

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-547115

(P2024-547115A)

(43)公表日 令和6年12月26日(2024.12.26)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
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	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全15頁)

(21)出願番号	特願2024-538023(P2024-538023)	(71)出願人	505005522
(86)(22)出願日	令和4年12月13日(2022.12.13)		アルケマ フランス
(85)翻訳文提出日	令和6年8月20日(2024.8.20)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/085697		、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0
(87)国際公開番号	WO2023/117595	(74)代理人	110001173
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士法人川口国際特許事務所
(31)優先権主張番号	21306900.8	(72)発明者	福山 雄大
(32)優先日	令和3年12月22日(2021.12.22)		京都府下京区中堂寺粟田町93 京都リ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		サーチパーク S C Bナンバー3 アルケ
(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,A T,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	(72)発明者	ビゼー, ステファン
			フランス国、2 7 4 7 0・セルキニー、
			ルット・デュ・リルサン、ベ・ベ・1 9
		(72)発明者	マルシャル, ローレリーヌ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾式被覆電極用バインダー

(57)【要約】

本発明は、一般に、L i イオンタイプのリチウム蓄電池における電気エネルギー貯蔵の分野に関する。より具体的には、本発明は、L i イオン電池のための乾式被覆電極用の非フィブリル化可能バインダーに関する。本発明の別の主題は、前記バインダーを使用して電極を製造する製造方法である。本発明はまた、前記電極を組み込むことによって製造されるリチウムイオン電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

乾式被覆電極用の非フィブリル化可能なバインダーであって、10 μm未満、好ましくは5 μm未満のD50、及び25 μm未満、好ましくは15 μm未満のD90を有する粒径分布を有するフルオロポリマー粉末からなるバインダー。

## 【請求項 2】

前記フルオロポリマーが、フッ化ビニリデン、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、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロブチルエチレン、ペンタフルオロプロペン、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化ア릴エーテル、フッ素化ジオキソールから選択される少なくとも1つのフルオロモノマーを含む、請求項1に記載のバインダー。

10

## 【請求項 3】

前記フルオロポリマーが、フッ化ビニリデンのホモポリマー、並びに少なくとも50重量%のVDFを含有し、コモノマーがクロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンから選択されるコポリマーから選択される、請求項1又は2に記載のバインダー。

## 【請求項 4】

前記フルオロポリマーが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)ホモポリマー又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーである、請求項1～3のいずれか一項に記載のバインダー。

20

## 【請求項 5】

前記フルオロポリマーが、全モノマーに基づいて0.01～15重量パーセントの量で、好ましくは全モノマーに基づいて0.05～5重量パーセントの量で、さらにより好ましくは全モノマーに基づいて0.05～1.5重量パーセントの量で官能化モノマーを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のバインダー。

## 【請求項 6】

少なくとも1つの官能基を有する前記官能化モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びそのような化合物の塩；アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、及び酢酸グリシジルエーテル；エチレンカーボネート、ヒドロキシルエチルアクリレート及びヒドロキシルプロピルアクリレートから選択される、請求項5に記載のバインダー。

30

## 【請求項 7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の非フィブリル化可能バインダー、導電剤及び乾燥活物質を含む乾式被覆電極。

## 【請求項 8】

- 50%～99.9%、好ましくは50%～99.9%の活物質、  
 - 25%～0.05%、好ましくは25～0.5%の導電剤、  
 - 25～0.05%、好ましくは25～0.5%の非フィブリル化バインダー、  
 - 可塑剤、イオン性液体、導電助剤のための分散剤、流動助剤から選択される、0～5%の少なくとも1つの添加剤

40

の質量組成を有し、  
 これら全てのパーセンテージの合計は100%である、請求項7に記載の乾式被覆電極。

## 【請求項 9】

前記導電剤が、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック；カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維等の炭素繊維；SUS粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末からの1つ以上の材料を含む、請求項7又は8に記載の乾式被覆電極。

