

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5349974号
(P5349974)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/62	(2006.01)
HO 1 M 4/13	(2010.01)
HO 1 M 4/139	(2010.01)
HO 1 M 4/485	(2010.01)
HO 1 M 4/505	(2010.01)
	HO 1 M 4/62
	HO 1 M 4/13
	HO 1 M 4/139
	HO 1 M 4/485
	HO 1 M 4/505

請求項の数 17 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-552655 (P2008-552655)
(86) (22) 出願日	平成19年1月31日 (2007.1.31)
(65) 公表番号	特表2009-525568 (P2009-525568A)
(43) 公表日	平成21年7月9日 (2009.7.9)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2007/000141
(87) 國際公開番号	W02007/087714
(87) 國際公開日	平成19年8月9日 (2007.8.9)
審査請求日	平成22年1月21日 (2010.1.21)
(31) 優先権主張番号	2,535,064
(32) 優先日	平成18年2月1日 (2006.2.1)
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)

(73) 特許権者	597164909 イドローケベック Hydro-Québec カナダ国ッシュ2ゼッド 1ア4 ケベック, モントリオール, ブールヴァール・レーヌルヴエスク・ウエスト 75
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層材料、それを製造するための方法、および電極としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体支持体；ならびに、

少なくとも 2 層の重ね合わせ固体層であって、両方の層が、電気化学的活性物質の粒子、及びバインダーを含有し、第一の固体層が前記固体支持体に密着され、第二の固体層が前記第一の固体層に密着された、前記固体層

を含む多層材料から作られる、有機電解質系において用いる電極であって、前記多層材料が、以下の性質：

- 走査型電子顕微鏡法を用いた測定で、平均の試料厚みを基準として ± 5 % 以内である前記第一の固体層の厚み；

- 走査型電子顕微鏡法を用いた測定で、平均の試料厚みを基準として ± 5 % 以内である前記第二の固体層の厚み；および

- 前記第一の固体層の厚みの 10 % 未満である、前記第一の固体層の中への前記第二の固体層の平均貫入深さ；

の少なくとも一つを有し、

前記第一の固体層の中に存在するバインダーが、25 で溶媒 S₁ の中に 1 グラム / リットルより高い濃度で可溶性であり、前記第二の固体層の中に存在するバインダーが、25 で溶媒 S₁ の中に 1 グラム / リットルより低い濃度で可溶性であり、

前記第二の固体層の中に存在するバインダーが、25 で溶媒 S₂ の中に 1 グラム / リットルより高い濃度で可溶性であり、前記第一の固体層の中に存在するバインダーが、2

10

20

5 で溶媒 S₂ の中に 1 グラム / リットルより低い濃度で可溶性であり、
溶媒 S₁ が水であり、そして
第二の固体層のバインダーが P V D F 又は P T F E である
ことを特徴とする電極。

【請求項 2】

前記第一の固体層の中には存在する電気化学的活性物質が、前記第二の固体層の中には存在する前記電気化学的活性物質の性質とは異なった性質を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

各固体層中に存在する前記バインダーが、各固体層の重量の 2 ~ 5 5 % の間の量である
 10
 、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記固体層の少なくとも 1 層が、その増粘剤が存在している固体層の重量の 5 ~ 3 0 % の間の量である増粘剤を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】

前記第二の固体層に密着する L i₃ P O₄ タイプの固体材料の第三の層を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記二層のうち一方の層の電気化学的活性物質が、 L i F e P O₄ 、炭素被覆 L i F e P O₄ 、 F e P O₄ 、および炭素被覆 F e P O₄ タイプ、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、そして、

他方の層の電気化学的活性物質が、 L i C o O₂ 、 L i M n₂ O₄ 、 L i M n₁ / ₃ C₀₁ / ₃ N i₁ / ₃ O₂ 、 L i N i_x C o_y A l_z O₂ (0 < x 、 y 、 z < 1) 、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】

前記電気化学的活性物質が、一般式 A_a M_m Z_z O_o N_n F_f に相当する複合酸化物であり、ここで：

- ・ A には、アルカリ金属が含まれ；
- ・ M には、少なくとも 1 種の遷移金属、および場合によっては遷移金属以外の金属、またはそれらの混合物が含まれ；
- ・ Z には、少なくとも 1 種の非金属が含まれ；
- ・ O が酸素であり、N が窒素であり、F がフッ素であり；そして
- ・ 係数 a 、 m 、 z 、 o 、 n 、 f 0 を選択して、電気的に中性を保つ、

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】

前記二層のうち一方の電気化学的活性物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、他方の層の電気化学的活性物質が、 L i₄ T i₅ O₁₂ 、 S n 、 A l 、 A g 、 S i 、 S i O_x 、 S i O_x - 黒鉛、 S i O_x - 炭素、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、ただし X は 0 より大きいが 2 未満である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 9】

前記固体支持体が、アノードを形成するために使用する場合には、銅、エキスパンド銅、アルミニウム、またはニッケルにより形成される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】

前記固体支持体が、カソードを形成するために使用する場合には、アルミニウム、炭素被覆アルミニウム、エキスパンドアルミニウム、エキスパンド炭素被覆アルミニウム、チタン、または白金により形成される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 11】

炭素、黒鉛もしくは繊維タイプ、またはそれらの少なくとも 2 種の混合物である、導電性材料を更に含有する、請求項 1 に記載の電極。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の電極を形成させるための方法であって、次の工程：

a) 固体支持体の上に、第一の電気化学的活性物質の粒子、この第一の電気化学的活性物質のためのバインダー、および前記バインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；

b) 前記コーティングの後に前記第一の層の中にまだ存在している溶媒を蒸発させて、前記第一の固体層を形成させる工程；

c) 前記第一の固体層の上に、第二の電気化学的活性物質の粒子、前記第二の電気化学的活性物質のためのバインダー、および前記バインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；および

d) 前記コーティングの後に前記第二の層の中に存在している溶媒を蒸発させて、前記第二の固体層を形成させる工程；

を含み、

ここで、前記第一の固体層の中に存在するバインダーが、25で溶媒S₁の中に1グラム/リットルより高い濃度で可溶性であり、前記第二の固体層の中に存在するバインダーが、25で溶媒S₁の中に1グラム/リットルより低い濃度で可溶性であり、

前記第二の固体層の中に存在するバインダーが、25で溶媒S₂の中に1グラム/リットルより高い濃度で可溶性であり、前記第一の固体層の中に存在するバインダーが、25で溶媒S₂の中に1グラム/リットルより低い濃度で可溶性であり、

溶媒S₁が水であり、そして

第二の固体層のバインダーがPVDF又はPTFEである、前記方法。

【請求項 1 3】

少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソードおよび少なくとも1種の有機電解質を含む電気化学的ジェネレーターであって、少なくとも一つの請求項1に記載の電極を有する、前記ジェネレータ。

【請求項 1 4】

前記少なくとも一つの電極が、前記少なくとも一つのカソードを形成し、

前記二層のうち一方の層の電気化学的活性物質が、LiFePO₄、炭素被覆LiFePO₄、FePO₄、および炭素被覆FePO₄タイプ、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、そして、

他方の層の電気化学的活性物質が、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の電気化学的ジェネレーター。

【請求項 1 5】

前記少なくとも一つの電極が、前記少なくとも一つのカソードを形成し、

前記固体支持体が、カソードを形成するために使用する場合には、アルミニウム、炭素被覆アルミニウム、エキスパンドアルミニウム、エキスパンド炭素被覆アルミニウム、チタン、または白金により形成される、請求項1に記載の電気化学的ジェネレーター。

【請求項 1 6】

前記少なくとも一つの電極が、前記少なくとも一つのアノードを形成し、

前記二層のうち一方の電気化学的活性物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、他方の層の電気化学的活性物質が、Li₄Ti₅O₁₂、Sn、Al、Ag、Si、SiO_x、SiO_x-黒鉛、SiO_x-炭素、ならびにこれらの混合物からなる群から選択され、ただしXは0より大きいが2未満である、請求項1に記載の電気化学的ジェネレーター。

【請求項 1 7】

前記少なくとも一つの電極が、前記少なくとも一つのアノードを形成し、

前記固体支持体が、銅、エキスパンド銅、アルミニウム、またはニッケルにより形成される、請求項1に記載の電気化学的ジェネレーター。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体支持体と、電気化学的活性物質の粒子を含む少なくとも2層の重ね合わせ固体層とを含む多層材料に関する。それらの多層材料は特に、隣接する固体層の間での相互貫入が少ないことを特徴としている。

【0002】

本発明はさらに、本発明の多層材料を形成させるための方法、特に、電気化学的活性物質の粒子を含む混合物をコーティングする工程を含む方法に関する。

【0003】

本発明はさらに、本発明の方法によって得られる多層電極に関するが、それらは優れた顯著な機械的および電気化学的性質を有している。

【0004】

最後に、本発明は、本発明の多層材料に基づく少なくとも一つの電極を組み入れ、例外的ともいえる安全性を特徴とする電気化学的ジェネレーターに関する。それらのジェネレーターは、特に過充電の場合の抵抗性が高いために、可搬式の電子システムおよびハイブリッド車両における使用に特に適している。

