

(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.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/10 (2006.01)	CO8G 61/10	4J002
CO8L 65/02 (2006.01)	CO8L 65/02	4J032
HO1M 4/134 (2010.01)	HO1M 4/02 1O5	5H050
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z	

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)	(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 CALIF ORNIA 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 11
(86) (22) 出願日	平成22年5月17日 (2010. 5. 17)	(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(85) 翻訳文提出日	平成23年11月30日 (2011. 11. 30)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/035120	(74) 代理人	100142907 弁理士 本田 淳
(87) 国際公開番号	W02010/135248		
(87) 国際公開日	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)		

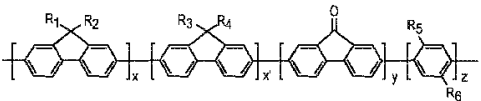
最終頁に続く

(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、バッテリー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 <= x, x', y and z <= 1 and x + x' + y + z = 1,
R1 and R2 can be (CH2)nCH3 with n = 0 - 8,
R3 and R4 can be (CH2)nCOOH with n = 0 - 8,
R5 and R6 can be any combination of H,
COOH and COOCH3

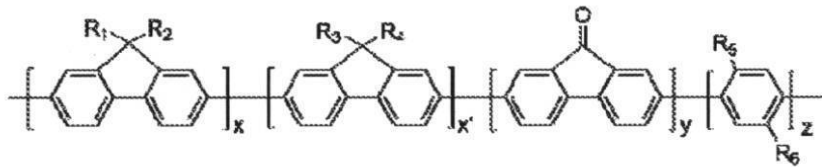
FIG. 1

【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】



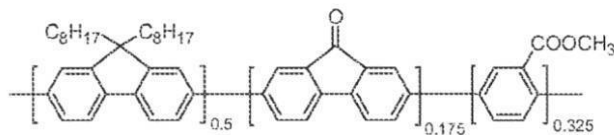
10

ここで、 $0 < x, x', y, z < 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_n CH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_n COOH$ 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 2】

次式の繰返単位を有するポリマー組成物。

【化 2】

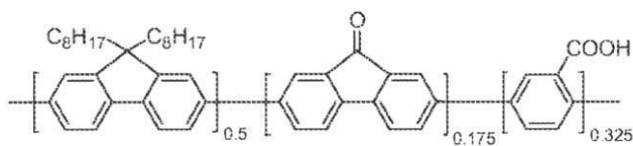


20

【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

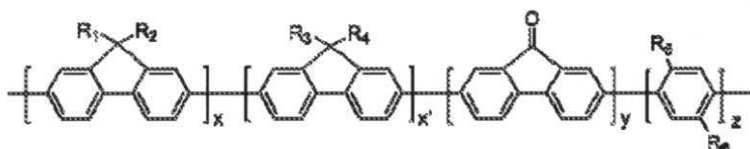
【請求項 4】

$x = 0$ 、 x' および y は各々 > 0 、かつ $z < 1$ であり、 $x' + y + z = 1$ であり、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_n COOH$ 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 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】



50

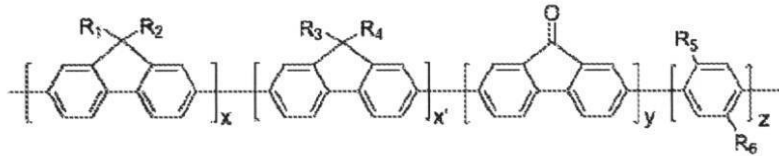
ここで、 $0 \leq x, x', y, z \leq 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_n CH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_n COOH$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_5 及び R_6 は、 H 、 $COOH$ 、および $COOCH_3$ の任意の組み合わせである。

【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、 $0 \leq x, x', y, z \leq 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_n CH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_n COOH$ 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】

