

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6008875号
(P6008875)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136

請求項の数 17 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-550954 (P2013-550954)	(73) 特許権者	509040226
(86) (22) 出願日	平成24年1月27日(2012.1.27)		ネグゼオン・リミテッド
(65) 公表番号	特表2014-510362 (P2014-510362A)		Nexxon Ltd
(43) 公表日	平成26年4月24日(2014.4.24)		イギリス国、オーエックス14・4エスビー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2012/050174		ー オックスフォードシャー、アビンドン
(87) 国際公開番号	W02012/101450		、ミルトン・パーク 136
(87) 国際公開日	平成24年8月2日(2012.8.2)		136 Milton Park, Abingdon, Oxfordshire OX14 3SB, United Kingdom
審査請求日	平成27年1月23日(2015.1.23)		
(31) 優先権主張番号	1101427.1	(74) 代理人	100107766
(32) 優先日	平成23年1月27日(2011.1.27)		弁理士 伊東 忠重
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池セル用バインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気活性材料およびバインダーを有する複合電極材料であって、

a 前記電気活性材料は、シリコン、スズ、グラファイト、ハードカーボン、ガリウム、ゲルマニウム、電気活性セラミック材料、遷移金属酸化物、カルコニド、またはこれらの電気活性材料の1もしくは2以上で構成された構造の1または2以上を含み、

b 前記バインダーは、

(i) マレイン酸およびマレイン酸誘導体から選定された、20から100%のモノマー単位、および

(ii) アクリル酸またはアクリル酸誘導体から選定された、0から80%のモノマー単位からなるポリマーの金属イオン塩を有し、

前記金属イオンは、ナトリウムおよびカリウムの一つまたは両方から選択され、ただし、ポリ(マレイン酸- α -アクリル酸)ナトリウムを除き、

前記塩の形成度は、40から80%であることを特徴とする複合電極材料。

【請求項 2】

電気活性材料およびバインダーを有する複合電極材料であって、

a 前記電気活性材料は、シリコン、スズ、グラファイト、ハードカーボン、ガリウム、ゲルマニウム、電気活性セラミック材料、遷移金属酸化物、カルコニド、またはこれらの電気活性材料の1もしくは2以上で構成された構造の1または2以上を含み、

b 前記バインダーは、

10

20

(i) マレイン酸およびマレイン酸誘導体から選定された、20から100%のモノマー単位、および

(ii) アクリル酸またはアクリル酸誘導体から選定された、0から80%のモノマー単位からなるポリマーの金属イオン塩を有し、

前記金属イオンは、ナトリウムおよびカリウムの一つまたは両方から選択され、ただし、ポリ（マレイン酸-*c o*-アクリル酸）ナトリウムを除き、

前記バインダーは、破壊までに、その元の長さの最大5倍まで延伸可能であることを特徴とする複合電極材料。

【請求項3】

前記マレイン酸モノマー単位は、エチレンマレイン酸単位であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合電極材料。

10

【請求項4】

前記電気活性材料は、シリコン材料であり、シリコン含有粒子、チューブ、ワイヤ、ナノワイヤ、ファイバ、ロッド、シート、およびリボンの1または2以上を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載の複合電極材料。

【請求項5】

前記シリコン含有粒子は、生シリコン含有粒子、シリコン含有ピラー化粒子、シリコン含有基板粒子、シリコン含有多孔性粒子、およびシリコン含有多孔性粒子断片の1または2以上を有することを特徴とする請求項4に記載の複合電極材料。

【請求項6】

20

さらに、導電性材料を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の複合電極材料。

【請求項7】

前記バインダーは、ポリ（エチレン-*a l t*-マレイン酸）のナトリウム塩であり、
前記電気活性材料は、シリコン含有ピラー化粒子およびシリコン含有生粒子の少なくとも一つから選定されることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一つに記載の複合電極材料。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか一つに記載の複合電極材料を製造する方法であって、
当該方法は、バインダー溶液を形成するステップと、前記バインダー溶液を電気活性材料と混合するステップとを有し、

30

a 前記バインダー溶液は、溶媒中で、ポリマーとともに金属イオンの塩を混合することにより形成され、前記ポリマーは、

(i) マレイン酸およびマレイン酸誘導体から選定された、20から100%のモノマー単位、および

(ii) アクリル酸またはアクリル酸誘導体から選定された、0から80%のモノマー単位で構成され、

b 前記電気活性材料は、シリコン、スズ、グラファイト、ハードカーボン、ガリウム、ゲルマニウム、電気活性セラミック材料、遷移金属酸化物、カルコニド、およびこれらの合金もしくは混合物の1または2以上を含むことを特徴とする方法。

40

【請求項9】

前記金属イオンの塩は、ナトリウムならびにカリウムの水酸化物および／または炭酸塩を含む群から選定されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記溶媒は、エタノール、プロパノール、およびブタノールを含む群から選定されたアルコール、水、またはこれらの混合物の1または2以上から選定されることを特徴とする請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】

前記電気活性材料は、シリコン材料であり、シリコン含有粒子、チューブ、ワイヤ、ナノワイヤ、ファイバ、ロッド、シート、およびリボンを有する群から選定されることを特

50

徴とする請求項8乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】

前記電気活性材料は、生シリコン含有粒子、シリコン含有ピラー化粒子、シリコン含有基板粒子、シリコン含有多孔性粒子、およびシリコン含有多孔性粒子断片を有する群から選定されたシリコン含有電気活性材料であることを特徴とする請求項8乃至11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】

前記バインダーと混合される前に、追加の電気活性材料および導電性材料から選定された1または2以上の追加の成分が、前記シリコン含有電気活性材料を含むスラリーまたは分散物の形態に形成されることを特徴とする請求項8乃至12のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項14】

集電体と、請求項1乃至7のいずれか一つに記載の複合電極材料とを有する電極。

【請求項15】

請求項14に記載の電極を製造する方法であって、
基板の上に、請求項1乃至7のいずれか一つに記載の複合電極材料を形成するステップと、
前記形成された材料を、集電体と接続するステップと、
を有する方法。

20

【請求項16】

カソードと、電解質と、請求項14に記載の電極を有するアノードと、を有する電気化学セル。

【請求項17】

請求項16に記載の電気化学セルを含む装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料のためのバインダー；前記バインダーを含む複合電極材料；前記複合電極材料を含む電極、特に負極；前記バインダー及び／又は複合電極材料を含む電極又はアノードを含むセル；及び前記セルを含む装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン再充電可能電池などの二次電池は、リチウム、カリウム、カルシウム又はマグネシウムイオンなどの1又は複数の電荷キャリアが、放電の際には負極から正極へ移動し及び再充電相の際には戻る、ひとつの種類の電池を含む。かかる二次電池は通常は消費者用電子装置に共通して使用されており、これらは一般に優れたエネルギー対重量比を示し、メモリー効果は無視できる程度であり、不使用時の電荷損失が遅い。これらの高エネルギー密度特性は、これらが、航空機、軍事用途及び自動車用途で使用され得ることを意味する。二次電池の他の種類は、シリコン・空気電池などの金属・空気電池であり、これはカソードで酸素の還元及びアノードで酸化を用いて電流を生成させるものである。

40

【0003】

リチウムイオン再充電可能電池（セル）などの二次電池は通常、負極（以下アノードとする）、正極（以下カソードとする）及び電解質を含む。前記アノードは従来、グラファイト系複合体を設けた銅集電装置を含む。前記カソードは一般的に、電荷キャリア種を含む材料から形成されるか、又は電荷キャリア種を含む複合体層が設けられた集電装置を含む。荷電キャリアとして通常使用される例は、リチウム、ナトリウム及びカリウムなどのアルカリ金属イオン及びカルシウム及びマグネシウムなどのアルカリ土類金属イオンを含む。リチウムイオン再充電可能電池では、前記カソードは従来、リチウム含有金属酸化物系複合体が設けられたアルミニウム集電装置を含む。多孔性プラスチックスペーサー又はセパレーターが、前記アノード及びカソードの間に設けられ、液体電解質が前記多孔性ブ

50

ラスチックスペーサー、前記複合体アノード層及び前記複合体カソード層の間に分散される。

【0004】

前記電池は、前記アノード及びカソードの集電装置間に充電電圧を適用して充電され得る。リチウムイオン電池の充電の際には、リチウムイオンは、前記カソードの前記リチウム含有複合金属酸化物層から前記アノードへ移動し、そこで、挿入として知られるプロセスで、グラファイト内に埋め込まれ、リチウム挿入化合物、例えば LiC_6 を形成する。放電プロセスでは、前記リチウムイオンは前記グラファイトから抽出され又は除去されて前記電解質を通じて前記カソードへ戻る。同様に、ナトリウム又はマグネシウム系電池の充放電もまた、ナトリウム又はマグネシウムイオンそれぞれの電極間での可逆的移動が必要とされる。

10

【0005】

仕事は、前記電池から、閉鎖外部回路を設けることで放電させることで得られる。得られる有用な仕事量は、適用される充電電圧と同じく前記アノード及びカソードの活性材料の重量容量に依存する。リチウムインターカレーショングラファイト材料は、例えば理論上の最大重量容量 372mAh/g を持つ。このグラファイト系電極で与えられる重量容量は多くの応用には十分ではあるが、より電力を必要とする新たな応用の開発は、グラファイトよりも大きい重量容量を持つ電極材料を含むリチウムイオン再充電可能電池を開発を必要とする。このことは、シリコン、ゲルマニウム、スズ又はガリウム系複合体層が前記集電装置に適用されるアノードなどの電極の開発を促してきた。グラファイト同様、シリコンもまた、電池の充電相でリチウムと挿入化合物を形成する。リチウム・シリコン挿入化合物、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ は最大理論重量容量 4200mAh/g を持つ。ゲルマニウムもまたリチウム挿入化合物 $\text{Li}_{21}\text{Ge}_5$ を形成し、これは最大理論重量容量 1624mAh/g を持つ。スズもまたリチウム挿入化合物 $\text{Li}_{21}\text{Sn}_5$ を形成し、これは最大理論重量容量 1000mAh/g を持つ。ガリウムのリチウム挿入化合物も知られており、最大理論重量容量 577mAh/g を持つ。シリコン、ゲルマニウム、ガリウム及びスズ系アノードを含む電池は、グラファイト系アノードに比較して潜在的により高い本来的容量を持つものであり；これらのより高いエネルギー密度は、そのような電池は、大きな電力を要する装置に使用するために、潜在的に有用である、ということを意味する。

20

【0006】

残念なことに、リチウム挿入又は抽出若しくは除去（充放電相それぞれにおいて、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム及びスズアノード材料内に）のプロセスは、大きな体積変化を伴い（例えば、シリコン化合物では充電の際に最大 300% の体積が増加する）、この変化はグラファイトアノードを含む電池で見られる変化よりもずっと大きい変化である。これらの大きな体積変化は、前記電極構造内に大量の応力を蓄積する結果となり、これは、前記電極材料に亀裂を生じさせて、前記複合体材料内での凝集性を損ない及び前記集電装置から前記複合電極材料の接着性を損なうこととなる。

30

【0007】

ほとんどの二次電池用途では、前記電極集電装置へ適用される前記複合体層（シリコン又はグラファイト）は通常は、シリコン、スズ、ゲルマニウム、ガリウム又はグラファイトなどの電気活性材料及びバインダーを含む。バインダーは、前記複合体電極の部品間に良好な接着性、前記電気活性材料と前記集電装置との優れた接着性を与え、かつ前記電気活性材料と前記集電装置との間の優れた導電性を与えるために使用される。

40

【0008】

用語「複合電極材料」とは、電気活性材料、バインダー及び場合により、導電性材料、粘度調節剤、フィラー、架橋促進剤、カップリング剤及び接着促進剤からなる群から選択される1つ又は複数のさらなる成分の混合物、好ましくは実質的に均一な混合物を含む材料であることを意味すると理解されるべきである。前記複合体材料の成分は、好適に共に混合されて均一な複合電極材料を形成し、これを、基板又は集電装置にコーティング剤として適用して複合電極層を形成する。好ましくは、前記複合電極材料の成分は、溶媒と混

50

合して電極混合物を調製し、電極混合物は次に基板又は集電装置に適用され、乾燥されて複合電極を形成するものである。

【0009】

用語「電極混合物」とは、電気活性材料の、キャリア又は溶媒としてバインダーの溶液中のスラリー又は分散物を含む複合体を意味するものと理解されるべきである。これはまた、電気活性材料及びバインダーの溶媒又は液体キャリア中のスラリー又は分散物を意味するものと理解されるべきである。

【0010】

用語「電気活性材料」とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はマグネシウムなどの金属イオン電荷が、電池の充電相及び放電相の際に、その材料構造内に取り込まれ、かつ放出されることが可能な材料を意味するものと理解されるべきである。好ましくは前記材料は、リチウムを取り込む（又は挿入する）及び放出することができるものである。

