

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6463778号
(P6463778)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 4/505 (2010.01)

HO 1 M 4/58 (2010.01)

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/62 Z

HO 1 M 4/525

HO 1 M 4/505

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/36 C

請求項の数 30 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-560506 (P2016-560506)	(73) 特許権者	399074983
(86) (22) 出願日	平成27年3月31日 (2015.3.31)		ビービージー・インダストリーズ・オハイ
(65) 公表番号	特表2017-510044 (P2017-510044A)		オ・インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成29年4月6日 (2017.4.6)		PPG Industries Ohio
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/023549		, Inc.
(87) 国際公開番号	W02015/153583		アメリカ合衆国 オハイオ 44111ク
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		リーブランド ウェスト・ワンハンドレッ
審査請求日	平成28年11月22日 (2016.11.22)		ドフォーティサード・ストリート3800
(31) 優先権主張番号	14/242, 126	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成26年4月1日 (2014.4.1)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113413
前置審査			弁理士 森下 夏樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン蓄電デバイス用の電極バインダー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 有機希釈剤中に分散したポリフッ化ビニリデンポリマーと、
(b) (メタ) アクリルポリマー分散剤と
を別個の構成要素として含む、リチウムイオン二次電池の電極バインダーであって、前記電極バインダーが、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を含まない、電極バインダー。

【請求項 2】

前記 (メタ) アクリルポリマーが、100 より低いガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載の電極バインダー。

【請求項 3】

前記 (メタ) アクリルポリマーが、-50 から +70 までのガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載の電極バインダー。

【請求項 4】

前記 (メタ) アクリルポリマーが、1 種または複数種の活性水素基含有 (メタ) アクリルモノマーを含むモノマーの混合物から調製される、請求項 1 に記載の電極バインダー。

【請求項 5】

前記活性水素基が、カルボン酸基を含む、請求項 4 に記載の電極バインダー。

【請求項 6】

前記活性水素基が、ヒドロキシル基をさらに含む、請求項 5 に記載の電極バインダー。

【請求項 7】

前記モノマーの混合物が、反応性基であって、前記活性水素基と反応性またはそれら自体と反応性である反応性基を含有するモノマーを含有するという点で、自己架橋性である、請求項 4 に記載の電極バインダー。

【請求項 8】

前記反応性基が、N - アルコキシメチル (メタ) アクリルアミド基および / またはブロック化イソシアネート基を含む、請求項 7 に記載の電極バインダー。

【請求項 9】

(c) 前記活性水素基と反応性である別途添加された架橋剤をさらに含有する、請求項 4 に記載の電極バインダー。

10

【請求項 10】

前記架橋剤が、アミノプラスト、ブロック化ポリイソシアネートおよび / またはポリエポキシドを含む、請求項 9 に記載の電極バインダー。

【請求項 11】

前記ポリフッ化ビニリデンポリマーが、50 重量パーセントから 98 重量パーセントまでの量で存在し、前記 (メタ) アクリルポリマーが、2 重量パーセントから 50 重量パーセントまでの量で存在し、前記架橋剤が、1 重量パーセントから 15 重量パーセントまでの量で存在し、重量による百分率は樹脂固形分を基準にしている、請求項 9 に記載の電極バインダー。

【請求項 12】

20

前記有機希釈剤が、ケトン、エステルおよびエーテルの混合物を含めて、ケトン、エステルおよびエーテルを含む、請求項 1 に記載の電極バインダー。

【請求項 13】

30 重量パーセントから 80 重量パーセントまでの樹脂固形分含量を有する、請求項 12 に記載の電極バインダー。

【請求項 14】

- (a) リチウムの吸蔵 / 放出が可能である電気活性な物質、
- (b) (i) 有機希釈剤中に分散したポリフッ化ビニリデンポリマーと
 - (ii) (メタ) アクリルポリマー分散剤と
 を別個の構成要素として含む、バインダー、および

30

- (c) 導電剤

を含み、前記バインダーが、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を含まない、リチウムイオン二次電池のための電極スラリー。

【請求項 15】

(a) が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、炭素被覆された LiFePO_4 およびこれらの混合物を含む、請求項 14 に記載の電極スラリー。

【請求項 16】

- (a) が、 LiFePO_4 である、請求項 14 に記載の電極スラリー。

40

【請求項 17】

(c) が、黒鉛、活性炭、アセチレンブラック、ファーネスブラックおよびグラフェンを含む、請求項 14 に記載の電極スラリー。

【請求項 18】

(a) が、45 重量パーセントから 96 重量パーセントまでの量で存在し、
 (b) が、2 重量パーセントから 20 重量パーセントまでの量で存在し、
 (c) が、2 重量パーセントから 20 重量パーセントまでの量で存在し、
 重量による百分率は合計固形分重量を基準にしている、請求項 14 に記載の電極スラリー。

【請求項 19】

50

前記(メタ)アクリルポリマーが、100より低いガラス転移温度を有する、請求項14に記載の電極スラリー。

【請求項20】

前記(メタ)アクリルポリマーが、-50から+70までのガラス転移温度を有する、請求項14に記載の電極スラリー。

【請求項21】

前記(メタ)アクリルポリマーが、1種または複数種の活性水素基含有(メタ)アクリルモノマーを含むモノマーの混合物から調製される、請求項14に記載の電極スラリー。

【請求項22】

前記活性水素基が、カルボン酸基を含む、請求項21に記載の電極スラリー。

10

【請求項23】

前記活性水素基が、ヒドロキシル基をさらに含む、請求項22に記載の電極スラリー。

【請求項24】

前記モノマーの混合物が、反応性基であって、前記活性水素基またはそれら自体と反応性である反応性基を含有するモノマーを含有するという点で、前記(メタ)アクリルポリマーが自己架橋性である、請求項21に記載の電極スラリー。

【請求項25】

前記反応性基が、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド基および/またはブロック化イソシアネート基を含む、請求項24に記載の電極スラリー。

【請求項26】

20

前記活性水素基と反応性である別途添加された架橋剤をさらに含有する、請求項21に記載の電極スラリー。

【請求項27】

前記架橋剤が、アミノプラスト、ブロック化ポリイソシアネートおよび/またはポリエポキシドを含む、請求項26に記載の電極スラリー。

【請求項28】

前記ポリフッ化ビニリデンポリマーが、50重量パーセントから98重量パーセントまでの量で存在し、前記(メタ)アクリルポリマーが、2重量パーセントから50重量パーセントまでの量で存在し、前記架橋剤が、1重量パーセントから15重量パーセントまでの量で存在し、重量による百分率は樹脂固形分を基準にしている、請求項26に記載の電極スラリー。

30

【請求項29】

前記有機希釈剤が、ケトン、エステルおよびエーテルの混合物を含めて、ケトン、エステルおよびエーテルを含む、請求項14に記載の電極スラリー。

【請求項30】

30重量パーセントから80重量パーセントまでの樹脂固形分含量を有する、請求項29に記載の電極スラリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

発明の分野

本発明は、電池等の蓄電デバイスにおける使用のための電極を製造するためのフルオロポリマー組成物、好ましくはポリフッ化ビニリデン(PVDF)組成物に関する。本組成物は、PVDF、バインダー、有機溶媒および1種または複数種の電極形成材料を含有する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

エレクトロニクス産業においては、より小型でより軽量の電池によって電力供給される、より小型のデバイスを製造する傾向にある。炭素質材料等の負極およびリチウム金属酸

50

化物等の正極を有する電池は、比較的大きな電力および軽い重量をもたらすことができる。

【 0 0 0 3 】

ポリフッ化ビニリデンは、その優れた電気化学的抵抗性を理由として、蓄電デバイス内に使用すべき電極を形成するための有用なバインダーであると認められてきた。典型的には、ポリビニリデンを有機溶媒中に溶解させ、電極材料、すなわち、電気活性なリチウム化合物および炭素質材料を P V D F 溶液と合わせて、スラリーを形成し、このスラリーを金属箔またはメッシュに塗布して、電極を形成する。

【 0 0 0 4 】

有機溶媒の役割は、有機溶媒が蒸発したときに電極材料粒子と金属箔またはメッシュとの良好な付着をもたらすために、P V D F を溶解することである。現在、一般的に好まれる有機溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) である。N M P 中に溶解した P V D F バインダーは、優れた良好な付着と、電極組成物中のすべての活性な成分の相互接続性とをもたらす。結合した成分は、電極内の相互接続性を喪失することなく、充放電サイクル中の大きな体積の膨張および収縮に耐えることができる。電子が電極の端から端まで移動しなければならないという点と、リチウムイオン移動度には電極内の粒子間の相互接続性が要件となるという点とを理由として、電極内の活性な成分の相互接続性は、特に充放電サイクル中の電池性能に関して極めて重要である。

