

(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2017-513175

(P2017-513175A)

(43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	4 J 0 0 2
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5 E 0 4 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-547169 (P2016-547169)	(71) 出願人	591136931
(86) (22) 出願日	平成26年2月19日 (2014.2.19)		ハッチンソン
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月12日 (2016.9.12)		HUTCHINSON
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/050345		フランス国 7 5 0 0 8 パリ ル バル
(87) 国際公開番号	W02015/124835		ザック 2
(87) 国際公開日	平成27年8月27日 (2015.8.27)	(74) 代理人	110000796
			特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	ソクタグ フィリップ
			フランス国 エフ-7 7 2 1 0 エイボン
			リュ デ バス ロジエ 4 ター
		(72) 発明者	エイメ ペロ ダヴィド
			フランス国 エフ-6 8 3 3 0 ユナング
			リュ デ エタン 3 0
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電極組成物又は磁気特性を有する組成物を作製する方法、該方法によって得られた混合物及び組成物、並びにそれらの電極

(57) 【要約】

本発明は、ポリマー組成物、特にリチウムイオンバッテリー電極、ナトリウムイオンバッテリー電極若しくはスーパーキャパシタバッテリー電極を作製するのに又は磁気特性をもたらすのに有用なものを作製する方法と、該方法により得られるようなポリマー組成物と、該方法の第1の混合工程により得られた組成物の前駆混合物と、それらの電極とに関する。上記組成物を作製する方法は、a) 少なくとも1つの活物質と、結合剤形成ポリマー相と、犠牲ポリマー相とを無溶媒でホットメルト混合して、混合物を得ることと、b) 該犠牲ポリマー相を少なくとも一部取り除き、80%を超える質量分率にて活物質(複数の場合もある)を含有する上記組成物を得ることとを含む。本発明によれば、工程a)において犠牲相を15%以上の質量分率にて混合物中で使用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極を形成するのに、又は磁気特性を呈するのに使用可能なポリマー組成物を作製する方法であって、該方法が、

a) 溶融プロセスによって溶媒を用いずに、少なくとも 1 つの活物質と、結合剤形成ポリマー相と、犠牲ポリマー相とを加熱混合して、混合物を得る工程と、

b) 前記犠牲ポリマー相を少なくとも一部、取り除いて、80%を超える重量分率にて前記活物質（複数の場合もある）を含む前記組成物を得る工程と、

を含み、工程 a) において前記犠牲ポリマー相は 15%以上の重量分率にて前記混合物中で使用することを特徴とする、方法。

10

【請求項 2】

工程 a) において前記犠牲ポリマー相は両端値を含む 20%～80%の重量分率にて前記混合物中で使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) において前記犠牲ポリマー相を数平均径が 1 mm を超える顆粒形態で使用するごとと、工程 a) を前記混合物中で前記結合剤形成ポリマー相と前記犠牲ポリマー相とのマクロ相分離を伴わずに密閉式ミキサ又は押出機にて行い、該結合剤形成相が連続した該犠牲ポリマー相に均質に分散するか、又は該犠牲ポリマー相と共連続相を形成することとを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

工程 b) において熱分解温度が前記結合剤形成相の熱分解温度よりも少なくとも 20 低い前記犠牲ポリマー相が熱分解によって取り除かれることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記犠牲ポリマー相は、ポリアルケンカーボネート、好ましくはポリエチレンカーボネート及び/又はポリプロピレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 つの犠牲ポリマーをベースとするものであることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 b) において前記犠牲ポリマー相は、溶媒による抽出によって取り除かれ、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの液体抽出可能な犠牲ポリマーをベースとするものであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記結合剤形成相は、少なくとも 1 つの架橋又は非架橋エラストマーを含み、1%～12%の重量分率にて前記混合物中で使用され、好ましくは水素化ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー（HNBR）、エチレン/アクリレートコポリマー、ポリイソブレン及びそれらの混合物からなる群から選ばれるものであることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記活物質（複数の場合もある）は、好ましくは 85%以上の重量分率にて工程 b) で得られた前記組成物に存在し、

40

磁性無機フィラー、例えばフェライト、

リチウム化ポリアニオン性化合物又は錯体、例えば炭素でコーティングされた式 LiMPO_4 のリチウム化リン酸金属 M、式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウム化酸化チタン、式 LiCoO_2 、 LiMnO_4 若しくは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ の酸化物、又はグラファイトを含む、リチウムイオンバッテリー電極でのリチウム挿入/脱挿入を可能にする活性無機フィラー、及び、

スーパーキャパシタ電極用の多孔質炭素を含むフィラー、

からなる群から選ばれるものであることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか一項に記

50

載の方法。

【請求項 9】

工程 b) で得られた前記組成物は、30%～70%の気孔率を有し、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、又はスーパーキャパシタ電極の形成に適していることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 a) と工程 b) との間に、工程 a) で得られた前記混合物をカレンダー成形する工程を含むことと、工程 b) で得られた前記組成物を 50 μm ～150 μm の厚さのシートから形成することとを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極を形成するのに、又は磁気特性を呈するのに使用可能なポリマー組成物であって、該組成物は、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法により得られ、0.001%以上、例えば 0.01%～10%の重量分率にて前記犠牲ポリマー相を含むことを特徴とする、ポリマー組成物。

10

【請求項 12】

請求項 11 に記載の前記組成物の前駆体を形成するのに使用可能なポリマー混合物であって、該混合物は、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の前記方法の工程 a) によって得られ、15%以上、好ましくは両端値を含む 20%～80%の重量分率にて前記犠牲ポリマー相を前記混合物に含むことを特徴とする、混合物。

20

【請求項 13】

前記結合剤形成相は、連続した前記犠牲ポリマー相に均質に分散するか、又は該犠牲ポリマー相と共連続相を形成することを特徴とする、請求項 12 に記載の混合物。

【請求項 14】

請求項 11 に記載のポリマー組成物を含むことを特徴とする、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、又はスーパーキャパシタ電極。

【請求項 15】

前記組成物はまた、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる導電性フィラーを含み、該導電性フィラーは 1%～10%の重量分率にて該組成物に存在することを特徴とする、請求項 14 に記載の電極。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー組成物、特にリチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極を形成するのに、又は磁気特性を呈するのに使用可能なポリマー組成物を作製する方法と、該方法を用いて得られるような組成物と、該方法の第 1 の混合工程を用いて得られたこの組成物の前駆体である混合物と、このリチウムイオンバッテリー電極又はスーパーキャパシタ電極とに関する。本発明は、選ばれる用途に応じて非常に高レベルのフィラー（有益には 80 重量%又は 60 体積%を超える）と制御された気孔率とを備える全てのポリマー組成物に適用されるものであり、フィラーは例えば、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極用の無機活物質、スーパーキャパシタ電極用の多孔質炭素、又は磁性無機フィラーである。