【0011】

欧州特許第2058882号明細書によると、再充電可能なリチウムイオン電池のバインダーは、次の性質を持つことが必要である：

- ・前記集電装置に、前記電解質による損傷を防止するための保護層を与える優れた対腐食性を与えるべきであること；
- ・前記複合電極材料の成分を1つの凝集物として保持することが可能であるべきであること；
- ・前記複合体層と前記集電装置との間に強い接着性を与える必要があること；
- ・電池条件下で安定であること；及び
- ・導電性であるか、低内部抵抗を持つこと。

【0012】

グラファイト電極の製造で通常使用される前記バインダーは、ポリビニリデンフロリド（PVdF）、ポリビニルアルコール（PVA）又はスチレンブタジエンゴム（SBR）などの熱可塑性ポリマーを含む。しかし、シリコン系でこのバインダーを用いることは、市販規模での使用を可能にするために十分な強度及び充電特性を持つ電極を与えない。例えば、韓国特許出願公開第2008038806A号によると、シリコン系アノードシステムでのPVAバインダーは、銅集電装置上に均一なコーティングを行うことができない。加えて、韓国特許出願公開第2008038806A号によると、電気絶縁性ポリマーバインダーPVdF及びSBRは、電池の充放電の際に、前記複合電極材料の本体内部での凝集性、又はこの材料と前記アノード集電装置との接着性を維持することができないことが観察されている。この凝集性及び／又は接着性の損失は、前記電極の内部抵抗を増加させ、これらのバインダーを含む複合電極材料を含む電池の電気性能を急速に劣化させる結果となる。これらの問題を解決するために、韓国特許出願公開第2008038806A号によると、製造する前に、ここで開示される複合材料の前記導電性成分及びバインダーを紫外線及びオゾンで処理することが教示されている。

【0013】

シリコン含有複合アノード材料と、PVdF、芳香族及び脂肪族ポリイミド及びポリアクリレートからなる群から選択される1又は複数のバインダーとを含む電池の初回サイクル非可逆容量損失は、許容できない程大きいことが見出された（国際公開第2008/097723号）。これは電池で使用される電解質内で、これらのバインダーの膨潤性によると考えられる。

【0014】

前記から理解されるべきことは、従来のグラファイト系システムで使用されるバインダー（PVdF、PVA及びSBR）をシリコン系システムで使用する際の主な問題は、前記複合電極材料自体の分解による電極構造内部での電気抵抗の蓄積（凝集性損失）と及び前記複合材料と集電装置との接着性の損失である。この問題を解決する試みには、前記バインダーの導電性の改善及び前記バインダーを改良して前記複合材料自体の凝集性を改善し

、前記複合材料と集電装置との接着性を改善することなどの方法が含まれる。

【0015】

この問題の第1の解決方法（バインダーの導電性改善）は、米国特許出願公開第2007/0202402号に記載され、カーボンナノチューブを含むポリマーバインダーが開示されている。カーボンナノチューブが添加されて導電性を改善し得ることが示唆されるポリマーバインダーの例は、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタン、PVdFなどのフッ化ポリマー、PVA、ポリイミド、ポリアクリル酸及びスチレン・ブタジエンゴムを含む。これらの示唆されたバインダーのうち、PVdF及びPVAのみが実施例で挙げられる。

【0016】

第2の方法（バインダーの改良）はバインダーとしてポリマー又はポリマー混合物を選択することを含む。前記ポリマー混合物中のポリマー又は少なくとも1つのポリマーは、その構造中に、前記複合材料及び／又は前記集電装置の表面の電気活性材料表面に結合可能な官能基を含む。この方法は、より詳細に、Sugamaraの、「J. Materials Science 19 (1984) 4045-4056」、Chenらの「J. Applied Electrochem. (2006) 36:1099-1104」及びHochgattererらの「Electrochem. & Solid State Letters, 11 (5) A76-A80 (2008)」に記載されている。

【0017】

Sugamaraの「J. Materials Science 19 (1984) 4045-4056」は、鉄(III)オルトリン酸塩又は亜鉛リン酸塩水和物膜と前記重合体でのカルボキシル基(COOH)の0から80%で、水酸化ナトリウムで中和されたポリアクリル酸重合体との相互作用が研究された。この研究は、カルボキシル基(COOH)を含む重合体は、重合体のカルボキシル基と、前記金属膜の表面に見られる水酸基(OH)との間の縮合反応の結果として、前記金属(鉄又は亜鉛)と強い結合を形成することができるであろうとの、仮定に基づくものであった。重合体の接着強度及び濡性は、前記ポリアクリル酸重合体の中和の程度に依存することが見出された。ポリアクリル酸重合体は、0又は80%のいずれかのカルボキシル基が中和されると、不十分な濡性及び接着性を示した。中和されていないポリアクリル酸重合体中に存在する広い範囲の水素結合は、前記金属表面上のヒドロキシル基へ結合可能な活性基の数を減らすことが示唆された。逆に、80%のカルボキシル基が中和されたポリアクリル酸システムについては、可能な分子間水素結合が低減することで、分子間のからみ合いが増加し、これはまた、金属表面への結合のための活性の利用性を低減させる結果となることが示唆された。最良の結果は、中間的中和の程度を持つポリアクリル酸を用いることで得られた。ポリアクリル酸重合体は水中で膨潤する傾向を持つことから、最適接着性は、前記ポリアクリル酸重合体が、前記金属膜表面のヒドロキシ基と反応するために十分なカルボキシル基のみが含まれることを保証することで達成できることが観測され；過剰のカルボキシル基は、水性系において金属表面でのポリアクリル酸重合体を膨潤させる結果となると考えられた。

【0018】

Chenら「J. Applied Electrochem. (2006) 36:1099-1104」は、PVdF、アクリル系接着性バインダー及び変性アクリル系バインダーの、リチウムイオン電池でのナノサイズシリコン粉末を含むシリコン／炭素複合電極のサイクル特性への効果を研究した。前記アルキル系接着剤(LA132と参照)は、アクリロニトリルとブタジエンのメチルエチルケトン、酢酸エチル及びトルエン中の混合物であると考えられる。変性アクリル系接着性バインダーは、LA132とカルボキシメチルセルロースナトリウム(Na-CMC)の混合物であった。アクリル系接着剤を用いて形成される電極は、PVdFバインダーと比較して、より優れた接着性とサイクル特性を示すことが見出された。最高性能は、前記変性アクリル系バインダーを含む電極から得られた。PVdFバインダーは、アクリル系接着バインダーと比較して電解溶液中で膨潤する傾向があることが観察された。

【0019】

Hochgattererら「Electrochem. & Solid State Letters, 11 (5) A76-A80 (2008)」は、Na-CMC、ヒドロキシエチルセルロース、シアノセルロース及びPVDF系バインダーの、リチウムカソードを用いたシリコン／グラファイト系複合アノードのサイクル安定性に対する効果を研究した。著者らは、前記フレキシブルPVDF系バインダーをより脆いNa-CMC系バインダーと交換することでサイクル性能の改善を観察し、この改善された性能は、前記Na-CMCとシリコン表面との結合形成（Sugamaらによる要約されたスキームに類似する）によるものであり、これは結合形成が、充放電サイクルの際にシリコン粒子の形状を維持することを助けることを示唆した。また、電気活性材料とバインダーとの化学結合を確立することは、バインダーのフレキシビリティよりも電池寿命のためにはより重要な因子であることが示唆された。

10

【0020】

CMC及びNa-CMCバインダーを用いるシリコン系アノードの製造はさらに、「Electrochemical and Solid State Letters, 10 (2) A17-A20 (2007)」及び「Electrochemical and Solid State Letters, 8 (2) A100-A103 (2005)」に記載されている。これらの論文はまた、Na-CMCの使用は、ミクロンサイズの粉末化Siアノード材料又はSi/C複合アノード材料を用いる場合、前記「標準」のPVDFバインダーよりも改善されたサイクル寿命を与える結果となることを示す。しかし、これらのバインダーのみが、99.95%を超えるシリコン純度を持つ電気活性材料について有効な接着性を与えることが可能である。99.95%未満の純度を持つシリコン材料における二価又は三価金属イオン不純物は、電池環境で前記CMCバインダーの分解を生じさせ、性能劣化させる。キレート剤及びCMC又はNa-CMCを含むバインダーシステムは、シリコン純度が99.90%未満でのシリコン系アノードのために使用され得る（国際公開第2010/130975号）。しかし、キレート剤を含むことは、バインダーシステムを複雑にし、電池の充放電サイクルの際にシリコン構造内に取り込む又はから放出されるリチウムの量に影響を与える可能性がある。

20

【0021】

国際公開第2010/130976号は、ポリアクリル酸（PAA）バインダーを含むシリコン系電極を開示する。このPAAバインダー及びこれらのPAAバインダーのナトリウム塩（Na-PAA）を用いて製造された電池は、150から200セルサイクルに渡り98%の程度の容量維持率を示した。国際公開第2010/130976号でのバインダーは、前記電気活性材料として、高純度シリコン粉末、冶金グレードシリコン粉末、シリコンファイバ及びシリコンのピラー化粒子を含むアノードの製造に使用され得る。

30

【0022】

国際公開第2008/097723号は、リチウムイオン電気化学セルのためのアノードが開示されている。前記アノードは、電気活性材料としてシリコン系合金と、非伸縮性リチウムポリマー塩バインダーを含む。バインダーとして使用可能なリチウムポリマー塩の例は、リチウムポリアクリレート、リチウムポリ（エチレン-α-マレイン酸）、リチウムポリスチレンスルホネート、ポリスルホネートフロロポリマー、ポリアクリロニトリル、硬化フェノール樹脂、硬化グルコース、マレイン酸又はスルホン酸若しくはこれらの混合物を含むコポリマーが挙げられ；本発明者は、これらのリチウムポリマー塩が、粉末活性材料をコーティングしてイオン性導電性層を形成することが可能となると、考える。シリコン-鉄-チタン合金又はグラファイトを活性材料として含み、かつリチウムポリエチレン-α-マレイン酸塩、リチウムポリアクリル酸、リチウムポリ（メチルビニルエーテル-α-マレイン酸）及びリチウムポリスルホネートフロロポリマーを含む群から選択されるバインダーを含む複合アノードが製造された。上で参照された活性材料について、これらの複合材料を含むセルに伴う容量損失は前記複合材料内の量に反比例した。バインダーの固定量について50サイクル（グラファイト対シリコン合金）に渡り

40

50

前記セルの性能への影響は非常に小さいものであった。リチウムポリマー塩バインダーを含むセルは、P V D F、ポリイミド又はN a - C M Cなどのバインダーを含むセルに比較してサイクルごとの性能は同じ程度又はわずかに優れたものであることを示した；リチウムポリスルホネートバインダーは、国際公開第2008/097723号に開示された他のバインダーに比較してわずかに優れた性能を示した。

【0023】

米国特許出願公開第2007/0065720号は、リチウムイオン二次電池のための負極を開示し、これは平均分子量が50000から1500000の範囲のバインダー及びリチウムを吸着脱着可能な電気活性材料を含む。前記電気活性材料は、シリコン又はスズ及び合金及びシリコン又はスズの酸化物から選択される。チタンとシリコンの合金は好ましい。前記バインダーは、P A A及びポリメタクリル酸を含む群から選択される少なくとも1つのポリマーを含み、但し前記ポリマー構造中に20から80%のカルボキシル基が凝縮して酸無水物基を形成し、前記バインダーが水を吸収する傾向を低下させ、従って前記電極材料の続く破壊を低減させる。前記バインダー構造内のカルボキシル基の部分置換は、前記バインダーがなお、有効に前記電極材料の表面に接着することができることを意味する。

10

【0024】

米国特許出願公開第2007/0026313号は、リチウムイオン電池のための成形負電極が開示され、これはシリコン含有電気活性材料と平均分子量が300000から3000000の非架橋P A Aバインダーを含む。架橋P A A、それらのアルカリ金属塩及び非架橋P A Aのアルカリ金属塩は、米国特許出願公開第2007/0026313号からは除外されており、これはそれらが吸湿性であり、水を吸収する傾向を持ち、この水が電気活性材料内のシリコンと反応してガスを放出するからである。ガス放出は、前記電極の性能を阻害する傾向がある。平均分子量が300000から3000000を持つ非架橋P A Aの使用は、電極強度と電極構造内の電極材料の分散性とのバランスを与える。

20

【0025】

銅集電装置上のシリコンファイバの複合体層を含む電極がまた製造された（国際公開第2007/083155号）。0.08から0.5ミクロンの範囲の直径、20から300ミクロンの長さ及び1:100の範囲のアスペクト比（直径/長さ）を持つシリコンファイバが、導電性炭素と混合され、続いてP V D Fバインダーを用いて複合体フェルト又はマットが形成された。

