

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-543660
(P2024-543660A)

(43)公表日 令和6年11月21日(2024.11.21)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/13 (2010.01)	H O 1 M	4/13	5 H O 1 7	
H O 1 M	4/66 (2006.01)	H O 1 M	4/66	A	5 H O 5 0
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525		
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505		
H O 1 M	4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全17頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-534619(P2024-534619)			(71)出願人	513092877
(86)(22)出願日	令和4年12月15日(2022.12.15)				ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(85)翻訳文提出日	令和6年6月10日(2024.6.10)				イタリー エス. ピー. エー.
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/086180				イタリア国 イー20021 ミラノ ボ
(87)国際公開番号	WO2023/117699				ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)				, 20
(31)優先権主張番号	21306846.3			(74)代理人	110002077
(32)優先日	令和3年12月20日(2021.12.20)				園田・小林弁理士法人
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)			(72)発明者	リベラーレ, フランチェスコ
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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, 最終頁に続く				イタリア国 20021 ミラノ ボッラ
					ーテ, ヴィアーレ ロンバルディア, 20
				(72)発明者	ビエリ, リッカルド リーノ
					イタリア国 20021 ミラノ ボッラ
					ーテ, ヴィアーレ ロンバルディア, 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池電極のためのプライマー

(57)【要約】

本発明は、電気活性物質と集電体との間における接着性を改善するプライマー及びプライマーを含む電極に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極〔電極（E）〕であって、

- － 少なくとも部分的に化学修飾された少なくとも片面を有する表面改質された金属基板と、
 - － 前記金属基板の前記少なくとも 1 つの表面に接着された第 1 の層であって、前記第 1 の層が、少なくとも 1 種類のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られた少なくとも 1 種類のコポリマー〔コポリマー（A）〕を含む、第 1 の層と、
 - － 少なくとも 1 種類の電極活物質〔化合物（AM）〕と少なくとも 1 種類のバインダー〔バインダー（B）〕とを含む少なくとも組成物〔組成物（CEA）〕を含む、前記第 1 の層に接着された第 2 の層と
- を備える、電極〔電極（E）〕。

10

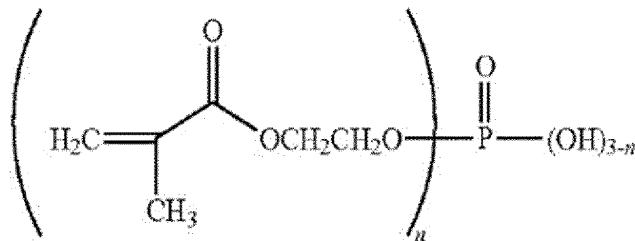
【請求項 2】

前記コポリマー（A）が、

化学式（a）又は（b）の少なくとも 1 種類のリン含有不飽和モノマー：

【化 1】

(a)



20

（式中、 n は 1 又は 2 である）、

（b） $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$

と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られる、請求項 1 に記載の電極（E）。

30

【請求項 3】

前記コポリマー（A）が、前記式（b） $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$ のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸とのラジカル共重合によって得られる、請求項 2 に記載の電極（E）。

【請求項 4】

前記化学式（b）のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸とが 40：60 から 20：80 のモル比にある、請求項 3 に記載の電極（E）。

【請求項 5】

前記コポリマー（A）が、

- － 請求項 2 に記載の前記化学式（a）（式中、 $n=1$ ）による 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩と、
 - － 請求項 2 に記載の前記化学式（a）（式中、 $n=2$ ）による 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩と、
 - － アクリル酸及びメタクリル酸と
- のラジカル共重合によって得られる、請求項 2 に記載の電極（E）。

40

【請求項 6】

前記コポリマー（A）が、アクリル酸、メタクリル酸、及び前記化学式（a）の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩の合計量に基づいて、以下のモル比：

- － アクリル酸：65 から 90 %、好ましくは 80 から 90 %、より好ましくは 83 から

50

85%、

ー メタクリル酸：5から30%、好ましくは5から15%、より好ましくは11から13%、

ー 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩：2から12%、好ましくは2から10%、より好ましくは2から6%、また更により好ましくは約4%

を有する混合物のラジカル共重合によって得られる、請求項5に記載の電極（E）。

【請求項7】

前記電極が正極であり、

前記金属基板が、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種類の金属を含み、

前記化合物（AM）が、

（I）化学式 $LiMQ_2$ の複合金属カルコゲナイドであって、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、及びVなどの遷移金属若しくはAlなどの金属、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1種類の金属であり、Qは、O若しくはSなどのカルコゲンであるもの、又は