【 0 0 0 5 】

残念ながら、N M P は、毒性の材料であり、健康上および環境上の問題を引き起こす。溶媒としての N M P を P V D F バインダーに置きかえることが、望ましい。しかしながら、N M P は、他の有機溶媒にほとんど溶けない P V D F を溶解することができるという点で、いくらか珍しい。

【 0 0 0 6 】

電極形成プロセスにおいて N M P 以外の有機溶媒中に P V D F 組成物を効果的に利用するためには、P V D F を希釈剤中に分散させなければならない。しかしながら、分散系は、現在の製造実務に適合し、かつ、中間製品および最終製品の望ましい特性をもたらすものでなければならない。いくつかの一般的な判断基準には、a) 十分な貯蔵寿命を有するフルオロポリマー分散系の安定性、b) 導電性粉末と分散系との混合後のスラリーの安定性、c) 良好な塗布特性を助長する適切なスラリー粘度、および d) 電極内の十分な相互

【 0 0 0 7 】

さらに、蓄電デバイス内への電極の組付け後、デバイスは、水分を実質的に含有しないはずであり、水分を引き付け得る親水性基を実質的に含有しないはずである。

【 0 0 0 8 】

ここで、相互接続性を有する電池および他の蓄電デバイス用の高品質電極を製造するという目的で、電極形成組成物の調製における使用のための安定な P V D F 分散系が見出された。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

発明の概要

本発明は、

(a) 有機希釈剤中に分散したポリフッ化ビニリデンポリマーと、

(b) (メタ) アクリルポリマー分散剤と

を含む、リチウムイオン二次電池の電極バインダーを提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、

(a) リチウムの吸蔵 / 放出が可能である電気活性な物質、

(b) 上記バインダー、および

10

20

30

40

50

(c) 導電剤
を含む、リチウムイオン二次電池のための電極スラリーをさらに提供する。

【0011】

本発明は、

(a) 電流コレクタ、

(b) (i) ポリフッ化ビニリデンポリマー、

(ii) 架橋(メタ)アクリルポリマー、

(iii) 導電性材料および

(iv) リチウムの吸蔵/放出が可能な電極活物質

を含む、コレクタ(a)上に形成された硬化フィルム

10

を含む、電極をさらに提供する。

【0012】

本発明は、

(a) 上記電極、

(b) 対電極、および

(c) 電解質

を含む、蓄電デバイスをさらに提供する。

例えば、本発明は、以下の項目を提供する。

(項目1)

(a) 有機希釈剤中に分散したポリフッ化ビニリデンポリマーと、

20

(b) (メタ)アクリルポリマー分散剤と

を別個の構成要素として含む、リチウムイオン二次電池の電極バインダー。

(項目2)

前記(メタ)アクリルポリマーが、100より低いガラス転移温度を有する、項目1に記載の電極バインダー。

(項目3)

前記(メタ)アクリルポリマーが、-50から+70までのガラス転移温度を有する、項目1に記載の電極バインダー。

(項目4)

前記(メタ)アクリルポリマーが、1種または複数種の活性水素基含有(メタ)アクリルモノマーを含むモノマーの混合物から調製される、項目1に記載の電極バインダー。

30

(項目5)

前記活性水素基が、カルボン酸基を含む、項目4に記載の電極バインダー。

(項目6)

前記活性水素基が、ヒドロキシル基をさらに含む、項目5に記載の電極バインダー。

(項目7)

前記モノマーの混合物が、反応性基であって、前記活性水素基と反応性またはそれら自体と反応性である反応性基を含有するモノマーを含有するという点で、自己架橋性である、項目4に記載の電極バインダー。

40

(項目8)

前記反応性基が、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド基および/またはブロック化イソシアネート基を含む、項目7に記載の電極バインダー。

(項目9)

(c) 前記活性水素基と反応性である別途添加された架橋剤をさらに含有する、項目4に記載の電極バインダー。

(項目10)

前記架橋剤が、アミノプラスト、ブロック化ポリイソシアネートおよび/またはポリエポキシドを含む、項目9に記載の電極バインダー。

(項目11)

前記ポリフッ化ビニリデンポリマーが、50重量パーセントから98重量パーセントま

50

での量で存在し、前記（メタ）アクリルポリマーが、2重量パーセントから50重量パーセントまでの量で存在し、前記架橋剤が、1重量パーセントから15重量パーセントまでの量で存在し、重量による百分率は樹脂固形分を基準にしている、項目9に記載の電極バインダー。

（項目12）

前記有機希釈剤が、ケトン、エステルおよびエーテルの混合物を含めて、ケトン、エステルおよびエーテルを含む、項目1に記載の電極バインダー。

（項目13）

30重量パーセントから80重量パーセントまでの樹脂固形分含量を有する、項目12に記載の電極バインダー。

（項目14）

（a）リチウムの吸蔵／放出が可能である電気活性な物質、

（b）（i）有機希釈剤中に分散したポリフッ化ビニリデンポリマーと

（ii）（メタ）アクリルポリマー分散剤と

を別個の構成要素として含む、バインダー、および

（c）導電剤

を含む、リチウムイオン二次電池のための電極スラリー。

（項目15）

（a）が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、炭素被覆された LiFePO_4 およびこれらの混合物を含む、項目14に記載の電極スラリー。

（項目16）

（a）が、 LiFePO_4 である、項目14に記載の電極スラリー。

（項目17）

（c）が、黒鉛、活性炭、アセチレンブラック、ファーネスブラックおよびグラフェンを含む、項目14に記載の電極スラリー。

（項目18）

（a）が、45重量パーセントから96重量パーセントまでの量で存在し、

（b）が、2重量パーセントから20重量パーセントまでの量で存在し、

（c）が、2重量パーセントから20重量パーセントまでの量で存在し、

重量による百分率は合計固形分重量を基準にしている、項目14に記載の電極スラリー。

（項目19）

前記（メタ）アクリルポリマーが、100より低いガラス転移温度を有する、項目14に記載の電極スラリー。

（項目20）

前記（メタ）アクリルポリマーが、-50から+70までのガラス転移温度を有する、項目14に記載の電極スラリー。

（項目21）

前記（メタ）アクリルポリマーが、1種または複数種の活性水素基含有（メタ）アクリルモノマーを含むモノマーの混合物から調製される、項目14に記載の電極スラリー。

（項目22）

前記活性水素基が、カルボン酸基を含む、項目21に記載の電極スラリー。

（項目23）

前記活性水素基が、ヒドロキシル基をさらに含む、項目22に記載の電極スラリー。

（項目24）

前記モノマーの混合物が、反応性基であって、前記活性水素基またはそれら自体と反応性である反応性基を含有するモノマーを含有するという点で、前記（メタ）アクリルポリマーが自己架橋性である、項目21に記載の電極スラリー。

（項目25）

前記反応性基が、N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド基および／またはプロ

10

20

30

40

50

ック化イソシアネート基を含む、項目 2 4 に記載の電極スラリー。

(項目 2 6)

前記活性水素基と反応性である別途添加された架橋剤をさらに含有する、項目 2 1 に記載の電極スラリー。

(項目 2 7)

前記架橋剤が、アミノプラスト、ブロック化ポリイソシアネートおよび/またはポリエポキシドを含む、項目 2 6 に記載の電極スラリー。

(項目 2 8)

前記ポリフッ化ビニリデンポリマーが、5 0 重量パーセントから 9 8 重量パーセントまでの量で存在し、前記(メタ)アクリルポリマーが、2 重量パーセントから 5 0 重量パーセントまでの量で存在し、前記架橋剤が、1 重量パーセントから 1 5 重量パーセントまでの量で存在し、重量による百分率は樹脂固形分を基準にしている、項目 2 6 に記載の電極スラリー。

10

(項目 2 9)

前記有機希釈剤が、ケトン、エステルおよびエーテルの混合物を含めて、ケトン、エステルおよびエーテルを含む、項目 1 4 に記載の電極スラリー。

(項目 3 0)

3 0 重量パーセントから 8 0 重量パーセントまでの樹脂固形分含量を有する、項目 2 9 に記載の電極スラリー。

(項目 3 1)