30

【0026】

これまでの記載から理解されるべきことは、カルボキシル基（C O O H）を含むバインダーに伴う1つの問題は、それらがセル電解質内で常に安定であるとは限らないことであり、電池サイクルにおいて電解質及び他の成分と反応して、セル構造を破壊する恐れがあるということである。加えて、P A Aなどの非弾性バインダーは、シリコン、ゲルマニウム、スズ又はガリウムなどの電気活性材料が含まれるアノード内で、電池の充放電の際に生じる体積変化を収容することが常に可能とは限らないことである。これは、電極構造内で凝集性を破壊し、集電装置からの積層構造を損なわせ得る。

40

【0027】

またバインダー混合物に対しては多くの研究がなされてきた。国際公開第2010/060348号は、ポリマー混合物であって、シリコン系リチウム電極のために使用され得るものが開示されている。前記バインダーは、3つの成分の混合物であり、第1の成分として前記膜の弾性を改善するポリマー；第2の成分として前記成分と前記電気活性材料成分との相互作用を補強するポリマー；第3の成分として、前記シリコン負極の前記集電装置への結合力を改善することが可能なポリマーである。前記膜の弾性を増加させ、負極材料の破壊を防止すると考えられるポリマーの例は、フッ素含有モノマーの重合から得られるポリマーを含む。官能基含有モノマーとフッ素含有モノマーの共重合が好ましい。フッ素含有モノマーの例は、ビニリデンモノマーフッ化物、フロロエチレン、トリフロロエチレン、テトラフロロエチレン、ペンタフロロエチレン及びヘキサフロロエチレンを含む。

50

官能基含有モノマーの例は、ハロゲン、酸素、窒素、リン、硫黄、カルボキシル基又はカルボニル基などの官能基を含有するモノマーを含む。アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、不飽和アルデヒド及び不飽和ケトンなどの化合物が、カルボキシル又はカルボニル官能基を含有するモノマーの例として挙げられる。 1×10^5 から 1×10^6 の間の数平均分子量を持つポリマーが好ましい。前記ポリマーは官能基を含む場合、前記官能基含有モノマーと前記フッ素含有モノマーとの重量比は 1 : 10 から 1 : 1000 の範囲である。

【0028】

国際公開第 2010/060348 号で前記電気活性材料の成分間の相互作用を増加させると考えられるポリマーの例は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート又はそれらの混合物などのモノマーの重合により形成されるポリマーを含む。 1×10^3 から 1×10^6 の間の数平均分子量を持つポリマーが好ましい。

【0029】

国際公開第 2010/060348 号では前記シリコン負極の結合力を改善すると考えられるポリマーの例は、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリグリコール (PEG)、ポリ (アルキリデン) グリコール、ポリアクリルアミド及びそれらの混合物である。 500 から 1×10^7 の間の数平均分子量を持つポリマーが好ましい。

【0030】

韓国特許第 845702 号明細書はまた、ポリマーを含むバインダーが開示され、これは (メタ) アクリル酸エステル系モノマー、ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマーから選択される少なくとも 1 つのモノマーと、アルキル、アルケニル、アリール、 C_{2-20} ペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール及び C_{2-20} ウレタンから選択される基を含むアクリレートモノマーを含む基から選択される少なくとも 1 つのニトリル基含有化合物との共重合により形成される。前記コポリマーバインダーは、集電装置へのバインダーの接着性を改善すると考えられる親水性基と；前記電極物内の活性粒子の分散を促進すると考えられる疎水性基の両方を含む。韓国特許第 845702 号のコポリマーバインダーは、優れた接着強度とコーティング性を持つと考えられている。

【0031】

特許出願公開第 2004095264 号は、リチウムイオン電池のためのシリコン複合アノードを開示し、前記アノードは集電装置、アクリレート含有バインダーを含む複合層及び、前記バインダー含有複合層と前記集電装置の間に設けられる別の接着層を含む。前記接着層は、アクリレート置換高分子量フッ素含有ポリマーを含む。高分子量フッ素含有ポリマーは、集電装置をコーティングし、前記集電装置の腐食を防止するための保護膜を提供する。前記高分子フッ素含有ポリマーとアクリレート含有バインダーの間の強い接着性がまた観測された。

【0032】

ポリイミドと PAA を含む成形シリコン含有複合電極は、国際公開第 2010/130976 号に開示されている。

【0033】

米国特許第 5525444 号明細書及び特許第 7226205 号明細書は、アルカリ二次電池のためのバインダーが開示され、前記バインダーは $COOX$ 基を持つ単位とビニルアルコール単位からなるコポリマーを含み、ここで X は水素、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含む群から選択される元素である。前記バインダーは、ランタン系電気活性材料を含む電極を製造するために使用される。前記親水性 $COOX$ 基と前記より疎水性ビニル基との組合せは、前記バインダーが、前記電気活性材料と前記集電装置との優れた接着性を促進し、前記電極複合物内の前記電気活性材料の良好な分散性を促進する。

【0034】

リチウム電池のアノード複合体はまた、欧州特許第 1489673 号明細書に記載されている。これらのアノード複合体は、アノード活性材料、合成ゴムバインダー、セルロー

10

20

30

40

50

ス系分散剤及び、クエン酸、酒石酸、コハク酸、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリメタクリレート及びそれらのナトリウム又はアンモニウム塩を含む群から選択される水溶性アニオン性高分子電解質を含む。合成ゴムバインダー、セルロース及び高分子電解質の組合せは、前記アノード材料の剥離を防止し、従って回路の短絡を防止すると考えられる。また、前記電極混合物内のアノード活性材料の分散性を改善すると考えられ、欧州特許第1489673号明細書によると、これにより高エネルギー密度を持ちかつ安全性の改善された電池を与えることとなる。

【0035】

米国特許第6617374号明細書は、アルキルビニルエーテル及びマレイン酸又は無水マレイン酸のいずれかとのコポリマーの混合塩を含む歯科用接着剤を開示する。イソブチレンとのターポリマーもまた含まれる。前記混合塩は、22.5%のカルシウムイオンのカチオン塩機能、約15から25%亜鉛塩及び3から50%の遊離酸を含む。遊離酸を含むバインダー組成物のみが例示されている。

10

【0036】

独国特許第4426564号明細書は、マレイン酸及びイソブテンのコポリマーの金属塩を含むセメント組成物が開示されている。前記コポリマーは、好ましくは、1000から20000の範囲の分子量とを持ち、かつカルボキシル基の50から100%がアルカリ金属塩、好ましくはナトリウム塩の形で与えられる。前記セメント組成物は電池用途に使用され得ることが示される。

【0037】

20

上の前記バインダー混合物は高価格であり、製造が複雑である。前記混合物の成分が正確な比率で混合されるように注意が必要である。数平均分子量の小さな変化は、前記バインダー性能に悪影響を与え得る。また、前記複合電極材料の成分の不純物は、前記バインダー混合物のバインダー性能に悪影響を与え得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0038】

【特許文献1】 欧州特許第2058882号明細書

【特許文献2】 韓国特許出願公開第2008038806A号

【特許文献3】 国際公開第2008/097723号

30

【特許文献4】 米国特許出願公開第2007/0202402号

【特許文献5】 国際公開第2010/130975号

【特許文献6】 国際公開第2010/130976号

【特許文献7】 国際公開第2008/097723号

【特許文献8】 米国特許出願公開第2007/0065720号

【特許文献9】 米国特許出願公開第2007/0026313号

【特許文献10】 国際公開第2007/083155号

【特許文献11】 国際公開第2010/060348号

【特許文献12】 韓国特許第845702号明細書

【特許文献13】 特許出願公開第2004095264号

40

【特許文献14】 米国特許第5525444号明細書

【特許文献15】 特許第7226205号明細書

【特許文献16】 欧州特許第1489673号明細書

【特許文献17】 米国特許第6617374号明細書

【特許文献18】 独国特許第4426564号明細書

【非特許文献】

【0039】

【非特許文献1】 J. Materials Science 19 (1984) 4045-4056

【非特許文献2】 J. Applied Electrochem. (2006) 36:1

50

099-1104

【非特許文献3】Electrochem. & Solid State Letters, 11 (5) A76-A80 (2008)

【非特許文献4】Electrochemical and Solid State Letters, 10 (2) A17-A20 (2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0040】

従って、前記複合電極材料の成分と、前記集電装置との両方に接着可能であるバインダーに対する要求が存在する。また、前記電池の充電及び放電の際の電気活性シリコン材料により生じる体積変化を部分的に収容することができるバインダーに対する要求が存在する。また、電解質溶液中で過剰に膨潤することのないバインダーに対する要求が存在する。また、最小限の成分数を含むバインダーシステムに対する要求が存在する。また、前記電荷輸送イオン（例えばリチウムイオン）が前記電気活性材料内に挿入されることを妨げることのないバインダーに対する要求が存在する。さらに、高純度シリコン材料を含むシリコン含有複合材料と同様に、90.00から99.99%、好ましくは95から99.95%及び特には98.00%から99.95%の範囲のシリコン純度を持つシリコン材料を含むシリコン含有複合材料を結合することが可能なバインダーに対する要求が存在する。

10

【0041】

さらに、前記初期充電／放電サイクルの際に、より安定なかつより低い抵抗性の固体電解質相間層（SEI）の形成を促進することが可能なバインダーに対する要求が存在する。本発明はこれらの要求に対応するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0042】

本発明の第1の側面は、バインダー組成物を提供し、これはポリマー又はコポリマーのカルボキシル基の金属イオン塩を含み、前記ポリマー又はコポリマーは、置換基として、1つ又は複数のカルボキシル含有基を含み、それぞれのカルボキシル基含有基は、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸及び無水マレイン酸誘導体からなる群から選択されるカルボキシル基含有モノマー単位から誘導され、前記カルボキシル基の80から20%が、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸又はマレイン酸誘導体から誘導され、前記カルボキシル基の20から80%が、無水マレイン酸又は無水マレイン酸誘導体（しかし、ポリ（エチレン-α,1-マレイン酸）のリチウム塩は除く）から誘導されることを、特徴とする。好ましくは、前記カルボキシル基は、エチレンマレイン酸モノマー単位又はエチレン無水マレイン酸モノマー単位から誘導される。

30

【0043】

用語アクリル酸とは、その構造内で、カルボキシル酸素と炭素-炭素二重結合の間にαβ不飽和を持つ有機酸を意味するものと理解されるべきである。従って、本発明においては、用語「アクリル酸」は、アクリル酸；3-ブテン酸；2-メタクリル酸；2-ペンテン酸；2,3-ジメチルアクリル酸；3,3-ジメチルアクリル酸；トランス-ブテン二酸；シス-ブテン二酸及びイタコン酸を含む。用語「アクリル酸誘導体」とは、上で参照した全てのアクリル酸構造のエステル、無水物及びアミド、同様に前記酸の金属イオン塩を意味するものと理解されるべきである。用語「誘導体」とはまた、前記アクリル酸構造中の1又は複数の水素原子が、アルキル、アルケニル又はアルキン基で交換（置換）された構造をも含む。

40

【0044】

用語マレイン酸誘導体とは、上で参照された全てのマレイン酸構造のエステル及びアミド、同様に前記酸の金属イオン塩を意味するものと理解されるべきである。用語「誘導体」はまた、前記マレイン酸構造中の1又は複数の水素原子が、アルキル、アルケニル又は

50

アルキン基で交換（置換）された構造をも含む。

【0045】

無水マレイン酸誘導体とは、前記無水マレイン酸構造中の1又は複数の水素原子が、アルキル、アルケニル又はアルキン基で交換（置換）された構造をも含むものと理解されるべきである。無水マレイン酸誘導体の例は、限定されるものではないが、エチル無水マレイン酸、エチレン無水マレイン酸、プロピレン無水マレイン酸及びブチレン無水マレイン酸を含む。

【0046】

用語「カルボキシル置換」とは、前記ポリマー構造内の炭素原子に結合する水素原子がカルボキシル基で交換された構造を意味するものと理解されるべきである。これは、前記ポリマーの主鎖に結合した水素原子又は、側鎖炭素原子に結合した水素原子であり得る。好ましくは前記カルボキシル置換基は、前記ポリマーの主鎖に結合される。