（II）化学式 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ のリチウム化若しくは部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン系電気活性物質であって、M₁はリチウムであり、M₁金属の20%未満に相当する別のアルカリ金属で部分的に置換されていてもよく、M₂は、Fe、Mn、Ni、若しくはそれらの混合物から選択される+2の酸化レベルの遷移金属であり、M₂金属の35%未満（Oを含む）に相当する+1～+5の酸化レベルの1種類以上の更なる金属で部分的に置き換えられていてもよく、JO₄は、JがP、S、V、Si、Nb、Mo、若しくはそれらの組み合わせのいずれかである任意のオキシアニオンであり、Eは、フッ化物、水酸化物、又は塩化物のアニオンであり、fはJO₄オキシアニオンのモル分率であり、通常は0.75～1に含まれるもの

を含み、並びに／或いは

前記バインダー（B）が半結晶性ポリマー又はエラストマーから選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極（E）。

【請求項8】

前記バインダー（B）が、VDF系ポリマーから選択され、好ましくは、VDFホモポリマー並びにVDFとVDFとは異なる少なくとも1種類の（過）フッ素化モノマー及び／又は少なくとも1種類の（メタ）アクリルモノマーとのコポリマーを含む群から選択される、請求項7に記載の電極（E）。

【請求項9】

電極（E）であって、

前記電極が負極であり、

前記金属基板が、ケイ素（Si）、若しくはリチウム（Li）、ナトリウム（Na）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種類の金属を含み、

前記化合物（AM）が、

- ー リチウムを挿入することができる黒鉛炭素、
- ー リチウム金属、
- ー リチウム合金組成物、
- ー チタン酸リチウム、
- ー リチウム-ケイ素合金、
- ー リチウム-ゲルマニウム合金、
- ー リチウム-スズ及びリチウム-アンチモン合金

を含み、並びに／又は

前記バインダー（B）が、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンの水溶液から選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極（E）。

【請求項10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極 [電極 (E)] の製造方法であって、前記方法が、

少なくとも 1 つの表面を有する金属基板を提供するステップ (1) と、

少なくとも部分的に化学修飾された少なくとも片面を有する表面改質された金属基板を提供する前記金属基板の前記少なくとも 1 つの表面の表面処理のステップ (1b) と、

前記金属基板の前記少なくとも 1 つの表面に、少なくとも 1 種類のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られた少なくとも 1 種類のコポリマー [コポリマー (A)] を接触させて、第 1 の層を提供するステップ (2) と、

前記第 1 の層に、少なくとも 1 種類の電極活物質 [化合物 (AM)]、少なくとも 1 種類のバインダー [バインダー (B)]、及び少なくとも 1 種類の溶媒 [溶媒 (S)] を含む電極形成組成物 [組成物 (CE)] を接触させるステップ (3) とを含む、方法。

【請求項 11】

方法であって、

－ 表面処理の前記ステップ (1b) が、化学エッチングを介して行われる、並びに／又は

－ 前記ステップ (1b) の後、且つ前記ステップ (2) の前に、前記金属基板の前記少なくとも 1 つの表面を洗浄及び／若しくはすすぐ少なくとも 1 つのステップが行われる、並びに／又は

－ 前記ステップ (2) の後、且つ前記ステップ (3) の前に、少なくとも 1 つのすすぐステップが行われる、並びに／又は

－ 前記ステップ (3) の後、乾燥及び／若しくは圧縮の少なくとも 1 つのステップが行われる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶媒 (S) が、有機極性溶媒であり、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン (NPM)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスファミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、及びそれらの混合物、並びにイソブチルニトリル、イソブチルブチレート、ジブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジブチルカーボネート、tert-ブチルアセトアセテートからなる群から選択される有機極性溶媒である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

好ましくは二次電池であり、正極及び負極を備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極 (E) である、電気化学デバイス。

【請求項 14】

少なくとも 1 種類のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られる少なくとも 1 種類のコポリマー [コポリマー (A)] の、電気化学デバイスの集電体におけるプライマーとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2021年12月20日出願の欧州特許出願第21306846.3号に対する優先権を主張するものであり、同欧州特許の出願の内容全体があらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、電気活性物質を含む組成物と集電体との間における接着性を改善するプライマー及びプライマーを含む電極に関する。

【背景技術】

【0003】

10

20

30

40

50

電気化学セル（「電池」とも呼ばれる）は、典型的には、電極と総称されるカソードとアノードとを備える。このような電極を製造するには、電極の集電体として機能する導電性支持体上に電気活性物質が堆積される。電気化学セルが機能するには、電気活性物質と導電性支持体との間に効率的な電氣的接触を維持する必要がある。

【0004】

このような電氣的接触は、例えば、電気活性物質と導電性支持体との間に堆積される少なくとも1種類のプライマーの使用によって提供され得る。電極の製造に適したプライマーは、例えば、国際公開第2009/054987号パンフレット（Sion Power Corporation）に開示されている。

【0005】

欧州特許第2639863号明細書（Zeon Corporation）は、アルミニウム又はアルミニウム合金から構成される集電体と、正極活物質層とを含む、二次電池であって、正極活物質層が、正極活物質、水性バインダー、有機ホスホン酸化合物、及び多価金属化合物を含む、二次電池のための正極を開示している。