50

## 【請求項 10】

正極について、前記活物質が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{1+x})$ 、 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$  ( $x$  は 0 以上の実数を表し、 $a = 0.8, 0.6, 0.5$ 、又は  $1/3$ 、 $b = 0.1, 0.2, 0.3$ 、又は  $1/3$ 、 $c = 0.1, 0.2$  又は  $1/3$ )、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  で表される組成を有する異元素置換  $\text{LiMn}$  スピネル ( $M$  は  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Zn}$  から選択される少なくとも 1 つの金属を表し、 $x$  及び  $y$  は独立して 0 ~ 2 の間の実数を表す)、チタン酸リチウム  $\text{Li}_x\text{TiO}_y$  ( $x$  及び  $y$  は独立して 0 ~ 2 の間の実数を表す)、並びに  $\text{LiMPO}_4$  で表される組成を有するリチウム金属リン酸塩 ( $M$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$  又は  $\text{Ni}$  を表す) から選択される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の乾式被覆電極。

10

## 【請求項 11】

負極について、前記活物質が、リチウム合金、金属酸化物、グラファイト又はハードカーボン等の炭素材料、ケイ素、ケイ素合金、及び  $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$  から選択される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の乾式被覆電極。

## 【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載の乾式被覆電極を製造する製造方法であって、  
 - 無溶媒プロセスによって金属基材に適用可能な電極配合物を提供するプロセスを使用して、活物質、粉末形態の非フィブリル化可能ポリマーバインダー及び導電剤を混合するステップと、  
 - 前記電極配合物を無溶媒プロセスによって基材上に堆積させて、 $\text{Li}$  イオン電池電極を得るステップと、  
 - 熱機械的処理により前記電極を圧密化するステップと、  
 を含む方法。

20

## 【請求項 13】

正極、負極及びセパレータを含み、少なくとも 1 つの電極が請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載の乾式被覆電極である  $\text{Li}$  イオン電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、一般に、 $\text{Li}$  イオンタイプのリチウム蓄電池における電気エネルギーの貯蔵の分野に関する。より具体的には、本発明は、 $\text{Li}$  イオン電池のための乾式被覆電極用の非フィブリル化可能バインダー (*non-fibrillizable binder*) に関する。本発明の別の主題は、前記バインダーを使用して電極を製造する製造方法である。本発明はまた、前記電極を組み込むことによって製造されるリチウムイオン電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

$\text{Li}$  イオン蓄電池又はリチウム電池の基本セルは、一般に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  又は  $\text{LiNiO}_2$  等の金属酸化物タイプのリチウム挿入化合物からなるアノード (放電時)、及びカソード (同様に放電時) からなり、その間にリチウムイオンを伝導する電解質が挿入される。

40

## 【0003】

再充電可能又は二次セルは、電池の正極及び負極で起こる関連化学反応が可逆的であるため、一次 (非再充電可能) セルよりも有利である。二次セルの電極は、電荷を印加することによって数回再生することができる。多くの高度な電極システムが、電荷を貯蔵するために開発されてきた。同時に、電気化学セルの能力を改善することができる電解質の開発に多くの努力が払われてきた。

## 【0004】

50

それらの部分については、電極は一般に、少なくとも1つの集電体を含み、集電体の上にフィルムの形態で、いわゆる活物質（活物質は、リチウムに対して電気化学的活性を有するからである）、バインダーとして作用するポリマー、一般にカーボンブラック又はアセチレンブラックである1つ以上の電子伝導性添加剤、及び任意選択で界面活性剤からなる複合材料が堆積される。

#### 【0005】

バインダーは、電池容量に直接寄与しないので、いわゆる不活性成分に数えられる。しかし、電極加工におけるそれらの重要な役割及び電極の電気化学的性能に対するそれらの大きな影響は広く記載されてきた。バインダーの主要な関連する物理的及び化学的特性は、熱安定性、化学的及び電気化学的安定性、引張強さ（強い接着及び凝集）、及び可撓性である。バインダーを使用する主な目的は、電極の固体成分、すなわち活物質及び導電剤の安定なネットワークを形成することである（凝集）。また、バインダーは、複合電極と集電体との密着性（接着性）を確保しなければならない。

10

#### 【0006】

ポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）は、その優れた電気化学的安定性、良好な結合能力、並びに電極材料及び集電体に対する高い接着性のため、リチウムイオン電池において最も一般的に使用されるバインダーである。PVDFは、N-メチルピロリドン（NMP）等の特定の有機溶媒にのみ溶解することができ、N-メチルピロリドンは揮発性であり、可燃性であり、爆発性であり、高い毒性があり、深刻な環境懸念につながる。

