2004 (08.07.2004) entire document</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2006/0127773 A1 (KAWAKAMI et al.) 15 June 2006 (15.06.2006) entire document</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7,442,760 B2 (ROBERTS et al.) 28 October 2008 (28.10.2008) entire document</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2004/0131880 A1 (ZHENG et al.) 08 July 2004 (08.07.2004) entire document	1-5	Y	US 2006/0127773 A1 (KAWAKAMI et al.) 15 June 2006 (15.06.2006) entire document	6-8	A	US 7,442,760 B2 (ROBERTS et al.) 28 October 2008 (28.10.2008) entire document	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 2004/0131880 A1 (ZHENG et al.) 08 July 2004 (08.07.2004) entire document	1-5												
Y	US 2006/0127773 A1 (KAWAKAMI et al.) 15 June 2006 (15.06.2006) entire document	6-8												
A	US 7,442,760 B2 (ROBERTS et al.) 28 October 2008 (28.10.2008) entire document	1-8												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 06 July 2010	Date of mailing of the international search report 13 JUL 2010													
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774													

フロントページの続き

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

(72)発明者 リウ、ガオ

アメリカ合衆国 94602 カリフォルニア州 オークランド レイマート ブルバード 17
07

(72)発明者 シュン、シディ

アメリカ合衆国 94564 カリフォルニア州 ピノール ウィルドローズ サークル 360

(72)発明者 バッタリア、ビンセント エス.

アメリカ合衆国 94960 カリフォルニア州 サン アンセルモ マウンテン ビュー アベ
ニュー 45

(72)発明者 チエン、ホンヘ

アメリカ合衆国 94706 カリフォルニア州 アルバニー カインズ アベニュー 1066
ナンバー5

F ターム(参考) 4J002 CE001 DJ016 FD016 GQ00 GQ02
4J032 CA03 CA04 CA32 CA36 CA43 CB04 CB05 CD01 CG01
5H050 AA02 AA07 BA17 CA17 CB11 DA03 DA07 DA08 DA09 DA10
DA11 EA23 GA10 GA22 GA27 HA02 HA05