【0047】

本発明のバインダーは、好適には、1つの実施態様で、無水マレイン酸又は無水マレイン酸誘導体の20から80%、及びアクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体又はそれらの混合物の80から20%を含むコポリマーを含む。前記バインダーは本質的特徴として、1つ又は複数の無水マレイン酸単位又はその誘導体を含む。本発明の第1の側面の好ましい実施態様では、前記バインダーは、その構造内に、1つ又は複数のマレイン酸金属イオン塩単位と、1つ又は複数の無水マレイン酸単位を含む。本発明の第1の側面のさらに好ましい実施態様では、前記バインダーは、その構造内に、1つ又は複数のエチルマレイン酸金属イオン塩単位と、1つ又は複数のエチル無水マレイン酸単位を含む。特に好ましくは、本発明の第1の側面のバインダーは、20から80重量%のエチレン無水マレイン酸及び80から20重量%のエチレンマレイン酸のナトリウム塩を含む。

【0048】

用語「単位」又は「モノマー単位」とは、対応するモノマーの基本構造から誘導され、即ち、前記モノマー単位内の原子の基本的配列であるラジカル構造を意味するものと理解されるべきである。前記ラジカルには、前記単位が誘導される前記モノマーの炭素-炭素二重結合から誘導される1つ又は複数の遊離電子を含み、前記電子は前記ポリマー又はコポリマーの形成の際に使用される。

【0049】

本発明のポリマー又はコポリマーの好適な金属イオン塩は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム及び亜鉛の塩を含む。ナトリウム塩が好ましい。本発明の第1の側面の前記バインダー組成物は通常は、電気活性材料と混合されて複合電極材料を形成する。複合電極材料は、前記バインダー組成物を適切な溶媒中で溶液を形成し、前記バインダー溶液を前記電気活性材料と混合して上で定義された電極混合物を形成する。得られた電極混合物は、基板（例えば集電装置など）上に既定の厚さにコーティングされ、乾燥されて前記溶媒を除去して、前記基板又は集電装置上に複合電極材料の層を与える。本発明の第1の側面の前記バインダーを含む前記複合電極材料は凝集性材料であり、前記材料の成分の短距離間での配列が、本発明の第1の側面による前記バインダーを含む複合材料を含む電池の少なくとも100サイクルの充電及び放電にわたり本発明の第1の側面による前記バインダーにより実質的に保持される。電極混合物を形成するために使用され得る好適な溶媒の例は、水、N-メチルピロリドン（NMP）、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール、又はこれらの混合物を含む。

【0050】

本発明のバインダーを用いて製造された前記複合電極材料は、リチウムイオン再充電可能電池などの二次電池の製造で使用されるための好適な電極、好ましくはアノードを製造するために使用され得る。本発明のバインダー組成物を用いて製造されたアノードを含む電池は、少なくとも100サイクルを超えて、例えば120サイクルを超えて非常に優れた容量維持率を示す。本発明のバインダーを含む複合材料が電池に含まれる場合、これは

500mAh/gを超える放電容量、好ましくは800mAh/gを超える放電容量、通常は1000~3000mAh/g（前記容量は、前記組成物中の電気活性材料のグラム数から計算した）の放電容量を示す。

【0051】

本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーのカルボン酸の金属イオン塩は、ホモポリマー又は、交互、規則的、ブロック又はグラフトコポリマーの金属イオン塩であり得る。本発明の前記ポリマー又はコポリマーカルボン酸塩のカルボキシル基の数は、好適には、前記ポリマー又はコポリマー中のモノマー単位の合計数の20から200%、好ましくは30から200%、より好ましくは40から200%及び特には60から200%およびさらに70から200%の範囲である。上で特定されたように、本発明の第1の側面のバインダー組成物は、20から80%のエチレン無水マレイン酸と80から20%のエチレンマレイン酸を含むコポリマーの金属イオン塩、特にはそのナトリウム（但しポリエチレン-*alt*-マレイン酸のリチウム塩を除く）塩を含む。本発明の第1の側面による前記ポリマーバインダーはまた、ターポリマーとして提供されることができ、これは前記無水マレイン酸単位と前記カルボン酸単位に加えてさらにモノマー単位を含む。好ましくは、前記さらなるモノマー単位は、疎水性モノマーを含み、というのはこの種類のモノマー単位は、電極混合物内での接着性及び電極混合物とその下の集電装置との接着性を促進する傾向があるからである。前記ポリマー又はコポリマーは単独で使用でき、又は、本発明の第1の側面によるバインダーの1又は複数の他の金属イオン塩と共に使用でき、又はP V D F、スチレンブタジエンゴム、CMC、Na-CMCなどの知られたバインダーと共に使用できる。

【0052】

上で示したように、本発明のポリマー又はコポリマーバインダーは、カルボン酸金属イオン塩の形で提供される。本発明の第1の側面によるポリマー又はコポリマー塩は、無水マレイン酸及び場合によりマレイン酸、マレイン酸誘導体、アクリル酸又はアクリル酸誘導体から誘導される1又は複数のカルボキシル基を置換基として含む出発ポリマー又はコポリマーと、金属イオン塩基、例えば好適な金属の水酸化物又は炭酸塩などの塩基との反応で製造され得る。好ましい出発ポリマー又はコポリマーは、20から100%の無水マレイン酸モノマー単位と、マレイン酸、マレイン酸誘導体、アクリル酸又はアクリル酸誘導体を含む群から選択される0から80%のカルボン酸モノマー単位を含む。本質的に好ましくは、前記無水マレイン酸モノマー単位が、エチレン無水マレイン酸モノマー単位であり、前記マレイン酸モノマー単位がエチレンマレイン酸モノマー単位である。好ましい塩基は、ナトリウムの水酸化物及び炭酸塩である。前記塩基のアニオンは好適に、前記ポリマー内の前記酸無水基及び／又は酸基のいずれか又は両方と反応して対応するカルボキシル基を与える。前記金属イオンは、前記ポリマー又はコポリマー構造内で発生したカルボキシル基と反応して対応するマレイン酸の塩を与える。

【0053】

ヒドロキシル及び炭酸塩基などのアニオンを含む塩基は、それらを使用しても、前記複合電極材料中にわずか又はほとんど残留しないから、好ましい。金属ヒドロキシルは、酸無水物基又はカルボン酸基又はそれら両方と反応して、カルボン酸金属塩を形成する際に水を形成するが、水は電極を乾燥する際に蒸発する。金属炭酸塩は、酸無水物基又はカルボン酸基又はそれら両方と反応して、カルボン酸金属塩を形成する際に二酸化炭素ガスを形成するが、これは電極を乾燥する際に除去される。炭酸塩の使用は、前記電極材料の構造内に多孔性を導入し得るが、これは有利であり得る。

【0054】

出発ポリマーが無水マレイン酸単位と場合によりマレイン酸単位を含む場合、得られるポリマーバインダーの構造内に形成されるマレイン酸金属イオン塩単位の数は、出発ポリマー又はコポリマー中の無水マレイン酸及び場合によるマレイン酸の総数、及びそこで反応する塩基を含む前記金属イオンの濃度と量に依存する。無水マレイン酸及びマレイン酸基（存在すれば）も共に、一価金属イオン（ナトリウム又はカリウムの水酸化物又は炭酸

塩)を含む塩基の2当量と反応し得るか、又は二価金属イオン(カルシウム又はマグネシウム)を含む塩基の1当量と反応し得ることから、理解されるべきことは、前記ポリマー又はコポリマー構造内の対応する酸塩へ変換されるカルボキシル基の総数を、前記ポリマーと反応する一価又は二価金属イオンの塩基を含む溶液の量及び濃度を制御することで、制御することができる、ということである。好ましい実施態様では、出発材料としてポリエチレンーa l tー無水マレイン酸を用いるマレイン酸塩へ変換される無水マレイン酸の数は、そこで反応する前記金属イオンの塩基の量及び濃度を制御することで制御することが可能となる。

【0055】

類似の考察が、無水マレイン酸及びマレイン酸又はアクリル酸又はそれらの混合物を含む出発物質から前記カルボン酸金属イオン塩を形成する場合に提供され得る。無水マレイン酸又はマレイン酸を含むモノマー単位は、2当量の一価金属イオンまたは1当量の二価金属イオンが、全てのカルボキシル基をカルボン酸金属塩に変換するために必要である。アクリル酸を含むモノマー単位は、一価金属イオンの1当量、二価金属イオンの0.5当量を必要とする。当業者には理解されるべきことは、ポリマー又はコポリマーが、マレイン酸又はアクリル酸から誘導されるカルボン酸基及び酸無水物基の混合物を含む場合には、同様の方法で塩形成の程度を制御することができる、ということである。酸無水物のみを含むポリマーの場合には、前記ポリマー内のカルボキシル基の全濃度が決定され、既定の塩の形成度を持つポリマー塩の形成に必要な塩基の量及び濃度が決定され得る。対応するカルボン酸金属塩へ変換されるポリマー又はコポリマー内のカルボキシル基(酸、エステル又は酸無水物)の数は、前記ポリマー中に存在するカルボキシル基の総数で表現され、通常は中和度又は塩形成度として参照され得る。前記バインダーが、金属イオン塩と、例えばエチレン無水マレイン酸モノマー単位などのモノマー単位を含む無水マレイン酸を含む出発物との反応で形成される場合には、対応するマレイン酸単位へ変換される無水マレイン酸単位の数は、前記出発ポリマー内に最初に存在するカルボキシル基の総数で表すことができ、これは、前記カルボキシル基の数と、中和度又は塩形成度として定義されるカルボキシル基の総数との比率である。

【0056】

好ましくは、本発明の第1の側面の前記金属イオンポリマー又はコポリマー塩は、塩形成度が、30から80%、好適には40から80%、好ましくは45%から75%、より好ましくは50%から70%の、特には50から60%の範囲及び特に50%である。前記ポリマー又はコポリマーのナトリウム塩が好ましい。少なくとも20%無水マレイン酸を含むポリエチレンーa l tー(マレイン酸ー無水マレイン酸)のナトリウム塩の使用が特に好ましい。理解されるべきことは、本発明のコポリマーを含むマレイン酸ー無水マレイン酸の金属イオン塩は、それらが誘導されたポリエチレン又はコポリマーに比較して、水などの溶媒により高い溶解性を持つ、ということである。ポリマー塩を含むこれらのマレイン酸ー無水マレイン酸は好ましくは、ポリエチレンーa l tー無水マレイン酸と一価金属イオンの塩基との反応で得られる。

【0057】

75%の塩形成度を持つ本発明の第1の側面のポリマーバインダーとシリコン含有活性材料を用いて製造されたアノードを含む完全セルは、約145サイクルを超えて1200 mA h/gの容量を維持することができる。50%の塩形成度を持つ本発明の第1の側面のポリマーバインダーとシリコン含有活性材料を用いて製造された完全セルは、約175サイクルを超えて1200 mA h/gの容量を維持することができる。

【0058】

本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーの金属塩は、好適には、数平均分子量が50000から150000、好ましくは100000から500000の範囲を持つ直線ポリマー又はコポリマーを含む。この範囲の上限の数平均分子量を持つポリマー又はコポリマーは、優れた接着性を示すが、電気化学セルの電解質溶液中への溶解は小さいということが見出された。しかしこれよりも高い数平均分子量で特徴付けられるポリマーは

10

20

30

40

50

、電極混合物を製造するために使用される溶媒中での溶解性は低い。従って、理解されるべきことは、本発明のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩の数平均分子量の上限値は、部分的には、前記複合電極材料の製造のために使用される溶媒中での溶解性に依存する、ということである。前記ポリマー又はコポリマーの溶解性はまた、前記塩形成度にも依存する。塩形成度が30から80%、好適には40から80%、好ましくは45%から75%であるポリマーは、一般的に、塩形成度が40%以下のポリマー又はコポリマーと比較して、電極混合物を製造するために使用される溶媒中でより高い溶解性を示す。しかし塩形成度が40%以下のコポリマーも、電極混合物中のかかるバインダーの含有がより安定な及び／又は長いサイクル寿命を持つ電池を製造する結果となる場合には、用いることが望ましい。重要なことは、塩形成度と共に、前記ポリマー又はコポリマーの数平均分子量を、電極混合物を製造するために使用される溶媒中での前記ポリマー又はコポリマーの溶解性が10から40重量／重量%、好ましくは15から40重量／重量%及び特には25から35重量／重量%の範囲となるようにするということである。この範囲の溶解性を持つポリマー又はコポリマーを含む溶液は、容易に基板又は集電装置に適用され得る、電極混合物を製造するための好適な粘性を持つ。より高いポリマー濃度を持つ溶液は粘性が高すぎ、容易に複合層を形成しない。この範囲より低い濃度を持つ溶液は、複合層を形成するために十分な凝集性を持たない。本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーを含む電極混合物は、800から3000 mPa／s、好ましくは1000から2500 mPa／sの範囲の粘度を持つ。

10

【0059】

20

電極混合物を製造するために使用される10から40重量／重量%の溶解性を持つポリマー又はコポリマーは、前記ポリマーを含む複合材料が電解質溶液を含む電気化学セルに導入されると、それ自体ゲル化する傾向があることがまた見出された。ゲルの形成は、セル内で電荷キャリアの移動を促進すると考えられる。より低い溶解性のポリマー又はコポリマーは前記電解質との接触でゲル化することができず、電解質と複合層の電気活性材料との間の境界を横切る電荷キャリアの移動を促進することはできない。