20

#### 【0007】

従来の湿式懸濁式の電極の製造方法と比較して、乾式（無溶媒）の製造プロセスはより単純である。これらのプロセスは、揮発性有機化合物の放出を排除し、最終的なエネルギー貯蔵デバイスのより高いエネルギー密度で、より厚い厚さ（ $> 120 \mu\text{m}$ ）の電極を製造する可能性を提供する。製造技術の変化は、電極の活物質にほとんど影響を及ぼさないが、電極の機械的完全性に関するポリマー添加剤は、新しい製造条件に適合されなければならない。

#### 【0008】

Wangらの刊行物（*J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(10): A2151-A2157）は、乾式粉末コーティングプロセスによって作製されたLiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>（NMC）電極の電気化学的性能及び機械的完全性に対するPVDFバインダーの分子量の影響を調査した。これは、PVDFをその融点より上に加熱した後、薄いPVDF層がNMC粒子表面上に生じ得ることを示す。PVDF層の微細構造及び多孔性は、PVDFの分子量に大きく依存する。分子量が増加するにつれて、PVDF層はより多孔質になり、電極の結合強度及び長期サイクル性能を低下させることなくハイレート（high-rate）容量を改善する。しかし、これらの結果は、熱活性化製造方法（200℃で1時間の焼成）を必要とし、Li電池の製造コストを増加させる。

30

#### 【0009】

有機溶媒を使用せずに加工するのに適したLiイオン電池用の新規なバインダー及び電極組成物を開発することが依然として必要とされている。

40

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0010】

【非特許文献1】Wangら、*J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(10): A2151-A2157

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

したがって、本発明は、Liイオン電池のための乾式被覆電極用のバインダーを提供することを指向する。

50

**【課題を解決するための手段】****【0012】**

乾式被覆電極用の非フィブリル化可能なバインダーを提供することが本発明の第一の目的であり、該バインダーは、 $10\ \mu\text{m}$ 未満のD50、及び $25\ \mu\text{m}$ 未満のD90を有する粒径分布を有するフルオロポリマー粉末からなる。

**【0013】**

本発明はまた、前記バインダーを含む、Liイオン電池用の乾式被覆電極を提供することを目的とする。

**【0014】**

また、本発明は、乾式被覆電極の製造方法であって、  
- 「無溶媒」プロセスによって金属基材に塗布可能な電極配合物を提供するプロセスを使用して、活性充填剤、ポリマーバインダー及び導電性充填剤を混合するステップと、  
- 前記電極配合物を乾式プロセスによって金属基材上に堆積させてLiイオン電池電極を得るステップと、  
- 機械的及び/又は熱機械的処理によって前記電極を圧密化するステップとを含む方法に関する。

10

**【0015】**

本発明の別の目的は、負極、正極及びセパレータを備え、少なくとも1つの電極は上記の通りであるLiイオン二次電池である。

**【0016】**

本発明は、上記の必要性に対処することを可能にする。特に、本発明は、以下のことを可能にする技術を提供する。

20

- 電極の凝集及び機械的完全性を確実にし、無溶媒プロセスでは達成することが困難であり得る配合物の良好なフィルム化又は圧密を保証する、
- 金属基材上に接着力を発生させる、
- 電極の厚さ及び幅にわたる電極組成物の均質性を確実にする、
- 電極の厚さ及び幅における均質性を確実にする、
- 電極中の全体的なバインダー含有量（これは、既知の乾燥プロセスの場合、標準的なスラリープロセスの場合よりも依然として高い）を低下させる。

**【0017】**

この技術の利点は、電極の以下の特性、すなわち、厚さにおける組成物の均質性、凝集性、及び金属基材上の接着性を改善することである。それはまた、電極において必要とされるバインダーの割合の低減、並びに接着力を改善するために必要とされる熱処理の温度及び持続時間の低下を可能にする。

30

**【図面の簡単な説明】****【0018】**

【図1】 $n^{\circ}2$ 及び4が本発明によるバインダーを含有する4つのカソードの剥離強度の結果を示す図である。

【図2】 $n^{\circ}2$ 及び4が本発明によるバインダーを含有する4つのアノードの剥離強度の結果を示す図である。

40

**【発明を実施するための形態】****【0019】**

これから本発明を以下の説明においてより詳細に説明する。

**【0020】**

第1に、本発明は、乾式被覆電極用の非フィブリル化可能なバインダーに関し、該バインダーは、 $10\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 未満のD50及び $25\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 未満のD90を有する粒径分布を有するフルオロポリマー粉末からなる。