【発明の概要】

【0006】

本出願人は、当技術分野においてなされた様々な試みにもかかわらず、最終電極の電気化学的性能に悪影響を及ぼすことなく、電気活性物質と集電体との間において優れた接着性の実現される電極を提供する必要性が依然として存在することを認識した。

【0007】

このような技術的課題に直面し、本出願人は、驚くべきことに、少なくとも1種類のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られたコポリマー〔コポリマー（A）〕が、有利なことにカソードの電気活性物質と集電体との間に優れた接着性を与えるプライマーとして使用され得ることを見出した。

【0008】

本出願人は、驚くべきことに、最終電極の電気化学的性能に悪影響を与えないように、少量の上記コポリマー（A）を使用することによって、このような良好な接着性が達成され得ることを見出した。

【0009】

よって、第1の実施形態では、本発明は、
— 少なくとも部分的に化学修飾された少なくとも片面を有する表面改質された金属基板と、
— 上記金属基板の上記少なくとも1つの表面に接着された第1の層であって、上記第1の層が、上で定義された少なくとも1種類のコポリマー（A）を含む、第1の層と、
— 少なくとも1種類の電極活物質〔化合物（AM）〕と少なくとも1種類のバインダー〔バインダー（B）〕とを含む組成物〔組成物（CEA）〕を少なくとも含む、上記第1の層に接着された第2の層と
を備える、電極〔電極（E）〕に関する。

【0010】

上記電極（E）は、カソード（正極）又はアノード（負極）のいずれかとすることができる。

【0011】

好ましくは、上記電極（E）はカソード（正極）である。

【0012】

第2の実施形態では、本発明は、上で定義した電極（E）を製造する方法であって、上記方法が、
少なくとも1つの表面を有する金属基板を提供するステップ（1）と、
少なくとも部分的に化学修飾された少なくとも片面を有する表面改質された金属基板を提供する上記金属基板の上記少なくとも1つの表面の表面処理のステップ（1b）と、
上記金属基板の上記少なくとも1つの表面に少なくとも1種類のコポリマー（A）を接触

10

20

30

40

50

させて、第 1 の層を提供するステップ (2) と、
 上記第 1 の層に、少なくとも 1 種類の電極活物質 [化合物 (AM)]、少なくとも 1 種類のバインダー [バインダー (B)]、及び少なくとも 1 種類の溶媒 [溶媒 (S)] を含む電極形成組成物 [組成物 (CE)] を接触させるステップ (3) とを含む、方法に関する。

【0013】

別の実施形態では、本発明は、正極と負極とを備え、上記正極及び上記負極の少なくとも一方が上で定義した電極 (E) である、電気化学デバイス、好ましくは二次バッテリーに関する。

【0014】

更なる実施形態では、本発明は、電気化学デバイスの集電体におけるプライマーとしての上記コポリマー (A) の使用に関する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の目的のために、また以下の特許請求の範囲において、

— 「電気活性物質 (AM)」という用語は、電気化学デバイスの充電段階及び放電段階中にアルカリ又はアルカリ土類金属イオンをその構造中に組み入れる又は挿入する及びそこから実質的に放出することができる化合物を意味することが意図されている。化合物 (AM) は、好ましくは、リチウムイオンを組み入れる又は挿入する及び放出することができる；

— 「二次電池」という用語は、再充電可能電池を表すことが意図されている；

— 「カソード」及び「正極」という用語は同義語として使用される；

— 「アノード」及び「負極」という用語は同義語として使用される。

【0016】

本発明において、上記金属基板の性質は、それによって提供される最終電極が正極であるか負極であるかに依存する。

【0017】

有利には、本発明の電極がカソード (正極) である場合、金属基板は、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属を含み、好ましくは、これから構成される。好ましいのはアルミニウムである。

【0018】

有利には、本発明の電極がアノード (負極) である場合、金属基板は、ケイ素 (Si)、又はリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、銅 (Cu)、及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属を含み、好ましくは、これから構成される。好ましいのは銅である。

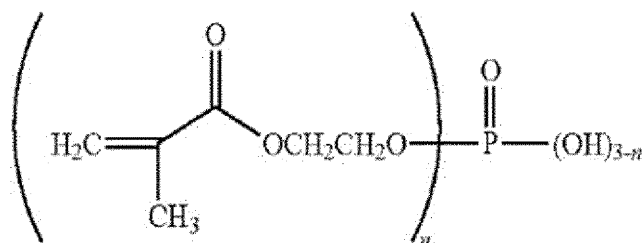
【0019】

好ましくは、上記コポリマー (A) は、

— 次のように表される化学式 (a) 又は (b) の少なくとも 1 種類のリン含有不飽和モノマー：

【化 1】

(a)