【背景技術】

【0005】

2層電極が優れていることは、ナオキ・イマチ(Naoki Imachi)らにより、第46回バッテリー・シンポジウム(46th symposium on batteries)(2005年11月16~18日、日本、名古屋にて開催)会議録発行要旨集168~169頁において示唆されているが、そこでは、その第一の層がLiFePO₄をベースとし、その第二の層が活性物質として機能するLiCoO₂をベースとし、そのコレクターがアルミニウム箔からなる2層カソードが、xに応じてLi_{1-x}FePO₄の抵抗の変化によって、耐過充電性効果を有していることが記述されている。このLiFePO₄/LiCoO₂をベースとする2層カソードでは、ある程度の進歩は達成されではいるものの、あまり関心を呼ばなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、公知の材料の欠点の少なくとも一つが無くなり、特に、良好な過充電耐性を与えるような電極材料を開発することが必要とされていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の主題は、固体支持体と、その第一の固体層がその固体支持体に密着され、その第二の固体層がその第一の固体層に密着されている、電気化学的活性物質の粒子を含む少なくとも2層の重ね合わせ固体層とを含む多層材料のファミリーである。この多層材料はさらに、以下の性質の少なくとも一つを有していることを特徴としている：

- ・電子顕微鏡法を用いた測定で、一定値~95%以上、好ましくは一定値~97%以上である第一の固体層の厚み；
- ・走査型電子顕微鏡法を用いた測定で、一定値~95%以上、好ましくは一定値~97%以上である第二の固体層の厚み；および
- ・第一の固体層の厚みの10%未満、好ましくは第一の固体層の厚みの5%未満である、第一の固体層の中への第二の固体層の貫入深さ。

【0008】

好ましくは、電気化学的活性物質が一般式A_aM_mZ_zO_oN_nF_fに相当する複合酸化物であつてよいが、ここで：

- ・Aには、アルカリ金属が含まれ；
- ・Mには、少なくとも1種の遷移金属、および場合によっては遷移金属以外の金属、またはそれらの混合物が含まれ；

10

20

30

40

50

- ・ Z には、少なくとも 1 種の非金属が含まれ；
- ・ O が酸素であり、N が窒素であり、F がフッ素であり；そして
- ・ 係数 a、m、z、o、n、f 0 を選択して、電気的に中性を保つ。

【 0 0 0 9 】

本発明の多層材料の好適なサブファミリーは、その第一の固体層が、その第二の固体層の中に存在している電気化学的活性物質の性質とは異なった性質であるような、多層材料によって形成されていてよい。

【 0 0 1 0 】

本発明の多層材料のまた別の好適なサブファミリーは、第一および第二の固体層のそれ 10 ぞれが、前記第一および第二の固体層の中に存在する電気化学的に活性な粒子のためのバインダーを含み、固体層中に存在するバインダーが、その中にそれが存在している固体層の重量の、好ましくは 0 ~ 9 9 % の間、さらにより好ましくは 1 ~ 9 5 % の間を示すような材料によって形成されていてよい。

【 0 0 1 1 】

好ましくは、その第一の固体層の中に存在するバインダーが、その第二の固体層の中に存在するバインダーの性質とは異なった性質であってもよい。

【 0 0 1 2 】

固体層の一つが増粘剤を含み、その増粘剤が固体層中で、その中にそれが存在している固体層の重量の好ましくは 0 ~ 9 8 % の間、さらにより好ましくは 0 ~ 9 4 % の間であれば、好都合である。 20

【 0 0 1 3 】

その第一の層の中に存在するバインダーが、2 5 で溶媒 S₁ の中に 1 グラム / リットルより高い濃度で可溶性であり、その第二の固体層の中に存在するバインダーが、2 5 で溶媒 S₁ の中に 1 グラム / リットルより低い濃度で可溶性であるのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

その第二の層の中に存在するバインダーが、2 5 で溶媒 S₂ の中に 1 グラム / リットルより高い濃度で可溶性であり、その第二の層の中に存在するバインダーが、2 5 で溶媒 S₂ の中に 1 グラム / リットルより低い濃度で可溶性であるのが好都合である。

【 0 0 1 5 】

本発明の多層材料の好適なサブファミリーは、第三の保護層を含む多層材料により形成されてもよいが、その層は、好ましくは、第一の層とは接触していない第二の層の表面の上で第二の固体層に密着している、Li₃PO₄ タイプの固体材料をベースとしたものである。 30

【 0 0 1 6 】

本発明の多層材料の好適なサブファミリーは、カソード多層材料により形成されていてもよい。

【 0 0 1 7 】

それらの多層材料においては、以下のようであれば好都合である：

- ・ その第一の固体層が、LiFePO₄、炭素被覆 LiFePO₄、FePO₄ および炭素被覆 FePO₄ タイプ、ならびに後者の少なくとも 2 種の混合物を含むタイプの材料により形成される群から選択される材料をベースとしていてよく；さらにより好ましくは、その第一の層が、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ もしくは LiNi_xCo_yAl_zO₂ (0 < x, y, z < 1) タイプであるか、またはそれらの材料の少なくとも 2 種の混合物を含むタイプであるかであってよく；および/または

- ・ その第二の固体層が、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ もしくは LiNi_xCo_yAl_zO₂ (0 < x, y, z < 1) タイプの材料、またはそれらの材料の少なくとも 2 種の混合物をベースとしていてよく；さらにより好ましくは、その第二の層が、LiFePO₄、炭素被覆 LiFePO₄、FePO₄ もしくは炭素被覆 FePO₄ タイプであるか、後者の少なくとも 2 種の混合物を含むタイプであ 40

る。

【0018】

第一の固体層におけるバインダーが水溶性バインダータイプであれば、好都合である。

【0019】

第二の固体層におけるバインダーが、P V D F または P T F E タイプであれば、さらに好都合である。

【0020】

第一の層におけるバインダーが P V D F または P T F E タイプであるのが好ましい。

【0021】

第二の層におけるバインダーが水溶性バインダータイプであるのが好ましい。 10

【0022】

その増粘剤がセロゲン (C e l l o g e n) (登録商標) タイプであれば好都合である。

【0023】

一つの特に有利な組合せにおいては、その第一の固体層におけるバインダーが水溶性バインダータイプのものであり、その第二の固体層のバインダーが、N M P またはシクロペンタノンタイプのものであってもよい。

【0024】

また別の特に有利な組合せにおいては、その第一の層におけるバインダーが N M P またはシクロペンタノンタイプのものであり、その第二の層のバインダーが水溶性バインダータイプであってもよい。 20

【0025】

本発明の多層材料の好適なサブファミリーは、アノード多層材料により形成されていてもよい。それらの多層材料においては、以下のようにあれば好ましい：

- ・その第一の固体層が、天然黒鉛タイプもしくは人造黒鉛タイプであるか、または後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプであり、その第二の固体層が、L i₄T i₅O₁₂、S n、A l、A g、S i、S iO_x、S iO_x-黒鉛もしくはS iO_x-炭素タイプ、または後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプであってよいが、ただしXは0より大きいが2未満である；または

- ・その第一の固体層が、L i₄T i₅O₁₂、S n、A l、A g、S i、S iO_x、S iO_x-黒鉛またはS iO_x-炭素タイプであり、その第二の固体層が、天然黒鉛もしくは人造黒鉛タイプ、または後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプであってもよいが、ただしXは0より大きいが2未満である。 30

【0026】

一つの有利な実施態様においては、その第一の固体層の中に存在するバインダーが、次いで水溶性であってもよい。

【0027】

また別の有利な実施態様においては、その第一の固体層に、セロゲン (C e l l o g e n) (登録商標) タイプの増粘剤が含まれていてもよい。

【0028】

好都合には、その多層材料の第二の固体層の中に存在するバインダーが P V D F であればよい。

【0029】

好ましくは、その第一の固体層の中に存在するバインダーが P V D F または P T F E であってよい。

【0030】

好都合には、その第一の固体層の中において使用されるバインダーが、P V D F もしくはP T F E およびN M P もしくはシクロペンタノンであってよい。

【0031】

その第二の固体層の中に存在するバインダーが水溶性であればさらに好都合である。 50

【0032】

好ましくは、その第二の固体層の中において使用されるバインダーが、P V D F もしくは P T F E および N M P であってよい。

【0033】

特に有利な変法においては、その第二の固体層の中において使用されるバインダーが水溶性であってよい。

【0034】

本発明の多層材料の好適なサブファミリーは、その中で固体支持体が以下のものから選択される材料を含む材料により形成されているのがよい：

- ・アノードの場合：銅およびエキスパンド銅、アルミニウムならびにニッケルにより形成される群から、好ましくは銅およびエキスパンド銅から形成される群から；そして
- ・カソードの場合：アルミニウム、炭素被覆アルミニウム、エキスパンドアルミニウム、エキスパンド炭素被覆アルミニウム、チタンおよび白金により形成される群から、好ましくはアルミニウム、炭素被覆アルミニウムおよびエキスパンドアルミニウムより形成される群から。