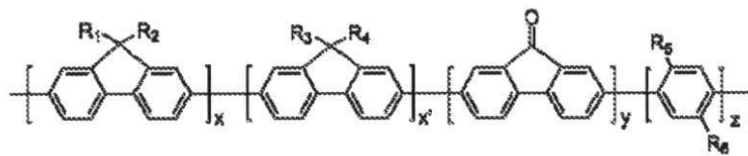
基板は銅及びアルミニウムから選択される、請求項 6 に記載の方法。

【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、 $0 \leq x, x', y, z \leq 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ であり、 R_1 及び R_2 は $(CH_2)_n CH_3$ であり ($n = 0 \sim 8$)、 R_3 及び R_4 は $(CH_2)_n COOH$ 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】

【0001】

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ー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。

【背景技術】

【0002】

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。そうしたバッテリーには、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 LiC_6 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 $4,200\text{mAh/g}$ 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、 $R_1 = R_2 = (CH_2)_7CH_3$, $R_5 = COOCH_3$, $R_6 = H$, $x = 0.5$, $x' = 0$, $y = 0.175$, $z = 0.325$ 。

【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。

30

【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。

【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】

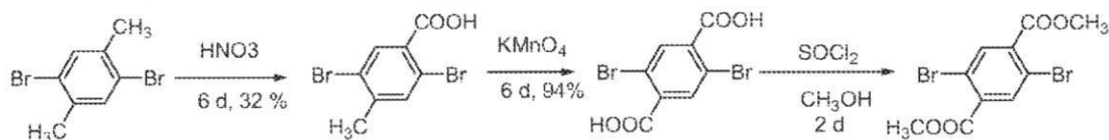
本発明では、本願において開発された導電性ポリマーは、負のアノードの構成において用いられるシリコン粒子用のバインダとして機能する。それらの導電性ポリマーはスラリープロセスにおいてナノサイズのシリコン分と混合され、次いで、銅またはアルミニウムなどの基材上にコーティングされた後、フィルム電極を形成するように乾燥される。このシリコン粒子はマイクロメートルからナノサイズの範囲であることが可能であるが、体積変化によりよく適応可能な電極材料が得られるのでナノサイズの粒子の使用が好適である。

【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。

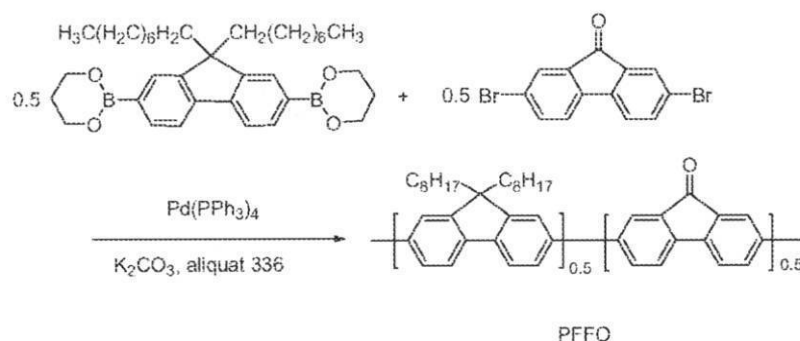
A. ポリマーPFFO（ポリ（9,9-ジオクチルフルオレン-コ-フルオレノン）の合成

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-アルドリッチ（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

溶液を、アルゴン雰囲気下、激しく撹拌しつつ、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】



10

【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-ジプロモ-9-フルオレノン(0.24g, 0.72mmol)、メチル-2,5-ジプロモベンゾアート(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、激しく撹拌しつつ、72時間環流した。反応を停止した後、溶液を真空下で留去して濃縮し、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集め、真空下で乾燥させたところ、87%の収率を得た。