20

(a) 電流コレクタ、

(b) (i) ポリフッ化ビニリデンポリマー、

(ii) 架橋(メタ)アクリルポリマー、

(iii) 導電性材料および

(iv) リチウムの吸蔵/放出が可能な電極活物質

を含む、前記コレクタ(a)上に形成された硬化フィルムを含む、電極。

(項目 3 2)

(a) が、銅またはアルミニウムのシートまたは箔を含む、項目 3 1 に記載の電極。

(項目 3 3)

30

前記架橋(メタ)アクリルポリマーが、前記(メタ)アクリルポリマーと関連している活性水素基と、前記活性水素基と反応性である架橋剤との反応から形成される、項目 3 1 に記載の電極。

(項目 3 4)

前記活性水素基が、カルボン酸基を含む、項目 3 3 に記載の電極。

(項目 3 5)

前記活性水素基が、ヒドロキシル基をさらに含む、項目 3 4 に記載の電極。

(項目 3 6)

前記架橋剤が、前記(メタ)アクリルポリマー中または前記活性水素基と反応性である前記別途添加された架橋材料中に反応性基を含有する、項目 3 3 に記載の電極。

40

(項目 3 7)

前記反応性基が、N - アルコキシメチルアミド基および/またはブロック化イソシアネート基を含む、項目 3 6 に記載の電極。

(項目 3 8)

前記別途添加された材料が、アミノプラスト、ブロック化ポリイソシアネートおよび/またはポリエポキシドを含む、項目 3 6 に記載の電極。

(項目 3 9)

(iii) が、黒鉛、活性炭、アセチレンブラック、ファーネスブラックおよびグラフェンを含む、項目 3 1 に記載の電極。

(項目 4 0)

50

(i v) が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、炭素被覆された LiFePO_4 およびこれらの混合物を含む、項目 3 1 に記載の電極。

(項目 4 1)

(i) が、1 重量パーセントから 20 重量パーセントまでの量で存在し、
 (i i) が、0.1 重量パーセントから 10 重量パーセントまでの量で存在し、
 (i i i) が、2 重量パーセントから 20 重量パーセントまでの量で存在し、
 (i v) が、45 重量パーセントから 96 重量パーセントまでの量で存在し、
 重量による百分率は前記混合物の合計重量を基準にしており、(i i) に対する (i) の重量比が、1 より大きいまたは 1 に等しい、項目 3 1 に記載の電極。

10

(項目 4 2)

(a) 項目 3 1 に記載の電極、
 (b) 対電極、および
 (c) 電解質
 を含む、蓄電デバイス。

(項目 4 3)

前記電解質が、溶媒中に溶解したリチウム塩である、項目 4 2 に記載の蓄電デバイス。

(項目 4 4)

前記リチウム塩が、有機カーボネート中に溶解している、項目 4 3 に記載の蓄電デバイス。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

詳細な説明

本明細書で使用されるとき、明示的な他の記載がない限り、値、範囲、量または百分率を表している数等、すべての数は、「約」という用語が明示的に出現していない場合であっても、「約」という単語によって前置きされている場合と同じように解釈され得る。さらに、複数形の用語および／または語句は、単数形の均等物を包摂しており、逆もまた真であることに留意すべきである。例えば、「1 種」のポリマー、「1 種」の架橋剤および任意の他の構成要素は、これらの構成要素の 1 種または複数種にも言及している。

【0014】

30

値の何らかの数値範囲に言及しているとき、当該数値範囲は、記載された範囲の最小値と最大値の間のありとあらゆる数および／または分数を含んでいると理解される。

【0015】

本明細書で使用されるとき、「ポリマー」という用語は、オリゴマーおよびホモポリマーとコポリマーとの両方に広範に言及している。「樹脂」という用語は、「ポリマー」と互換的に使用される。

【0016】

「アクリル」および「アクリレート」という用語は、明確な他の記載がない限り、(互換的に使用することが所期の意味を変えない限り) 互換的に使用され、アクリル酸、アクリル酸無水物、およびその誘導体、例えばその $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキルエステル、低級アルキル置換アクリル酸、例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 置換アクリル酸、例えばメタクリル酸、エタクリル酸等、およびその $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルエステルを含む。「(メタ)アクリル」または「(メタ)アクリレート」という用語は、提示された材料、例えば(メタ)アクリレートモノマーのアクリル/アクリレート形態と、メタクリル/メタクリレート形態との両方を包含することが意図される。「(メタ)アクリルポリマー」という用語は、1 種または複数種の(メタ)アクリルモノマーから調製されたポリマーを指す。

40

【0017】

本明細書で使用されるとき、分子量は、ポリスチレン標準品を使用してゲル浸透クロマトグラフィーによって決定する。他の記載がない限り、分子量は、重量平均を基準にして

50

【0018】

「ガラス転移温度」という用語は、T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1巻、123頁(1956年)およびJ. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 第3版、John Wiley, New York、1989年に従ってモノマー投入物のモノマー組成を基準にしてFoxの方法によって計算された、ガラス転移温度の理論値である。

【0019】

本明細書で使用される「フッ化ビニリデンポリマー」(PVDF)は、その意味の中に通常、高分子量ホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーのいずれも含む。上述のコポリマーは、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテルおよびフッ化ビニリデンと容易に共重合する任意の他のモノマーからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマーと共重合することができる、少なくとも75モル%および少なくとも80モル%および少なくとも85モル%等、少なくとも50モルパーセントのフッ化ビニリデンを含有するコポリマーを含む。

10

【0020】

PVDFは、典型的には、少なくとも50,000、典型的には100,000から1,000,000までの重量平均分子量を有する高分子量ポリマーである。PVDFは、Arkemaから商標KYNARで市販されており、Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.からも市販されている。

20

【0021】

(メタ)アクリルポリマー分散剤は、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸を含むアルファ、ベータ-エチレン性不飽和(メタ)アクリルモノマーと、ヒドロキシル基を含有する共重合性エチレン性不飽和モノマー等の少なくとも1つの他の異なる共重合性エチレン性不飽和モノマーとの混合物を重合することによって調製される。

【0022】

一般に、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸は、ポリマー生成物の2重量パーセントから50重量パーセントまで、より好ましくは2重量パーセントから20重量パーセントまでを構成しており、百分率は、ポリマー生成物の調製に使用される重合性モノマーの合計重量を基準にしている。アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸は、安定性を分散系にもたらず。

30

【0023】

アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸およびメタクリル酸等の最大10個の炭素原子を含有するアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸である。他の不飽和酸の例は、マレイン酸またはその無水物、フマル酸およびイタコン酸等のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和ジカルボン酸である。さらに、これらのジカルボン酸の半エステルも利用することができる。

40

【0024】

上記アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸と異なり、かつ、上記アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸と共重合できる、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和モノマーの例は、メチルメタクリレート等のアルキル基中に1個から3個までの炭素原子を含有する(メタ)アクリル酸のアルキルエステルである。これらのモノマーは、合計モノマー重量を基準にして最大98重量パーセントの量、典型的には、30~90重量パーセント等の30重量パーセントから96重量パーセントまでの量で使用する事ができる。

【0025】

他のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和共重合性モノマーの例は、炭素が1~18個

50

のアルキル（メタ）アクリレートである。この種類の適切な不飽和モノマーの具体例には、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレートおよびドデシルアクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、合計モノマー重量を基準にして最大70重量パーセントの量、典型的には、2重量パーセントから60重量パーセントまでの量で使用する事ができる。

【0026】

上記アルファ，ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルに加えて、置換アルキルエステル、例えば、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシブピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルエステルも、使用することができる。これらのモノマーは、合計モノマー重量を基準にして最大30重量パーセントの量、典型的には、2重量パーセントから20重量パーセントまで等の少なくとも2重量パーセントの量で使用する事ができる。ヒドロキシアルキルエステルは通常、バインダー組成物が、アミノプラスト、ポリエポキシドおよびブロック化ポリイソシアネート等、カルボン酸基および/またはヒドロキシル基と反応性である別途添加された架橋剤、あるいは、N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドモノマーと関連しているN-アルコキシメチルアミド基等、カルボン酸基および/もしくはヒドロキシル基とまたはそれら自体と反応性である基を有する自己架橋モノマーを使用する架橋剤を含有する場合に存在する。上述のモノマーの例は、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドおよびN-イソプロポキシメチル（メタ）アクリルアミドである。さらに、ブロック化イソシアネート基を含有する架橋モノマーも、使用することができる。上述のモノマーの例には、硬化温度で非ブロック化する化合物とイソシアナト基が反応する（「ブロック化される」）、イソシアナトエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。適切なブロック化剤の例には、エプシロン-カプロラクトンおよびメチルエチルケトキシムが挙げられる。架橋モノマーは、使用される場合、典型的には、合計モノマー重量を基準にして2重量パーセントから30重量パーセントまで等の最大30重量パーセントの量で存在する。