【0035】

本発明の多層材料における厚みは、好ましくは以下のとおりである：

- ・その第一の層は、1～200 μm の間、好ましくは 10～120 μm の間であってよく；
- ・その第二の層は、1～200 μm の間、好ましくは 10～120 μm の間であってよく；そして
- ・その保護層は、500 ナノメートル～16 μm の間、好ましくは 1～5 μm の間であってよい。

【0036】

本発明の材料の一つの特に有利なサブファミリーは、固体支持体および 2 層の重ね合わせ固体層を含むアノード多層材料からなっているのがよいが：

- ・その第一の固体層には：
 - ・重量で 1～100 % の間、好ましくは 15～97 % の間の活性物質；
 - ・重量で 0～99 % の間、好ましくは 2～84 % の間のバインダー；および
 - ・重量で 0～98 % の間、好ましくは 1～83 % の間の増粘剤；
- を含み、そして
- ・その第二の固体層には：
 - ・重量で 1～100 % の間、好ましくは 15～97 % の間の活性物質；
 - ・重量で 0～99 % の間、好ましくは 2～84 % の間のバインダー；および
 - ・重量で 0～98 % の間、好ましくは 1～83 % の間の増粘剤；
- を含む。

【0037】

本発明の材料の一つの特に有利なサブファミリーは、固体支持体および 2 層の重ね合わせ固体層を含むカソード多層材料からなっているのがよいが：

- ・その第一の固体層には：
 - ・重量で 1～100 % の間、好ましくは 15～97 % の間の活性物質；
 - ・重量で 0～98 % の間、好ましくは 2～84 % の間のバインダー；および
 - ・重量で 0～99 % の間、好ましくは 1～83 % の間の増粘剤；
- を含み、そして
- ・その第二の固体層には：
 - ・重量で 1～100 % の間、好ましくは 15～97 % の間の活性物質；
 - ・重量で 0～98 % の間、好ましくは 2～84 % の間のバインダー；および
 - ・重量で 0～99 % の間、好ましくは 1～83 % の間の増粘剤；
- を含む。

【0038】

10

20

30

40

50

アノード多層材料のまた別の特に有利なサブファミリーには、固体支持体、2層の重ね合わせ固体層、および保護層が含まれていてよいが：

- ・その第一の固体層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含み、

- ・その第二の固体層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含み、そして

- ・その保護層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含む。

【0039】

また別の好適なサブファミリーは、固体支持体、2層の重ね合わせ固体層、および保護層を含むカソード多層材料によって形成されていてよいが：

- ・その第一の固体層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含み、

- ・その第二の固体層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含み、そして

- ・その保護層には：

- ・重量で1～100%の間、好ましくは15～97%の間の活性物質；
- ・重量で0～99%の間、好ましくは2～84%の間のバインダー；および
- ・重量で0～98%の間、好ましくは1～83%の間の増粘剤；

を含む。

【0040】

本発明による多層材料のまた別の好適なサブファミリーは、以下のような材料によって形成されていてよい：

- ・その支持体が、1～100 μm の間の厚みを有し、
- ・その第一の層が、1～200 μm の間の厚みを有し、
- ・その第二の固体層が、1～200 μm の間の厚みを有し、そして
- ・保護層が存在するならば、それが0.5～5 μm の間の層を有する。

【0041】

本発明の第二の主題は、固体支持体および少なくとも2層の重ね合わせ固体層を含む多層材料を形成させるための方法によって形成されるが、

- ・その第一の固体層は、第一の電気化学的活性物質の粒子を含むが、その活性物質が前記粒子にバインダーによって結合されていてもいなくてもよく、その固体支持体に密着されており；そして、
- ・その第二の固体層は、第二の電気化学的活性物質の粒子を含むが、その活性物質が前記粒子にバインダーによって結合されていてもいなくてもよく、第一の固体層の中に存在す

10

20

30

40

50

る電気化学的活性物質の性質とは異なった性質を有しており、

それらの方法に含まれるのは：

・その2層の固体層がバインダーを含む場合においては、少なくとも以下の工程を含み：

a) その固体支持体の上に、第一の電気化学的活性物質の粒子、この第一の電気化学的活性物質のためのバインダー、およびそのバインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；

b) コーティングの後に第一の層の中にまだ存在している溶媒を蒸発させて、第一の固体層を形成させる工程；

c) その第一の固体層の上に、第二の電気化学的活性物質の粒子、その第二の電気化学的活性物質のためのバインダー、およびバインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；および

d) コーティングの後に第二の層の中に存在している溶媒を蒸発させて、第二の固体層を形成させる工程；

・それらの固体層の内の一つがバインダーを含まない場合においては、少なくとも以下の工程を含み：

a') その固体支持体の上に、物理的または化学的方法によって、第一の活性物質からなるが、バインダーは含まない固体層を形成させる工程；

b') 工程a')において形成された固体層の上に、そのバインダーを含まない固体層の中に存在しているものとは異なった性質の第二の電気化学的活性物質の粒子、その第二の電気化学的活性物質のためのバインダー、およびバインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；および

c') コーティングの後に第二の層の中に存在している溶媒を蒸発させて、工程b')における第二の固体層を形成させる工程；

・あるいは、他の場合においては以下の工程を含み：

a'') その固体支持体の上に、第一の電気化学的活性物質の粒子、その第一の電気化学的活性物質のためのバインダー、およびそのバインダーのための溶媒を含む混合物をコーティングする工程；

b'') コーティングの後に第一の層の中に存在している溶媒を蒸発させて、第一の固体層を形成させる工程；および

c'') 物理的または化学的方法によって、工程b'')において形成された第一の固体層の上に、第一の固体層の中に存在しているものとは異なった第二の電気化学的活性物質からなるが、バインダーを含まない固体層を形成させる工程；

・そして、それらの固体層の内のいずれもがバインダーを含まない場合においては、少なくとも以下の工程を含み：

a''') その固体支持体の上に直接、物理的または化学的方法によって、第一の電気化学的活性物質からなるが、バインダーは含まない第一の固体層を形成させる工程；および

b''') 工程a''')において形成された第一の固体層の上に直接、物理的または化学的方法によって、第一の固体層の中に存在している電気化学的活性物質とは異なった第二の活性物質からなるが、バインダーを含まない、第二の固体層を形成させる工程；

・あるいは、他の場合においては以下の工程を含み：

a''') その固体支持体とは別なところで、物理的または化学的方法によって、第一の電気化学的活性物質からなるが、バインダーは含まない第一の固体層を形成させる工程；

b''') その固体支持体の上に工程a''')において得られた第一の固体層を適用する工程；および

c''') 工程b''')における固体支持体に取り付けられた第一の固体層の上に直接、物理的または化学的方法によって、第二の電気化学的活性物質からなるが、バインダーを含まない固体層を形成させる工程；

・あるいは、他の場合においては以下の工程を含み：

10

20

30

40

50

a'') その固体支持体の上に直接、物理的または化学的方法によって、第一の電気化学的活性物質からなるが、バインダーは含まない第一の固体層を形成させる工程；および

b'') 工程 a'') において第一の固体層を用いて被覆された固体支持体物質とは別なところで、物理的または化学的方法によって、第二の電気化学的活性物質からなるが、バインダーを含まない第二の固体層を形成させる工程；および

c'') 工程 b'') において得られた第二の固体層を、第一の固体層を用いて被覆された固体支持体の上に適用する工程。

- ・あるいは、他の場合においては以下の工程を含み：

a'') その固体支持体とは別なところで、物理的または化学的方法によって、第一の電気化学的活性物質からなるが、バインダーは含まない第一の固体層を形成させる工程；

b'') 工程 a'') において得られた第一の層を、固体支持体の上に適用する工程；

c'') 第一の固体層を用いて被覆された固体支持体材料とは別なところで、物理的または化学的方法によって、第二の電気化学的活性物質からなるが、バインダーを含まない第二の固体層を形成させ、そのようにして得られた第二の固体層を、工程 a'') において得られた第一の固体層を用いて被覆された固体支持体の上に適用する工程；および

d'') 工程 b'') における第一の層を用いて被覆された固体支持体の上に、工程 c'') において得られた第二の層を適用する工程。

【0042】

本発明の方法を実施する一つの有利な方法においては、工程 c) において使用される溶媒／バインダー混合物が、第一の固体層を溶解させることができないか、あるいはほんのわずかしか溶解させることができず、好ましくは 25°で 1 グラム／リットル未満の程度でしか溶解させないのが好ましい。

【0043】

本発明の方法は、カソードを製造するために好適に使用される。

【0044】

第一の固体層の製造は、ドクターブレードを使用するか、あるいはアルミニウムコレクターの上に押出し加工することにより有利に実施することができ、第二の層をその第一の層の上にコーティングしてもよい。