40

【背景技術】

【0002】

高レベルのフィラーを含む物質の製造を可能にするいくつかのプロセスについては既に文献に記載がある。

【0003】

例えば、磁性フィラーについては、例えば特許文献 1 に記載のように、様々な化合物（例えば磁性フィラー、界面活性剤、相溶化剤、結合剤）を混合し、分散液又はスラリーを

50

得て、それを乾燥させることで、磁性物質を得ることを可能にする、溶媒を用いたプロセスが一般的に用いられている。この分散液をコーティングした後、磁場を印加することで、磁性フィラーを配向させ、得られた塗膜を乾燥させた後、所望の形状へと切断し、最後に焼結を行うことで、最終物質が得られる。これらの磁性用途には、付随する磁場を可能な限り最大とするために、どちらかと言えば高密度物質が求められている。

【0004】

同タイプのプロセスはバッテリー分野においても見られ、ここでは電極は通常、ポリマー結合剤を含む電極の様々な化合物を溶媒に溶解又は分散させる工程と、続く金属コレクター (metal collector) 上に広げる工程と、最後に溶媒を蒸発させる工程とを含む、有機溶媒又は水性溶媒を用いた方法により得られる。例えば特許文献2に記載の有機溶媒を用いたこの方法によって、溶媒が占める空間に起因して物質中の高気孔率を得ることが可能になる。この気孔率は電極を電解液に含浸させるのに必要であり、これによりその操作が保証される。

10

【0005】

これらの既知のコーティングプロセスは潜在的に毒性又は可燃性の有機溶媒を使用する際、環境面及び安全面に数多くの欠点を含む。これはこれらの溶媒を大量に蒸発させる必要があるためである。水性溶媒を使用する場合、コーティングによる既知のプロセスでは、電極をリチウムイオンバッテリー電池にて使用する前に電極のかなり徹底した (very thorough) 乾燥を含めなければならない。

20

【0006】

さらに、溶媒の蒸発ではコーティングされた物質の気孔率を制御することは難しく、一般に塗料分野等の場合、溶媒によって、特に乾燥中の溶媒の移動、及び高モル質量のものを溶媒和させるのが難しいことから、組成物に添加剤を配合及び添加する可能性が制限される。

【0007】

そのため、溶媒の使用を避け、得られた組成物の気孔率を制御することを可能にするプロセスを行うことが強く望まれている。

【0008】

本質的に高レベルの磁性フィラーを物質に組み込む別の既知のプロセスは、例えば特許文献3に記載のようにフィラーと熱硬化性樹脂前駆体とを含むペーストを型に注入した後、ペーストを焼成することからなる。得られた磁性物質は、三次元ネットワークにより結ばれた高レベルの磁性フィラーを有する。しかし一度架橋すると、これらの物質は変形させることができなくなり、一般に樹脂の反応のために長い処理時間が必要となるという欠点がある。さらに、このタイプのプロセスは粒間気孔を通る熱硬化性前駆体の流れ (ダルシーの法則)、ひいてはこれらの前駆体の粘度に強く依存する。ここでも、過剰な粘度により高モル質量のものを使用することができず、またフィラーにより誘導される付加的な濾過現象をもたらす複雑な配合物を使用することもできない。この注入プロセスは、用いられる短期間での高い操作圧での型の耐漏出性にも問題がある。最終的に、このプロセスでは最終物質の気孔率、ひいては密度を制御することは不可能である。

30

【0009】

最後に、熱可塑性物質に一般的に用いられているような連続プロセス (例えば押出、混合機、射出成形機) を使用することが既知の慣例であり、これにより物質の迅速な溶融処理が可能となる。しかしながら、これまでに達成されてきたフィラーのレベルは、考慮される無機フィラーに応じて変動する。実際に結合剤中にてフィラーと分散剤とを溶融混合するこれらのプロセスにより、高粘度及び大量に存在する無機フィラーによる結合剤の摩耗が生じる。さらに、得られる物質の密度を制御することも不可能である。実際、気孔率を何ら制御しないと、溶融プロセスに固有の高密度の物質しか得ることができない。

40

【0010】

磁性フィラーの組込みについては、エラストマー結合剤を用いた溶融プロセスによって物質を得ることを記載している特許文献4に言及することができるが、ここでは最良でも

50

88%の重量含有率の磁性フィラーしか得られない。このようなプロセスを用いて90%を超える重量含有率のフィラーを達成するには一般に、結合剤と混合する前にこのフィラーの表面を修飾するカップリング剤によって、結合剤との相溶性を改善するために、フィラーを官能化する必要がある。しかしながら、このフィラーの官能化によって、プロセスの総費用及び複雑性が大きく増大する。さらにこれらの既知の溶融プロセスでは、気孔率、ひいては密度の制御は不可能である。特許文献5には、例えばエポキシオリゴマーによるフィラーの表面の官能化と、エポキシ官能基との架橋を可能にするアミンに不安定な水素を含む低モル質量 ($4 \text{ kmol/g} \sim 12 \text{ kmol/g}$) のポリマー鎖の使用と、ペンタエリスリトール型の添加物及び脂肪酸の添加とによって、溶融プロセスを介して80%を超える体積含有率の磁性フィラーを含む物質を得ることが記載されている。

10

【0011】

高含有率の磁性フィラーを溶融により組み込むこれらのプロセスの主な欠点は、フィラーの表面を官能化するとともに、高モル質量によって生じる問題を避けるために、フィラー表面の相溶化を伴わずに、低モル質量、通例 15 kmol/g 未満の結合剤を使用する必要があることであり、これらのプロセスでは特に、高濃度のために非官能化フィラーにより、粘度、ひいてはプロセスに関連する圧力のかなりの増大、並びに機器及び機器に接する原物質のかなりの摩耗が生じる。

【0012】

バッテリー電極を作製するのに溶融プロセスを行うことも既知の慣例であるが、リチウムイオンバッテリー電極の十分な容量に必要な活物質の重量含有率が85%以上でなければならないことから、特にリチウムイオンバッテリーの場合に大きな難題に直面する。あいにくかかる活物質含有率では、ポリマー混合物の粘度が非常に高くなり、混合物の過熱及び処理後の機械的凝集の喪失のリスクが起こる。