20

【0015】

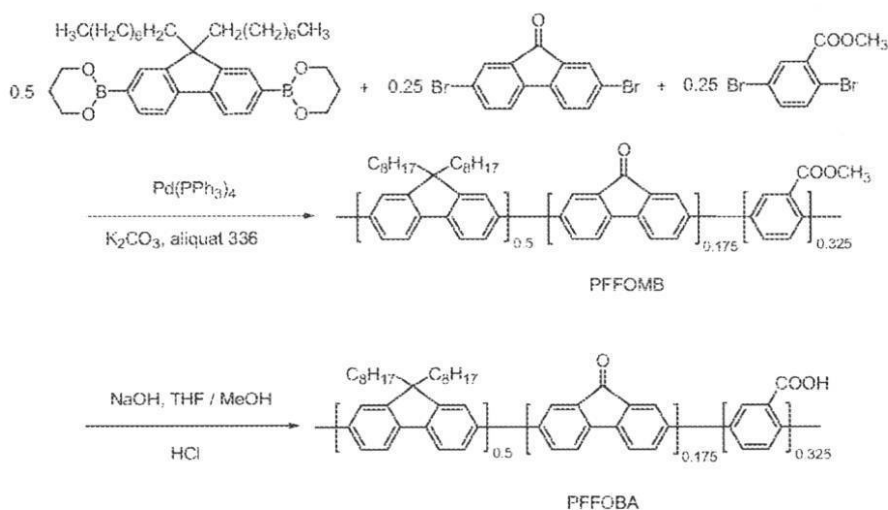
C. PFFOBA (ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-フルオレノン-コ-安息香酸))の合成

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、溶液を真空下で留去して濃縮し、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時間激しく撹拌した。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。

30

【0016】

【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。

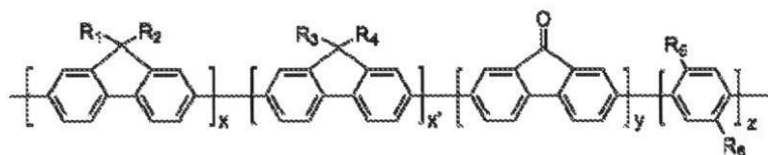
20

【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、 $y = 0$ 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 、 COOH 、および COOCH_3 の任意の組み合わせである。

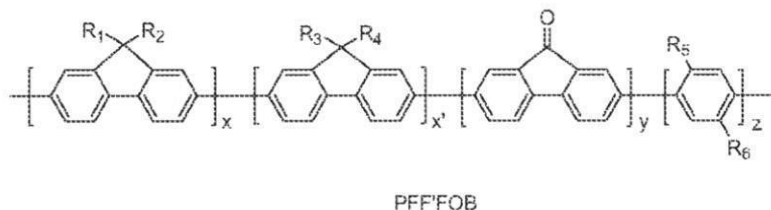
【0020】

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】



【0022】

10

ここで、 $x, x', y > 0$ であり、 $z = 1$ であり、 $x + x' + y + z = 1$ である。 R_1, R_2 は $(CH_2)_n CH_3$ ($n = 0 \sim 8$) である。 R_3, R_4 は $(CH_2)_n COOH$ ($n = 0 \sim 8$) である。 R_5, R_6 は、H、COOH、および $COOCH_3$ 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、 SO_3H などの官能基によって置換可能である。

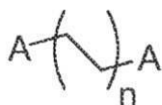
【0023】

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】



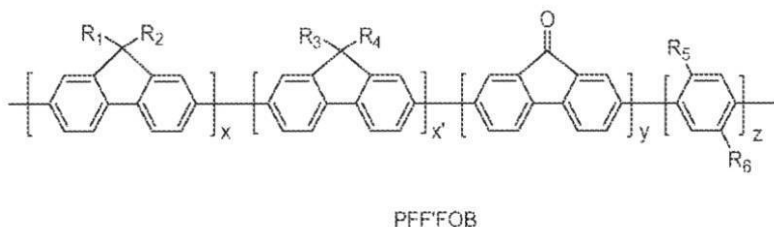
【0025】

30

ここで、 $n = 0$ であり、A部分は次式のように定義される。

【0026】

【化7】



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 $(CH_2)_n CH_3$ ($n = 0 \sim 8$) であり、 R_3, R_4 は $(CH_2)_n COOH$ ($n = 0 \sim 8$) であり、 R_5, R_6 は、H、COOH、および $COOCH_3$ 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