【0045】

また別の有利な変法においては、エキスバンドメタルタイプのアルミニウムコレクターの上に垂直コーティングすることにより第一の層を製造することができ、第二の層は、その第一の層の上に垂直コーティングすることによって得ることができる。

【0046】

第二の層を製造するには、ドクターブレードを使用するか、あるいは第一の層の上に押出し加工するのが有利である。

【0047】

第二の層は、PP(ポリプロピレン)支持体の上にコーティングした後に、第一の層の上に積層法により移行させるのが好ましい。

【0048】

それらの 2 層を製造するのに使用されるバインダーは、PVDF または PTFE タイプであってよく、使用される溶媒は、NMP またはシクロペンタノンタイプであってよいが、第二の層を形成させるために使用される溶媒が、第一の層のバインダーを溶解させることができないのが好都合である。

【0049】

本発明を実施するための別の有利な方法においては、それらの層の少なくとも一つが、以下の方法からなる群から選択される少なくとも一つの方法によって形成される：ブ

10

20

30

40

50

ラズマ蒸着法、蒸発法、CVD、スパッタリング、およびそれらの方法の少なくとも2種の組合せ。

【0050】

第一の層を製造するために使用されるバインダーは、第二の層を製造するために使用されるバインダーとは異なっていてもよい。

【0051】

本発明の方法は、カソード多層材料を製造するために使用するのが有利である。

【0052】

したがって、その第一の固体層は、 LiFePO_4 タイプの物質をベースとするか、好ましくはそれからなっているのが有利である。

10

【0053】

第二の固体層は、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ もしくは $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$)タイプの材料、および後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプの材料から形成される群から選択される材料をベースとするか、好ましくはそれからなるのが好ましい。

【0054】

好適な実施方法においては、その第一の層が、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ もしくは $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$)タイプまたはそれらの混合物であってよく、その第二の層が、 LiFePO_4 、炭素被覆 LiFePO_4 、 FePO_4 もしくは炭素被覆 FePO_4 タイプまたは後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプであってよい。

20

【0055】

その第一の固体層のバインダーが水溶性バインダータイプであれば、好都合である。

【0056】

第二の固体層におけるバインダーが、PVDFまたはPTFEタイプであれば好ましい。

【0057】

また別の変法においては、コーティングのために使用される溶媒は、水性タイプであるのが有利である。

30

【0058】

特に有利なまた別の変法においては、コーティングのために使用される溶媒は、NMPまたはシクロペンタノンタイプであってよい。

【0059】

第一の固体層のバインダーが、PVDFまたはPTFEタイプであれば好ましい。

【0060】

その第二の固体層におけるバインダーが水溶性バインダータイプであれば、好都合である。

【0061】

コーティングのために使用される溶媒がNMPまたはシクロペンタノンタイプであれば好ましい。

40

【0062】

コーティングのために使用される溶媒が水タイプであれば、好都合である。

【0063】

第一の固体層のバインダーが水溶性バインダータイプであり、かつ第二の固体層のバインダーがNMPまたはシクロペンタノンタイプであれば、その方法は特に有利である。

【0064】

第一の固体層のコーティングが水タイプであり、かつ第二の固体層のコーティングに使用されるものがNMPまたはシクロペンタノンタイプであれば、その方法は特に有利である。

【0065】

50

第一の固体層のバインダーが、NMPまたはシクロペントナノンタイプであり、第二の固体層のバインダーが水溶性バインダータイプであるのも好都合である。

【0066】

第一の固体層をコーティングするために使用される溶媒が水タイプである場合には、第二の固体層をコーティングするために使用される溶媒が無溶媒タイプであるのが有利である。

【0067】

本発明の方法は、アノードタイプの電極を製造する際には特に利点を有している。この場合、その第一の固体層が天然または人造黒鉛タイプであるのが有利であり、その第二の固体層は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Sn、Al、Ag、Si、 SiO_x 、 SiO_x -黒鉛もしくは SiO_x -炭素タイプであってよいが、ただしXは0より大きいが2未満である。
10

【0068】

また別の変法においては、その第一の固体層が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Sn、Al、Ag、Si、 SiO_x 、 SiO_x -黒鉛もしくは SiO_x -炭素タイプであるが、ただしXは0より大きいが2を超える、その第二の固体層が天然または人造黒鉛タイプであってよい。

【0069】

本発明の方法の有利な変法においては、その第一の層において使用されるバインダーおよび溶媒が、それぞれ水溶性バインダーおよび水であってよい。

【0070】

また別の有利な変法においては、その第一の層を形成させるために使用されるバインダーおよび溶媒がそれぞれ、PVDFまたはPTFE、およびNMPまたはシクロペントナノンであってよい。
20

【0071】

また別の有利な変法においては、その第二の層を形成させるために使用されるバインダーおよび溶媒がそれぞれ、PVDFまたはPTFE、およびNMPまたはシクロペントナノンであってよい。

【0072】

その第二の層において使用されるバインダーおよび溶媒が、それ respective 水溶性バインダーおよび水であるのが好ましい。
30

【0073】

本発明の第三の主題は、本発明の第二の主題において定義された方法の一つを実施することによって得られる多層材料により形成される。

【0074】

本発明の第四の主題は、少なくとも一つのアノード、少なくとも一つのカソード、および少なくとも1種の電解質、を含む電気化学的ジェネレーターによって形成される。これらのジェネレーターは、本発明の第一の主題において定義された材料の一つを含む少なくとも一つの電極を含むか、本発明の第二の主題において定義された方法の一つによって得られることを特徴としている。

【0075】

本発明のジェネレーターの好適なサブファミリーは以下のものに相当する：
 • カソード/電解質/アノードタイプの電気化学的ジェネレーター；および
 • 液状電解質タイプの電気化学的ジェネレーターであって、その電解質はゲルタイプであるのが有利である。

【0076】

本発明のジェネレーターにおいては、その電解質が少なくとも1種の塩および少なくとも1種の溶媒からなっているのが好ましい。

【0077】

そのような電気化学的ジェネレーターにおいては、その塩が、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_2 、 LiBETI 、 LiB
50

O B、およびLiDCTAタイプ、ならびに後者の少なくとも2種の混合物の塩からなる群から選択されるのが好都合である。

【0078】

その溶媒は、EC、DEC、PC、DMC、EMC、およびGBLタイプならびに後者の少なくとも2種の混合物の溶媒の群から選択されるのが好ましい。

【0079】

また別の有利な実施方法においては、ゲル電解質を、少なくとも1種のポリマー、少なくとも1種の塩、および少なくとも1種の可塑剤から形成させるのがよい。この場合、そのポリマーは、ポリエーテル、PVDF、PAN、およびPMMAタイプのポリマーの群、ならびに後者の少なくとも2種の混合物から選択するのが好ましい。

【0080】

また別の有利な実施方法においては、その塩が、LiFSI、LiTFSI、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₂、LiBETI、LiBOB、およびLiDCTAタイプ、ならびに後者の少なくとも2種の混合物の塩の群から選択されるのが好都合である。

【0081】

本発明のジェネレーターにおいては、その可塑剤を、EC、DEC、PC、DMC、EMC、GBL、TESA、およびVCタイプ、ならびに後者の少なくとも2種の混合物の可塑剤から選択するのが好都合である。

【0082】

次いで、IR、UV、もしくは電子ビームによるか、またはそれらの方法の少なくとも二つの組合せにより、熱的にゲルを形成させてもよい。

【0083】

本発明の電気化学的ジェネレーターは、耐過充電性および安全性を特徴としている。

【0084】

これらの電気化学的ジェネレーターはさらに、12ボルト以上の過充電の存在下におけるジェネレーターの温度が80℃未満であることも特徴としている。

【0085】

本発明のジェネレーターの好適なサブファミリーは、急速充電の際の金属リチウムの析出が100ppm未満かまたは好ましくはトレース量も存在しないジェネレーターによって形成させることができる。

【0086】

本発明の第五の主題は、先に第一および第二の主題において定義された少なくとも1種のカソード多層材料をベースとするか、または本発明の第三の主題の方法によって得られるカソードによって形成される。

【0087】

これらのカソードの好適なサブファミリーは、その多層材料の中に存在する電気化学的活性物質の少なくとも1種が塩基性であり、好ましくはLiFePO₄粒子、Li₃PO₄粒子、および後者の混合物からなる群から選択されるものからなる。

【0088】

その多層材料の中に存在する電気化学的活性物質の少なくとも1種が、塩基性物質の層を用いてコーティングされていれば好都合である。

【0089】

本発明の第六の主題は、先に第一および第二の主題において定義された少なくとも1種のアノード多層材料をベースとするか、または本発明の第三の主題の方法によって得られるアノードによって形成される。

【0090】

これらのアノードの好適なサブファミリーは、その中で、多層材料中に存在する電気化学的活性物質の少なくとも1種が容量リザーバー(capacity reservoir)であって、その容量がアノードの全容量の少なくとも10%であるようなものからな