【0060】

いくつかの好適な溶媒が、本発明の第1の側面による電極混合物を形成するためのポリマー又はコポリマーバインダーを溶解させるために使用され得る。前記溶媒は、少なくとも10重量／重量%のバインダー、好ましくは少なくとも15重量%及び特には25から35重量／重量%のバインダーを含む溶液を形成し得る。好適な溶媒は、水、NMP、エタノール、プロパノール又はブタノールなどの低級アルコール又はこれらの低級アルコールと水の混合物を含む。

30

【0061】

本発明の第1の側面によるポリマー又はコポリマーの金属イオン塩は、好適には弾性特性を示す。好ましくは本発明のポリマー又はコポリマーは最大5 GPaまでのヤング率を示す。さらに、本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩は、好ましくは、破損なしで最初の長さの最大5倍まで伸びる。用語「破損伸び」とは、それぞれのポリマー片が、破損又は切断される前に最大その初期長さの5倍までの伸びに耐えることを意味するとして理解されるべきである。理論に縛られるものではなく、本発明のバインダーは、大きな体積膨張を生じる条件の下でも、前記複合材料の凝集性を維持することができると考えられる。本発明の第1の好ましい実施態様では、バインダー組成物が提供され、前記バインダー組成物は、20から80%の無水マレイン酸含有モノマー単位と、マレイン酸、マレイン酸誘導体、アクリル酸又はアクリル酸誘導体を含むモノマー単位から選択される、80から20%のカルボン酸金属イオン塩含有モノマー単位とを含むポリマー又はコポリマーを含み、前記ポリマー又はコポリマーが、数平均分子量が100000から500000の範囲であり、塩形成度が30から80%、好適には40%から80%、好ましくは45から75%、より好ましくは50から70%、特には50から60%の範囲であり、特に50%であり、但し、ポリエチレンーa l tー無水マレイン酸のリチウム塩及びポリエチレンーc oー無水マレイン酸のリチウム及びナトリウム塩を除く。

40

50

本発明の第1の側面のバインダー組成物は、集電装置などの基板への接着強度及び／又は前記バインダーを含む電極混合物を製造するために使用される溶媒への溶解性により特徴付けされる。接着強度は好適には剥離試験で測定される。剥離試験は、バインダーの薄層を基板上に適用し、前記基板から接着層を剥離するために必要な平均及び最大負荷（又は力）を測定することを含む。前記バインダーの溶解性は、固定溶媒体積中の溶解可能な本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩の重量を測定することで決定され得る。

本発明の第 1 の側面のバインダー組成物を用いて製造した複合電極材料はまた、優れた内部凝集性で特徴付けられる。用語「凝集性」とは、前記材料が前記材料内においてお互いに接着し引き合う傾向を意味すると理解されるべきである。強い凝集性材料は、お互いに強く引き付け接着させる粒子を含む。

本発明の第 1 の側面のバインダー組成物を用いて製造される複合電極材料はまた、形成される基板への優れた接着性で特徴付けられる。用語「接着性」とは、前記基板へ付着又は引かれる本体の可能性を意味すると理解されるべきである。

本発明のバインダー組成物は容易に製造され、本発明の第２の側面は、本発明の第１の側面のバインダー組成物の製造方法を提供する。本発明の第２の側面は従って、ポリマー又はコポリマーの金属イオンカルボン酸塩を含むバインダー組成物を製造する方法を提供し、前記ポリマー又はコポリマーが、置換基として、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸及び無水マレイン酸誘導体を含むモノマーから選択されるカルボキシル含有モノマーから誘導される１または複数のカルボキシル含有基を含み、８０から２０％のカルボキシル基が、アクリル酸又はアクリル酸誘導体、マレイン酸又はマレイン酸誘導体から誘導され、２０から８０％のカルボキシル基が無水マレイン酸又は無水マレイン酸誘導体から誘導され、但し、ポリエチレンーα１－マレイン酸リチウム、及びポリ（アクリル酸－α－マレイン酸）リチウム及びナトリウム塩を除き、前記方法は前記ポリマー又はコポリマーを金属イオンの塩基と混合することを含む。

又は、本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーバインダーは、マレイン酸塩、マレイン酸誘導体塩、アクリル酸塩及びアクリル酸誘導体塩の群から選択されるカルボン酸モノマー単位の金属イオン塩と、無水マレイン酸を含むモノマー単位との重合により製造され得る。

本発明の第２の側面の実施態様では、溶媒中の前記ポリマー又はコポリマーの分散物に、十分な金属イオンが添加されて、前記溶媒中で前記ポリマー塩の溶液を与える。又は本発明の第２の側面の好ましい実施態様では、金属イオンの塩基塩溶液を、マレイン酸、マレイン酸誘導体、アクリル酸、又はアクリル酸誘導体（アクリル酸エステルなど）を含む基から選択される１又は複数のカルボキシル含有基と１又は複数の無水マレイン酸含有単位を含むポリマー又はコポリマーに添加し、本発明の第１の側面によるポリマー又はコポリマーの金属イオン塩の溶液を溶媒中で形成する。本発明の第２の側面の好ましい実施態様では、１又は複数のエチレン無水マレイン酸含有単位と、エチレンマレイン酸、アクリル酸又はこれら全ての成分の誘導体から選択されるカルボキシル基含有モノマーから誘導される１又は複数のカルボキシル基を含む、ポリマー又はコポリマーと、金属イオンの塩基塩の混合物が、さらに溶媒と混合されて、本発明の第１の側面のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩を含む溶液を形成する。本発明の第２の側面のさらなる実施態様では、前記塩基の溶液が前記溶媒中の分散物へ添加される。好ましくは、出発ポリマー又はコポリマーは、２０から１００％の無水マレイン酸含有モノマー単位、特にエチレン無水マレイン酸含有モノマー単位、及び０から８０％の、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイ

ン酸又はマレイン酸誘導体、特にエチレンマレイン酸を含むモノマー単位とを含む。

【0068】

本発明の第1の側面のバインダー製造で使用する溶媒の正確な特性は、その溶媒が、少なくとも10重量／重量％、及び好ましくは少なくとも15重量／重量％及び特には25から35重量／重量％のバインダーを含む溶液の形成を可能にする限り重要ではない。前記溶媒は、前記バインダー溶液が電極混合物の形成の際に混合される電気活性材料の分散物を支持する全ての液体キャリアと混合可能であることが必要である。さらに前記溶媒は好適には、集電装置などの基板上のコーティング形成を支持する。加えて、前記溶媒は好ましくは、前記電極が乾燥される場合に前記電極混合物から蒸発させるために十分揮発性である。バインダー溶液の形成に使用される溶媒の例は、水及びエタノール、プロパノール及びブタノールなどの低級アルコール、及び水と1又は複数の低級アルコールとの混合物を含む。

10

【0069】

本発明の第2の側面の第1の実施態様では、前記ポリマー又はコポリマー溶液又は分散物内のカルボキシル基含有基の濃度は、前記溶液又は分散物の形成に先立ちコントロールとして同じポリマー又はコポリマー溶液を用いて決定される。理解されるべきことは、かかる方法は当業者によく知られたことであり、前記ポリマー又はコポリマー内に存在するカルボキシル含有基の濃度の決定のより、所定の塩形成度を持つポリマー塩を形成するために必要とされる、一価又は二価金属イオンのいずれかを含む塩基の量及び濃度を計算することが可能になる、ということである。好ましくは、前記出発材料は、ポリエチレン-
a l t -無水マレイン酸であり、前記ポリマー溶液内の無水マレイン酸基の濃度は前記塩基との反応に先立ち決定される。ポリマー構造内のカルボキシル基の濃度を決定する方法は当業者に知られており、中性子放射化技術及び出発ポリマー又はコポリマーの例えばカルボジイミドなどの試薬での分光光度滴定方法などを含む。

20

【0070】

本発明の第2の側面のさらなる実施態様では、前記ポリマー又はコポリマー分散物に添加される金属イオンの量及び濃度が、前記ポリマー又はコポリマーの塩形成度を制御するためにモニターされる。既に記載したように、10から40％の濃度を持つポリマー又はコポリマーを持つ溶液は、非常に優れた粘弾性特性を持ち、良好な凝集性及び接着性を持つ複合電極材料を生成する。上で示したように、ポリマーバインダーの14重量／重量％
溶液を含む電極混合物は通常、800から3000mPa／s、好ましくは1000から2500mPa／sの範囲の粘度で特徴付けられる。40％を超えるポリマー又はコポリマー濃度を持つ溶液を含む電極混合物は、粘度が高すぎ、かかる溶液を用いて形成される複合電極材料は不均一になり傾向がある。10重量／重量％を下回るポリマー又はコポリマー濃度を持つ溶液を含む電極混合物を用いて製造された複合電極材料は、凝集性が乏しく、集電装置に良好に接着しない。25から35重量／重量％の範囲の濃度を持つ塩溶液を用いて製造された電極混合物は、電池形成に使用される電解質溶液と接触することでゲルを形成する複合材料を与える結果となる。ゲル形成は、電池セル内で導電性を強化することが見出された。好ましくは電極混合物は、本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーを15から40重量／重量％の範囲で含む溶液を含む。

30

40

【0071】

好ましくは、本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩を、塩形成度が、前記電極混合物の形成のために使用される溶媒中で前記ポリマーまたコポリマーの少なくとも10重量／重量％、好ましくは少なくとも15重量／重量％及び特には25から35重量／重量％溶解性を達成するための最小必要量で使用する。このことは、本発明の第1の側面のポリマー又はコポリマーの製造の際に、少なくとも10重量／重量％、好ましくは少なくとも15重量／重量％及び特には25から35重量／重量％のポリマー又はコポリマーの金属イオン塩を含む溶液を形成するために十分なポリマー又はコポリマーを溶解させるために、最小限の濃度の金属イオンが添加するべきである、ことを意味する。

【0072】

50

本発明の第2の側面により製造されるポリマー又はコポリマーは乾燥され、後の使用のために保存され得る、又は複合電極材料を形成するために使用され得る電極混合物を製造するために直接使用され得る。

【0073】

本発明の第3の側面は、電気活性材料とバインダーを含む複合電極材料を提供するものであり、これは前記バインダーがポリマー又はコポリマーのカルボン酸の金属イオン塩を含むことを特徴とし、前記ポリマー又はコポリマーが、置換基として、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸及び無水マレイン酸誘導体からなる群から選択されるカルボキシル含有モノマー単位から誘導される1つ又は複数のカルボキシルを含み、80から20%のカルボキシル基が、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸又はマレイン酸誘導体の金属イオン塩から誘導され、20から80%のカルボキシル基は、無水マレイン酸又は無水マレイン酸誘導体から誘導され、但しポリエチレンーa l tー無水マレイン酸のリチウム塩、及びポリ（アクリル酸ーc oーマレイン酸）のリチウム及びナトリウム塩を除く。

【0074】

本発明を第3の側面の複合電極材料に含まれる電気活性材料は、上で定義され、及び好ましくは、リチウム又は場合によりナトリウム及びカリウムなどの他のアルカリ金属イオン及び／又はカルシウム及びマグネシウムなどの他のアルカリ土類金属イオンと合金を形成することができる材料を含む。好適な電気活性材料の例は、シリコン、スズ、グラファイト、ハードカーボン、ガリウム、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、亜鉛、テルル、電気活性セラミック材料、遷移金属酸化物、カルコニド（c h a l c o n i d e）又は、これらの電気活性材料の1つ又は複数から形成される構造、例えば酸化物、水素化物、フッ化物、炭化物、又はこれらの材料の金属ー合金を含む。本発明の第3の側面の好ましい実施態様では、電気活性材料はシリコン含有電気活性材料である。

【0075】

本発明の第3の側面に含まれる電気活性材料は、粒子、チューブ、ワイヤ、ナノワイヤ、フィラメント、ファイバ、ロッド、フレイク、シート及びリボン及び足場（s c a f f o l d s）の形状で提供され得る。

【0076】

上で参照される構造を形成するために使用される電気活性材料は、その構造内に、pタイプ又はnタイプのドーパントなどのドーパントを含み得る。ドーパントは好適には前記材料の導電性を改善するために含まれる。シリコンのためのpタイプドーパントは、B、A l、I n、M g、Z n、C d及びH gを含む。nタイプのドーパントの例は、P、A s、S b及びCを含む。電気活性材料の導電性は、又は、前記構造中に、その抵抗を低減して導電性を上げる化学添加物を含ませることで強化され得る。材料の導電性はまた、複合体を形成させるために使用されるか又はその材料の構造内で使用される電気活性材料よりも高い導電性を持つ電気活性材料をコーティング又は含ませることで強化され得る。好適な導電性材料は、銅又は炭素などのセルの成分と適合性のある金属又は合金を含む。