**【0021】**

様々な実施形態によれば、前記バインダーは以下の特徴を有し、これらの特徴は適用可能な場合組み合わせられる。

50

## 【0022】

Dv50は、粒子の累積サイズ分布の50パーセントイル（体積）における粒径である。このパラメータは、レーザー粒径分布によって決定することができる。これは、本明細書に列挙される全てのDv50にあてはまる。

## 【0023】

D90は、粒子の累積サイズ分布の90パーセントイル（体積）における粒径である。このパラメータは、レーザー粒径分布によって決定することができる。これは、本明細書に列挙される全てのDv90にあてはまる。

## 【0024】

「フルオロポリマー」という用語は、少なくとも1つのフルオロモノマーの重合によって形成されるポリマーを意味し、熱可塑性であるホモポリマー、コポリマー、ターポリマー及び高級ポリマーを含む。本発明のある特定の実施形態におけるフルオロポリマーは、少なくとも50モルパーセントの1つ以上のフルオロモノマーを重合形態で含有する。

10

## 【0025】

「熱可塑性」とは、本明細書では、非弾性ポリマーを意味すると理解される。弾性ポリマーは、Special Technical Publicationの第184号のASTMによって示されるように、周囲温度でその初期長さの2倍まで伸ばすことができ、応力を解放した後、約10%以内までその初期長さを急速に再開するポリマーであると定義される。

## 【0026】

本発明の実施において有用なフルオロモノマーとしては、例えば、フッ化ビニリデン（VDF又はVF2）、テトラフルオロエチレン（TFE）、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、ヘキサフルオロプロペン（HFP）、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロブチルエチレン（PFBE）、ペンタフルオロプロペン、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アリルエーテル、フッ素化ジオキソール、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

20

## 【0027】

本発明の製造方法によって製造される特に好ましいコポリマーは、VDFと、HFP、TFE又はCTFEとのコポリマーであって、約50～約99重量パーセントのVDF、より好ましくは約70～約99重量パーセントのVDFを含む。

30

## 【0028】

ここで使用される「PVDF」という用語は、フッ化ビニリデン（VDF）ホモポリマー又はVDFと少なくとも1つの他のモノマーとのコポリマーであって、VDFが少なくとも50重量%に相当するコポリマーを含む。

## 【0029】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、フッ化ビニリデンのホモポリマー、並びに好ましくは少なくとも50重量%のVDFを含有し、モノマーはクロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンから選択されるコポリマーから選択される。

40

## 【0030】

好ましくは、フルオロポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）ホモポリマー、又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーであって、HFPのレベルは50重量%以下、好ましくは40重量%以下であるコポリマーである。

## 【0031】

本発明による非フィブリル化バインダーは、1つ以上のフルオロポリマーを含む。

## 【0032】

フルオロポリマーは、カルボキシル、エポキシ、カルボニル又はヒドロキシルから選択される少なくとも1つの官能基を有するモノマーをさらに含む。カルボキシル官能基を導入することができるモノマーの例は、スルホン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基並び

50

にそれらの塩又は無水物からなる群から選択される遊離酸、塩形態又は無水物形態の不飽和一塩基酸モノマー又は不飽和二塩基酸モノマーである。このようなモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びこのような化合物の塩である。エポキシ官能基を導入することができるモノマーの例は、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、及び酢酸グリシジルエーテルである。カルボニル官能基を導入することができるモノマーの例は、エチレンカーボネートである。ヒドロキシル官能基を導入することができるモノマーの例は、ヒドロキシルエチルアクリレート及びヒドロキシルプロピルアクリレートである。

**【0033】**

10

官能化モノマーは、全モノマーに基づいて0.01~15重量パーセントの量で使用され得る。好ましくは、それらは、全モノマーに基づいて0.05~5重量パーセントの量で、さらにより好ましくは全モノマーに基づいて0.05~1.5重量パーセントの量で使用される。

**【0034】**

官能化フルオロポリマーは、主として、懸濁系、エマルジョン系及びマイクロエマルジョン系を含む不均質重合反応によって生成される。一般に、これらの反応のそれぞれは、適切な反応媒体中に少なくとも1つの酸官能化モノマー又はその塩、少なくとも1つのフルオロモノマー及びラジカル開始剤を必要とする。さらに、ハロゲン含有モノマーの乳化重合は、一般に、重合反応の間、反応物及び反応生成物の両方を乳化することができる界面活性剤を必要とする。