20

【0013】

リチウムイオンバッテリーは、アノード（概してグラファイト製）及びカソード（概して遷移金属酸化物製）という極性の異なる少なくとも2種の導電性ファラデー電極からなり、それらの電極の間には、イオン導電率をもたらす Li^+ カチオンベースの無極性電解液に浸漬した電気絶縁体からなるセパレータがあることを想起されたい。リチウムイオンバッテリー電極の活物質により、電極内でのリチウムの可逆的な挿入/脱挿入が可能となり、この活物質の重量分率が高くなれば、電極の容量は大きくなる。電極は更に、カーボンブラック等の導電性化合物と、電極上での十分な機械的凝集をもたらすためにポリマー結合剤とを含んでいなければならない。そのため、リチウムイオンバッテリーは、バッテリーの充電及び放電中のアノードとカソードとの間のリチウムイオンの可逆的な交換に基づくものであり、リチウムの物理特性から非常に低い質量に対して高いエネルギー密度を有している。

30

【0014】

電極、具体的にはリチウムイオンバッテリーの電極を作製するための溶融プロセスの例として、特に特許文献6及び特許文献7の2つの文献に言及することができ、これらはいずれもそれぞれこのバッテリー用のカソード組成物及びアノード組成物を提示している。これらの組成物はそれぞれ、電解溶媒に使用可能な架橋エラストマー結合剤及び不揮発性有機化合物の存在を特徴としている。この有機化合物は低い（通例、5%未満の）重量分率にて組成物に存在し、少なくとも1つのオレフィンの炭酸塩、例えばエチレンカーボネートであり得る。

40

【0015】

しかし、これら2つの文献で提示されるプロセスでは、得られる電極の気孔率を制御することは不可能である。

【0016】

特許文献8にて、ポリマー結合剤及び導電性希釈フィラーとともに、多くとも5%と低い重量分率の熱分解された犠牲ポリマーを使用することで、90%を超える重量分率にて

50

活物質が組み込まれた電極を得ることにより、この課題に対する解決策を導くことが試みられているが、用いるプロセスについて詳述している実施例は全くなかった（溶媒を用いても又は用いなくても隔てなく行うことができる）。

【0017】

この文献で提示されるプロセスの主な欠点は、熔融プロセスにより得られた場合の電極の処理の難しさ、及び更にはリチウムイオンバッテリーでは不十分であることが分かっている電気化学容量である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

10

【特許文献1】米国特許出願公開第2011/0018664号

【特許文献2】米国特許第7235332号

【特許文献3】米国特許出願公開第2006/0280921号

【特許文献4】米国特許出願公開第2011/017939号

【特許文献5】米国特許出願公開第2011/074531号

【特許文献6】米国特許出願公開第2013/0183577号

【特許文献7】米国特許出願公開第2013/0244098号

【特許文献8】米国特許第7820328号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0019】

したがって本発明の目的は、通例80%を超える非常に高い重量含有率のフィラーを組み込むことで、これらのフィラーを官能化する必要なく、特に目的用途に応じて得られる組成物の気孔率の制御を可能にすることにより、これらの欠点を克服する熔融製造プロセスを設計することである。

【0020】

この目的は、驚くべきことに得られる混合物における連続した犠牲ポリマー相の重量分率が15%以上となるように、活物質と、ポリマー結合剤を含む添加剤と、連続した犠牲ポリマー相とを、溶媒を蒸発させることなく熔融プロセスにより加熱混合することで、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極を形成するのに、又は磁気特性を呈するのに使用可能なポリマー組成物が得られ、組成物中の活物質（複数の場合もある）の重量含有率が非常に高いにも関わらず、熔融混合物の処理中に可塑性の改善及び流動性の改善を伴い、所望の用途に応じて組成物の気孔率の制御が得られ、必要に応じて満足のいく電極容量又は満足のいく磁場特性が付与されることを発見したことで達成される。

30

【課題を解決するための手段】

【0021】

したがって、本発明によれば、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極を形成するのに、又は磁気特性を呈するのに使用可能なポリマー組成物を作製する方法が、

40

a) 熔融プロセスによって溶媒を用いずに、少なくとも1つの活物質と、1つの結合剤形成ポリマー相と、1つの犠牲ポリマー相とを加熱混合して、混合物を得る工程と、

b) 上記犠牲ポリマー相を少なくとも一部取り除いて、80%を超える重量含有率にて活物質（複数の場合もある）を含む上記組成物を得る工程と、
を含み、本発明によるこの方法では、工程a)において上記犠牲ポリマー相を15%以上の重量分率にて上記混合物中で使用するようになっている。

【0022】

工程a)において上記犠牲ポリマー相は両端値を含む20%～80%の重量分率にて上記混合物中で使用することが好ましい。

【0023】

50

本発明の方法により、溶融プロセスにより直接、また従来の塑性変形技法を用いて、得られる組成物に、80重量%を超える又は60体積%未満の非常に高い累積含有率のフィラーを組み込み、これらの組成物からなる電極が組み込まれた電気化学電池に高い性能レベルをもたらすことが可能となることに留意する。

【0024】

このようにして溶融プロセスにより、選ばれた用途に応じてそのまま使用可能な物質を作製することが可能となり、この物質には、フィラー表面を事前に修飾することなく、またカップリング剤を使用することなく、犠牲相を形成及び除去した後にこれらの非常に高い含有率のフィラーが含まれている。

【0025】

このプロセスによって、孔の大きさ、量及び形態について孔を制御することにより、目的用途に応じて導入された犠牲相の量を介して組成物内の気孔率を制御すること、又は更に任意にこの溶融プロセス及び選ばれた用途の観点からその性質について良好に選ばれた連続した犠牲相を用いて、この気孔率を排除することが可能となることも留意されたい。例えば寸法が20 μm 未満の開放気孔率が、電解液を吸収するのを可能にする電極等の用途に望ましい場合がある。用途のタイプに応じて、組成物の気孔率は、より高密度な物質を得るために、圧縮により制御（密度/磁性の減弱（compromise））、低減又は更には排除することができる。実際に、選ばれた用途に応じて、同等の磁場となるように密度を低減するか、又は密度を増大することにより所与の体積となるように磁場を増大させることが可能である。電極を得るために、この物質を圧縮することで、気孔率を制御することも

【0026】

さらに、結合剤形成相の分散液及び均質分散液と、犠牲相と、活物質（複数の場合もある）との混合を溶融プロセス中に行う。組成物の機械的特性及び凝集を最適なものにするために、結合剤形成相の任意の架橋が可能であるが、今後変形が想定される場合には必要ではない。