【0027】

他のアルファ，ベータ-エチレン性不飽和モノマーの例は、スチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ-クロロスチレンおよびビニルトルエン等のビニル芳香族化合物、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等の有機ニトリル、アリルクロリドおよびアリルシアニド等のアリルモノマーならびに1,3-ブタジエンおよび2-メチル-1,3-ブタジエン等のモノマー型ジエンである。これらの他のモノマーは、存在する場合、合計モノマー重量を基準にして2重量パーセントから20重量パーセントまで等の最大30重量パーセントの量で存在する。

【0028】

モノマーおよび相対量は、典型的には、得られる（メタ）アクリルポリマーが100のTgまたはそれより低いTg、典型的には-50 から+70 までのTgを有するように選択される。0 を下回る、より低いTgは、低温における電池性能を保证するために望ましい。

【0029】

酸基含有アクリルポリマーは通常、重合性モノマーを溶媒または溶媒の混合物中に溶解させ、変換が完了するまでフリーラジカル開始剤の存在下で重合する、従来のフリーラジカル開始方式の溶液重合技法によって調製される。

【0030】

フリーラジカル開始剤の例は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（アルファ，ガンマ-メチルバレロニトリル）、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルアセテート、ベンゾイルペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシドおよびtert-アミルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート等のモノマーの混合物に可溶なフリーラジカル開始剤である。

【0031】

任意選択で、アルキルメルカプタン、例えばtert-ドデシルメルカプタン、メチルエチルケトン等のケトン、クロロホルム等の塩化炭化水素等、モノマーの混合物に可溶な連鎖移動剤を、使用することができる。連鎖移動剤は、様々なコーティング用途に必要とされる粘度を有する生成物が生じるように分子量に対する制御を提供する。tert-ドデシルメルカプタンは、モノマーからポリマー生成物への高い変換率をもたらすので、好ましい。

【0032】

酸基含有(メタ)アクリルポリマーを調製するためには、最初に溶媒を加熱還流し、フリーラジカル開始剤を含有する重合性モノマーの混合物を、還流している溶媒にゆっくり添加する。反応混合物は、遊離モノマー含量を1.0パーセント未満、通常0.5パーセント未満に低下させるように重合温度に維持する。

10

【0033】

本発明のプロセスにおける使用に関しては、上記のように調製された酸基含有(メタ)アクリルポリマーは、好ましくは、10,000から100,000までおよび25,000から50,000まで等の約5000から500,000までの重量平均分子量を有するべきである。

【0034】

酸基含有(メタ)アクリルポリマーは、PVDFのための分散剤として働く。典型的には、低せん断混合しながらPVDFを、(メタ)アクリルポリマー分散剤を含有する有機希釈剤に添加して、電極バインダーを形成する。

20

【0035】

PVDFおよび(メタ)アクリルポリマー分散剤に加えて、電極バインダーは、(メタ)アクリルポリマー分散剤のための別途添加された架橋剤をさらに含有し得る。架橋剤は、希釈剤を用いて溶解可能または分散可能であるべきであり、かつ、カルボン酸基およびヒドロキシル基(存在する場合、これらは(メタ)アクリルポリマーと関連している)と反応性であるべきである。適切な架橋剤は、アミノプラスト樹脂、ブロック化ポリイソシアネートおよびポリエポキシドである。

【0036】

アミノプラスト樹脂の例は、メラミンまたはベンゾグアナミン等のトリアジンホルムアルデヒドと反応させることによって形成された、アミノプラスト樹脂である。これらの反応生成物は、反応性N-メチロール基を含有する。通常、これらの反応性基を、メタノール、エタノール、ブタノール(それらの混合物を含む)によってエーテル化して、それらの反応性を和らげる。アミノプラスト樹脂の化学的調製および使用に関しては、「The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast」、第5巻、第2部、21頁以下、Dr. Oldring編、John Wiley & Sons/Cita Technology Limited、London、1998年を参照されたい。これらの樹脂は、MAPRENAL MF980等の商標MAPRENAL(登録商標)でも市販され、Cytec Industriesから入手可能なCYMEL303およびCYMEL1128等の商標CYMEL(登録商標)でも市販されている。

30

40

【0037】

ブロック化ポリイソシアネート架橋剤は、典型的には、そのイソシアネート基がエプシロン-カプロラクトンおよびメチルエチルケトキシム等の材料と反応した(「ブロック化された」)それらのイソシアナトダイマーおよびイソシアナトリマーを含むトルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートである。硬化温度において、ブロック化剤は、(メタ)アクリルポリマーと関連しているヒドロキシル官能基と反応性であるイソシアネート官能基を曝露することを非ブロック化する。ブロック化ポリイソシアネート架橋剤は、BayerからDESMODUR BLとして市販されている。

50

【 0 0 3 8 】

ポリエポキシ架橋剤の例は、グリシジルメタクリレートを他のビニルモノマーと共重合させたものから調製したエポキシ含有（メタ）アクリルポリマー等のエポキシ含有（メタ）アクリルポリマー、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル等の多価フェノールのポリグリシジルエーテル、ならびに、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサノカルボキシレートおよびビス（3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル）アジベート等の脂環式ポリエポキシドである。

【 0 0 3 9 】

架橋モノマーと関連している架橋剤および別途添加された架橋剤を含めて、架橋剤が望ましく、それは、架橋剤が親水性のカルボン酸および／またはヒドロキシル基と、存在する場合には反応して、リチウムイオン二次電池において問題になり得る水分をこれらの基が吸収するのを妨げるからである。

10

【 0 0 4 0 】

上記のように、電極バインダーは典型的には、P V D F を、（メタ）アクリルポリマー分散剤および、存在する場合には、架橋剤を含有する有機希釈剤に添加し、安定な分散系が形成されるまで低せん断混合することによって調製される。分散系は、典型的には、30 重量パーセントから 80 重量パーセントまで、通常 40 重量パーセントから 70 重量パーセントまでの樹脂固形分含量を有する。P V D F は通常、45 重量パーセントから 96 重量パーセントまでの量、典型的には 50 重量パーセントから 90 重量パーセントまでの量で分散系中に存在し、（メタ）アクリルポリマー分散剤は通常、2 重量パーセントから 20 重量パーセントまでの量、典型的には 5 重量パーセントから 15 重量パーセントまでの量で存在し、別途添加された架橋剤は通常、最大 15 重量パーセントの量、典型的には 1 重量パーセントから 15 重量パーセントまでの量で存在し、重量による百分率は、樹脂固形分の重量を基準にしている。有機希釈剤は、分散系の合計重量を基準にして 30 重量パーセントから 70 重量パーセントまで等の 20 重量パーセントから 80 重量パーセントまでの量で分散系中に存在する。有機希釈剤の例は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン、ならびに、エチレンおよびプロピレンジリコールの C₁ ~ C₄ アルキルエーテル等のエーテルである。

20

【 0 0 4 1 】

リチウムイオン蓄電デバイスのための電極を調製するためには、リチウムイオンの吸蔵（放出）が可能である電気活性な物質、導電剤、架橋剤を含む電極バインダー分散系、必要な場合にはさらなる有機希釈剤、および任意選択の成分を合わせて、スラリーを形成する。放電中は、放出として公知のプロセスにより、リチウムイオンが負極から放出され、電流を正極に流す。充電中は、吸蔵として公知のプロセスにより、リチウムイオンが正極から負極に移動し、負極においてリチウムイオンは、電極に埋め込まれた状態になる。

30

【 0 0 4 2 】

正極のためのスラリー中に含有されている活物質粒子を構成する材料は、特に限定されず、適切な材料が、目的の蓄電デバイスの種類に応じて選択され得る。しかしながら、本発明の正極のためのバインダー組成物を使用することによって製造された正極のためのスラリー中に含有されている活物質粒子は、典型的には、リチウムの吸蔵／放出が可能である電気活性なリチウム化合物である。例は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li(NiMnCo)O₂、Li(NiCoAl)O₂、炭素被覆された LiFePO₄ およびこれらの混合物等、リチウム原子を含有する酸化物およびホスフェートである。