10

20

30

40

50

つていてよい。

【0091】

好ましくは、その容量リザーバー材料は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Ag、Sn、Si、Al、 SiO_x 、 SiO_x -黒鉛および SiO_x -炭素（ただしXは0より大きいが2未満である）、ならびに後者の少なくとも2種の混合物からなる群から選択することができる。

【0092】

本発明の第七の主題は、第一の主題におけるか、または本発明の第二の主題に従った方法の一つにより得られるかの多層材料からなるが、ここでその導電性材料は、炭素、黒鉛、もしくは繊維タイプ、または後者の少なくとも2種の混合物である。この場合、その炭素は好ましくは、ケッテン（Kettjen）、シャウイニガン（Schawingan）もしくはデンカ（Dencra）タイプであるか、または後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプである。その黒鉛が人工または天然タイプのものであれば、さらに好都合である。この場合、その繊維が、VGC（気相成長炭素繊維）、エクスマソフェーズもしくはエクスパル（ポリビニルアクリロニトリル）タイプであるか、あるいは後者の少なくとも2種の混合物を含むタイプであってよい。

【0093】

本発明の第八の主題は、第一、第四、および第五の主題の一つに従って材料を形成させるための第二の主題に従った方法からなり、それには以下のものを使用する：

・アノード支持体の上でコーティングするのに特に好適な水溶液であって、その水溶液は

、以下のようにして配合される（パーセントは重量基準である）：

- ・少なくとも64%の黒鉛；および
- ・少なくとも3%の水溶性バインダー；
- ・0.1～2%の増粘剤；および
- ・多くとも27%の水；

であるか、または

・カソード支持体の上にコーティングするのに特に好適な水溶液であって、その溶液は以下のようにして配合され、その水溶液は、重量で以下の成分を含むコーティングとして使用することができる：

- ・少なくとも64%の LiFePO_4 ；および
- ・少なくとも3%の水溶性バインダー；
- ・0.1～2%の増粘剤；および
- ・多くとも27%の水；

である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0094】

本発明の開示の文脈においては、「多層電極」という用語は、その表面上に少なくとも二つの層を重ね合わせることを特徴とする電極に例えられる。

【0095】

本発明の開示の文脈においては、「層の厚みの不变性（constancy）」は、走査型電子顕微鏡（SEM）法を用いて測定された。本発明の場合、使用したSEMは、コンピュータ組み込みの日立（HITACHI）S-3500Nであった。その装置には、試料の直線ミリメートルごとに厚みが測定されるようなプログラムを与えた。得られた数値を、エクセル（Excel）（登録商標）プログラムを使用して利用したが、それは、試料の長さと1ミリメートルごとのセグメントで測定した厚みとの二次元曲線の形で提供された。不变性は、試料の厚みの平均値と測定された極値との間の偏差を測定することにより求めた。したがって、平均の試料厚みが40ミクロン一定～95%ということは、その平均厚みが38～42ミクロンの間で変動するということを意味している。

【0096】

本発明の開示の文脈においては、「層の相互の平均貫入深さ」は、走査型電子顕微鏡（

10

20

30

40

50

S E M) 法を用いて測定されたものであって、試料の直線ミリメートルごとに測定された貢入の統計的平均値を表している。

【 0 0 9 7 】

本発明の開示の文脈においては、「コーティング」という用語は、電極を用いて支持体を上塗りする方法を表している。

【 0 0 9 8 】

本発明の開示の文脈においては、バインダーの機能とは、溶液中に存在する電気化学的活性物質の粒子、さらにはそれらが固体層中に存在しているときに、化学的に結合させることである。

【 0 0 9 9 】

本発明の開示の文脈においては、増粘剤の機能とは、コーティングされる混合物の溶液の粘度を上昇させることであって、前記溶液には電気化学的活性物質の粒子、バインダー、および溶媒が含まれている。

【 0 1 0 0 】

あらゆる種類のバインダーを使用することができます。国際出願第 P C T / C A 0 3 / 0 1 7 3 9 号明細書、およびそれに対応する欧州出願（欧州特許第 1 , 5 7 3 , 8 3 4 号明細書（ハイドロ - ケベック（ H Y D R O - Q U E B E C ））の中に記載されているものは、本発明の多層構造を形成させる文脈においては、より詳しくは、電気化学的活性物質の少なくとも 1 種の水性混合物を使用してコーティングすることにより固体層を形成させるための方法の文脈においては、特に有用である（それらの特許の内容を参照により本出願に援用する）。

【 0 1 0 1 】

使用されるバインダーおよび増粘剤は一般的に、室温で導入したときに、水中に少なくとも 2 0 % 溶解して、 1 0 0 グラムの水中に 2 0 グラムの量となるのが好ましい。それらが少なくとも 5 0 % の溶解性を有しているのが好ましく、少なくとも 9 0 % であればさらに有利である。

【 0 1 0 2 】

増粘剤が水中に可溶性であるのがさらにより好都合であり、それらは、天然セルロース、物理的および／または化学的に変性されたセルロース、天然多糖類および化学的および／または物理的に変性された多糖類により形成される群から選択することができるが、それらは 2 7 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 の間の分子量を有している。

【 0 1 0 3 】

増粘剤を、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースおよびメチルエチルヒドロキセルロースより形成される群から選択するのが好都合である。

【 0 1 0 4 】

一つの好ましい実施態様においては、増粘剤をセロゲン（ C e l l o g e n ）（登録商標）タイプのカルボキシメチルセルロースからなる群から選択するが、それらは、日本の第一工業製薬（株）（ D a i - I c h i K o g y o S e i a k u C o . L t d ）により、特に商品名 E P 、 7 A 、 W S C 、 B S - H 、および 3 H として販売されている。

【 0 1 0 5 】

可溶性バインダーは、天然および／または合成ゴムにより形成される群から選択するのが有利である。

【 0 1 0 6 】

バインダーは、非フッ素化タイプであるか、または弱くフッ素化されたタイプである。一例を挙げれば、 L i F は水には不溶性であるので、本発明の文脈においては、使用することはできない。

【 0 1 0 7 】

ゴムの中では、合成タイプのもの、より具体的には、 S B R （スチレンブタジエンゴム）、 N B R （ブタジエン - アクリロニトリルゴム）、 H N B R （水素化 N B R ）、 C H R （エピクロロヒドリンゴム）および A C M （アクリレートゴム）により形成される群から

10

20

30

40

50

選択されるものが特に有利である。

【0108】

使用される可溶性ゴム、特にSBRファミリーのものは、ペーストの形態であるのが好ましい。

【0109】

一例を挙げれば、日本ゼオン(NIPPON ZEON)により、商品名BM-400Bまたは相当品のバインダー・バッテリー・グレード(BINDER BATTERY GRADE)として販売されているSBR、略称EPおよび/または3Hとして知られるセロゲン(Cellogen)(登録商標)タイプの増粘剤を挙げることができる。

【0110】

通常は、増粘剤/バインダーの比率は、10~70%、好ましくは30~50%で変化させる。水溶液中のバインダー含量を1~70%の間とし、増粘剤の含量を1~10%の間とするのが有利である。

【0111】

バインダーとしてPVDFを使用する場合には、その含量を3~40%、活性物質の含量を60~97%とする。

【0112】

アノード支持体の上でコーティングするのに特に好適な水溶液は、以下のようにして配合すればよい(パーセントは重量基準である) :

- ・少なくとも64%の黒鉛; および
- ・少なくとも3%の水溶性バインダー;
- ・0.1~2%の増粘剤; および
- ・多くとも27%の水;

である。

【0113】

カソード支持体の上でコーティングするのに特に好適な水溶液は、以下のようにして配合すればよく、その水溶液は、重量で以下の成分を含むコーティングとして使用することができます:

- ・少なくとも64%のLiFePO₄; および
- ・少なくとも3%の水溶性バインダー;
- ・0.1~2%の増粘剤; および
- ・多くとも27%の水;

である。

【0114】

方法を実施する際には、コーティング工程を実施するために使用された溶液中に存在する水を、好ましくは少なくとも95%まで、除去することにより電極を乾燥させる。

【0115】

電極の表面上に存在するトレース量のH₂Oを、後者が水溶液で被覆された後に除去するためには、関係する当業者に公知の各種の方法を使用することができる。それらのトレース量は特に、EXT、DBHおよび/またはDB方法を用いたラインにおいては熱的に、または赤外線を用いて、有利には80~130 の間の温度で、1~12時間かけて除去する。

【0116】

本発明の開示の文脈においては、「コレクター」という用語は、電気化学的には不活性であるが、導電性のある電極支持体に例えられる。

【0117】

本発明の開示の文脈においては、「ドクターブレード」という用語は、垂直モードにおけるコーティング方法を表している。

【0118】

本発明の開示の文脈においては、「押し出し」という用語は、コーティングするべき混合

10

20

30

40

50

物を加圧下にダイを通過させてコーティング方法の速度を上昇させる、特殊なコーティング方法を表している。

【0119】

本発明の開示の文脈においては、「カレンダリング」という用語は、電極を加圧して、最適の電極密度（グラム / cm³で表される）を得ようとすることを表す。

【0120】

本発明の開示の文脈においては、電気化学的活性物質（E A M）の粒子のp Hに関しては、そのE A Mのp Hは、標準的な温度圧力条件下、10ccの水中に0.15グラムのE A Mを溶解させることによって得られたE A Mの溶液の中で、慣用されるガラス電極を使用して測定した値を表す。その溶液を標準温度条件下で1週間放置した後で、攪拌した直後に、オークトン（OAKTON）社によって販売されている、オークトン（OAKTON）シリーズ2100装置を用いた測定を行う。本発明の文脈においては、7未満のp Hを有する試料はすべて酸性E A Mとみなし、それに対して7を超えるp Hを有する試料はすべて塩基性E A Mとみなす。10