【0027】

本発明による方法は、例えば押出等の従来のプラスチック技法に典型的な短い処理時間をもたらす、架橋が行われない限りは本発明の組成物の処理能力の改善は引き続き維持されることにも留意する。

【0028】

本発明の別の特徴によれば、工程a)において上記犠牲ポリマー相を数平均径が1mmを超える（すなわちナノ粒子ではない）顆粒形態で使うことができ、工程a)を上記混合物中で結合剤形成ポリマー相と犠牲ポリマー相とのマクロ相分離を伴わずに密閉式ミキサ又は押出機にて行い、結合剤形成ポリマー相が連続した犠牲ポリマー相に均質に分散するか、又は犠牲ポリマー相と共連続相を形成する。

【0029】

犠牲相は、混合物の残りに影響を及ぼさずに、単純な熱分解又は抽出を可能にする任意の他のプロセスにより抽出することができることに留意する。犠牲相は揮発性化合物を使用する場合に減圧によりダイから出たらすぐに直接抽出することもできる。分解中にほとんど又は全く残らない1つ又は複数のポリマーを犠牲物質として使用することが好ましい。しかしながら、最終用途に適合するようなポリマーが犠牲相として選ばれる場合、変法として、ポリマーの抽出を制御して、得られる組成物に犠牲相を一部残すことが可能である。

【0030】

本発明の1つの実施の形態によれば、工程b)において熱分解温度が結合剤形成相の熱分解温度よりも少なくとも20 低い上記犠牲ポリマー相が熱分解によって、任意に残渣を残さずに実質的に取り除かれる。この場合、この犠牲相はポリアルケンカーボネート、好ましくはポリエチレンカーボネート及び/又はポリプロピレンカーボネート（明確な熱分解温度を有することが知られる他のポリマーも使用可能である）から選ばれる少なくと

10

20

30

40

50

も１つの犠牲ポリマーをベースとするものであるのが好ましい。

【００３１】

本発明の別の実施の形態によれば、上記犠牲ポリマー相は任意に工程ｂ）において溶媒による抽出によって残渣を残さずに実質的に排除され、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも１つの液体抽出可能な犠牲ポリマーをベースとする（液体抽出可能なポリマーの他の基剤である水性基剤又は有機基剤も使用可能であることに留意されたい）。

【００３２】

この処理、最終組成物の完全性及びその気孔率を制御することができるようにするために、結合剤形成ポリマー（複数の場合もある）-犠牲ポリマー（複数の場合もある）の組合せを慎重に選び、また情報つまり用いるツール（例えば押出の場合に軸プロファイル）を完全に理解した上で、添加剤の割合、任意の相溶化剤等を選びながら、混合を行う必要があることに留意する。実際に、上記で説明されたように、結合剤形成相と犠牲相との間の処理中においてマクロ相（数十 μm より大きい非分散ポリマー（複数の場合もある）の純相）分離を避ける必要がある。

10

【００３３】

犠牲相の分解を補助する添加剤として、例えばポリプロピレンカーボネートに光酸発生剤を使用することが可能であることに留意する（Cupta M., Jayachandran P., Khol P. による文献、Photoacid generators for catalytic decomposition of polycarbonate, Journal of Applied Polymer Science, 2007, Vol. 105, pp. 2655-2662に言及することができる）。これらの光酸の使用により、特にカソードの処理後に分解温度を低減することが可能になる。そのため、光酸発生剤は本発明に必ず必要というわけではないが有用なものである。

20

【００３４】

本発明の方法に使用可能であり、好ましくは８５％以上の重量分率にて工程ｂ）で得られる組成物に存在する活物質（複数の場合もある）には、所望の用途に応じて、

当業者にとって既知の全ての磁性無機フィラー、例えばフェライト Fe_2O_3 及び $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 又は $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 型の又はコバルト系、例えば特に SmCo の磁性物質、

リチウム化ポリアニオン性化合物又は錯体、例えば炭素でコーティングされた式 LiMPO_4 のリチウム化リン酸金属 M （例えば $\text{C}-\text{LiFePO}_4$ ）、式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウム化酸化チタン、又はカソードについて当業者に既知の任意の他の活物質（例えば LiCoO_2 、 LiMnO_4 若しくは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ ）若しくはアノードについて当業者に既知の任意の他の活物質（例えばグラファイト）を含む、リチウムイオンバッテリー電極でのリチウム挿入／脱挿入を可能にする活性無機フィラー、及び、

30

スーパーキャパシタ電極用の多孔質炭素を含むフィラー、
からなる群から選ばれるフィラーを使用することができる。

【００３５】

導電性無機フィラーは、例えばリチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー用又はスーパーキャパシタ用の電極については他のものとともに添加することができるが、導電率が $1\text{S}/\text{cm}$ を超える高導電用途については単独でも添加することができる。例として、導電性カーボンブラックだけでなく、グラファイト、グラフェン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ及びそれらの混合物も挙げることができる。

40

【００３６】

処理後に組成物の凝集をもたらす結合剤形成ポリマー（複数の場合もある）については、溶融処理を受けることができ、先に述べたように選択された犠牲相と相溶化可能ないずれのポリマー基剤を使用することができる。例として、ポリオレフィン、ハロゲン化ポリマー、アクリルポリマー、アクリレート、メタクリレート、酢酸ビニル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、芳香族ポリマー及びエラストマーを挙げることができる。

【００３７】

50

上記結合剤形成相は、１％～１２％の重量分率にて上記混合物で使用され、好ましくは水素化ブタジエン／アクリロニトリルコポリマー（ＨＮＢＲ）、エチレン／アクリレートコポリマー、ポリイソプレン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、少なくとも１つの架橋又は非架橋エラストマーを含むことが好ましい。変法として、熱可塑性エラストマー又はゴム型の他のエラストマーが使用可能である。しかしながら、おおよそ－２０～８０の温度範囲に亘り連続した弾性を与える結合剤を使用することが好ましく、特にＨＮＢＲ又はエチレン／アクリレートコポリマー等のエラストマーの使用が選好される。