40

【 0 0 4 3 】

電気活性なリチウム化合物は通常、スラリーの合計固形分重量を基準にして 45 重量パーセントから 95 重量パーセントまでの量、典型的には 50 重量パーセントから 90 重量パーセントまでの量でスラリー中に存在する。

【 0 0 4 4 】

電極スラリーは、上記構成要素に加えて必要とされる他の構成要素も含有する。他の構

50

成要素は、導電性付与剤、バインダーおよび任意選択で増粘剤を含む。

【0045】

上記導電性付与剤の例には、炭素質材料が挙げられる。炭素質材料の例には、黒鉛、活性炭、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維およびフラーレンが挙げられる。これらの中でも特に、アセチレンブラックまたはファーネスブラックが使用され得る。導電性付与剤は通常、スラリーの合計固形分重量を基準にして2重量パーセントから20重量パーセントまでの量、典型的には5重量パーセントから10重量パーセントまでの量でスラリー中に存在する。

【0046】

バインダーは、スラリーの合計固形分重量を基準にして2重量パーセントから20重量パーセントまでの量、典型的には5重量パーセントから10重量パーセント固形分までの量でスラリー中に存在する。

10

【0047】

有機希釈剤は、典型的には、スラリーの合計重量を基準にして40重量パーセントから80重量パーセントまで等の30重量パーセントから90重量パーセントまでの量で存在する。

【0048】

電極スラリーは、電気活性なリチウム化合物、架橋剤を含むバインダー、導電性材料、必要な場合にはさらなる有機希釈剤、および任意選択の添加剤を一つに混合することによって製造することができる。これらの物質は、攪拌器、ビーズミルまたは高圧ホモジナイザー等の公知の手段を用いた攪拌によって一つに混合することができる。

20

【0049】

電極スラリーの製造のための混合および攪拌に関しては、活物質粒子の集塊がスラリー中に残留しない程度にまでこれらの構成要素を攪拌することができるミキサー、および必要かつ十分な分散条件が、選択されなければならない。分散度は、粒子用ゲージによって測定することができるが、好ましくは、混合および分散を実施して、100ミリミクロンまたはそれ超の集塊が確実に存在しなくなるようにする。この条件を満たすミキサーの例には、ボールミル、サンドミル、顔料用分散器、研削盤、超音波分散器、ホモジナイザー、遊星型ミキサーおよびHobart型ミキサーが挙げられる。

30

【0050】

電極は、上記スラリーを金属箔またはメッシュ等の適切なカレントコレクタの表面に塗布して、コーティングフィルムを形成し、そして、このコーティングフィルムを硬化することによって製造することができる。

【0051】

カレントコレクタは、導電性材料から作製されているものであれば、特に限定されない。リチウムイオン二次電池において、鉄、銅、アルミニウム、ニッケルまたはステンレス鋼等の金属から作製されたカレントコレクタが、使用される。典型的には、シート形態またはメッシュ形態のアルミニウムまたは銅が、使用される。

【0052】

カレントコレクタの形状および厚さは、特に限定されていないが、カレントコレクタは、好ましくは、約0.001mmから0.5mmまでの厚さを有するシート状である。

40

【0053】

スラリーをカレントコレクタに塗布する方法は、特に限定されていない。スラリーは、ドクターブレードコーティング、ディップコーティング、リバースロールコーティング、ダイレクトロールコーティング、グラビアコーティング、押出コーティング、浸漬またはブラシ塗りによって塗布することができる。スラリーの塗布量は特に限定されていないが、液体媒体の除去後に形成された活物質層の厚さは、典型的には、30μmから125μmまで等の25ミクロン(μm)から150ミクロンまでである。

【0054】

塗布後のコーティングフィルムを硬化または架橋する方法は、少なくとも150 等の

50

高温、例えば、225 ～ 300 等の少なくとも200 で加熱することによって実施することができる。加熱時間は、温度にいくらか依存する。一般に、温度が高くなるほど、硬化に必要な時間が短くなる。典型的には、硬化時間は、15分から60分まで等の少なくとも15分である。硬化温度および硬化時間は、硬化フィルム中の(メタ)アクリルポリマーが架橋されるように十分であるべきであり、すなわち、共有結合が、カルボン酸基およびヒドロキシル基、ならびにアミノプラストのN-メチロール基および/もしくはN-メチロールエーテル基、または自己硬化型(メタ)アクリルポリマーの場合におけるN-アルコキシメチルアミド基等、(メタ)アクリルポリマー鎖上の共反応性基間に形成されるように十分であるべきである。硬化または架橋の程度は、典型的には、メチルエチルケトン(MEK)等の溶媒に対する抵抗性として測定される。試験は、ASTM D-540293で記述されたように実施される。1回の前進後退運動である往復摩擦(double rub)の数を報告する。この試験は、「MEK Resistance」と呼ばれることが多い。この結果、(メタ)アクリルポリマーおよび架橋剤(自己硬化型(メタ)アクリルポリマーおよび(メタ)アクリルポリマーと、別途添加された架橋剤も含める)が、バインダー組成物から単離され、フィルムとして堆積し、バインダーフィルムを加熱する温度および時間で加熱される。フィルムは、MEK Resistanceについて測定される。したがって、架橋(メタ)アクリルポリマーは、少なくとも50回、典型的には少なくとも75回の往復摩擦のMEK Resistanceを有する。さらに、架橋(メタ)アクリルポリマーは、後述する電解質の溶媒に対して抵抗性の溶媒である。

10

20

【0055】

蓄電デバイスは、上記電極を使用することによって製造することができる。電池等の蓄電デバイスは、電解液が中に入っており、一般的に使用される方法に従ってセパレータ等の部品を使用することによって製造することができる。より具体的な製造方法として、負極および正極を、負極と正極の間に来るセパレータと一緒に組み立て、得られた組立体を、電池の形状に応じてロール加工または曲げ加工し、電槽に入れ、電解液を電槽に注入し、電槽を密封する。電池の形状は、コイン状、ボタン状もしくはシート状、円筒形、正方形または平坦であり得る。

【0056】

電解液は、液体であっても、ゲルであってもよく、電池として効果的に働き得る電解液は、負極活物質および正極活物質の種類に応じて、蓄電デバイスにおいて使用される公知の電解液の中から選択することができる。

30

【0057】

電解液は、適切な溶媒中に溶解した電解質を含有する溶液であり得る。

【0058】

上記電解質として、リチウムイオン二次電池用の従来公知のリチウム塩を使用することができる。リチウム塩の例には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}_4\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ および $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が挙げられる。

40

【0059】

上記電解質を溶解させるための溶媒は、特に限定されていないが、こうした溶媒の例には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネート等のカーボネート化合物、 γ -ブチラクトン等のラクトン化合物、トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル化合物、ならびに、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド化合物が挙げられる。

【0060】

50

電解液中の電解質の濃度は、好ましくは 0.5 モル / L から 3.0 モル / L まで、より好ましくは 0.7 モル / L から 2.0 モル / L までである。

【 0 0 6 1 】

対電極の場合、活物質は一般に、上記の炭素質材料、または、リチウムイオンをドーピングすることができる他のマトリックス材料である。対電極は一般に、上記のように調製される。

【実施例】

【 0 0 6 2 】

下記の実施例は、本発明について例示するものであり、それらの詳細に本発明を限定するものと解釈すべきでない。実施例においておよび本明細書全体にわたってすべての部および百分率は、他の記載がない限り、重量によるものである。

【 0 0 6 3 】

下記実施例において、実施例 1 ~ 3 は、様々なポリフッ化ビニリデン (P V D F) ポリマーを有機溶媒中に分散させるために使用した、様々な (メタ) アクリルポリマーの合成を示している。

【 0 0 6 4 】

実施例 4 ~ 12 は、実施例 1 ~ 3 の (メタ) アクリルポリマー分散剤を用いて調製した P V D F バインダー分散系を示している。

【 0 0 6 5 】

実施例 14 ~ 29 および 31 は、実施例 4 ~ 12 の P V D F バインダー分散系、導電性炭素、電気活性なリチウム化合物およびアミノプラストを用いて調製したスラリーを示している。これらの実施例も同様に、リチウムイオン電池内で正極として働くカレントコレクタへのスラリーの塗布を示している。

【 0 0 6 6 】

実施例 13 (比較用) は、N - メチル - 2 - ピロリドン中に溶解させた P V D F の従来のバインダーを示している。

【 0 0 6 7 】

実施例 30 (比較用) は、実施例 13 の P V D F バインダーを用いて調製したスラリー、およびリチウムイオン電池内で正極として働くカレントコレクタへのスラリーの塗布を示している。