10

20

30

40

50

(式中、 n は 1 又は 2 である)、

(b) $H_2C=CH-P(=O)-(OH)_2$

と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸とのラジカル重合によって得られる。

【0020】

好ましくは、コポリマー(A)は、少なくとも 7,500 Da、より好ましくは 10 kDa から 1500 kDa、更により好ましくは 10 kDa から 150 kDa、特に 10 kDa ~ 100 kDa の分子量を有する。

【0021】

好ましい実施形態によれば、上記コポリマー(A)は、上記化学式(b)のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸とのラジカル共重合によって得られる。

【0022】

本実施形態によれば、化学式(b)のリン含有不飽和モノマーとアクリル酸とは、40:60 から 20:80、好ましくは 35:65 から 25:75、更により好ましくは 30:70 のモル比にある。

【0023】

好ましくは、この第1の実施形態によれば、コポリマー(A)は 25 kDa から 85 kDa の分子量を有する。

【0024】

第2の好ましい実施形態によれば、上記コポリマー(A)は、上記化学式(a)(式中、 n は 1 及び 2 である)による 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩の混合物とアクリル酸及びメタクリル酸とのラジカル共重合によって得られる。

【0025】

より好ましくは、上記コポリマー(A)は、アクリル酸、メタクリル酸、及び化学式(a)の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩の合計量に基づいて、以下のモル比を有する混合物のラジカル共重合によって得られる；

— アクリル酸：65 から 90%、好ましくは 80 から 90%、より好ましくは 83 から 85%、

— メタクリル酸：5 から 30%、好ましくは 5 から 15%、より好ましくは 11 ~ 13%、

— 2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸塩：2 から 12%、好ましくは 2 から 10%、より好ましくは 2 から 6%、また更により好ましくは約 4%。

【0026】

好ましくは、この第2の実施形態によれば、コポリマー(A)は 15 kDa から 35 kDa の分子量を有する。

【0027】

平均分子量(一般に、重量平均分子量)が、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定される。

【0028】

有利には、化合物(A)を含む上記第1の層は、1 μ m 未満の厚さを有する。

【0029】

組成物(C_{EA})における上記化合物(AM)の性質は、上記組成物が正極[電極(E_p)]の製造に使用されるか負極[電極(E_n)]の製造に使用されるかに依存する。

【0030】

リチウムイオン二次電池用の正極(E_p)を形成する場合、化合物(AM)は、化学式 LiMQ₂(式中、M は、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、及び V などの遷移金属又は Al などの金属、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の金属であり、Q は、O 又は S などのカルコゲンである)の複合金属カルコゲナイドを含み得る。これらの中で、化学式 LiMO₂(式中、M は上で定義されたものと同じものである)のリチウム系複合金属酸化物を使用することが好ましい。その好ましい例としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_xCo_{1-x}O₂(0 < x < 1)、LiNi_aCo_bAl_cO₂(

10

20

30

40

50

$a + b + c = 1$ ）、及びスピネル構造化 LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0031】

代替形態として、引き続きリチウムイオン二次電池用の正極（Ep）を形成する場合、化合物（AM）は、化学式 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ （式中、 M_1 は、リチウムであり、 M_1 金属の20%未満に対応する別のアルカリ金属によって部分的に置換されていてもよく、 M_2 は、Fe、Mn、Ni、又はそれらの混合物から選択される+2の酸化レベルの遷移金属であり、0を含めて M_2 金属の35%未満に対応する、+1～+5の酸化レベルの1種類以上の更なる金属によって部分的に置換されていてもよく、 JO_4 は、任意のオキシアニオンであり、Jは、P、S、V、Si、Nb、Mo、又はそれらの組み合わせのいずれかであり、Eは、フルオリド、ヒドロキシド、又はクロリドアニオンであり、fは、通常0.75～1に含まれる JO_4 オキシアニオンのモル分率である）のリチウム化又は部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン系電気活性物質を含み得る。

10

【0032】

上で定義されたような $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 電気活性物質は、好ましくはリン酸塩系であり、規則的な又は改質されたかんらん石構造を有してもよい。

【0033】

より好ましくは、正極（Ep）を形成する場合の化合物（AM）は、化学式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{JO}_4)_3$ （式中、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ であり、 M' 及び M'' は、同じ若しくは異なる金属であり、その少なくとも一方は、遷移金属であり、 JO_4 は、好ましくは、別のオキシアニオンで部分的に置換され得る PO_4 であり、ここで、Jは、S、V、Si、Nb、Mo、又はそれらの組み合わせのいずれかである）を有する。更により好ましくは、化合物（AM）は、化学式 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 1$ であり、xは、好ましくは1である）（すなわち、化学式 LiFePO_4 のリン酸鉄リチウム）のリン酸塩系電極活物質である。

20

【0034】

リチウムイオン二次電池用の複合負極（En）を形成する場合、化合物（AM）は、好ましくは、

— リチウムをホストする粉末、フレーク、繊維、又は球体（例えば、メソカーボンマイクロビーズ）などの形態で典型的に存在する、リチウムを挿入することができる黒鉛炭素、