【0121】

本発明の開示の文脈においては、「物理的方法」には、プラズマ蒸着法、蒸発法、スパッタリングのような方法、ならびに当業者には周知のすべての同様の方法が含まれる。

【0122】

本発明の開示の文脈においては、「化学的方法」には、たとえばC V D（化学蒸着）法およびスピンドルコーティングなどが含まれる。20

【0123】

（P V D F / W S B）または（W S B / P V D F）タイプの多層材料の形成（ここで、W S Bとは水溶性バインダーのことである）および多層カソードまたはアノード中のハイブリッドバインダーの使用について、以下で説明する。

【0124】

本発明を実施するための一つの特に有利な方法は、異なった化学的性質を有する2種のバインダーを使用した多層コーティング方法であるが、その1種は非水系をベースとするものであり、もう1種は水系をベースとするものである。

【0125】

カソード：

そのカソードは、図1に記載したように、最小限のそれぞれ活性物質AおよびBの2層からなる。

【0126】

ケースIにおいては、層Aは、水溶性バインダーを含むLiFePO₄タイプのものである。層Aの厚みは、層Bの厚みよりも厚くても、薄くてもよい。カソードAを形成させるためのコーティングは、100%水ベースである。カソードBは、LiCOO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂からなるか、または後者の少なくとも2種の混合物からなる。層Bのために使用されるバインダーは、PVDFまたはPTFEをベースとするものである。この層Bの厚みは、層Aの厚みよりも厚くても、薄くてもよい。層Bを形成させるコーティングのために使用される溶媒は、有機物、好ましくはNMPまたはシクロペンタノンタイプのものである。40

【0127】

層AとBにおいて使用されるコーティング溶媒が異なっているために、内側層Aのバインダーは、外側層Bのための溶媒によって溶解されることはない。さらに、第二の層を形成させるために使用される溶媒中にはそのバインダーが不溶性であるという事実のために、それが層Aに機械的および化学的安定性を与える（図1）。

【0128】

ケースIIにおいては、層A'がLiFePO₄タイプであり、NMPまたはシクロペンタノンタイプの溶媒に可溶性のPVDFまたはPTFEタイプのバインダーが使用されている。層A'の厚みは、層B'の厚みよりも厚くても、薄くてもよい。層B'は、Li50

CoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ からなるか、またはそれらの混合物からなる。層Bを形成させるためのコーティングに使用されるバインダーは、水をベースとしたものであって、使用される溶媒は100%の水からなっている。この層B'の厚みは、層A'の厚みよりも厚くても、薄くてもよい(図2)。

【0129】

その製造方法は、ドクターブレード法を使用するか、またはアルミニウムコレクターの上への押出法によって実施する。その第一の層をアルミニウムコレクターの上にコーティングし、その一方で第二の層は、内側層AまたはA'の顕著な溶解や変形をもたらすことなく、その第一の層の上にコーティングする。

10

【0130】

その他のコーティング方法、たとえばアルミニウム(エキスパンドメタル)メッシュの上への垂直コーティング法を使用してもよい。第一の層AまたはA'をアルミニウムメッシュの上にコーティングし、第二の層BまたはB'を、内側層AまたはA'の顕著な溶解や変形をもたらすことなく、その第一の層AまたはA'の上に押出し加工する。

【0131】

本発明のまた別の有利な実施態様の、ケースIIIにおいては、同一のバインダーと同一の溶媒からそれら二つの層を形成させる。その第一の層Aは、アルミニウムコレクターの上にコーティングする。層Bはポリプロピレン(PP)の上にコーティングする。その直後に、積層法によって層Bを層Aの上に移行させる。それらの二つの層は、NMP中またはシクロペンタノン中に溶解させた、PVDFまたはPTFEから形成させる。

20

【0132】

第二のケースにおいては、2層が水溶性バインダーから形成され、使用される溶媒は100%水からなる(図3)。

【0133】

いずれの構成においても、層Aの厚みは、層Bの厚みよりも厚くても、薄くてもよい。

【0134】

その他のコーティング方法、たとえば銅(エキスパンドメタル)メッシュの上への垂直コーティング法を使用してもよい。第一の層Aを銅膜の上にコーティングする。第二の層BをPP膜の上に押出し加工する。次いで後者の層Bを、内側層Aにいかなる変形を与えることなく、積層により第一の層Aの上に移行させる。

30

【0135】

アノード

ケースIにおいては、その第一の層Aは、天然または人造黒鉛タイプであり、そのバインダーは水溶性タイプである。層Aを形成するためのコーティングに使用される溶媒は、100%水からなる。この層Aの厚みは、層Bの厚みよりも厚くても、薄くてもよい。その層Bは、硬質炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Sn、Al、Ag、Si、 SiO_x 、 SiO_x -黒鉛または SiO_x -炭素からなるが、ただしXは0より大きいが2未満である。この層Bにおいて使用されるバインダーは、PVDFまたはPTFEタイプであり、使用される溶媒はNMPまたはシクロペンタノンタイプである(図1)。

40

【0136】

ケースIIにおいては、層A'が天然または人造黒鉛タイプであり、NMPまたはシクロペンタノンタイプの溶媒に可溶性のPVDFまたはPTFEタイプのバインダーと共に使用されている。層A'の厚みは、層B'の厚みよりも厚くても、薄くてもよい。

【0137】

その層B'は、硬質炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Sn、Al、Ag、Si、 SiO_x 、 SiO_x -黒鉛または SiO_x -炭素などからなるが、ただしXは0より大きいが2未満である。この層B'において使用されるバインダーは水ベースのものであり、使用される溶媒は100%水からなる。この層B'の厚みは、層A'の厚みよりも厚くても、薄くてもよい。

50

【0138】

多層アノードは、ドクターブレード法を使用するか、あるいは銅コレクター上への押し出し加工によって製造される。その第一の層を銅コレクターの上にコーティングし、その第二の層BまたはB'は、内側層AまたはA'にいかなる溶解や変形をもたらすことなく、その第一の層の上にコーティングする。

【0139】

その他のコーティング方法、すなわち銅（エキスパンドメタル）メッシュの上への垂直コーティング法を使用することも有利である。第一の層AまたはA'を銅メッシュの上にコーティングし、第二の層BまたはB'を、内側層AまたはA'にいかなる顕著な溶解や変形をもたらすことなく、その第一の層AまたはA'の上に押し出し加工する。

10

【0140】

本発明のまた別の好ましい実施態様の、ケースI I Iにおいては、同一のバインダーと同一の溶媒からそれら二つの層を形成させる。その第一の層Aは、銅コレクターの上にコーティングする。層Bはポリプロピレン（PP）の上にコーティングする。その直後に、積層法によって層Bを層Aの上に移行させる。それらの二つの層は、NMP中またはシクロペンタノン中に溶解させた、PVDFまたはPTFEから形成させる。

【0141】

第二のケースにおいては、両方の層を水溶性バインダーから形成させ、使用される溶媒は100%水である。

【0142】

20

いずれの構成においても、層Aの厚みは、層Bの厚みよりも厚くても、薄くてもよい。

【0143】

その他のコーティング方法、たとえば銅（エキスパンドメタル）メッシュの上への垂直コーティング法を使用してもよい。第一の層Aを銅膜の上にコーティングする。第二の層BをPP膜の上に押し出し加工する。次いで後者の層Bを、内側層Aにいかなる変形を与えることなく、積層法により第一の層Aの上に移行させる。

【0144】

また別の有利な実施態様においては、アノードまたはカソードの層の内の少なくとも1層は、物理的方法たとえば、プラズマ蒸着法、蒸発法またはスパッタリングによるか、あるいは化学的方法たとえばCVD法またはスピンドルコーティング、あるいはその他の方法により析出させる（図5）。

30

【0145】

本発明のまた別の好適な変法においては、メカノフュージョン法、プラズマ蒸着法、蒸発法もしくはスパッタリング法タイプの方法、または化学的方法たとえばCVD法、スピンドルコーティング法もしくは等価な方法を用いて、カソード多層材料（LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂）の粒子を、LiFePO₄を用いてコーティングする。

【0146】

同様にして、アノード材料（天然もしくは人造黒鉛または炭素）は、Li₄Ti₅O₁₂、Sn、Al、AgもしくはSi、または後者の少なくとも2種の混合物などの成分の一つを用いてコーティングするのが有利である。