20

**【0035】**

一実施形態によれば、本発明で使用されるフルオロポリマーは、フッ素化界面活性剤の非存在下で乳化重合製造方法によって調製される。

**【0036】**

いくつかの変形形態では、WO2012/030784に開示される製造方法と同様の製造方法を使用して、本発明で使用される官能化フルオロポリマーを調製することができる。重合に使用される温度は、20~130で変化し得る。重合に使用される圧力は、280~20,000kPaで変化し得る。

**【0037】**

30

攪拌機及び熱制御手段を備えた加圧重合反応器に、水、好ましくは脱イオン水、1つ以上の官能化モノマー及び少なくとも1つのフルオロモノマーを充填する。混合物は、界面活性剤、緩衝剤、防汚剤又はポリマー生成物の分子量調節のための連鎖移動剤の1つ以上を任意に含有してもよい。単数又は複数のモノマーを導入する前に、重合反応のための、酸素を含まない環境を得るために、好ましくは空気を反応器から除去する。重合成分を入れる順序は変えることができるが、一般に、官能化モノマーの少なくとも一部がフルオロモノマーの重合の開始前に水性反応媒体中に存在することが好ましい。さらなる量の官能化モノマーを、反応中に反応器に供給してもよい。

**【0038】**

一実施形態では、水、開始剤、官能化モノマー及び任意選択で界面活性剤、防汚剤、連鎖移動剤及び/又は緩衝剤を反応器に充填し、反応器を所望の反応温度まで加熱する。次いで、フルオロモノマーを、好ましくは本質的に一定の圧力を提供する速度で反応器に供給する。あるいは、フルオロモノマー、官能化モノマー及び開始剤は、1つ以上の任意の構成成分と共に反応器に供給することができる。モノマーの供給は、所望の重量のモノマーが反応器に供給されたときに終了する。追加のラジカル開始剤を任意に添加し、反応物を適切な時間反応させる。反応器圧力は、反応器内のモノマーが消費されるにつれて低下する。

40

**【0039】**

重合反応の完了時に、反応器を周囲温度にし、残留未反応モノマーを大気圧まで通風する。次いで、フルオロポリマーを含有する水性反応媒体は、ラテックスとして反応器から

50

回収される。ラテックスは、反応成分、すなわち、水、界面活性剤、開始剤（及び/又は開始剤の分解生成物）及び官能化フルオロポリマー固体の安定な混合物からなる。ラテックスは、約10～約50重量パーセント、好ましくは20～40重量%のポリマー固体を含有し得る。ラテックス中のポリマーは、約30nm～約800nmのサイズ範囲を有する小粒子の形態である。

【0040】

重合後、ポリマーを攪拌し、増粘し、乾燥させる。

【0041】

フルオロポリマー粉末は、様々な製造方法によって得ることができる。粉末は、エマルジョン又は懸濁液合成製造方法によって、噴霧乾燥による乾燥によって、又は凍結乾燥によって直接得ることができる。粉末はまた、凍結粉碎等の粉碎技術によって得られてもよく、この場合、生成物は、粉碎前に、例として液体窒素を用いて室温よりも低い温度にされる。

10

【0042】

フルオロポリマー粉末は、10 $\mu$ m未満の直径D<sub>v</sub>50及び25 $\mu$ m未満のD<sub>v</sub>90を特徴とする粒径を有する。粉末製造ステップの終わりに、すなわち重合及び乾燥ステップの後で、D<sub>v</sub>50及びD<sub>v</sub>90がそれぞれ10 $\mu$ m及び25 $\mu$ mを上回る場合、粒径は、選択若しくはスクリーニング法によって、及び/又は粉碎によって調整及び最適化することができる。

【0043】

非フィブリル化可能なバインダーの粒径を減少させるための好適な方法は、加圧ジェット粉碎製造方法である。例えば、非フィブリル化可能なバインダーをエアジェットミルに入れ、「エアジェット粉碎」して、粒径を10 $\mu$ m未満のD<sub>v</sub>50及び25 $\mu$ m未満のD<sub>v</sub>90を有するように低下させることができる。