(実施例 1)

【 0 0 6 8 】

58 の理論的なガラス転移温度 (T g) を有する (メタ) アクリルポリマーは、下記のように調製した。

【表 A】

	成分	量(グラム)
投入物1:	プロピレングリコールのメチルエーテル	658.0
投入物2: (予備混合された)	メチルメタクリレート	1121.1
	エチルアクリレート	435.9
	ヒドロキシエチルアクリレート	33.2
	メタクリル酸	33.15
投入物3: (予備混合された)	tertアミルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	33.8
	プロピレングリコールのメチルエーテル	169.6
投入物4: (予備混合された)	tertアミルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	11.9
	プロピレングリコールのメチルエーテル	169.6
投入物5:	プロピレングリコールのメチルエーテル	584.6

【 0 0 6 9 】

攪拌器、還流凝縮器、温度計、加熱マントルおよび窒素導入口を装着した適切な反応容器に、投入物 1 を周囲温度で添加した。次いで、還流するまで温度を上昇させ（約 1 5 0）、還流した時点で、投入物 3 の触媒プリミックスを 1 8 5 分にわたって添加した。投入物 3 の開始から 5 分後、投入物 2 を 1 8 0 分にわたって添加した。投入物 2 および 3 が完了した後、投入物 4 を 6 0 分にわたって添加し、続いて、還流（約 1 5 0）状態でさらに 6 0 分維持した。その後、反応温度を 4 0 に冷却し、投入物 5 を添加し、続いて、3 0 分の保持期間を置いた。この結果形成されたポリマー生成物は、5 2 % の理論的な固形分を有した。

（実施例 2）

10

【 0 0 7 0 】

- 1 2 の T g を有する（メタ）アクリルポリマーは、3 0 % のメチルメタクリレートと 2 - エチルヘキシルアクリレートに置きかえたことを除いて実施例 1 のポリマーと同じ方法によって調製した。

（実施例 3）

【 0 0 7 1 】

- 4 4 の T g を有する（メタ）アクリルポリマーは、5 0 % のメチルメタクリレートと 2 - エチルヘキシルアクリレートによって置きかえたことを除いて実施例 1 のポリマーと同じ方法によって調製した。

（実施例 4）

20

【 0 0 7 2 】

1 クォートのペンキ缶の中に、2 9 7 . 0 グラムのイソホロンおよび実施例 2 の 7 0 . 0 グラムの（メタ）アクリルコポリマーを入れた。得られた混合物を、適度なボルテックスを維持しながら Cow l e s ブレードを使用して激しく攪拌した。この混合を継続する一方で、3 2 4 グラムのポリニフッ化ビニリデン粉末、K y n a r H S V 9 0 0（A r k e m a）を小分けにして添加した。すべてのポリニフッ化ビニリデン粉末を添加した後、混合をさらに 4 5 分継続した。

（実施例 5 ~ 9）

【 0 0 7 3 】

同様の手順により、P V D F 分散系は、下記の表 1 に示されたように 1 0 : 9 0 の重量比の（メタ）アクリルコポリマーと P V D F との組合せ物から調製した。

30

【表 1】

表1
実施例5～9の分散系の詳細

実施例	(メタ)アクリル コポリマー	ポリニフッ化ビニリデン
実施例5	実施例1	下記のもののブレンド ¹ : PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.) Kynar 500 (Arkema) Hylar 5000 (Solvay)
実施例6	実施例1	Kynar HSV 900
実施例7	実施例1	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)
実施例8	実施例2	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)
実施例9	実施例3	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)

40

¹ P V D F T - 1 / K y n a r 5 0 0 / H y l a r 5 0 0 0 の重量比は、3 6 / 3 2 / 3 2。

（実施例 1 0）

50

【0074】

バインダー分散系は、P V D F分散系実施例4(200グラム)から、アミノプラスト架橋剤C y m e l 3 0 3 (C y t e c I n d u s t r i e s 製のメラミン型、2.34グラム)を添加し、続いて、C o w l e s B l a d eによって30分間混合することにより、調製した。

(実施例11)

【0075】

バインダー分散系は、P V D F分散系実施例4(200グラム)から、C y m e l 3 0 3 (11.18グラム)および(メタ)アクリルコポリマー実施例2(76.5グラム)を添加し、続いて、C o w l e s B l a d eによって30分間混合することにより、調製した。

(実施例12)

【0076】

バインダー分散系は、P V D F分散系実施例5(296.3グラム)から、C y m e l 3 0 3 (3.66グラム)を添加し、続いて、C o w l e s B l a d eによって30分間混合することにより、調製した。

(実施例13)(比較用)

【0077】

プラスチック収容器に、溶媒グレードのN - メチル - 2 - ピロリドン (A s h l a n d、570.7グラム)を添加した。C o w l e s B l a d eによって攪拌しながら、K y n a r H S V 9 0 0 P V D F (29.3グラム)を少しずつ添加した。P V D Fが完全に溶解するまで、攪拌を継続した。

(実施例14)

【0078】

プラスチックカップに、イソホロン(41.0グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.16グラム)、C y m e l 3 0 3 (0.12グラム)、実施例2の(メタ)アクリルコポリマー(0.55グラム)および導電性炭素S u p e r C 6 5 (1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。カソード活性粉末リン酸鉄リチウム(L F P)(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0079】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドローダウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間190の最高温度に加熱した。冷却後、46ミクロンの平均乾燥フィルム厚さ(D F T)を、測微計による5回の測定から決定した。

【0080】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例15)

【0081】

プラスチックカップに、イソホロン(41.0グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.75グラム)、C y m e l 3 0 3 (0.02グラム)およびS u p e r C 6 5 (1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。L F P(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0082】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドローダウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、46ミ

10

20

30

40

50

クロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

【 0 0 8 3 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 1 6)

【 0 0 8 4 】

プラスチックカップに、イソホロン (7 8 . 5 グラム) 、実施例 5 のバインダー分散系 (3 . 3 4 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 0 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 6 . 1 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

10

【 0 0 8 5 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 1 2 0 の最高温度に加熱した。冷却後、5 7 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

【 0 0 8 6 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 1 7)

【 0 0 8 7 】

プラスチックカップに、イソホロン (5 4 . 0 グラム) 、実施例 5 のバインダー分散系 (4 . 0 4 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 4 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 9 . 5 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

20

【 0 0 8 8 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 2 4 6 の最高温度に加熱した。冷却後、7 1 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

【 0 0 8 9 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 1 8)

【 0 0 9 0 】

プラスチックカップに、イソホロン (4 0 . 7 グラム) 、実施例 6 のバインダー分散系 (3 . 0 8 グラム) 、C y m e l 3 0 3 (0 . 3 5 グラム) および S u p e r C 6 5 (1 . 8 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 4 . 4 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

30

【 0 0 9 1 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 2 4 6 の最高温度に加熱した。冷却後、4 7 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

40

【 0 0 9 2 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 1 9)

【 0 0 9 3 】

プラスチックカップに、イソホロン (3 8 . 2 グラム) 、実施例 6 のバインダー分散系 (1 . 8 0 グラム) 、C y m e l 3 0 3 (0 . 0 2 グラム) および S u p e r C 6 5 (

50

1.1グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(18.9グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0094】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、42ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0095】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例20)

【0096】

プラスチックカップに、イソホロン(41.1グラム)、実施例12のバインダー分散系(2.67グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0097】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、44ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0098】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例21)

【0099】

プラスチックカップに、イソホロン(38.5グラム)、実施例12のバインダー分散系(1.56グラム)およびSuper C65(1.1グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(18.9グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0100】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、43ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0101】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例22)

【0102】

プラスチックカップに、イソホロン(41.0グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.72グラム)、Cymel303(0.04グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0103】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルム

10

20

30

40

50

を、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、47ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0104】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例23)

【0105】

プラスチックカップに、イソホロン(40.9グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.16グラム)、Cymel303(0.06グラム)、実施例2の(メタ)アクリルコポリマー(0.66グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

10

【0106】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンス布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、44ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0107】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

20

(実施例24)

【0108】

プラスチックカップに、イソホロン(41.0グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.16グラム)、Cymel303(0.12グラム)、実施例2の(メタ)アクリルコポリマー(0.55グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0109】

30

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンス布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、46ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0110】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