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 $-CH_2$ 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、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もよい。

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。そうしたオーバーコート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】

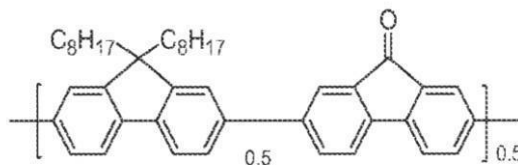
現在合成されリチウムイオン電池において試験されたポリマー構造を以下に示す。

20

【0031】

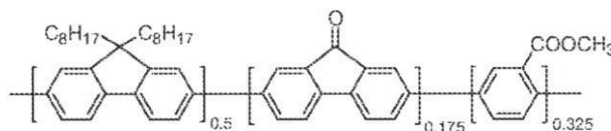
【化 8】

PFFO (ホリ(9,9-ジ^oオクチルフルオレン-コ-フルオレン))

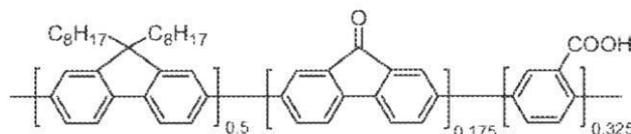


30

PFFOMB (ホリ(9,9-ジ^oオクチルフルオレン-コ-フルオレン-コ-メチル安息香酸))



PFFOBA (ホリ(9,9-ジ^oオクチルフルオレン-コ-フルオレン-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 : ポリマー比を得るように、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十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溶液への十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十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、ミットヨ (Mitutoyo) ドクターブレード及びヨシミツセイキ (Yoshimitsu Seiki) バキュームドロウダウンコーターを用いて、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 のバッテリー等級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、ミッ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) からカレンダー装置を用いて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

コイン電池組立体は標準的な2325コイン電池ハードウェアを用いて行った。コイン電池組立体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体の外殻の中心に配置し、フェロ社 (Ferro Inc.) から購入したLiPF₆の1M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 (Celgard) 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に特に注意した。ステンレス鋼スペーサ及び皿ばね (Bellville 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スルオブカナダ (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バッテリーテストシステム (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・アルドリッチ社から購入した。バッテリー等級の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) をアルドリッチケミカル社 (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十分に改良する、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。10C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