【００３８】

本発明の組成物に特定の添加剤を添加することで、本組成物の製造方法を改善又は最適化することが可能である。結合剤を架橋させる化合物、及びそれらの架橋及び均質化を補助することができる補助物質を添加することも可能である。例えば、架橋剤として有機過酸化物を挙げることができ、補助物質としてシアヌル酸トリアリルを挙げることができる。光開始剤又は硫黄含有化合物等の結合剤を架橋させる（通例、加硫によりゴムを架橋させる）いずれの化合物を使用することができる。変法として、ペンダント官能基上での反応により、ポリマー鎖間の架橋の形成、及び結果として結合剤の架橋がもたらされるのであれば、結合剤のペンダント鎖上での二官能性化合物、例えば無水マレイン酸、エポキシド、酸、アルコール、アミン、アミド又はエステル官能基の化学反応を利用することができる。架橋により、結合剤の性質に応じて組成物を凝集させることが可能となる。上記のように、架橋剤及び補助物質の使用は有用ではあるが、本発明に必ず必要というわけではなく、目的用途、及び組成物に対する処理能を保護する必要性があるか（架橋しない場合）又は保護しなくてよいか（架橋組成物の場合）に直接左右されることに留意する。

【００３９】

工程ｂ）で得られた上記組成物は、３０％～７０％の気孔率を有することができ、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、又はスーパーキャパシタ電極の形成に適していることが有益である。

【００４０】

本発明の別の特徴によれば、上記方法は、工程ａ）と工程ｂ）との間に、工程ａ）で得られた上記混合物をカレンダー成形する工程を含むことができ、工程ｂ）で得られた上記組成物は５０μｍ～１５０μｍの厚さのシートから形成される。

【００４１】

上記犠牲ポリマー相の排除が一部のみである場合についての本発明の別の態様によれば、リチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、若しくはスーパーキャパシタ電極の形成に、又は磁気特性を呈するのに使用可能な本発明によるポリマー組成物は、上で規定のように上記の本発明の方法を用いて得られるとともに、０．００１％以上、例えば０．０１％～１０％の重量分率にて上記犠牲相を含み得るようなものである。

【００４２】

本発明の更に別の態様によれば、この組成物の前駆体（例えば電極前駆体）を形成するのに使用可能な本発明によるポリマー混合物は、上記の本発明の方法の工程ａ）により得られるとともに、１５％以上、好ましくは両端値を含む２０％～８０％の重量分率にてこの混合物中に上記犠牲ポリマー相を含むようなものである。

【００４３】

上で示したように、本発明のこの混合物は、上記結合剤形成相が、連続した上記犠牲ポリマー相に均質に分散するか、又は犠牲ポリマー相と共連続相を形成するようなものである。

【００４４】

本発明によるリチウムイオン若しくはナトリウムイオンバッテリー電極、又はスーパーキャパシタ電極（例えばカソード又はアノード）は、上で規定のように本発明によるポリマー組成物を含むようなものである。

【００４５】

この電極は、上記組成物がまた、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト

10

20

30

40

50

、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる導電性フィラーを含み、上記導電性フィラーは１％～１０％の重量分率にて組成物に存在するようなものであり得ることが有益である。

【００４６】

本明細書に記載の本発明は、より高い無機（金属、磁性等）フィラー含有率、及び任意に例えば２つの反磁性体間のスクリーンを絶縁するための得られる組成物の気孔率の制御を必要とする上述のもの以外の分野に適用することができることに留意されたい。磁性フィラーを導電性フィラーに置き換えることにより、溶融プロセスを介して、所望の用途に応じて任意に多孔質である非常に高い（１Ｓ／ｃｍを超える）導電率を有する物質を使用することも可能である。制御、最終的には分散した気孔率によって断熱又は防音と同時に高フィラー含有率が可能となる。そのため例えば、ゼーベック効果又はペルチェ効果について断熱と合わせて高導電率、並びに熱電発電機の効果を有益に得ることが可能である。

【００４７】

本発明の他の特徴、利点及び詳細は、本発明によらない「対照」例との比較で非限定的な説明のために与えられる本発明のいくつかの実施例の下記記載を読むことで明らかとなる。

【００４８】

エネルギー貯蔵用途のための無機フィラーの使用の場合、得られる組成物は電気化学的に特徴付けられている。このため直径１４ｍｍのディスクを、ホールパンチを用いて切断し、不活性雰囲気下においてグローブボックスに入れた。リチウム金属を対電極として用いたボタン電池をグローブボックスにおいて組み立てることで、半電池を作製した。使用電解液（Solvionic社から提供）は以下のとおりであった：１ｖ／１ｖでのＥＣ／ＤＭＣ中の１ＭのＬｉＰＦ_６。このように組み立てられた電池は、様々な充放電率で「Ｂｉｏｌｏｇｉｃ ＶＭＰ３」定電流ベンチにて特徴付けられた。測定は本質的にＣ／５にて行われた。

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【００４９】

本発明による実施例１：

磁性物質の組成物１を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物１について下記配合（重量分率及び体積分率として表される）に従って調製した。

【００５０】

【表１】

表１：

組成物１	抽出前		抽出後	
	重量％	体積％	重量％	体積％
結合剤：HNBR（Zetpol 2010L）	4	12.5	5	22
活物質：フェライト（NK-132）	76	44.3	95	78
犠牲ポリマー： ポリエチレンカーボネート（QPAC25）	20	43.2	0	0

【００５１】

組成物１は６０の密閉式ミキサを用いて調製した。初めにHNBRとポリエチレンカーボネートの一部とを添加することで、可塑化した溶融混合物を得た。次いで、残りのポリエチレンカーボネートを定期的に加えながら、均質な混合物が得られるまで磁性フィラーを徐々に添加した。

【００５２】

次いで得られた混合物をシート状にカレンダー成形した後に、２３０の空気循環式オープンに１５分間入れた。最後に得られた生成物を１５０のプレス機に入れることで、

物質を再密化して、この組成物 1 を形成した。

【0053】

熱処理中、ポリエチレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に最初に組み込まれたポリエチレンカーボネートが 100% 分解した。これにより、組成物 1 の密度が 3 g/cm^3 から 2.4 g/cm^3 に低減した。再密化の後、 3.7 g/cm^3 の密度が得られた。

【0054】

ブリアンプルに記載の従来技術とは対照的に、組成物 1 を作製するこのプロセスには磁性フィラーの表面官能化は必要ではなく、大量のフィラー（95%の重量含有率）及び犠牲ポリマーの抽出後の物質の再密化により最終生成物において磁性フィラーが発生する磁場のために、磁性フィラーをそのまま使用することができることに留意する。

10

【0055】

このプロセスにより、溶融混合物における相対的に高含有率（20%の重量含有率）の犠牲相の存在及び混合物の流動性により、一方向の強い磁場を得ることが可能となることにも留意する。フィラーを添加及び配向したら、この抽出及び再密化により、この配向が保護されるとともに、放出磁場の密度、ひいては強度を増大することが可能となる。