(実施例25)

【0111】

プラスチックカップに、イソホロン(41.0グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.72グラム)、アミノプラスト架橋剤Cymel11123(Cytac Industries製のベンゾグアナミン型)(0.04グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

40

【0112】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンス布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、46ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

50

【 0 1 1 3 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 2 6)

【 0 1 1 4 】

プラスチックカップに、イソホロン (5 4 . 1 グラム) 、実施例 7 のバインダー分散系 (3 . 8 8 グラム) 、C y m e l 3 0 3 (0 . 0 2 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 4 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 9 . 5 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

10

【 0 1 1 5 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロードウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 2 4 6 の最高温度に加熱した。冷却後、9 4 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

【 0 1 1 6 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 2 7)

【 0 1 1 7 】

プラスチックカップに、イソホロン (5 4 . 1 グラム) 、実施例 9 のバインダー分散系 (3 . 8 8 グラム) 、C y m e l 3 0 3 (0 . 0 2 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 4 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 9 . 5 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

20

【 0 1 1 8 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロードウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 2 4 6 の最高温度に加熱した。冷却後、9 2 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

30

【 0 1 1 9 】

このコーティングの電池性能データを、表 3 に示す。

(実施例 2 8)

【 0 1 2 0 】

プラスチックカップに、イソホロン (3 4 . 7 グラム) 、実施例 1 1 のバインダー分散系 (3 . 7 4 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 4 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 9 . 2 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2 3 5 0 r p m で 5 分間第 2 の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【 0 1 2 1 】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロードウン塗布することにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも 1 0 分間 2 4 6 の最高温度に加熱した。冷却後、4 1 ミクロンの平均 D F T を、測微計による 5 回の測定から決定した。

40

(実施例 2 9)

【 0 1 2 2 】

プラスチックカップに、イソホロン (3 4 . 4 グラム) 、実施例 1 0 のバインダー分散系 (4 . 0 1 グラム) および S u p e r C 6 5 (2 . 4 グラム) を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2 3 5 0 r p m で 5 分間混合した。L F P (1 9 . 2 グラム) を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキ

50

サー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0123】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、44ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

(実施例30)(比較用)

【0124】

プラスチックカップに、NMP(32.8グラム)、実施例13のバインダー(32.79グラム)およびSuper C65(1.6グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(12.8グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

10

【0125】

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間120の最高温度に加熱した。冷却後、41ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0126】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

20

(実施例31)

【0127】

プラスチックカップに、イソホロン(41グラム)、実施例8のバインダー分散系(2.16グラム)、Cymel11123、(0.12グラム)、実施例2の(メタ)アクリルコポリマー(0.55グラム)およびSuper C65(1.8グラム)を添加した。このブレンドを二重非対称遠心ミキサーに入れ、2350rpmで5分間混合した。LFP(14.4グラム)を、この混合ブレンドに添加し、得られた組合せ物に、二重非対称遠心ミキサー内で、2350rpmで5分間第2の混合を施して、配合スラリーを生成した。

【0128】

30

ドクターブレードを使用してこの配合スラリーをドロダウンド塗りすることにより、湿潤フィルムを、予めきれいにしておいたアルミニウム箔上に調製した。この湿潤フィルムを、オープン内で、少なくとも10分間246の最高温度に加熱した。冷却後、46ミクロンの平均DFTを、測微計による5回の測定から決定した。

【0129】

このコーティングの電池性能データを、表3に示す。

【0130】

下記の表2では、実施例14~31の組成物を要約している。

【表 2】

表2
実施例14～31の要約

実施例番号	(メタ)アクリルポリマー 実施例番号	T _g (°C)	PVDF 実施例 番号	アミノ プラスチック ID	(メタ)アクリル /PVDF/アミノ プラスチック 重量比	(メタ)アクリル /PVDF 重量比	(メタ)アクリル /アミノプラスチック 重量比	合計 樹脂 固形分	固形分 におけるLFP のwt%	固形分 導電性 炭素 wt%	硬化 温度 (°C)	DFT (μm)	試験 温度 (°C)
14	実施例2	-12	8	Cymel 303	23:70:7	30:70	5	10	80	10	190	46	25
15	実施例2	-12	8	Cymel 303	10:89:1	10:90	10	10	80	10	246	46	25
16	実施例1	58	5	Cymel 303	25:70:5	30:70	5	10	80	10	120	57	25
17	実施例1	58	5	Cymel 303	25:70:5	30:70	5	10	80	10	246	71	25, 0
18	実施例1	58	6	Cymel 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	47	25
19	実施例1	58	6	Cymel 303	10:88:2	10:90	5	5	90	5	246	42	25
20	実施例1	58	12	Cymel 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	44	25
21	実施例1	58	12	Cymel 303	10:88:2	10:90	5	5	90	5	246	43	25
22	実施例2	-12	8	Cymel 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	47	25, 0
23	実施例2	-12	8	Cymel 303	27:70:3	30:70	10	10	80	10	246	44	25
24	実施例2	-12	8	Cymel 303	23:70:7	30:70	5	10	80	10	246	46	25, 0
25	実施例2	-12	8	Cymel 1123	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	46	25
26	実施例1	58	7	Cymel 303	10:89:1	10:90	5	10	80	10	246	94	25
27	実施例3	-44	9	Cymel 303	10:89:1	10:90	5	10	80	10	246	92	25
30	—	—	13	—	—	—	—	10	80	10	120	41	25, 0
31	実施例2	-12	8	Cymel 1123	23:70:7	30:70	5	10	80	10	246	46	25

表 3

実施例から調製されたコイン型セル電池の放電データ。表 3 は、様々な放電Cレート（1 時間当たり）におけるセルの比容量（1 グラム当たりのミリアンペア時）を示している。

【表 3】

実施例	温度	放電Cレート(時間 ⁻¹)							1.0のCレートにおける約50サイクル後の容量維持率%
		0.2	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	1.0	
14	25°C	168.4	166.5	162.7	154.8	134.8	78.5	159.0	90.8
15	25°C	158.0	156.1	153.2	147.5	135.2	106.5	151.1	94.8
16	25°C	156.2	153.4	147.7	135.4	110.3	56.4	142.9	90.3
17	25°C	151.6	149.3	145.1	135.5	116.1	73.1	142.0	94.2
17	0°C	142.2	135.7	125.8	111.2	91.0	23.5	122.1	97.1
18	25°C	160.6	159.2	156.3	151.3	142.6	124.8	155.3	99.6
19	25°C	165.2	163.6	160.1	151.2	119.5	0.0	157.2	97.4
20	25°C	167.4	166.1	163.1	157.3	146.4	124.3	162.0	99.1
21	25°C	158.4	156.1	152.0	130.8	10.9	0.0	142.9	3.3
22	25°C	158.2	156.2	153.2	147.6	136.8	114.2	151.3	96.2
22	0°C	151.3	142.9	131.0	120.9	101.2	68.9	127.1	97.3
23	25°C	159.9	158.2	154.6	146.9	126.3	74.0	151.6	92.6
24	25°C	166.2	164.5	161.0	155.2	143.8	120.5	159.6	96.1
24	0°C	148.8	139.4	125.5	117.2	96.7	58.3	123.3	96.2
25	25°C	165.9	164.1	160.9	155.1	142.5	113.1	159.1	95.0
26	25°C	156.9	154.8	151.4	144.6	130.5	93.8	149.2	96.0
27	25°C	152.4	150.4	146.6	139.1	119.9	47.8	143.9	94.2
30	25°C	154.9	152.9	148.8	140.1	122.4	89.4	144.2	90.2
30	0°C	145.0	137.9	126.4	113.9	95.8	69.9	123.1	98.4
31	25°C	166.0	164.4	161.0	154.0	133.4	11.6	158.4	91.8

【0132】

上記の実施例で使用した二重非対称遠心ミキサーは、Flack Tec, Inc. 製のモデルDAC400.1 FVZまたはThinky USA, Inc. 製のモデルARM-310であった。電気活性なリチウム化合物は、Phostech Lithium, Inc. 製のリン酸鉄リチウムLife Power P2ロット番号1110GY195であった。Targray製のアルミニウム箔合金1085を、アセトンによってきれいにした後、スラリーを塗布した。調節可能なドクターブレードを89mm/秒の速度で使用する大型の自動式フィルムコーター(MTI Corporation製のMSK-AFA-II)を使用して、配合品をアルミニウム箔上に湿潤フィルムとして塗布した。湿潤しているコーティングされた箔を、電池性能用のオープンに入れた。