【0077】

用語「シリコン含有電気活性材料」とは、その構造内にシリコンを含む電気活性材料を意味するものと理解されるべきである。前記シリコン含有電気活性材料は、90%を超える純度を持つシリコンを含み得る。シリコン含有電気活性材料は、好適には純度が99.99%未満である。好ましくは、前記シリコン含有電気活性材料は、シリコン純度が、90から99.99%、好ましくは90から99.95%、より好ましくは95%から99.95%及び特には98%から99.95%の範囲である。前記シリコン含有電気活性材料はまた、鉄及び銅などの金属とシリコンとの合金を含み、ここで金属は、電池の充電及び放電の際にリチウムなどの電荷キャリアの合金シリコン内への挿入かつそこからの放出を示さない。前記シリコン含有電気活性材料はまた、電気活性又は非電気活性コア上に1つ又は複数のシリコンコーティングを持つ構造又はシリコンコアとそこに適用される1

つ又は複数のコーティングを持つ構造を含み、それぞれのコーティング層の構造が、その先行する層又はコアの組成とは異なり、前記コアが前記コーティング層に先行する。

【0078】

用語「シリコン含有電気活性材料」とは、スズ、ゲルマニウム、ガリウム及びそれらの混合物などの電気活性材料と参照されるものを含むものと理解されるべきである。ここでさらに理解されるべきことは、電気活性シリコン粒子と参照される全て、及びここで参照される他のシリコン構造は、スズ、ゲルマニウム、ガリウム及びその混合物などの電気活性材料から形成される同じ粒子及び構造を参照するものを含む、ということである。

【0079】

本発明の第3の側面の複合電極材料の製造に使用され得るシリコン含有電気活性材料の例は、チューブ、フレック、ワイヤ、ナノワイヤ、フィラメント、ファイバ、ロッド、シート及びリボン及び前記構造の1つ又は複数の相互接続ネットワークを含む足場を含む群から選択されるシリコン含有粒子の1つ又は複数を含む。

【0080】

本発明の第1の材料のシリコン含有電気活性粒子は、生粒子の形状、ピラー化粒子、多孔性粒子、多孔性粒子断片、多孔性ピラー化粒子または基板粒子であり得る。前記シリコン含有粒子は、コーティングされていてもよくされていなくもよい。シリコン含有ピラー化粒子又は生シリコン粒子を含む電気活性材料が好ましい。

【0081】

用語「生粒子」とは、エッチングプロセスを経ていない1つ又は複数の粒子を含むものと理解されるべきである。かかる粒子は通常粒子直径が、10 nmから100 μ m、好ましくは1 μ mから20 μ m、より好ましくは3 μ mから10 μ m及び特には4 μ mから6 μ mの範囲であり、バルクまたは顆粒状シリコンを粉砕することで得られ、好ましくは冶金グレードのシリコンをその必要なサイズに粉砕することで得られる。用語「冶金グレード」シリコンとは、シリコン純度が、90から99.99%、好ましくは90から99.95、より好ましくは95から99.95%、特に98から99.95%の範囲であるシリコンを含むシリコン材料を意味するものと理解されるべきである。通常冶金グレードシリコンは、アルミニウム、銅、チタン、鉄及びバナジウムなその不純物を含む。これらの不純物は一般的にパーパーツパーミリオン (ppm) で存在する。表1は、冶金グレードシリコンで見出される最も共通の不純物と、存在する濃度を示す。炭素及び酸素がまた不純物として存在する。

【0082】

【表1】

元素	不純物濃度 (ppm)	元素	不純物濃度 (ppm)
アルミニウム	1000~4350	マンガン	50~120
ホウ素	40~60	モリブデン	<20
カルシウム	245~500	ニッケル	10~105
クロム	50~200	リン	20~50
銅	15~45	チタン	140~300
鉄	1550~6500	バナジウム	50~250
マグネシウム	10~50	ジルコニウム	20

用語「ピラー化粒子」とは、粒子コアと、そこから伸びる複数のピラーを含む粒子であり、前記構造が、0.25から25 μ m、好ましくは0.5 μ mから10 μ m、より好ま

しくは1から5 μm の長さを持つ。前記ピラー化粒子は、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、スズ又はそれらの合金などの電気活性材料を含む。電気活性材料ピラー化粒子は、国際公開第2009/010758号に記載される手順を用いて、1から60 μm 、好ましくは5から25 μm の範囲の寸法を持つシリコンなどの電気活性材料の粒子をエッチングすることで製造され得る。かかるピラー化粒子は、1から15 μm 、5から25 μm 及び15から35 μm の範囲の基本直径 (principle diameter) を持つ粒子を含む。

【0083】

例として、1から15 μm の範囲の基本直径を持つ粒子は、通常は0.25から3 μm の高さを持つピラーを含む。また理解されるべきことは、用語「ピラー化粒子」の参照と共に使用される際に用語ピラーは、ワイヤ、ナノワイヤ、ロッド、フィラメント又はチューブやコーンなどのその他の細長い構造を含む、ということである。前記ピラーはまた、成長、接着又は融合などの方法を用いて粒子コア上で形成され又は取り付けられ得る。

【0084】

用語「多孔性粒子」とは、伸びて通じる空隙又はチャンネルのネットワークを持つ粒子を意味するものと理解されるべきである。用語「多孔性粒子断片」とは、シリコン含有多孔性粒子から誘導される全ての断片を含むものとして理解されるべきである。かかる断片は、実質的に不規則的の形状及び表面形態を持つ構造を含み、これらの構造は、自体はポア、チャンネル又はポア又はチャンネルのネットワークを持たないが、前記断片構造が誘導される多孔性粒子内のポア又はポアのネットワークを最初に定めるか境界付けるシリコン材料から誘導される。これらの断片は以後フラクタルと参照される。用語、シリコン含有多孔性粒子断片はまた、シリコン含有壁で定められ分離されるポア及び／又はチャンネルのネットワークを含む多孔性粒子を含む。これらの断片は以後ポア含有断片と参照される。多孔性粒子は、通常は、基本直径が1から15 μm 、好ましくは3から15 μm の範囲であり、1 nmから1500 nm、好ましくは3.5から750 nm及び特には50 nmから500 nmの範囲の直径を持つポアを含む。かかる粒子は通常は、シリコン粒子また、ウェハの染色エッチング、又はアルミニウムとシリコン合金などのシリコン合金の粒子をエッチングすることで製造される。かかる多孔性粒子の製造方法は、よく知られており、例えば米国特許出願公開第2009/0186267、米国特許出願公開第2004/0214085及び米国特許第7569202号明細書に開示されている。用語「基板粒子」とは、基板上に形成される電気活性材料の分散物を含む粒子を意味するものと理解されるべきである。前記基板は電気活性材料、非電気活性材料又は導電性材料であり得る。好ましくは、基板粒子は、1 nmから500 nm、好ましくは1から50 nmの範囲の直径を持つ電気活性材料のナノ粒子が、カーボン基板上に分散されたものであり、前記基板粒子が、5から50 μm 、好ましくは20 μm の範囲の直径を持つ。又は、基板粒子は、10から500 nmの範囲の直径を持ち、アスペクト比が10:1から1000:1の範囲である電気活性材料のナノワイヤの分散物であり、カーボン基板上に分散され、前記基板粒子が5から50 μm の直径を持つ。本発明のバインダーと組み合わせて使用され得る基板粒子の例は、米国特許出願公開第2010/0297502号に開示されている。

【0085】

用語「ファイバ、ナノワイヤ、ワイヤ、スレッド、ピラー及びロッド」とは、2つの小さい寸法と1つの大きい寸法で定義され得るものであり、大きい寸法と小さい寸法とのアスペクト比が5:1から1000:1の範囲であることを意味するものと理解されるべきである。ここで、前記用語は、お互いに及びまた用語ピラー及びスレッドと交換可能に使用され得る。英国特許出願番号第2010/0297502号に特定されるように、シリコン含有ファイバは好ましくは、0.02から2 μm 、好ましくは0.05から1 μm 、特には0.05から0.5 μm の範囲の直径を持つ。0.2 μm の直径を持つシリコンファイバが好ましい。本発明の第3の側面の複合電極材料は、0.1から400 μm 、好ましくは2 μm から250 μm の範囲の長さを持つシリコンファイバ、ワイヤ、ナノワイヤ、スレッド、ピラー又はロッドを含み得る。20 μm 未満の長さを持つシリコンファイバ

、ロッド、スレッド、ピラー又はワイヤ、が好ましい。ここで参照される細長い構造は、個々の分岐していない要素の形、又は分岐した要素の形で提供され得る。前記において、用語「ナノワイヤ」とはさらに、1 nmから500 nmの範囲の直径、0.1 μ mから200 μ mの範囲の長さ、及びアスペクト比が10、好ましくは50及び特には100を超えるものを意味するものとして理解されるべきである。好ましくは前記ナノワイヤは、20 nmから400 nm、より好ましくは20 nmから20 nmの範囲の直径、特には100 nmの直径を持つ。本発明のバインダー組成と中に含まれ得るナノワイヤの例は、米国特許出願公開第2010/0297502号及び米国特許出願公開第2010/0285358号に開示されている。

【0086】

10

用語「リボン」とは、3つの寸法で定義され得る要素を意味するものと理解されるべきであり：第1の寸法は他の2つの寸法よりも小さいサイズであり；第2の寸法は前記第1の寸法よりも大きく；及び第3の寸法は前記第1及び第2の寸法よりも大きいサイズである。

【0087】

用語「フレーク」とは、3つの寸法で定義され得る要素を意味するものと理解されるべきであり：第1の寸法は他の2つの寸法よりも小さく；第2の寸法は前記第1の寸法よりは大きく、かつ第3の寸法は前記第2の寸法と類似する寸法又はわずかに大きいサイズである。

【0088】

20

用語「チューブ」とは、3つの寸法で定義され得る要素を意味するものと理解されるべきであり：第1の寸法は前記チューブの壁厚さであり、他の2つの寸法より小さく；前記第2の寸法は前記チューブ壁の外側直径を定義し、前記第1の寸法より大きく；かつ第3の寸法は前記チューブの長さを定義し、前記第1及び第2の寸法よりも大きい。

【0089】

用語「足場」とは、ファイバ、ワイヤ、ナノワイヤ、スレッド、ピラー、ロッド、フレーク、リボン及びチューブを含む群から選択される1つ又は複数の構造化要素の3次元配置であり、構造はお互いにその接触点で結合されるものを意味するものと理解されるべきである。前記構造化要素は、不作為的又は非不作為的に3次元配置され得る。本発明のバインダー組成物に含まれ得る足場の例は、米国特許出願公開第2010/0297502号に記載されている。

30

【0090】

上で参照される電気活性構造は、国際公開第2009/010758号に概説されるエッチング技術、又は米国特許出願公開第2010/0330419号に記載されるエレクトロスピニング技術で製造され得る。又は、それらは、米国特許出願公開第2010/0297502号に開示される、触媒的気-液-固体法などの成長技術を用いて製造され得る。

当業者に明らかなことは、米国特許出願公開第2010/0297502号に記載された技術を用いて基板粒子を製造するためにカーボン基板上にナノ粒子、ナノワイヤ、及びナノチューブを成長させることが可能である。

40

【0091】

上で参照したリボン、チューブ、スレッド、ピラー及びフレークのそれぞれは、前記第1の寸法が好適には、0.01から2 μ mの長さ、好ましくは0.03 μ mから2 μ mの長さ、より好ましくは0.05 μ mから1 μ mの長さ、最も好ましくは0.1 μ mから0.5 μ mの範囲の長さである。前記第2の寸法は通常は、リボンについては前記第1の寸法の2から3倍大きく、フレークについては10から200倍大きく、チューブについては2.5から100倍大きい。前記第3の寸法は、リボン及びフレークについては前記第1の寸法の10から200倍大きく、チューブについては前記第1の寸法よりも10から500倍大きくするべきである。前記第3の寸法の全長さは、例えば500 μ mの大きさである。

50

【0092】

本発明の第3の側面の複合電極材料に存在する電気活性材料は、シリコン含有電気活性材料である場合、好適には、シリコン金属、シリコン合金又はシリコン酸化物の1つ又は複数から選択され得る。用語シリコン金属とは、シリコン純度が、90%から99.99%、好ましくは90から99.95%、より好ましくは95から99.95%及び特には98.0%から99.95%の範囲を持つシリコンを含むと理解されるべきである。高純度シリコンはよりに高価であることから、純度が99.90から99.95%の範囲を持つシリコンが好ましい。90%未満のシリコン純度を持つシリコン金属は、材料中の高濃度の不純物の存在はセル性能を低下させ得ることから、避けるべきである。