30

— リチウム金属、

— とりわけ米国特許第6203944号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES）及び／又は国際公開第00/03444号パンフレット（MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.）に記載されたものを含む、リチウム合金組成物、

— 一般に化学式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される、チタン酸リチウムであって、これらの化合物は、可動イオン、すなわち Li^+ を受け入れるときに低レベルの物理的膨脹を有する、「ゼロ歪」挿入材料と一般に考えられる、チタン酸リチウム、

— 高い Li/Si 比のケイ化リチウムとして一般に知られる、リチウム-ケイ素合金、特に化学式 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ のケイ化リチウム、

40

— 化学式 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ の結晶相を含む、リチウム-ゲルマニウム合金、

— リチウム-スズ及びリチウム-アンチモン合金

を含み得る。

【0035】

一部の実施形態では、炭素系材料は、例えば、黒鉛、例えば天然若しくは人工黒鉛、グラフェン、カーボンブラック、又はそれらの混合物であり得る。

【0036】

炭素系材料は、好ましくは、黒鉛である。

【0037】

ケイ素系化合物は、クロロシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、フルオロアルキ

50

ルシラン、ケイ素、塩化ケイ素、炭化ケイ素、及び酸化ケイ素からなる群から選択される1種類以上であり得る。より具体的には、ケイ素系化合物は、酸化ケイ素又は炭化ケイ素であり得る。

【0038】

化合物(A M)中に存在する場合、少なくとも1種類のケイ素系化合物は、化合物(A M)の総重量に対して1~30重量%、好ましくは5~20重量%の範囲の量で化合物(A M)に含まれる。

【0039】

好ましくは、電極(E)がアノードである場合、上記バインダー(B)は、ポリアクリル酸(P A A)、カルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエン(C M C-S B R)の水溶液から選択される。

10

【0040】

好ましくは、電極(E)がカソードである場合、上記バインダー(B)は半結晶性ポリマー又はエラストマーから選択される。半結晶性ポリマーがより好ましい。

【0041】

本明細書で使用される場合、「半結晶性」という用語は、D S C分析でガラス転移温度 T_g に加えて、少なくとも1つの結晶融点を有するフルオロポリマーを意味する。本発明の目的のためには、半結晶性フルオロポリマーは、A S T M D 3 4 1 8にしたがって決定される、有利には少なくとも 0.4 J/g 、好ましくは少なくとも 0.5 J/g 、より好ましくは少なくとも 1 J/g の融解熱を有するフルオロポリマーを意味することを本明細書では意図されている。

20

【0042】

本発明の目的のために、「エラストマー」という用語は、真のエラストマー、又は真のエラストマーを得るための基礎構成成分としての役割を果たすポリマー樹脂を示すことが意図されている。

【0043】

真のエラストマーは、A S T M, S p e c i a l T e c h n i c a l B u l l e t i n、第184標準により、室温でそれらの固有長さの2倍に伸長でき、それらを5分間張力下に保持した後に解放すると、同時にそれらの初期長さの10%以内に返る材料として定義されている。

30

【0044】

好ましくは、 25°C においてジメチルホルムアミド中で測定されるコポリマー(A)の固有粘度は、 $0.05 \text{ l/g} \sim 0.60 \text{ l/g}$ 、より好ましくは $0.15 \text{ l/g} \sim 0.50 \text{ l/g}$ 、更により好ましくは $0.20 \text{ l/g} \sim 0.45 \text{ l/g}$ に含まれる。

【0045】

本発明のコポリマー(A)は、通常、 120°C から 200°C の範囲に含まれる熔融温度(T_m)を有する。

【0046】

熔融温度は、走査型示差熱量測定(以下、D S Cとも呼ばれる)によって得られたD S C曲線から決定され得る。D S C曲線が複数の熔融ピーク(吸熱ピーク)を示す場合、熔融温度(T_m)は、最大のピーク面積を有するピークに基づいて決定される。

40

【0047】

好ましくは、上記バインダー(B)は、V D F系ポリマー、より好ましくはV D Fホモポリマー又はV D FとV D Fとは異なる少なくとも1種類の(過)フッ素化モノマー及び/又は少なくとも1種類の(メタ)アクリルモノマーとのコポリマーから選択される。

【0048】

V D Fとは異なる好適な(過)フッ素化モノマーの非限定的な例としては、とりわけ以下が挙げられる：

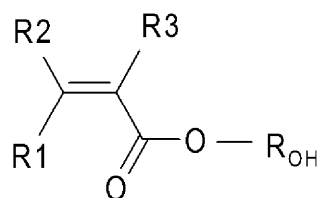
(a) $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 部分フッ素化又は完全フッ素化オレフィン、例えばテトラフルオロエチレン(T F E)、ヘキサフルオロプロピレン(H F P)、ペンタフルオロプロピレン、及

50

(d) 化学式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (式中、 R_f は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ (パー)フルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である) の (パー)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE)。