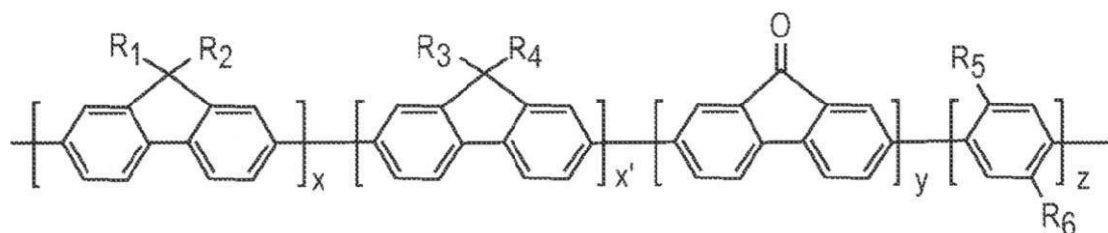
20

30

40

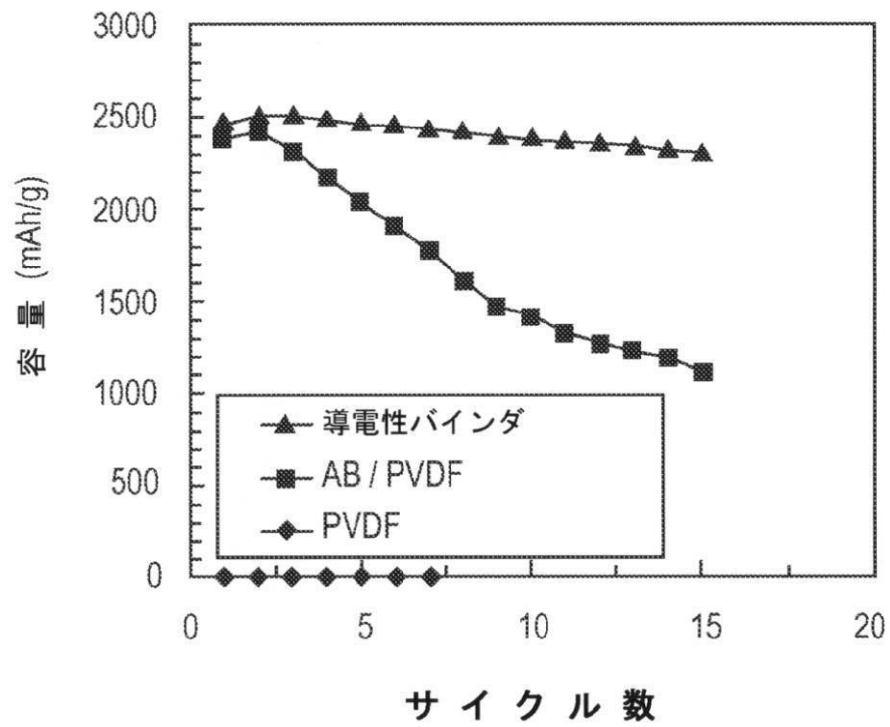
【図 1】

共重合体バインダの一般的な化学式



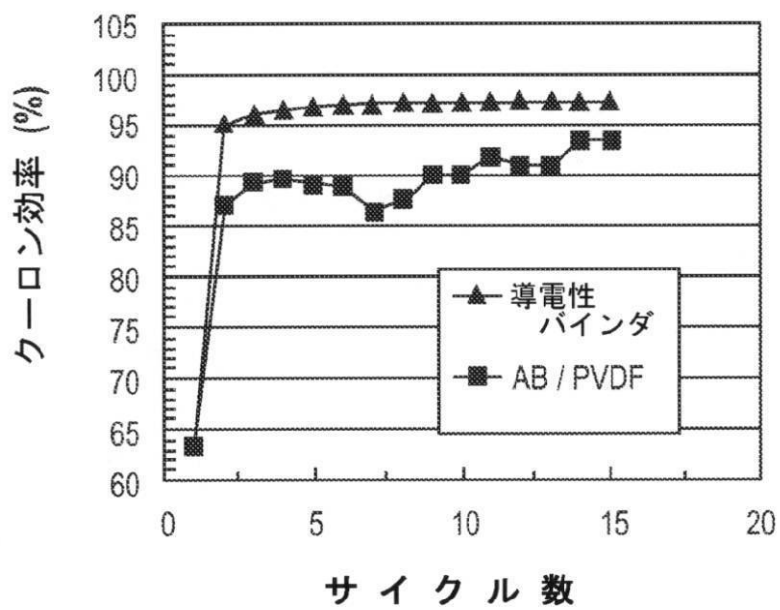
$0 \leq x, x', y \text{ かつ } z \leq 1 \text{ かつ } x + x' + y + z = 1,$
 $R_1 \text{ 及び } R_2 \text{ は、} (\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \text{ で } n = 0 - 8,$
 $R_3 \text{ 及び } R_4 \text{ は、} (\text{CH}_2)_n\text{COOH} \text{ で } n = 0 - 8,$
 $R_5 \text{ 及び } R_6 \text{ は、H, COOH 及び COOCH}_3 \text{ の任意の組み合わせ}$