【0093】

用語シリコン合金材料とは、少なくとも50重量%のシリコンを含む合金材料を意味するものと理解されるべきである。

【0094】

用語シリコン酸化物質とは、式 SiO_x （ここで $0 < x < 2$ ）のシリコン酸化物を意味するものと理解されるべきであり、ここで x は前記材料にわたり一定の値を持つか、又は x は半径方向（シリコン酸化物系構造を通る断面により定められる半径）に沿って変動するか、または直線的に（シリコン酸化物系構造を通る断面の1つの側から他の側へ）変動する。

【0095】

好ましくは、本発明の第3の側面の複合電極材料内に、純度が90.0から99.99%、好ましくは90から99.95%、より好ましくは95から99.95%、最も好ましくは98.0から99.95%及び特には99.90から99.95%の範囲である電気活性材料が含まれることである。好ましくは、前記電気活性材料は、90.0から99.99%、好ましくは90から99.95%、より好ましくは95から99.95%、最も好ましくは98.0から99.99%及び特には99.90から99.95%の範囲のシリコン純度を持つシリコン材料である。

【0096】

本発明の第3の側面の複合電極材料に含むための好適な多孔性粒子断片は、英国特許出願第1014706.4号に開示される。かかる断片は、1から40 μm 、好ましくは1から20 μm 及び特には3から10 μm の範囲の粒子直径を持つ。前記ポアを定める壁の厚さの平均は、0.05から2 μm の程度である。

【0097】

ポア含有多孔性粒子断片の壁厚さに対するポア直径の平均比は、2:1から25:12の範囲、好ましくは2.5:1の範囲である。

【0098】

本発明の第3の側面による複合材料は好ましくは、シリコン含有ピラー化粒子又は生シリコン含有粒子又はそれらの混合物から選択されるシリコン含有電気活性材料及び、本発明の第1の側面によるバインダーを含む。本発明の第3の側面の特に好ましい複合電極材料は、1又は複数のシリコン含有ピラー化粒子、及びポリエチレン-*alt*-無水マレイン酸のナトリウム塩を含む。

【0099】

本発明の第3の側面の全ての好ましい実施態様による複合電極材料は、好適に、前記電極又はアノード混合物又は材料の重量に対して、50から90%、好ましくは60から80%及び特には70から80%の電気活性材料を含む。前記電気活性材料は好適には、シリコン含有電気活性材料の40から100%、好ましくは50から90%及び特には60から80%含まれる。追加成分を含むことも可能であり、前記電気活性材料の重量に対して0から50重量%、及び前記複合電極材料の重量に対して5から40%含まれ得る。

【0100】

本発明の第3の側面の好ましい実施態様では、前記複合電極材料は、前記シリコン含有電気活性材料に加えて、電気活性カーボン材料を含む。これらの電気活性カーボン材料は

10

20

30

40

50

、前記電気活性材料の全重量に対して8から50%、好ましくは10から20重量/重量%及び特に12重量/重量%を含む量で存在し得る。好適な電気活性カーボンの例は、グラファイト、ハードカーボン、カーボンマイクロビーズ及びカーボンフレーク、ナノチューブ、グラフェン及びナノグラファイト小片又はそれらの混合物を含む。好適なグラファイト材料は、粒子サイズが3から30 μm の範囲を持つ天然及び合成グラファイト材料を含む。電気活性ハードカーボンは好適には、直径が2から50 μm 、好ましくは20から30 μm の範囲であり、かつアスペクト比が1:1から2:1の球状粒子を含む。2から30 μm の範囲の直径を持つカーボンマイクロビーズが使用され得る。好適なカーボンフレークは、グラファイト又はグラフェンから誘導されるフレークを含む。

【0101】

本発明の第3の側面のさらなる好ましい実施態様は、シリコン含有電気活性材料を10から95重量%、非シリコン含有成分を5から85重量%及び構造内に無水マレイン酸モノマー単位を含むポリマー又は0.5から15重量%のコポリマーの金属イオン塩を含むバインダーとを含む複合電極材料を提供する。本発明の第3の側面の特に好ましい実施態様は、70重量%のシリコン含有電気活性材料、12重量%の本発明の第1の側面によるバインダー、12重量%のグラファイト、及び6重量%の導電性カーボン材料を含む複合電極材料を提供する。好ましい金属イオン塩は、リチウム、ナトリウム又はカリウムから誘導されるものを含む。70重量%のシリコン含有電気活性材料、14重量%の本発明の第1の側面によるバインダー、12重量%のグラファイト、及び4重量%の導電性カーボン材料を含む複合電極材料はまた、混合金属酸化物カソードを含む完全セル内に含まれ、かつ1200 mA h/gで充電かつ放電される場合に、140から175サイクルの間でほぼ100%の容量維持率を示すことが見出された。好ましくは前記シリコン含有電気活性材料は、生シリコン粒子、シリコン含有ピラー化粒子、シリコン含有多孔性粒子、シリコン含有基板粒子、シリコン含有多孔性粒子断片及び、ワイヤ、ナノワイヤ、スレッド、ファイバ、スレッド、ロッド、ピラー及びチューブから選択される細長いシリコン含有要素を含む群から選択されるシリコン構造体である。シリコン含有ピラー化粒子及び/又は生シリコン粒子が特に好ましい。好ましくは、シリコン含有成分は、90から99.9%の範囲、又は95から99.9%の範囲の純度を持つ。

【0102】

本発明の第3の特に好ましい実施態様は、70重量/重量%のシリコン含有ピラー化粒子及び/又は生シリコン含有粒子、12重量/重量%の75%の塩形成度を持つポリエチレン-*alt*-無水マレイン酸のナトリウム塩、12重量/重量%のグラファイト、及び6重量/重量%のカーボンブラックを含む複合電極材料を提供する。この複合電極材料を含むアノードを含む完全セルは、145サイクルにわたり、約1200 mA h/gの容量を維持することが可能である。本発明の第3の特に好ましいさらなる実施態様は、70重量/重量%のシリコン含有ピラー化粒子、14重量/重量%の50%の塩形成度を持つポリエチレン-*alt*-無水マレイン酸のナトリウム塩、12重量/重量%のグラファイト、及び4重量/重量%の導電性カーボンを含む複合電極材料を提供する。この複合電極材料を含むアノードを含む完全セルは、180サイクルにわたり、約1200 mA h/gの容量を維持することが可能である。

【0103】

導電性材料はまた、複合電極材料の導電性を改善するために前記複合電極材料に添加されることができ、前記複合電極材料の全重量に対して1から20重量%の量添加され得る。含まれる電池の化学変化を生じさせず好適な導電性を持つものである限り、使用され得る導電性材料のタイプには特に制限はない。導電性材料の好適な例は、ハードカーボン；天然又は合成グラファイトなどのグラファイト；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック；カーボンファイバ（カーボンナノチューブを含む）などの導電性ファ及び金属ファイバ；炭素フッ化物粉末、アルミニウム粉末、銅粉末及びニッケル粉末などの金属性粉末；亜鉛酸化物及びチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカ；チタン酸化物などの金属酸化物及びポリフェニレン誘

10

20

30

40

50

導体を含む。

【0104】

本発明の第3の側面の組成物は、容易に製造され、本発明の第4の側面は、本発明の第3の側面により複合電極材料を製造する方法を提供し、前記方法は電気活性材料を本発明の第1の側面のバインダーと混合することを含む。追加の成分は、本発明の第3の側面による複合電極材料の製造の際に使用され得る。本発明の第4の側面の第1の実施態様では、前記方法は、電気活性材料を本発明の第1の側面のバインダーと混合し、及び場合によりそこに導電性材料を添加することを含む。前記バインダーは好ましくは溶液の形であり、電気活性材料及び他の選択的な成分と混合されて、電極が形成される。

【0105】

本発明の第4の側面の第2の実施態様では、前記バインダーは溶液の形で提供され、これは電気活性材料と混合される。

【0106】

本発明の第4の側面の第3の実施態様では、前記バインダーは溶液の形で提供され、前記電気活性材料は分散物の形で提供され、分散物がバインダー溶液と混合される。特に好ましくは、前記バインダー溶液を形成する際に使用される溶媒は、前記電気活性材料の分散物を形成するために使用される液体キャリアと混合可能なものである。前記溶媒及び液体キャリアは、同じであってもよく、異なってもよい。いずれにしても、好ましくは、前記溶媒及び液体キャリアはそれぞれ沸点が80から200℃の範囲であり、それにより前記電極が乾燥されて複合電極材料を形成する際に揮発により電極混合から除去され得る。本発明の第4の側面により製造される複合電極材料は、電極、好ましくはリチウムイオン電池で使用されるアノードの製造に使用され得る。本発明の第4の好ましい実施態様では、前記方法は、シリコン含有電気活性材料を、ポリエチレンーアルターマレイン酸のナトリウム塩及びポリエチレンーアルター無水マレイン酸を含むバインダーの水溶液と混合するステップを含み、前記バインダーの水溶液中濃度は、10から20重量／重量%の範囲、特に15重量／重量%、及び前記バインダーは好ましくは75%の塩形成度を持つ。

【0107】

これまで説明したとおり、本発明の第3の側面による組成物は、電極の製造に使用され得る。電極は通常はアノードである。電極は好ましくはリチウムイオン電池の製造に使用される。本発明の第5の側面は従って、本発明の第3の側面による組成物と集電装置を含む電極を提供する。本発明の第3の側面の組成物は好適には、複合電極材料の形で提供され、前記材料は電気活性材料、バインダー及び場合により導電性材料及び上で参照したその他の追加成分を含む。前記複合電極材料は、集電装置から遊離したフェルトやマット、又は集電装置と結合するために成形された構造で提供され得る。又は、複合電極材料は、層の形であり、これは基板に接着され、及び集電装置に結合され得る。特に好ましい実施態様では、前記基板は集電装置であり、前記複合電極材料はそこに適用される層の形である。フェルトやマットが形成される複合電極材料の成分は、好ましくはランダムにからみ合って要素間の最適の結合性を与えるものである。

【0108】

前記複合電極材料は好ましくは構造内に伸びるボイド又はポアを持つ多孔性である。これらのボイドやポアは、前記液体電解質が浸透し得る空間を与え；その中に電気活性材料は充電相で膨張することができ、及び一般的に電極の活性表面を増加させる。好ましい多孔性の程度は、前記複合体内中に存在する電気活性材料、電気活性材料構造の寸法及び使用の際の電極の最大充電レベルに依存する。好ましくは、前記複合電極材料は、少なくとも15%体積の多孔度を持つ。充電の際に大きな体積膨張するシリコン含有電気活性材料については、25%から80%、特に30から70%の多孔度が好ましい。

【0109】

本発明の第5の側面の電極は容易に製造され、及び本発明の第6の側面は電極の製造方法を提供し、前記方法は、電気活性材料、バインダー及び溶媒を含む混合物を形成するス

10

20

30

40

50

テップ；前記電極混合物を基板上にキャストし、かつ乾燥して前記溶媒を除去するステップを含む。前記電極混合物は電気活性材料、バインダー及び溶媒を含む。前記電極混合物は通常、液体キャリア中の電気活性材料のスラリー又は分散物を含み；前記液体キャリアは、好適な溶媒中で本発明の第1の側面のバインダーの溶液であり得る。電極混合物は好適には、前記バインダーの溶液中に電気活性材料を分散させることで製造される。又は、電極混合物は、電気活性材料の第1の液体キャリア（又は溶媒）中の分散物と、第2の溶媒中のバインダー溶液とを混合することで製造され得る。前記第1及び第2の溶媒は同じであってもよく、異なってもよい。前記溶媒が異なる場合、それらは好適には混合可能なものである。混合可能な溶媒は通常は類似の沸点を持ち、蒸発又は乾燥ステップで電極混合物から除去される。前記溶媒の電極混合物からの除去により、複合電極材料が形成される。複合電極材料は、好適には、凝集性物の形であり、これは基板から除去され集電装置へ結合され及び／又は電極として使用され得る。又は、本発明の第3の側面の組成物が、電極混合物をキャストし乾燥した結果集電装置に接着される場合、得られる凝集性物（複合電極材料）は集電装置に結合される。本発明の第1の側面の好ましい実施態様では、複合電極材料は、電極混合物を層として基板上にキャストして形成され、それ自体が集電装置となる。導電性材料などの追加の成分がまた、前記混合に含まれ得る。好適な溶媒は、水、エタノール、プロパノール又はブタノールなどのアルコール、N-メチルピロリドン及びそれらの混合物を含む。電極設計の分野の当業者に知られる他の好適な溶媒もまた、使用され得る。電極混合物の製造で使用される溶媒の量は、部分的に、前記電極混合物中に存在する電気活性材料、バインダー及びその他の選択的な成分に依存する。溶媒量は、好ましくは、800から3000 mPa/sの範囲の粘度を持つスラリー又は分散物を与えるために十分な量である。上の範囲の粘度を持つ分散物又はスラリーは、基板又は集電装置に十分な接着性を持つ均一な材料を与える。