【0056】

本発明による実施例 2：

リチウムイオンバッテリーのカソード組成物 2 を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物 2 について下記配合に従って調製した。

20

【0057】

【表 2】

表 2：

組成物 2	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤：HNBR（Zetpol 2010L）	4.9	10.4	7.5	20.8
導電性フィラー：カーボンブラック（C-NERGY C65）	4.9	5.3	7.5	10.6
犠牲ポリマー： ポリエチレンカーボネート（QPAC25）	34.2	50	0	0
活物質： C-LiFePO ₄ （「Life power P2」）	56	34.3	85	68.6

30

【0058】

組成物 2 は 70 の密閉式ミキサを用いて調製した。初めに HNBR とポリエチレンカーボネートの一部とを添加することで、可塑化した溶融混合物を得た。次いで、残りのポリエチレンカーボネートを定期的に加えながら、均質な混合物が得られるまで無機フィラーを徐々に添加した。

【0059】

次いで得られた混合物をシート状にカレンダー成形して、170 で 15 分間、加圧下にて圧縮した。最後に、230 の空気循環式オープン内での 15 分間の犠牲ポリマーの分解工程を行った。熱処理中、ポリエチレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に最初に組み込まれたポリエチレンカーボネートが 100% 分解した。これにより、電極の密度が 2.0 g/cm^3 から 1.3 g/cm^3 へと低減し、また 50% の気孔率が得られた。

40

【0060】

30 重量%を超える犠牲相を含む溶融混合物に由来し、85 重量%の活物質を含む、得られた組成物 2 をカソードとして直接使用することができることに留意する。実際、この組成物 2 は Li 金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流を C/5 の充放電率と同等となるように固定することにより、1 グラムのカソード当たり 115 mAh の最

50

大到達放電容量が得られ（集電装置の重量は含めない）、これは1グラムのC-LiFePO₄当たり135mAhの容量に相当する。

【0061】

本発明による実施例3：

リチウムイオンバッテリーのカソード組成物3を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物3について下記配合（重量分率及び体積分率として表される）に従って調製した。

【0062】

【表3】

表3：

組成物3	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤：HNBR（Zetpol 2010L）	5.7	12.5	7.5	20.8
導電性フィラー：カーボンブラック（C-NERGY C65）	5.7	6.4	7.5	10.6
犠牲ポリマー：ポリプロピレンカーボネート（低モル質量）	11.9	20	0	0
犠牲ポリマー：ポリプロピレンカーボネート（高モル質量）	11.9	20	0	0
活物質： C-LiFePO ₄ （「Life power P2」）	64.8	41.1	85	68.6

10

20

【0063】

組成物3は80の密閉式ミキサを用いて調製した。初めにHNBRと高モル質量のポリプロピレンカーボネートとを添加することで、可塑化した溶融混合物を得た。次いで、低モル質量ポリプロピレンカーボネートを定期的に加えながら、均質な混合物が得られるまで無機フィラーを徐々に添加した（粘性を低減するとともに、添加を容易にするために、物質をおよそ60に余熱することが必要な場合がある）。

【0064】

次いで得られた混合物をシート状にカレンダー成形して、170で15分間、加圧下にて圧縮した。最後に、230の空気循環式オープン内での45分間の犠牲ポリマーの分解工程を行った。熱処理中、ポリエチレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に最初に組み込まれたポリエチレンカーボネートが100%分解した。これにより、電極の密度が2.1g/cm³から1.6g/cm³へと低減し、また40%の気孔率が得られた。

30

【0065】

20重量%を超える犠牲相を含む溶融混合物に由来し、85重量%の活物質を含む、得られた組成物3をカソードとして直接使用することができることに留意する。実際、この組成物3はLi金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流をC/5の充放電率と同等となるように固定することにより、1グラムのカソード当たり123mAhの最大到達放電容量が得られ（集電装置の重量は含めない）、これは1グラムのC-LiFePO₄当たり145mAhの容量に相当する。

40

【0066】

本発明による実施例4：

リチウムイオンバッテリーのカソード組成物4を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物4について下記配合（重量分率及び体積分率として表される）に従って調製した。

【0067】

【表 4】

表 4 :

組成物 4	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤： エチレン／エチルアクリレート（L o t a d e r 5 5 0 0）	3 . 4	7 . 6	5	1 5 . 3
導電性フィラー：カーボンブラック（C - N e r g y C 6 5）	3 . 4	3 . 7	5	7 . 5
犠牲ポリマー： ポリプロピレンカーボネート（Q P A C 4 0 ）	3 0 . 9	5 0 . 4	0	0
活物質： C - L i F e P O ₄ （「L i f e p o w e r P 2」）	6 2 . 3	3 8 . 3	9 0	7 7 . 2

10

【 0 0 6 8 】

組成物 4 は 3 つの重量測定装置と、サイドフィーダーと、ギアポンプと、フラットダイとを備えた二軸押出機を用いて調製した。様々な出発物質をこれらの様々な重量測定装置に分配した。押し出し中に測定装置の流量を調節することで、所望の組成物 4 を得た。出発物質は特定の軸プロファイルを用いて二軸押出機において溶融プロセスにより分散及び均質にさせた。押出機の末端にあるギアポンプ及びフラットダイは、集電装置上に直接堆積させるフィルムの形で得られる混合物を形成する役割を果たすものであった。このようにして得られたフィルムを続いて、230 で 60 分間、空気下にて熱処理することで、最終組成物 4 を得た。

20

【 0 0 6 9 】

熱処理中、ポリプロピレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に組み込まれたポリプロピレンカーボネートが 100 % 分解した。これにより、電極の密度が $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ から $1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ へと低減し、また 50 % の気孔率が得られた。

30

【 0 0 7 0 】

30 重量 % を超える犠牲相を含む溶融混合物に由来し、90 重量 % の活物質を含む、得られた組成物 4 をカソードとして直接使用することができる。実際、この組成物は Li 金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流を C / 5 の充放電率と同等となるように固定することにより、1 グラムのカソード当たり 123 m A h の最大到達放電容量が得られ（集電装置の重量は含めない）、これは 1 グラムの C - L i F e P O ₄ 当たり 136 m A h の容量に相当する。

【 0 0 7 1 】

本発明による実施例 5 :

リチウムイオンバッテリーのカソード組成物 5 を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物 5 について下記配合（重量分率及び体積分率として表される）に従って調製した。

40

【 0 0 7 2 】

【表 5】

表 5 :