20

【0044】

本発明はまた、前記非フィブリル化可能バインダー、導電剤及び乾燥活物質を含む、Liイオン電池用の乾式被覆電極を提供することを目的としている。

【0045】

乾式被覆電極の質量組成は、

- 50%～99.9%の活物質、好ましくは50%～99.9%の活物質、
- 25%～0.05%、好ましくは25～0.5%の導電剤、
- 25～0.05%、好ましくは25～0.5%の非フィブリル化バインダー、
- 可塑剤、イオン性液体、導電助剤のための分散剤、流動助剤から選択される0～5%

30

の少なくとも1つの添加剤であり、

これら全てのパーセンテージの合計は100%である。

【0046】

乾式被覆電極中の導電剤は、導電性を改善することができる1つ以上の材料を含む。いくつかの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維等の炭素繊維、SUS粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末が挙げられる。

40

【0047】

活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な材料である。

【0048】

一実施形態によれば、前記電極はアノードである。

【0049】

ある実施形態によれば、前記電極はカソードである。

【0050】

正極活物質の一部の例としては、LiCoO<sub>2</sub>、Li(Ni, Co, Al)O<sub>2</sub>、Li(1+x)、Ni<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>(xは0以上の実数を表し、a=0.8、0.6、0.5、又は1/3、b=0.1、0.2、0.3、又は1/3、c=0.1、0.2又は1/

50

3)、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ で表される組成を有する異元素置換 $\text{LiMn}$ スピネル、(MはAl、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる少なくとも1つの金属を表し、x及びyは独立して0~2の実数を表す)、チタン酸リチウム $\text{Li}_x\text{TiO}_y$ (x及びyは独立して0~2の間の実数を表す)、並びに $\text{LiMPO}_4$ で表される組成を有するリチウム金属リン酸塩(MはFe、Mn、Co又はNiを表す)が挙げられる。これらの中でも、正極活物質として $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ を用いることが好ましい。

【0051】

また、上記材料の各々の表面を被覆してもよい。被覆材は、リチウムイオン伝導性を有し、活物質の表面に被覆層の形態で保持可能な材料を含むものであれば特に限定されない。被覆材料の例としては、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が挙げられる。

10

【0052】

正極活物質の形状は特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。

【0053】

負極活物質の例としては、例えば、リチウム合金、金属酸化物、グラファイト又はハードカーボン等の炭素材料、ケイ素、ケイ素合金、及び $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ が挙げられる。グラファイトが好ましい。

【0054】

負極活物質の形状は特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。

20

【0055】

また、乾式被覆電極の製造方法に関し、前記製造方法であって

- 無溶媒プロセスによって金属基材に適用可能な電極配合物を提供するプロセスを使用して、活物質、上記の粉末形態の非フィブリル化可能ポリマーバインダー及び導電剤を混合するステップと、

- 前記電極配合物を無溶媒プロセスによって基材上に堆積させて、 $\text{Li}$ イオン電池電極を得るステップと、

- 熱機械的処理(機械的圧力とともに、ポリマーの融解温度より50℃まで高い温度の適用)により前記電極を圧密化するステップと

30

を含む方法。

【0056】

「無溶媒」プロセスは、堆積ステップの後に残留溶媒蒸発ステップを必要としないプロセスである。

【0057】

一実施形態によれば、粉末の混合ステップの後、電極は、溶媒の少ない噴霧プロセスによって、空気圧噴霧プロセスによって、静電噴霧によって、流動粉末床への浸漬によって、散布によって、静電スクリーン印刷によって、回転ブラシによる堆積によって、投入回転ロールによる堆積によって、カレンダー加工によって、金属基材上に配合物を堆積させることによって製造される。

40

【0058】

一実施形態によれば、粉末の混合ステップの後、電極は、無溶媒スプレープロセスによって2つのステップで製造される。第1のステップは、押出、カレンダー加工又は熱圧縮のような熱機械的プロセスを用いて、予備混合配合物から自立型フィルムを製造することにある。第2のステップでは、カレンダー加工又は熱圧縮のような温度及び圧力を組み合わせるプロセスによって、自立型フィルムを金属基材上に積層する。

【0059】

活物質に対する導電剤の質量比は、0.1~10%であることが好ましく、0.5~7%であることがより好ましい。

【0060】

50

活物質に対するバインダーの質量比は、0.1～10%であることが好ましく、0.5～7%であることがより好ましい。

【0061】

一実施形態によれば、電極成分は全て、従来の方法に従って一度に混合され、電極配合物をもたらす。

【0062】

一実施形態では、前記電極配合物は、静電スクリーン印刷によって基材に塗布される。基材のいくつかの例は、金属箔及び金属メッシュ等の集電体、ポリマーフィルム、又は固体電池の固体電解質層である。