10

【化 2】



20

R_{OH} は、水素原子、又は少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部位である。

【 0 0 5 1 】

30

【 0 0 5 2 】

【 0 0 5 3 】

40

【 0 0 5 4 】

【 0 0 5 5 】

50

化学エッチングを介して、より好ましくは、酸溶液、好ましくは硝酸溶液に上記金属基板の上記少なくとも1つの表面を接触させることによって、上記ステップ（1b）を行うことによって、良好な結果が得られている。

【0056】

好ましくは、上記接触のステップは、上記少なくとも1つの表面を上記酸溶液に浸漬することによって行われる。

【0057】

或いは、状況によって必要とされる場合、上記接触ステップは、上記金属基板の上記少なくとも1つの表面の少なくとも一部に上記酸溶液を塗布することによって行われ得る。当業者には理解されるように、上記金属表面の上記少なくとも1つの表面のエッチングを受ける領域は、表面全体又は上記表面の少なくとも一部を含み得る。

10

【0058】

好ましくは、ステップ（1b）の後、且つステップ（2）の前に、上記金属基板の上記少なくとも1つの表面を洗浄及び／又はすすぐ少なくとも1つのステップが行われる。

【0059】

好ましくは、行われる場合、上記洗浄のステップは、有機溶媒を使用して行われる。より好ましくは、アセトンが使用される。

【0060】

好ましくは、行われる場合、上記すすぎのステップは、水を使用して行われる。

【0061】

好ましくは、上記ステップ（2）は、例えば浸漬被覆、スプレーコーティングなどの当技術分野で既知の技法によって行われる。

20

【0062】

好ましくは、上記ステップ（2）の後、且つステップ（3）の前に、少なくとも1つのすすぎのステップが行われる。

【0063】

好ましくは、上記ステップ（3）は、電極形成組成物〔組成物（CE）〕を上記第1の層に接触させることによって行われる。

【0064】

有利には、上記組成物（CE）は、上で定義した少なくとも1種類の電気活性物質〔化合物（AM）〕、上で定義した少なくとも1種類のバインダー（B）、及び少なくとも1種の溶媒〔溶媒（S）〕を含む。

30

【0065】

溶媒（S）は、好ましくは有機極性溶媒であり得、その例としては、N-メチル-2-ピロリドン（NPM）、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスファミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、及びそれらの混合物、並びにイソブチルニトリル、イソブチルブチレート、ジブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジブチルカーボネート、tert-ブチルアセトアセテートが挙げられる。

40

【0066】

好ましくは、上記ステップ（3）の後、乾燥の少なくとも1つのステップが行われる。

【0067】

好ましくは、上記乾燥のステップは、50℃から150℃の温度及び／又は30秒から30分の時間で行われる。このような条件は、蒸発させる溶媒に応じて当業者によって適切に選択され得る。好ましくは、蒸発させる溶媒は水である。

【0068】

有利なことに、上記乾燥のステップの後、最終的な乾燥した電極の荷重は5～40mg/cm²であり、ばらつきは±2mg/cm²であった。

【0069】

50

より好ましくは、上記電極がカソードである場合、最終的な乾燥した電極の荷重は $15 \sim 40 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、ばらつきは $\pm 2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。

【0070】

より好ましくは、上記電極がアノードである場合、最終的な乾燥した電極の荷重は $5 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、ばらつきは $\pm 2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。

【0071】

状況によって必要な場合、上記乾燥のステップの後、例えばカレンダー処理によって圧縮のステップを行うことができる。この追加のステップは、本発明の最終電極（E）の目標気孔率及び密度を達成するのに役立つ。

【0072】

例えば、好ましくは、上記圧縮のステップは、 25°C から 130°C の温度で、ホットプレスによって行うことができる。

【0073】

第1の層に直接接着された組成物（組成物（CEA）とも呼ばれる）は、電極形成組成物（組成物（CE）とも呼ばれる）に対応し、電極の製造プロセスにおいて、例えば、本明細書で上で開示した乾燥のステップ及び／又はその後の圧縮のステップにおいて、溶媒が少なくとも部分的に除去されることは明らかである。

【0074】

本発明の二次電池は、好ましくは、アルカリ金属二次電池又はアルカリ土類金属二次電池である。

【0075】

本発明の二次電池は、より好ましくは、リチウムイオン二次電池である。

【0076】

好ましくは二次電池である、本発明による電気化学デバイスは、正極と、負極と、上記正極と上記負極との間に挿入されたセパレータとを備え、上記正極及び上記負極のうちの少なくとも一方が、本発明の電極（E）である。

【0077】

本発明による電気化学デバイスは、当業者に既知の標準的な方法によって準備することができる。

【0078】

参照により本明細書に組み込まれる特許、特許出願、及び公開文献の開示が、ある用語を不明瞭なものとさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本出願の記載が優先する。

【0079】

本発明は、以下の実施例に関連して説明されるが、その目的は、例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定することは意図されていない。