組成物 5	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤： エチレン／エチルアクリレート（L o t a d e r 5 5 0 0）	3 . 4	7 . 7	5	1 5 . 8
導電性フィラー：カーボンブラック（C－N e r g y C 6 5）	3 . 4	3 . 8	5	7 . 7
犠牲ポリマー： ポリプロピレンカーボネート（Q P A C 4 0 ）	3 0 . 9	5 1 . 2	0	0
活物質： L i ₄ T i ₅ O ₁₂ （E X M 1 9 7 9）	6 2 . 3	3 7 . 3	9 0	7 6 . 5

10

【 0 0 7 3 】

組成物 5 は 3 つの重量測定装置と、サイドフィーダーと、ギアポンプと、フラットダイとを備えた二軸押出機を用いて調製した。様々な出発物質をこれらの様々な重量測定装置に分配した。押し出し中に測定装置の流量を調節することで、所望の組成物 5 を得た。出発物質は特定の軸プロファイルを用いて二軸押出機において溶融プロセスにより分散及び均質にさせた。押出機の末端にあるギアポンプ及びフラットダイは、集電装置上に直接堆積させるフィルム of 形で得られる混合物を形成する役割を果たすものであった。このようにして得られたフィルムを続いて、2 3 0 で 6 0 分間、空気下にて熱処理することで、最終組成物 5 を得た。

20

【 0 0 7 4 】

熱処理中、ポリプロピレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に組み込まれたポリプロピレンカーボネートが 1 0 0 % 分解した。これにより、電極の密度が 2 . 1 g / c m ³ から 1 . 4 g / c m ³ へと低減し、また 5 0 % の気孔率が得られた。

【 0 0 7 5 】

3 0 重量 % を超える犠牲相を含む溶融混合物に由来し、9 0 重量 % の活物質を含む、得られた組成物 5 をカソードとして直接使用することができる。実際、この組成物は L i 金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流を C / 5 の充放電率と同等となるように固定することにより、1 グラムのカソード当たり 1 3 5 m A h の最大到達放電容量が得られ（集電装置の重量は含めない）、これは 1 グラムの L i ₄ T i ₅ O ₁₂ 当たり 1 5 0 m A h の容量に相当する。

30

【 0 0 7 6 】

本発明による実施例 6 :

リチウムイオンバッテリーのカソード組成物 6 を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた組成物 6 について下記配合（重量分率及び体積分率として表される）に従って調製した。

40

【 0 0 7 7 】

【表 6】

表 6 :

組成物 6	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤： HNBR (Zetpol 2010L)	3.75	7.1	7.5	20.8
導電性フィラー：カーボンブラック (C-NERGY C65)	3.75	3.6	7.5	10.6
犠牲ポリマー： ポリエチレンカーボネート (QPAC25)	50	65.8	0	0
活物質： C-LiFePO ₄ (「Life power P2」)	42.5	23.5	85	68.6

10

【0078】

組成物 6 は 70 の密閉式ミキサを用いて調製した。初めに HNBR とポリエチレンカーボネートの一部とを添加することで、可塑化した溶融混合物を得た。次いで、残りのポリエチレンカーボネートを定期的に加えながら、均質な混合物が得られるまで無機フィラーを徐々に添加した。

【0079】

次いで得られた混合物をシート状にカレンダー成形して、170 で 15 分間、加圧下にて圧縮した。最後に、240 の空気循環式オープン内での 30 分間の犠牲ポリマーの分解工程を行った。熱処理中、ポリエチレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に最初に組み込まれたポリエチレンカーボネートが 100 % 分解した。これにより、66 % の気孔率が得られた。

20

【0080】

50 重量 % の犠牲相を含む溶融混合物に由来し、85 重量 % の活物質を含む、得られた組成物 6 をカソードとして直接使用することができる。実際、この組成物 6 は Li 金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流を C / 5 の充放電率と同等となるように固定することにより、1 グラムのカソード当たり 109 mAh の最大到達放電容量が得られ (集電装置の重量は含めない)、これは 1 グラムの C - LiFePO₄ 当たり 128 mAh の容量に相当する。

30

【0081】

さらに、この電極を犠牲相の分解後に圧縮して得られた生成物は組成物 6 と同じ最終配合を有したままであり、これもカソードとして直接使用可能であった。この組成物は先述のように Li 金属に対するボタン電池において特徴付けられ、C / 5 の充放電率と同等となるように電流を固定することで、1 グラムのカソード当たり 106 mAh の最大到達放電容量が得られ (集電装置の重量は含めない)、これは 1 グラムの C - LiFePO₄ 当たり 124 mAh の容量に相当する。

【0082】

溶融混合物中で用いられる犠牲相の非常に高い重量含有率 (50 %) により、この混合物が極めて流動性となり、非常に薄い電極厚さ (50 μm) を達成することが可能となる。ことが有益であることに留意する。

40

【0083】

最後の圧縮により、組成物 6 の非常に高い気孔率 (66 %) を低減することで、エネルギー密度を電極に許容可能なものにすることが可能となることにも留意する。

【0084】

本発明によらない「対照」例：

リチウムイオンバッテリーの「対照」カソード組成物を、犠牲ポリマーの抽出前では混合物について、またこの抽出後では得られた「対照」組成物について下記配合 (重量分率及び体積分率として表される) に従って調製した。

50

【 0 0 8 5 】

【 表 7 】

表 7 :

「対照」組成物	抽出前		抽出後	
	重量%	体積%	重量%	体積%
結合剤： HNBR (Z e t p o l 2 0 1 0 L)	6 . 7 5	1 7 . 1	7 . 5	2 0 . 8
導電性フィラー：カーボンブラック (C - N e r g y C 6 5)	6 . 7 5	8 . 8	7 . 5	1 0 . 6
犠牲ポリマー： ポリエチレンカーボネート (Q P A C 2 5)	1 0	1 7 . 6	0	0
活物質： C - L i F e P O ₄ (「L i f e p o w e r P 2」)	7 6 . 5	5 6 . 5	8 5	6 8 . 6

10

【 0 0 8 6 】

「対照」組成物は 7 0 の密閉式ミキサを用いて調製した。初めに HNBR とポリエチレンカーボネートとを添加することで、可塑化した溶融混合物を得た。次いで、無機フィラーの一部を徐々に添加した。残りの無機フィラーは開放式ミキサにて添加する必要があった。これは密閉式ミキサにフィラーを完全に添加すると、摩耗による焦げ (scorching) 現象が起こるためである。