【0063】

電極の好ましい厚さは0.1 $\mu$ m～1000 $\mu$ m、好ましくは0.1 $\mu$ m～300 $\mu$ mである。

【0064】

本発明の別の主題は、正極、負極及びセパレータを備え、少なくとも1つの電極が上記の乾式被覆電極であるLiイオン電池である。

【実施例】

【0065】

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明する。

【0066】

<材料>

PVDF 1：約1重量%の官能化率及び165の溶融温度を有し、アクリル酸部分で官能化されたフッ化ビニリデンのホモポリマー。

PVDF 2：フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレン（約5重量%のHFP）とのコポリマーであって、約1重量%の官能価を有するアクリル酸部分を含み、145の溶融温度を特徴とするコポリマー。

【0067】

<方法>

粒径分布測定：Malvern INSITEC System粒径分析器を使用し、粉末に対し、100mmの焦点でレーザー回折による乾式経路によって測定を行う。

【0068】

溶融温度は、規格ISO 11357-3に従ってDSC（示差走査熱量測定）によって測定され、溶融吸熱のピークにおいて測定される。

【0069】

<バインダーの粒径の低下>

PVDF 1及びPVDF 2を、ホソカワ（Hosokawa）製の実験室規模の装置を用いてエアジェット粉砕して、粒径を低下させた。

【0070】

<カソード1>

LMO、Super PLi（Imerys）及びPVDF 1を、蓋付きの100mlプラスチックボトルに添加した。LMO、Super PLi、及びPVDF 1の重量比は、90：5：5であった。粉末を混合ローター上において110rpmで1時間混合した。混合粉末を、スクリーンから1cm離れて配置されたアルミニウム箔に1kVでTS-1（静電スクリーン印刷機器、Berg Co., Ltd.）で塗布した。箔とともに、印刷された粉末を、ロールプレス（SA-602、テスター産業）において、室温、29.4kN荷重、0.5m/分の速度で圧縮した。調製した電極を、いくつかの修正を加えてASTM D903の180°剥離試験方法に従って、剥離強度について試験した。

【0071】

<カソード2>

バインダーをエアジェット粉砕されたPVDF 1に変更した以外は、カソード1の調製

10

20

30

40

50

と同じ方法を使用した。

【0072】

<カソード3>

バインダーをP V D F 2に変更した以外は、カソード1の調製と同じ方法を使用した。

【0073】

<カソード4>

バインダーをエアジェット粉碎されたP V D F 2に変えた以外は、カソード1の調製と同じ方法を使用した。

【0074】

<アノード1>

158-C(グラファイト、B T R)及びP V D F 1を、蓋付きの100mlプラスチックボトルに添加した。158-CとP V D F 1との重量比は95:5であった。粉末を混合ローター上において110rpmで1時間混合した。混合粉末を、スクリーンから1cm離れて配置された銅箔に、1kVでT S - 1(静電スクリーン印刷機器、B e r g C o . , L t d .)で塗布した。箔とともに、印刷された粉末をロールプレス(S A - 602、テスター産業)で60、14.7kN荷重、0.5m/分の速度で圧縮した。調製した電極を、いくつかの修正を加えてA S T M D 9 0 3の180°剥離試験方法に従って、剥離強度について試験した。1N/m未満の剥離強度値は、電極が脆弱すぎて取り扱いが不可能であるため、OKではない(「NOK」と略される)と見なした。

10

【0075】

<アノード2>

バインダーをエアジェット粉碎されたP V D F 1に変えた以外は、アノード1の調製と同じ方法を使用した。

20

【0076】

<アノード3>

バインダーをP V D F 2に変更した以外は、アノード1の調製と同じ方法を使用した。

【0077】

<アノード4>

バインダーをエアジェット粉碎されたP V D F 2に変えた以外は、アノード1の調製と同じ方法を使用した。

30

【0078】

剥離試験の結果を図1及び2に示す。

【0079】

図1は、カソード1、2、3、及び4の剥離試験結果を示す。

【0080】

図2は、アノード1、2、3、及び4の剥離試験結果を示す。

【0081】

アノード1、3及び4では均質な電極が得られなかったため、剥離試験は行わなかった。

【0082】

フィブリル化不可能なバインダーの粒径分布(P S D)及び接着結果を以下の表1に示す。

40

【0083】

50

【表 1】

	D50 (μm)	D90 (μm)	接着結果
PVDF1	8.2	26.5	NOK
エアジェット粉砕された PVDF1	1.0	2.5	OK
PVDF2	8.3	29.4	NOK
エアジェット粉砕された PVDF2	1.8	7.0	OK