【0080】

実験の部

試料の調製

アルミニウム製の従来の集電体を使用した。

【0081】

LCO系カソードスラリーを以下のように調製した。Solef（登録商標）5130をNMPに6重量%で溶解した。溶解が完了した後、活性物質としてのLCO及び炭素添加剤SC65（どちらも粉末形態のもの）をポリマー溶液に加えた。成分[LCO：バインダー：SC65]の相対量は、重量%で、97：1：2である。スラリーの全固形分は75%に設定した。

その後、混合物を均質化するために、密閉容器において遊星混合を10分間行った。分散機によって、ギザギザのインペラを使用し、一定の N_2 フラックス下において、2000rpmでスラリーを50分間分散させた。得られたスラリーをドクターブレード法でAl集電体上に流し込み、最終乾燥電極の目標荷重を $30 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とし、その際、 ± 2

10

20

30

40

50

mg / cm^2 のばらつきを許容した。

染色ステップは、真空オーブンにおいて 90°C で 50 分間とし、最初の 25 分間は動的真空で、また最後の 25 分間は静的真空で行った。

【0082】

基準（本発明によらない）

剥離接着性の測定のためのベースラインシステムを得るために、基準として 16 のアルミニウム集電体を使用した。適量の LCO 系カソードスラリーを上記集電体のそれぞれの上に流し込んだ後、乾燥を行った。剥離試験を以下に開示する方法で行った。平均結果を表 1 に報告する。

【0083】

比較（本発明によらない）

25 のアルミニウム集電体を比較として使用した。上記 Al 集電体のそれぞれを、5 重量%の HNO_3 水溶液を用いて、 40°C で 4 分間エッチングした。適量の LCO 系カソードスラリーを上記集電体のそれぞれの上に流し込んだ後、乾燥を行った。剥離試験を以下に開示する方法で行った。平均結果を表 1 に報告する。

【0084】

本発明による集電体 A 及び集電体 B

本発明にしたがって 6 及び 9 のアルミニウム集電体を調製した。上記 Al 集電体のそれぞれを、5 重量%の HNO_3 水溶液を用いて、 40°C で 4 分間エッチングした。

次に、それぞれをコポリマー（A）の溶液で以下のように浸漬被覆した：

ー コポリマー（A）－1：アクリル酸とビニルリン酸とのモル比 70：30 混合物を共重合して得られたランダムコポリマー。コポリマー（A）－1 は、以下の条件を用いて GPC で測定したところ、約 30 から 80 kDa の範囲の重量平均分子量（Mw）を有していた：

SEC には、多角度レーザ光散乱（MALLS）Mini Dawn TREOS 検出器と Agilent 社製の濃度検出器（RI 検出器）とを装備した。SEC-MALLS システムを、Varian 社製 Aquagel OH mixed H、 $8\mu\text{m}$ 、 $3 \times 30\text{cm}$ の 3 本のカラムを用い、 $1\text{mL} / \text{分}$ の流量、及び以下の移動相、すなわち、100% の水、100mM の NaCl、25mM の NaH_2PO_4 、25mM の Na_2HPO_4 の緩衝溶液（ $\text{pH} = 7$ ）で稼働させた。ポリマーサンプルを、移動相において少なくとも 4 時間、活性分が 0.5 重量%になるまで希釈した後、Millipore フィルタ $0.45\mu\text{m}$ で濾過し、100 マイクロリットルを移動相流に注入した。 $0.1875\text{mL} / \text{g}$ に等しいポリ（アクリル酸）の dn / dC を用いて、絶対モル質量を得た。検出器として、RI（Agilent 濃度検出器）+ MALLS（多角度レーザ光散乱）Mini Dawn TREOS を使用した。

ー コポリマー（A）－2：アクリル酸、メタクリル酸、及び化学式（a）の 2-ヒドロキシエチメタクリレートリン酸塩の約 83：13：4 のモル比の混合物の共重合から得られたランダムコポリマー。コポリマー（A）－2 は、以下の条件を用いて SEC クロマトグラフィーで測定したところ、約 20 から 30 kDa の範囲の Mw を有していた：

SEC には、多角度レーザ光散乱（MALLS）Mini Dawn TREOS 検出器と Agilent 社製の濃度検出器（RI 検出器）とを装備した。SEC-MALLS システムを、Varian 社製 Aquagel OH mixed H、 $8\mu\text{m}$ 、 $3 \times 30\text{cm}$ の 3 本のカラムを用い、 $1\text{mL} / \text{分}$ の流量、及び以下の移動相、すなわち、85% の水、100mM の NaCl、25mM の NaH_2PO_4 、25mM の $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - 15\%$ メタノールで稼働させた。ポリマーサンプルを、移動相において少なくとも 4 時間、活性分が 0.5 重量%になるまで希釈した後、Millipore フィルタ $0.45\mu\text{m}$ で濾過し、100 マイクロリットルを移動相流に注入した。 $0.1875\text{mL} / \text{g}$ に等しいポリ（アクリル酸）の dn / dC を用いて、絶対モル質量を得た。