20

【 0 0 8 7 】

次いで得られた混合物をシート状にカレンダー成形して、1 7 0 で 1 5 分間、加圧下にて圧縮した。混合物の粘度が高いために、本発明の方法を用いて通常環境下にて得られた 5 0 μm ~ 1 5 0 μm に対して、2 8 0 μm の厚さしか得ることができなかった。

【 0 0 8 8 】

最後に、2 3 0 の空気循環式オープン内での 2 0 分間の犠牲ポリマーの分解工程を行った。熱処理中、ポリエチレンカーボネートの排除を重量差により評価した。したがって混合物に最初に組み込まれたポリエチレンカーボネートが 1 0 0 % 分解した。これにより、僅か 1 7 . 6 % の気孔率が得られた。

30

【 0 0 8 9 】

得られた「対照」組成物は L i 金属に対するボタン電池において特徴付けられた。電流を C / 5 の充放電率と同等となるように固定することにより、1 グラムのカソード当たり 2 6 m A h の最大到達放電容量が得られ (集電装置の重量は含めない)、これは 1 グラムの C - L i F e P O ₄ 当たり 3 0 m A h の容量に相当する。

【 0 0 9 0 】

本発明の溶融混合物にて要求される少なくとも 1 5 % の量に対して、わずか 1 0 重量 % の犠牲相を含有する溶融混合物に由来するこの「対照」組成物は使用するのが非常に困難であることに留意する。

【 0 0 9 1 】

さらに、このあまり多孔性ではない (very sparingly porous) 「対照」組成物 (2 0 体積 % 未満の気孔率) は、組成物の基となる活物質への電解液のアクセスが不十分であるために有効な電気化学結果をもたらさない (1 グラムのカソード当たりわずか 2 6 m A h の最大放電容量を参照されたい)。これは特に、1 グラムのカソード当たり 1 1 5 m A h の最大放電容量をもたらす、活物質の最終重量含有率は同じであるが (8 5 %)、極めて高い重量含有率 (3 0 % を超える) の犠牲相が組み込まれていることを特徴とする、本発明による実施例 2 とは対照的なものであった。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/04 H01M4/13 H01M4/139 H01M4/62
 ADD. H01M10/0525 H01M10/054 H01M4/02

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)

H01M

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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 7 820 328 B1 (TAKEUCHI ESTHER S [US] ET AL) 26 October 2010 (2010-10-26) cited in the application the whole document	11,14,15 1-10,12,13
X A	US 2008/226984 A1 (LEE SANG-MIN [KR] ET AL) 18 September 2008 (2008-09-18) the whole document	11,14,15 1-10,12,13
X A	US 2009/053607 A1 (JEONG GOO-JIN [KR] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) the whole document	14,15 1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* 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

9 October 2014

Date of mailing of the international search report

27/10/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, Jean-Luc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7820328	B1	26-10-2010	NONE

US 2008226984	A1	18-09-2008	CN 101192663 A 04-06-2008
			EP 1923937 A1 21-05-2008
			JP 4833159 B2 07-12-2011
			JP 2008130542 A 05-06-2008
			KR 100766967 B1 15-10-2007
			US 2008226984 A1 18-09-2008

US 2009053607	A1	26-02-2009	KR 20090020933 A 27-02-2009
			US 2009053607 A1 26-02-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050345

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/04 H01M4/13 H01M4/139 H01M4/62 ADD. H01M10/0525 H01M10/054 H01M4/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 7 820 328 B1 (TAKEUCHI ESTHER S [US] ET AL) 26 octobre 2010 (2010-10-26) cité dans la demande	11,14,15
A	le document en entier	1-10,12,13
X	US 2008/226984 A1 (LEE SANG-MIN [KR] ET AL) 18 septembre 2008 (2008-09-18) -----	11,14,15
A	le document en entier	1-10,12,13
X	US 2009/053607 A1 (JEONG GOO-JIN [KR] ET AL) 26 février 2009 (2009-02-26) -----	14,15
A	le document en entier	1-13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 octobre 2014		27/10/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Koessler, Jean-Luc

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050345

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7820328	B1	26-10-2010	AUCUN	

US 2008226984	A1	18-09-2008	CN 101192663 A	04-06-2008
			EP 1923937 A1	21-05-2008
			JP 4833159 B2	07-12-2011
			JP 2008130542 A	05-06-2008
			KR 100766967 B1	15-10-2007
			US 2008226984 A1	18-09-2008

US 2009053607	A1	26-02-2009	KR 20090020933 A	27-02-2009
			US 2009053607 A1	26-02-2009

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/485 (2010.01)		H 0 1 M 4/485		
H 0 1 M 4/587 (2010.01)		H 0 1 M 4/587		
H 0 1 G 11/26 (2013.01)		H 0 1 G 11/26		
H 0 1 G 11/38 (2013.01)		H 0 1 G 11/38		
H 0 1 G 11/86 (2013.01)		H 0 1 G 11/86		
H 0 1 G 11/32 (2013.01)		H 0 1 G 11/32		
C 0 8 L 69/00 (2006.01)		C 0 8 L 69/00		
C 0 8 L 47/00 (2006.01)		C 0 8 L 47/00		
C 0 8 L 23/08 (2006.01)		C 0 8 L 23/08		
C 0 8 K 3/24 (2006.01)		C 0 8 K 3/24		
C 0 8 K 3/04 (2006.01)		C 0 8 K 3/04		
C 0 8 K 3/32 (2006.01)		C 0 8 K 3/32		
H 0 1 G 11/06 (2013.01)		H 0 1 G 11/06		
H 0 1 F 1/08 (2006.01)		H 0 1 F 1/08	1 3 0	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), 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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 デュフォー ブルーノ
フランス国 エフ - 7 7 4 3 0 シャンパーニュ シュル セーヌ リュ ドゥ グラヴィル 7

(72)発明者 プレブ アルノー
フランス国 エフ - 4 5 2 0 0 アミリー アレ デ ペルラン 2 5 5

(72)発明者 ガロア ニコラ
フランス国 エフ - 4 5 2 0 0 アミリー リュ ドゥ ラ コオペレラティブ 4 1 7

F ターム(参考) 4J002 AC061 AC112 BB072 CG011 DA026 DA027 DA037 DE116 DH046 FA047
FA057 FD117 FD206 GQ02

5E040 AA04 AA06 AA20 AB02 BB03 NN04

5E078 AA14 AB01 BA42 BA49 BA52 BA53 BA71 BA73 BB24

5H050 AA08 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB08 DA10 DA11 EA08

EA09 EA23 GA02 GA03 GA10 GA12 HA01 HA02 HA04 HA05

HA09 HA14