表 1

10

【図面】

【図 1】



Fig. 1

【図 2】

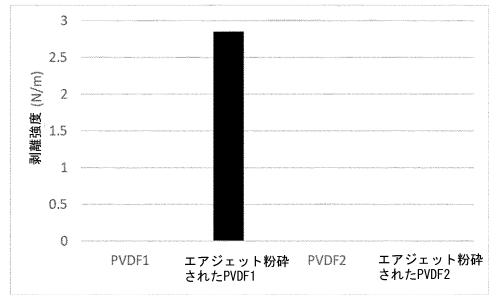


Fig. 2

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2022/085697

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	H01M4/04	H01M4/139 H01M4/62 H01M10/0525
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/116461 A1 (AGC INC [JP]) 11 June 2020 (2020-06-11) examples; compounds mother particles 1 - 3 -----	1, 2, 5
X	US 2021/024702 A1 (YAMABE ATSUMI [JP] ET AL) 28 January 2021 (2021-01-28) examples; compounds powders I1, I2 -----	1, 2, 5
A	US 2019/305316 A1 (WANG ZIYING [US] ET AL) 3 October 2019 (2019-10-03) claims 1, 2, 7, 15, 16 -----	1-13
A	US 2020/313193 A1 (SHIN JOON HO [US] ET AL) 1 October 2020 (2020-10-01) examples -----	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>27 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>04/04/2023</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Duval, Monica</b>

1

10

20

30

40

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
**PCT/EP2022/085697**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>WO 2020116461 A1</b>	<b>11-06-2020</b>	<b>CN 113166442 A</b>	<b>23-07-2021</b>
		<b>JP WO2020116461 A1</b>	<b>28-10-2021</b>
		<b>KR 20210100092 A</b>	<b>13-08-2021</b>
		<b>TW 202031693 A</b>	<b>01-09-2020</b>
		<b>WO 2020116461 A1</b>	<b>11-06-2020</b>
<b>US 2021024702 A1</b>	<b>28-01-2021</b>	<b>CN 112334534 A</b>	<b>05-02-2021</b>
		<b>EP 3816226 A1</b>	<b>05-05-2021</b>
		<b>JP WO2020004339 A1</b>	<b>05-08-2021</b>
		<b>KR 20210024996 A</b>	<b>08-03-2021</b>
		<b>TW 202000804 A</b>	<b>01-01-2020</b>
		<b>US 2021024702 A1</b>	<b>28-01-2021</b>
<b>US 2019305316 A1</b>	<b>03-10-2019</b>	<b>CN 111919315 A</b>	<b>10-11-2020</b>
		<b>EP 3776696 A1</b>	<b>17-02-2021</b>
		<b>JP 2021519495 A</b>	<b>10-08-2021</b>
		<b>KR 20200138263 A</b>	<b>09-12-2020</b>
		<b>US 2019305316 A1</b>	<b>03-10-2019</b>
		<b>US 2023075404 A1</b>	<b>09-03-2023</b>
		<b>WO 2019191397 A1</b>	<b>03-10-2019</b>
<b>US 2020313193 A1</b>	<b>01-10-2020</b>	<b>CN 113939925 A</b>	<b>14-01-2022</b>
		<b>EP 3948985 A1</b>	<b>09-02-2022</b>
		<b>JP 2022527458 A</b>	<b>02-06-2022</b>
		<b>KR 20210143777 A</b>	<b>29-11-2021</b>
		<b>US 2020313193 A1</b>	<b>01-10-2020</b>
		<b>WO 2020205447 A1</b>	<b>08-10-2020</b>

10

20

30

40

50

---

 フロントページの続き

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

フランス国、69491・ピエール・ベニット・セデックス、リュ・アンリ・モワサン、セ・エス  
 ・42063、アルケマ - セ・エール・エール・ア

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07  
 CB08 CB09 CB11 DA09 DA10 DA11 DA18 EA02 EA08 EA24 FA17  
 GA02 GA03 GA10 HA01 HA02 HA05