【 図 2 】



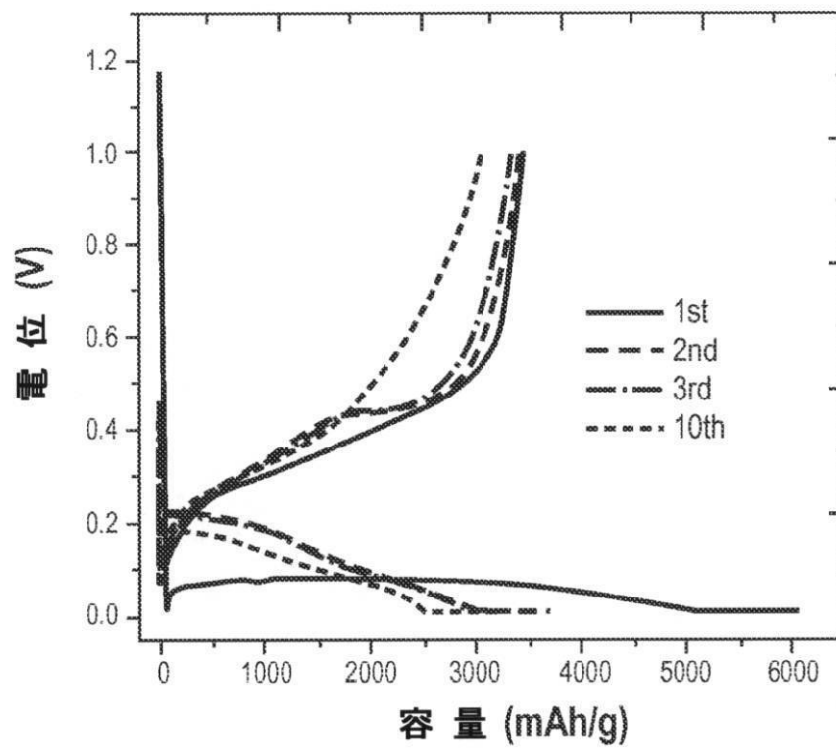
サイクル数に基づく容量変化

【 図 3 】



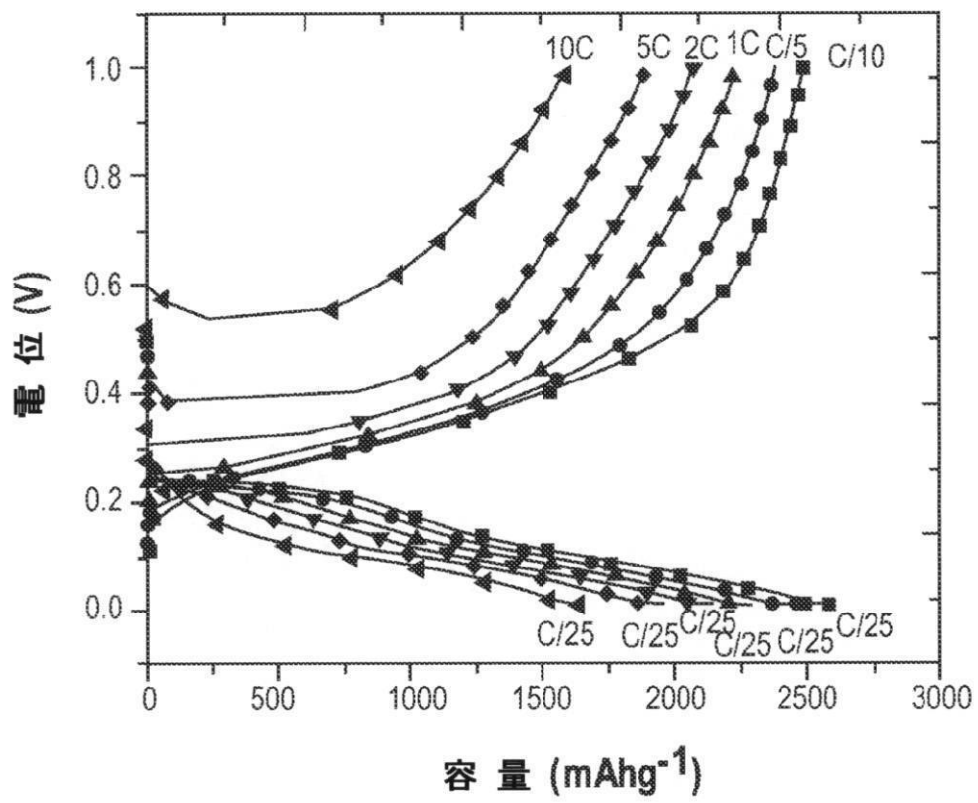
サイクル数によるクーロン効率

【 図 4 】



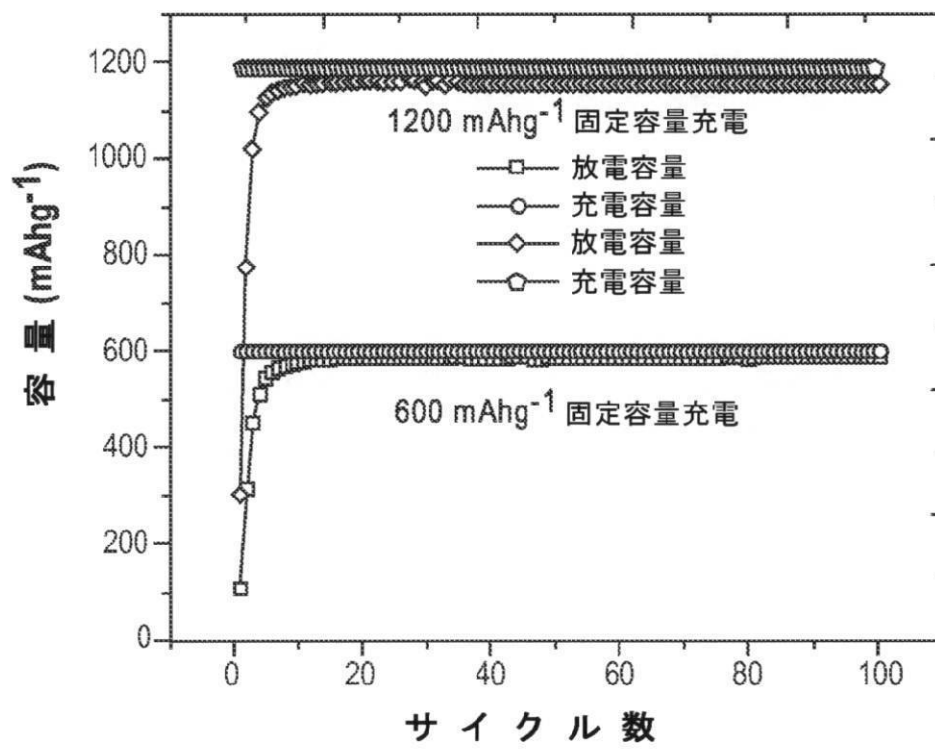
リチウム挿入及び脱離中におけるSi電極の電圧プロファイル

【図 5】



異なるCレートにおけるSi電極の脱リチウム化

【図 6】



固定の容量におけるSi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

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		6-8
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

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* 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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

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, SE, 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 9 4 6 0 2 カリフォルニア州 オークランド レイマート ブルバード 1 7
0 7

(72)発明者 シュン、シディ

アメリカ合衆国 9 4 5 6 4 カリフォルニア州 ピノール ワイルドローズ サークル 3 6 0

(72)発明者 バッターリア、ピンセント エス .

アメリカ合衆国 9 4 9 6 0 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 4 5

(72)発明者 チェン、ホンヘ

アメリカ合衆国 9 4 7 0 6 カリフォルニア州 アルバニー カインズ アベニュー 1 0 6 6
ナンバー 5

F ターム(参考) 4J002 CE001 DJ016 FD016 FD206 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