【0133】

次いで、乾燥しているコーティングされた箔に、ロールカレンダープレス(MTI Corporation)を通過させて、25%~30%の圧縮を達成した。真空乾燥後、アノードとしてのリチウム金属および電解質としてのエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびジメチルカーボネート溶媒中1モル濃度のLiPF₆を使用して、乾燥

しているコーティングされた箔1つ当たり2つのコイン型半セル電池を組み立てた。次いで、コイン型セル電池を、4.1ボルト～2.5ボルトの電位窓を使用する電池試験器 (Arbin Instruments) により、0.2C、0.4C、0.8C、1.6C、3.2Cおよび6.4Cの充電/放電速度に相当する電流のそれぞれにおいて5サイクルにわたって試験し、続いて、1Cレートに相当する電流における50サイクルにわたって試験した。ミリアンペア時におけるリン酸鉄リチウム1グラム当たりの放電容量を、各Cレートの第1の5サイクルの平均から計算した。所与の乾燥しているコーティングされた箔に関して、2つの複製セルのうちで容量が高い方のコイン型半セルからの放電容量平均を、表3に報告している。容量維持率を、1Cにおける第1の充電-放電サイクル後および1Cにおける最後の充電-放電サイクル後の放電容量の比率から計算し、式： $100 \times \text{第1のサイクルの容量} / \text{最後のサイクルの容量}$ に従って百分率として報告した。

10

【0134】

なお、「Cレート」は、時間単位でのCレート値の逆数に等しい、ある期間に一定の電気容量を有するセルを完全に放電するのに必要な電流値を指す。例えば、0.2Cにおける放電容量は、5時間で電池を完全に放電するのに必要な電流値での、リン酸鉄リチウム1グラム当たりのミリアンペア時単位での乾燥しているコーティングされたフィルムの容量を指す。同様に、1Cにおける放電容量は、1時間で電池を完全に放電するのに必要な電流値での、リン酸鉄リチウム1グラム当たりのミリアンペア時単位での乾燥しているコーティングされたフィルムの容量を指す。

【0135】

20

実施例からのいくつかの観察結果：

【0136】

1. (メタ)アクリルバインダーと一緒に分散させたPVDFバインダーは、対照より良好な電池性能をもたらしている。実施例30は、バインダーが、NMP中に溶解している電池グレードPVDFである標準対照である。実施例18は、(メタ)アクリルポリマーを使用して、同じ電池グレードPVDFをイソホロン中に分散させて、性能がより良好な電池をもたらしており、高いCレートにおける容量が大きく、サイクル寿命の維持率が良好である。

【0137】

2. フィルム構造は、多様であり得る。上記実施例の大部分は、およそ50μmの厚さの乾燥フィルムを使用している。実施例17は、電極コーティングの厚さを最大で71μmにできることを示している。実施例26および27は、電極コーティングの厚さを最大で92μm～94μmにできることを示している。

30

【0138】

3. 硬化温度が高くなるほど、性能が向上していく。実施例15および17は、カソードコーティングを246で硬化したときに電池サイクル寿命の向上(94%超の容量維持率)を示している。120で硬化したコーティング例16および190で硬化したコーティング例14は、90%の容量維持率しか有さない。温度を上昇させると、(メタ)アクリルポリマーとPVDFとの融合が促進され、(メタ)アクリルポリマーの架橋レベルの向上をもたらすと考えられている。

40

【0139】

4. カソード活性濃度は、多様であり得る。実施例18および19は、それぞれ80%および90%のLFP活性濃度を示している。

【0140】

5. (メタ)アクリルポリマーレベルおよび(メタ)アクリル/アミノプラスト重量比は、電池性能にとって重要である。低いTgの(メタ)アクリルポリマーを使用したとき、高い(メタ)アクリル/アミノプラスト重量比において、低い(メタ)アクリルポリマーレベルが、より良好である(実施例15は、実施例23より良好である。)。低い(メタ)アクリル/アミノプラスト重量比においては、高い(メタ)アクリルポリマーが、より良好である(実施例24は、実施例22より良好である。)。任意の所与の(メタ)

50

アクリルポリマーレベルにおいては、低い（メタ）アクリルポリマー／アミノプラストが、より良好である（実施例 22 は、実施例 15 より良好であり、実施例 24 は、実施例 23 より良好である。）。低い（メタ）アクリルポリマー／アミノプラスト重量比において高い Tg の（メタ）アクリルポリマーを使用したとき、低い（メタ）アクリルポリマーレベルが、より良好である（実施例 20 は、実施例 17 より良好である。）。

【0141】

6. 高い（メタ）アクリルポリマーレベルにおいては、アミノプラストの種類は重要である。低い（メタ）アクリルポリマー／アミノプラスト重量比および低い（メタ）アクリルポリマーレベルにおいては、メラミン型架橋剤（C y m e l 3 0 3）またはベンゾグアニジン型架橋剤（C y m e l 1 1 2 3）は、ほぼ等価である（実施例 22 および 25）。低い（メタ）アクリルポリマー／アミノプラスト重量比および高い（メタ）アクリルポリマーレベルにおいては、メラミン型架橋剤は、ベンゾグアニジン型より良好である（実施例 24 および 31）。

10

【0142】

7. 高 MW P V D F は、より良好な結果をもたらしている。実施例 19 は、高 MW 電池グレード P V D F が、実施例 21 で使用された従来の P V D F のブレンドと比較してより良好な電池性能を高い活物質担持量（90%）においてもたすことを教示している。実施例 19： 3.2 C 放電において 119.5 mA h / g、1 C 放電における 50 サイクル後に 97.4% の容量維持率。実施例 21： 3.2 C 放電において 10.9 mA h / g、1 C 放電における 50 サイクル後に 3.3% の容量維持率。

20

【0143】

8. 低い Tg は、低温電池性能がより良好である。NMP 中に溶解させた P V D F を使用した対照（実施例 30）は、0 で試験したときに 69.9 mA h / g を示している。下記の例は、本発明における低い Tg の（メタ）アクリル分散系が、電池容量を 0 で測定したときに、より良好な性能をもたらすことを示している。-12 の Tg を有する（メタ）アクリルを使用することによって、対照に近い低温性能を得ることができる。

実施例 30 は、NMP 中に溶解させた P V D F を用いて作製された対照である（6.4 C 放電において容量 69.9 mA h / g）。

実施例 24 は、70 : 30 の P V D F : （メタ）アクリル Tg = -12 である（6.4 C 放電において容量 58.3 mA h / g）。

30

【0144】

本発明の特定の実施形態について、説明を目的として上述してきたが、添付の特許請求の範囲において規定された本発明から逸脱することなく、本発明の詳細に関する数多くの変更がなされ得ることは、当業者には明白である。

【0145】

本発明の様々な実施形態について、「含む（comprising）」の観点から記述してきたが、から本質的になる実施形態またはからなる実施形態もまた、本発明の範囲に含まれる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/139 (2010.01) H 0 1 M 4/139
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

- (72)発明者 ヘルリング, スチュワート ディー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 2 4 3, ピッツバーグ, オーク パーク プレイス
1 3 0
- (72)発明者 ドーエンボー, ランディー イー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 1 4 6, モンロービル, ヘリテッジ ドライブ 1 0
6
- (72)発明者 スワルプ, シャンティー
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 1 0 1, アリソン パーク, メドー クレスト ドラ
イブ 4 9 1 8
- (72)発明者 ヴァン バスキルク, エラー ジェイムス
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 2 3 7, ピッツバーグ, ノルディカ ドライブ 6 2
7

審査官 井原 純

- (56)参考文献 特開2013-069555(JP,A)
特開2003-223895(JP,A)
特開2002-260666(JP,A)
特開平11-228902(JP,A)
特開2012-028225(JP,A)
特開2008-287932(JP,A)
特開2013-206598(JP,A)
特開平09-213337(JP,A)
特開平09-199130(JP,A)
特開2010-251280(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0123863(US,A1)
米国特許出願公開第2005/0170248(US,A1)
特開2013-201097(JP,A)
特開平10-092435(JP,A)
国際公開第2007/125924(WO,A1)
特開平10-275616(JP,A)
特開2004-055493(JP,A)
国際公開第2011/148970(WO,A1)
特表2010-526903(JP,A)
特表2008-528727(JP,A)
米国特許第03716599(US,A)
国際公開第2008/002747(WO,A1)
欧州特許出願公開第0275944(EP,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 5 8