40

【0147】

それらのコーティングされた材料を使用して、PVDFもしくはPTFEタイプのいずれかのバインダーを有するかまたは水溶性バインダーを有するカソードまたはアノードを製造する。

【実施例】**【0148】**

以下の実施例は単に説明のために挙げるのであって、本発明の主題になんらかの限定を加えるものと受け取ってはならない。

【0149】

50

実施例1：LiCoO₂ / LiFePO₄ / Al多層材料

46.87グラムのLiFePO₄、3.01グラムのカーボンブラック、1.42グラムのセロゲン(Cellogen)（登録商標）増粘剤、および1.77グラムのSBRタイプのバインダーを水中で混合した。

【0150】

ドクターブレードを使用して炭素被覆アルミニウムコレクターの上に10ミクロンの電極をコーティングした。得られるLiFePO₄ / Al膜が、第一の固体層を構成した。

【0151】

33.09グラムのLiCoO₂、2.12グラムのカーボンブラック、および4.80グラムのPVDFをNMP(N-メチルピロリドン)の中で混合した。

【0152】

LiFePO₄ / Al膜の上にLiCoO₂カソードをコーティングしたが、そのLiCoO₂層は40ミクロンの厚みを有し、そのカソードは、LiCoO₂ / LiFePO₄ / Alタイプの2層カソードであった（構成1と呼ぶ）。

【0153】

層1の厚みについての不变性の測定結果は95%であったが、これはすなわち、その層の平均の厚みが40ミクロンであって、その層の厚みが38~42ミクロンの間で変動したことである。同じことが固体層2についてもあてはまった。

【0154】

実施例2：LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ / LiFePO₄ / Al多層材料

46.85グラムのLiFePO₄、3.05グラムのカーボンブラック、1.45グラムのセロゲン(Cellogen)（登録商標）増粘剤、および1.78グラムのSBRタイプのバインダーを水中で混合した。

【0155】

ドクターブレードを用いて、10ミクロンのLiFePO₄ / Alの第一の層をコーティングした。

【0156】

第二の層は、NMP中で混合した、33.11グラムのLiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂、2.13グラムのカーボンブラック、および83グラムのPVDFから調製した。その第二の層は、ドクターブレードを使用してLiFePO₄ / Alの第一の層の上に析出させた。その第二の層は40ミクロンの厚みを有していた。

【0157】

そのようにして得られた多層材料は、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ / LiFePO₄ / Alタイプであった（構成2と呼ぶ）。

【0158】

層1の厚みについての不变性の測定結果は95%であったが、これはすなわち、その層の平均の厚みが40ミクロンであって、その層の厚みが38~42ミクロンの間で変動したことである。同じことが固体層2についてもあてはまった。

【0159】

実施例3：SNG12 / Li₄TiO₁₂ / 銅多層材料

46.81グラムのLi₄Ti₅O₁₂、3グラムのカーボンブラック、1.43グラムの増粘剤、および1.75グラムのSBRタイプのバインダーを水中で混合した。ドクターブレードを使用して、銅コレクターの上に電極をコーティングした。Li₄Ti₅O₁₂の第一の層の厚みは10ミクロンであった。

【0160】

33.12グラムのSNG12天然黒鉛、1.06グラムのカーボンブラック、および4.80グラムのPVDFをNMP溶媒中で混合した。

【0161】

ドクターブレードを使用して、Li₄Ti₅O₁₂ / 銅の上に黒鉛の第二の層を析出させた。その第二の層の厚みは50ミクロンであった。そのSNG12黒鉛 / Li₄TiO

10

20

30

40

50

_{1 2} / 銅の構成を構成 3 と呼ぶ。

【0162】

層 1 の厚みについての不变性の測定結果は 9 5 % であったが、これはすなわち、その層の平均の厚みが 4 0 ミクロンであって、その層の厚みが 3 8 ~ 4 2 ミクロンの間で変動したということである。同じことが固体層 2 についてもあてはまった。

【0163】

その層 1 の厚みは 4 5 ± 2 ミクロンであったが、これは不变性 9 5 . 6 % に相当する。

【0164】

実施例 4 : L i₄Ti₅O₁₂ / SNG12 / 銅多層材料

33.15 グラムの天然黒鉛、1.05 グラムのカーボンブラック、および 4.83 グラムの PVDF を NMP 溶媒中で混合した。ドクターブレードを使用して、銅コレクターの上に黒鉛の第一の層をコーティングした。そのようにして得られた第一の層の厚みは、4 5 ミクロンであった。

【0165】

33.12 グラムの L i₄Ti₅O₁₂、3.12 グラムのカーボンブラック、1.42 グラムのセロゲン (C ellogen) (登録商標) 増粘剤、および 1.774 グラムの SBR タイプのバインダーを水中で混合した。

【0166】

ドクターブレードを使用して、黒鉛 / 銅の第一の層の上に第二の層をコーティングした。その第二の層の厚みは 1 0 ミクロンであった。得られた L i₄Ti₅O₁₂ / SNG12 / 銅の構成を構成 4 と呼ぶ。

【0167】

その層 1 の厚みは 4 5 ± 2 ミクロンであったが、これは不变性 9 5 . 6 % に相当する。

【0168】

実施例 5 : 構成 1 による多層材料を用いたリチウムバッテリー

構成 1 / L iPF₆ / E C + D E C / L i タイプの電池を充電して 1 2 ボルトとした。そのバッテリーの温度は 7 5 にまで上昇し、1 分後には 2 5 に戻った。

【0169】

実施例 6 : 構成 2 タイプのバッテリー

L iCOO₂ / L iPF₆ / E C + D E C / L i タイプの電池を充電して 1 2 ボルトとした。その温度は 1 5 0 にまで上昇したが、1 分後には 6 0 にまで戻った。

【0170】

実施例 7 : 構成 1 / L iPF₆ / E C + D E C / 構成 3 のリチウムバッテリー

構成 1 / L iPF₆ / E C + D E C / 構成 2 タイプの電池を 2 C (30 分間) で充電して、その電圧を 2 4 時間 4 . 2 ボルトに保った。

【0171】

構成 3 のアノードには、リチウムの樹脂状結晶や析出物はまったく認められなかった。

【0172】

実施例 8 : 構成 2 / L iPF₆ / 構成 4 のリチウムバッテリー

構成 2 / L iPF₆ / 構成 4 タイプの電池を 2 C (30 分間) で充電して、その電圧を 2 4 時間 4 . 3 ボルトに保った。

【0173】

アノード (構成 4) の上には、リチウムの樹脂状結晶や析出物はまったく認められなかった。

【0174】

実施例 9 : L iCOO₂ / L iPF₆ / 黒鉛のバッテリー

その電極材料が単一層タイプである、L iCOO₂ / L iPF₆ / 黒鉛タイプの電池を 2 C (30 分間) で充電して、その電圧を 2 4 時間 4 . 2 ボルトに保った。

【0175】

この電池の場合、アノードの上にリチウムの析出物が生成するのが観察された。

【0176】

本発明の多層材料の主要な利点の一つは、改良された過充電抵抗性にあって、それにより、その中に電極構成要素としてそれらを組み込んだジェネレーターが得られる。

【0177】

外部物質が原因の過充電が存在すると、ジェネレーターのカソードが強酸性となり、塩を含む粒子の中の電解質と反応して、 $\text{HF} (\text{LiPF}_6)$ または $\text{HCl} (\text{LiClO}_4)$ タイプの酸を形成する。それらの生成反応は発熱反応であって、 LiCO_2 から酸素を発生させ、ジェネレーターの温度をかなり上昇させることとなる。それらの酸が蒸発し、バッテリーの要素部品と反応して、ジェネレーターの内部で発火点に達する。

【0178】

LiFePO_4 タイプまたは強い塩基性 pH のカソードを使用することによって、特に酸の形成が回避され、酸素の発生が防止されることにより、バッテリーの安全性がかなり高くなる。

【0179】

過充電抵抗性能をさらに最適化するためのまた別の方法としては、強塩基性物質たとえば Li_3PO_4 などの層を用いて電気化学的活性物質の粒子をコーティングする方法がある。具体的には、このことによって、充電の際にカソードからの酸が電解質と接触することが防止される。

【0180】

電気化学的活性物質の粒子として、7よりも高い pH を有するもの、たとえば 9.9 の pH を有する LiFePO_4 粒子、および 8.6 の pH を有する LiCO_2 粒子を使用するのが特に有利である。

【0181】

望ましくない過充電現象を最小化あるいはさらに禁止するための、二つの可能な機構を図 1 ~ 4、6、および 7 に示している。

【0182】

具体的な実施態様を用いて本発明を説明してきたが、前記実施態様にいくつかの変化および改良を加えてもよいこと、本発明には、本発明が関わり、上述の本質的な要素に適用することが可能な、活動分野において公知であるかまたは慣用されるであろう本発明の改良、使用または適用が含まれていることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0183】