【0085】

45°C で 2 分間浸漬を行った。次いで、すすぎを行った後、室温から開始して 100°C

まで5分間乾燥を行った。適量の標準LCO系カソードスラリーを処理後のA集電体のそれぞれの上に流し込んだ後、乾燥を行った。

【0086】

上で定義したコポリマー(A)-1を用いて集電体(A)を得、コポリマー(A)-2を用いて集電体(B)を得た。

【0087】

剥離試験を以下に開示する方法で行った。平均結果を表1に報告する。

【0088】

実施例1 接着試験

Instron 5943装置を使用し、以下の手順にしたがって、速度=300mm/分、セルの最大荷重=10Nで剥離試験を行った。

【0089】

180°剥離試験では、2つの接着部分を剥離する際、180度の一定の角度を維持した。試験片の長さにわたって2つの部分を分離するのに必要な平均荷重を記録し、N/mで表した。

【0090】

また、平均荷重と標準偏差との間の比率として変動係数を計算した。

【0091】

【表1】

表1

試料	平均荷重 (N/m)	変動係数(%)
基準(*)	15.24	8.30
比較(*)	18.92	13.22
集電体 A	17.72	7.23
集電体 B	21.77	9.90

(*)本発明によらない

【0092】

表1に報告された結果から、本発明による集電体Bは、許容可能な変動係数を維持しながら、アルミニウム基板と電気活性物質との間の接着性において接着性の約15%の増加を示したことが示された。

【0093】

表1に報告された結果から、本発明による集電体Aは、基準(*)として示された集電体と比較して平均荷重が改善されると同時に、比較(*)として示された集電体と比較して低い変動係数を示すことが示され、つまり、プライマーの使用により、電極について測定された平均荷重に関して均一性を高めることができた。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/086180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01M4/04	H01M4/139
	H01M4/62	H01M4/66
	H01M10/0525	
ADD.		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/147646 A1 (MCGEE JOHN D [US] ET AL) 28 May 2015 (2015-05-28)	1-3, 5, 7-14
A	claims 1, 5, 9, 13, 16, 19, 21, 22; examples 7, 8 paragraphs [0006], [0031], [0048], [0086]; examples	4, 6
Y	US 2013/122364 A1 (KIM OK SUN [KR] ET AL) 16 May 2013 (2013-05-16)	5
	paragraphs [0017], [0018], [0023] - [0027]; examples 1-8	
Y	US 2020/235424 A1 (MOCHIZUKI HIROAKI [JP] ET AL) 23 July 2020 (2020-07-23)	1-3, 7-14
	paragraphs [0059] - [0065], [0159] - [0167], [0173] - [0178], [0186] - [0192]; claim 1	
☐ 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		Date of mailing of the international search report
4 April 2023		13/04/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Duval, Monica

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/086180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015147646 A1	28-05-2015	CA 2929503 A1	28-05-2015
		CN 105765005 A	13-07-2016
		EP 3071655 A1	28-09-2016
		ES 2676899 T3	26-07-2018
		JP 6341520 B2	13-06-2018
		JP 2017504672 A	09-02-2017
		KR 20160089358 A	27-07-2016
		MX 361444 B	06-12-2018
		US 2015147646 A1	28-05-2015
		WO 2015077519 A1	28-05-2015
US 2013122364 A1	16-05-2013	CN 102725890 A	10-10-2012
		CN 104789164 A	22-07-2015
		EP 2526582 A2	28-11-2012
		KR 20110085374 A	27-07-2011
		US 2013122364 A1	16-05-2013
		WO 2011090318 A2	28-07-2011
US 2020235424 A1	23-07-2020	CN 111194493 A	22-05-2020
		JP 6924841 B2	25-08-2021
		JP WO2019074076 A1	22-10-2020
		US 2020235424 A1	23-07-2020
		WO 2019074076 A1	18-04-2019

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
H 0 1 M	4/40 (2006.01)	H 0 1 M	4/40	
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 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M	4/136(2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134	
H 0 1 M	4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,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,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

2 0

- (72)発明者 ビーソ, マウリツィオ
 イタリア国 2 0 0 2 1 ミラノ ボッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア, 2 0
- (72)発明者 ラボ, マリーピエール
 フランス国 9 3 3 0 6 オーベルビリエ, リュ ドゥ ラ エーコック 5 2
- (72)発明者 モロー, パトリック
 フランス国 9 3 3 0 6 オーベルビリエ, リュ ドゥ ラ エーコック 5 2

F ターム (参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 DD06 EE01 EE04 EE05 HH05
 5H050 AA14 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 CB08 CB12 DA02
 DA03 DA04 DA06 DA08 DA09 DA11 DA18 EA23 EA24 EA27 EA28
 FA02 GA02 GA03 GA10 GA12 GA22 GA25 HA02 HA12