【図 1】提示された変法 I、II、III および IV に従った本発明の多層材料の構成の一つを示す図である。

【図 2】アノードのためおよびカソードのための本発明の多層材料についての可能な構成の一つを示す図であり、ここでは、隣接する層が各種の水系 / 有機系を用いて形成されている。それらの構成は、層 A および A' の中に存在する活性物質がそれぞれ、ここでは層 B および B' の中に存在しているという点において図 1 に示したものとは異なっている。

【図 3】最初は支持体 PP に付着していた層 B を層 A の上に移行させることによって、本発明の多層材料を形成させることを示す図である。

【図 4】層 A が、固体支持体 1 の上に活性物質 A を（バインダーなしで）スパッタリングさせることにより得られた、本発明の多層材料を示す図である。

【図 5】ケース 1 においては、活性物質が、 LiFePO_4 のより小さな粒径の粒子を用いてコーティングされた活性物質の粒子からなる第二の層の中に組み入れられた本発明の多層材料を示すが、それに対してケース 2 ならびにケース 2 の拡大図を表すケース 3 においては、両方の層の中に同一のバインダーが存在している従来技術の多層材料の断面の形態と、両方の層の中でバインダーが同一ではない本発明（ケース 1）の材料の形態との間の比較を示す図である。

【図 6】電気化学的活性物質が塩基性粒子の層を用いてコーティングされた粒子からなる、本発明の多層材料を示す図である。

10

20

30

40

50

【図7】少なくとも一つの固体層の中に存在する電気化学的活性物質がイオン的に導電性である、本発明の多層材料を示す図である。

【図1】



カソードの構成:

- A: LiFePO₄
- B: LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

アノードの構成:

- A: 天然もしくは人造黒鉛または炭素
- B: Li₄Ti₅O₁₂, Sn, Al, Ag, SiO_x, SiO_x-黒鉛, SiO_x-炭素, 0 < x ≤ 2

ケースI:

1-電流コレクター

A-水溶性バインダーをベースとする層

B-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとする層

ケースII:

A'-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとする層

B'-水溶性バインダーをベースとする層

ケースIII:

1-電流コレクター

A-バインダーなしの層

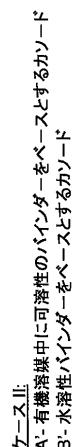
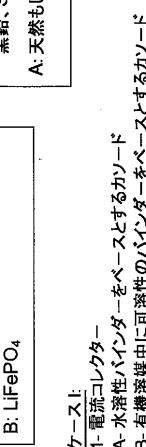
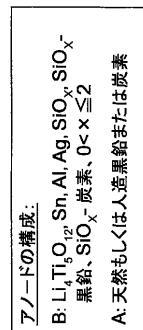
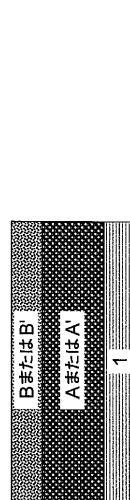
B-バインダーありの層

ケースIV:

A'-バインダーありの層

B'-バインダーなしの層

【図2】



ケースI:

1-電流コレクター

A-水溶性バインダーをベースとするカソード

B-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとするカソード

ケースII:

A'-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとするカソード

B'-水溶性バインダーをベースとするカソード

ケースIII:

1-電流コレクター

A-水溶性バインダーをベースとするカソード

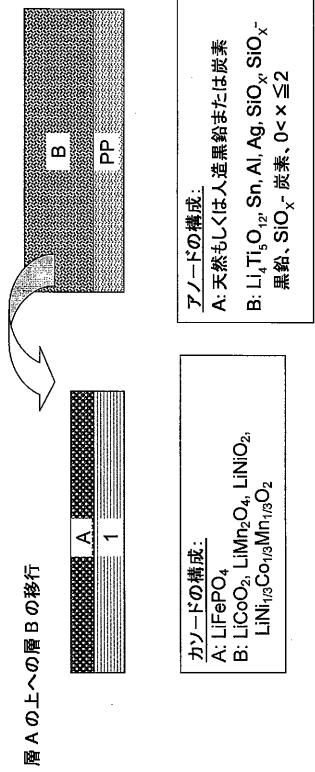
B-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとするカソード

ケースIV:

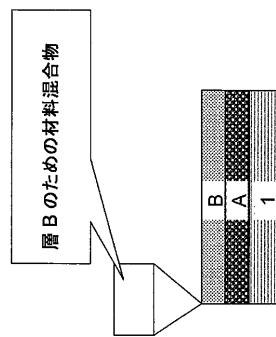
A'-水溶性バインダーをベースとするカソード

B-有機溶媒中に可溶性のバインダーをベースとするカソード

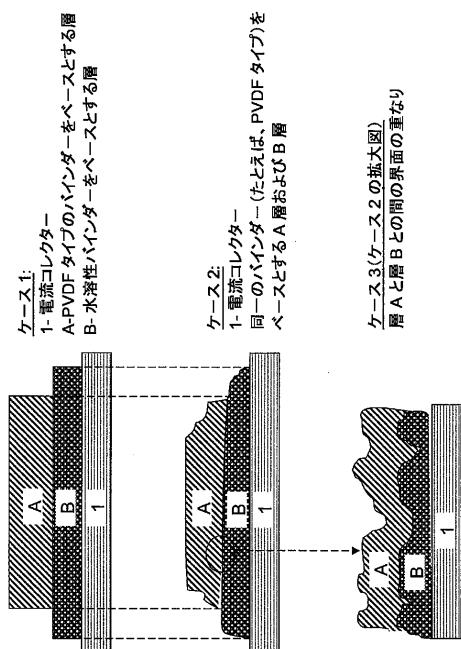
【図3】



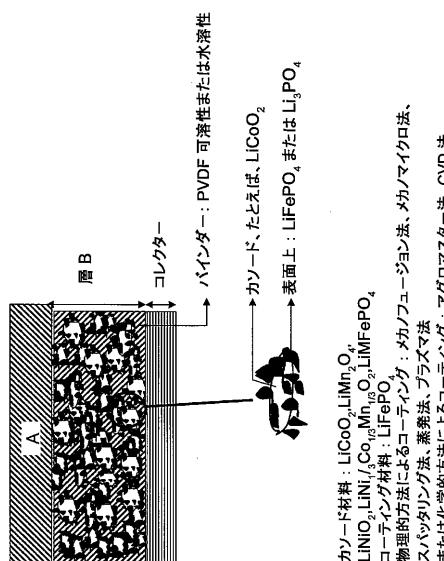
【図4】



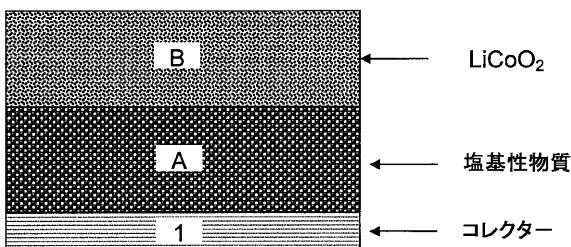
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 4/525 (2010.01)	H 01M 4/525
H 01M 4/58 (2010.01)	H 01M 4/58
H 01M 4/48 (2010.01)	H 01M 4/48
H 01M 4/36 (2006.01)	H 01M 4/36 C
H 01M 4/70 (2006.01)	H 01M 4/36 B
H 01M 4/66 (2006.01)	H 01M 4/36 E
H 01M 10/052 (2010.01)	H 01M 4/70 A
	H 01M 4/66 A
	H 01M 10/052
(74)代理人 100096013 弁理士 富田 博行	
(74)代理人 100116975 弁理士 磯山 朝美	
(72)発明者 ザギ, カリム カナダ国ケベック ジェイ4エム 2エム7, ロングーユ, ベルクール 3672	
(72)発明者 ペティクレール, ミシェル カナダ国ケベック ジエー3エム 3エム7, サンテ・ジュリー, ブールヴァール・デ・オット-ボワ 98-301	
(72)発明者 シャレス, パトリック カナダ国ケベック ジエイ3イー 1ピー2, サン-ジュリー, カリクサ-ラヴァレー 1662	
(72)発明者 ゲルフィ, アブデルバス カナダ国ケベック ジ4イックス 1ドゥブルヴェー2, プロッサル, ブールヴァール・リヴァル 8655	
(72)発明者 ドンティニー, マルタン カナダ国ケベック ジエー0セー 3ジー0, ノートルダム-デュ-モン-カルメル, デ・ダリヤ 3451	
審査官 植前 充司	
(56)参考文献 特開平11-067214 (JP, A) 特開2004-179005 (JP, A) 特開2001-307716 (JP, A) 特開2006-004739 (JP, A) 特開2003-163006 (JP, A) 特開2006-179320 (JP, A) 特開2008-034215 (JP, A)	
(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)	
H 01M 4 / 62	
H 01M 4 / 13	
H 01M 4 / 139	
H 01M 4 / 36	
H 01M 4 / 48	
H 01M 4 / 485	
H 01M 4 / 505	
H 01M 4 / 525	

H 0 1 M 4 / 5 8
H 0 1 M 4 / 6 6
H 0 1 M 4 / 7 0
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2