【0110】

本発明の第6の側面の電極で使用される好適な集電装置は、銅ホイル、アルミニウム、炭素、導電性ポリマー及びその他の導電性材料を含む。集電装置は通常は、10から50 μm の範囲の厚さを持つ。集電装置は、その一方側で複合電極材料でコーティングされるか、または両方側で複合電極材料でコーティングされ得る。本発明の第6の側面の好ましい実施態様では、本発明の第3の組成物が、好ましくは、集電装置の両方側に適用され、その厚さは、1 mg/cm²と6 mg/cm²との間であり、電極の合計厚さ（集電装置及びコーティング）は、片側の集電装置のみコーティングされる場合には40 μm から1 mmの範囲であり、集電装置の両側がコーティングされる場合には70 μm から1 mmの範囲である。好ましい実施態様では、複合電極材料は、10から15 μm の間の範囲の厚さを持つ銅基板の片側表面又は両側表面上に、30から40 μm の間の厚さに適用される。集電装置は、連続的シートでもよく、又は多孔性マトリクスでもよく、又は金属化及び非金属化された格子により定められる領域内で定められたパターン化格子の形であり得る。本発明の第6の側面のひとつの実施態様では、電極は、本発明の第3の側面の組成物を含む電極混合物を基板上にキャストして、自己保持構造を形成し、及びそこに直接集電装置を接続する。本発明の第6の側面の好ましい実施態様では、シリコン含有電気活性材料、好ましくはシリコン含有ピラー化粒子を含む材料；バインダー及び場合により、溶媒中の導電性材料を含む1又は複数の成分が基板に適用され、乾燥して溶媒を除去する。得られた生成物を基板から離し、自己支持電極構造として使用され得る。又は、他の実施態様では、本発明の第3の側面の組成物を含む電極混合物を集電装置上にキャストし、乾燥させて集電装置に適用された複合電極材料の層を含む電極を形成する。

【0111】

本発明の第5の電極は、リチウムイオン二次電池の製造においてアノードとして使用され得る。本発明の第7の側面は、カソード、本発明の第3の側面の電気活性材料を含むアノード及び電解質を含む二次電池を提供する。

【0112】

ここで説明される実施態様の多くは、アノード及びカソードに対応する。多くの参照が

10

20

30

40

50

アノードについてなされるが、理解されるべきことは、カソード設計は一般には、イオン挿入及び除去、膨潤、導電性、イオン移動性などの類似の事項に付き問題となる、ということである。従って、これまで説明されてきた多くの設計上の考慮は、アノード及びカソードの両方に該当する。カソードは、通常、カソード活性材料、導電材料及びバインダーの混合物をカソード集電装置に適用し、乾燥することで製造される。本発明のアノード電気活性材料と共に使用され得るカソード活性材料の例は、限定されるものではないが、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物又は1つ又は複数の遷移金属と置換された化合物、例えばリチウムマンガン酸化物、リチウム銅酸化物及びリチウムバナジウム酸化物などの層状化合物を含む。好適なカソード材料の例は、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ を含む。カソード集電装置は、一般には、3から300 μm の間の厚さである。カソード集電装置として使用され得る材料の例は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン及び焼成炭素を含む。

【0113】

電解質は、好適には、リチウム塩を含む非水性電解質であり、限定されるものではないが、非水性電解質溶液、固体電解質及び無機固体電解質を含む。使用され得る非水性電解質溶液の例は、N-メチルピロリドン、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、ジエチルカーボネート、ガンマブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸三エステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン、及び1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジオン、などの非プロトン性有機溶媒を含む。電解質はまた、イオン性液体系、例えばビス(フロロスルホニル)イミド又はEMIF2・4HFFであり得る。

【0114】

有機固体電解質の例は、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフロリド、及びイオン解離性基を含むポリマーを含む。

【0115】

無機固体電解質の例は、リチウム塩の窒化物、ハロゲン化物及び硫化物、例えば Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 及び Li_3PO_4 を含む。

【0116】

前記リチウム塩は好適には、前記選択された溶媒又は溶媒混合物に可溶性である。好適なリチウム塩の例は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及び $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ を含む。

【0117】

電解質が非水性有機溶液である場合、前記電池は前記アノードとカソード間にセパレーターが設けられる。前記セパレーターは通常は、高イオン透過性及び高機械強度を持ち、直径が0.01から100 μm の範囲のポアと5から300 μm の厚さを持つ絶縁材料である。好適な電極セパレーターの例は、マイクロ多孔性ポリエチレン膜を含む。

【0118】

本発明の第7の側面の電池は、その操作に電池電力を必要とする装置を駆動するために使用され得る。かかる装置は、携帯電話、ラップトップコンピュータ、GPS装置、自動車などを含む。従って本発明の第8の側面は、本発明の第7の側面の電池を含む装置を提供する。

【0119】

理解されるべきことは、本発明はまた、太陽電池、燃料電池、キャパシタ、センサー、フィルタなどの製造にも使用され得る、ということである。本発明は以下、図面及び実施例を参照して説明されるが、これらは本発明を限定するものではない。本発明の範囲に含まれるこれらの変更は、当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】図1は、以下の実施例に記載された方法で製造された、2つの完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。両方のセルも、シリコン含有ピラー化粒子、バインダー、グラファイト及び導電性炭素を70:12:12:6の重量比で含む複合アノード材料を含む。前記電気活性材料は、両方のアノードで同じであるが、バインダーが異なる。1つのアノードは、ポリエチレンーアルターマレイン酸ナトリウム (ポリエチレンーアルター無水マレイン酸から生成) で塩形成度75%であり、他方のセルアノードは、ポリエチレンーアルター無水マレイン酸リチウムで塩形成度75%である。

10

【図2】図2は、以下の実施例に記載された方法で製造された、2つの完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。両方のセルも、シリコン含有ピラー化粒子、バインダー、グラファイト及び導電性炭素を70:12:12:6の重量比で含む複合アノード材料を含む。前記電気活性材料は、両方のアノードで同じであるが、バインダーが異なる。1つのアノードは、ポリエチレンーアルターマレイン酸ナトリウム (ポリエチレンーアルター無水マレイン酸から生成) で塩形成度100%であり、他方のセルアノードは、ポリエチレンーアルター無水マレイン酸リチウム (ポリエチレンーアルター無水マレイン酸から生成) で塩形成度100%である。

20

【図3】図3は、以下の実施例に記載された方法で製造された、2つの完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、活性材料としてシリコン含有冶金グレード粉末粒子、塩形成度75%のポリエチレンーアルターマレイン酸ナトリウム (ポリエチレンーアルター無水マレイン酸から生成)、グラファイト及び導電性炭素を70:12:12:6の重量比で含む。18.5 g/m^2 のコーティング重量が試験された。

【図4】図4は、以下の実施例に記載された方法で製造された、2つの完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、活性材料として、1から2 μm の平均直径の冶金グレードシリコン含有粉末粒子、塩形成度75%のポリエチレンーアルターマレイン酸ナトリウム (ポリエチレンーアルター無水マレイン酸から生成)、グラファイト及び導電性炭素を70:10:10:10の重量比で含む。15.5 g/m^2 のコーティング重量が試験された。

30

【図5】図5は、以下の実施例に記載された方法で製造された完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、シリコンピラー化粒子、ポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウム、グラファイト、及び導電性炭素を70:14:12:4の重量比で含む。バインダーとして、100%塩形成度のポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウムを含む (図5、セル7a及び7b)。

40

【図6】図6は、以下の実施例に記載された方法で製造された完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、シリコンピラー化粒子、ポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウム、グラファイト、及び導電性炭素を70:14:12:4の重量比で含む。バインダーとして、75%塩形成度のポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウムを含む (図6、セル8a及び8b)。

【図7】図7は、以下の実施例に記載された方法で製造された完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、シリコンピラー化粒子、ポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウム、グラファイト、及び導電性炭素を70:14:12:4の重量比で含む。バインダーとして、50%塩形成度のポリエチレンーアルター無水マレイン酸ナトリウムを含む (図7、セル9a及び9b)。

50

【図8】図8は、以下の実施例に記載された方法で製造された完全セルについて、放電容量対サイクル数を示すグラフである (mAh/cm^2)。複合電極材料は、シリコンピラー化粒子、ポリエチレンーa l tー無水マレイン酸ナトリウム、グラファイト、及び導電性炭素を70:14:12:4の重量比で含む。バインダーとして、30%塩形成度のポリエチレンーa l tー無水マレイン酸ナトリウムを含む(図8、セル10a及び10b)。

【図9】図9は、セル7a、8b、9b及び10bそれぞれで表される、充電電圧の終点对サイクル数を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【0121】

ポリエチレンーa l tーマレイン酸ナトリウムの製造

100%ナトリウム塩:

20g (0.1587mol) のポリ(エチレンーa l tー無水マレイン酸) (Aldrichから入手、Mw100000から500000) を25gの脱イオン水に混合した。12.6984g (0.3175mol) のNaOH (試薬級、無水、Aldrichから入手) を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化ナトリウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、100%の塩形成度を持つ、25重量%のポリ(エチレンーa l tーマレイン酸) ナトリウム塩を与えた。

【0122】

75%ナトリウム塩:

20g (0.1587mol) のポリ(エチレンーa l tー無水マレイン酸) (Aldrichから入手、Mw100000から500000) を25gの脱イオン水に混合した。9.5238g (0.2381mol) のNaOH (試薬級、無水、Aldrichから入手) を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化ナトリウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、75%の塩形成度を持つ、24重量%のポリ(エチレンーa l tーマレイン酸) ナトリウム塩を与えた。

【0123】

50%ナトリウム塩:

20g (0.1587mol) のポリ(エチレンーa l tー無水マレイン酸) (Aldrichから入手、Mw100000から500000) を25gの脱イオン水に混合した。6.3492g (0.1553mol) のNaOH (試薬級、無水、Aldrichから入手) を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化ナトリウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、50%の塩形成度を持つ、24重量%のポリ(エチレンーa l tーマレイン酸) ナトリウム塩を与えた。

【0124】

30%ナトリウム塩:

20g (0.1587mol) のポリ(エチレンーa l tー無水マレイン酸) (Aldrichから入手、Mw100000から500000) を25gの脱イオン水に混合した。3.8095g (0.0932mol) のNaOH (試薬級、無水、Aldrichから入手) を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化ナトリウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、30%の塩形成度を持つ、24重量%のポリ(エチレンーa l tーマレイン酸) ナトリウム塩を与えた。

【0125】

ポリエチレンーa l tーマレイン酸リチウムの製造

100%リチウム塩:

20g (0.1587mol) のポリ(エチレンーa l tー無水マレイン酸) (Aldrichから入手、Mw100000から500000) を25gの脱イオン水に混合した。13.3206g (0.3175mol) のLiOH $\cdot$ H₂O (試薬級、無水、Fisher Science、UKから入手) を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化

10

20

30

40

50

リチウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、100%の塩形成度を持つ、23.4重量%のポリ（エチレン-*alt*-マレイン酸）リチウム塩を与えた。

【0126】

75%リチウム塩：

20g（0.1587mol）のポリ（エチレン-*alt*-無水マレイン酸）（Aldrichから入手、 M_w 100000から500000）を25gの脱イオン水に混合した。9.99g（0.2381mol）のLiOH・H₂O（試薬級、無水、Fisher Science、UKから入手）を75gの脱イオン水に溶解した。前記水酸化リチウム溶液を前記ポリマー混合物へ攪拌しつつ段階的に添加した。得られた溶液は、75%の塩形成度を持つ、23重量%のポリ（エチレン-*alt*-マレイン酸）リチウム塩を与えた。

10

【0127】

電極及び電池（セル）製造

アノード製造

望ましい量のシリコン含有電気活性材料を、脱イオン水中でビーズ粉碎された炭素混合物中に添加した。得られた混合物を、約3時間、1200rpmでIKAオーバーヘッド攪拌装置を用いて処理した。この混合に、溶媒又は水中の望ましい得用のバインダーを添加した。得られた混合物を最後に、Thinky（登録商標）混合装置を用いて、約15分間処理した。混合物の粘度は通常、20rpmで、500～3000mPasであった。

20

【0128】

シリコン電気活性材料は、冶金グレードシリコン粉末をエッチングして製造したピラー化粒子、又はエッチングされていないシリコン粉末のいずれかであった。セル1～4を製造するために使用したピラー化粒子は、エッチングにより製造され、シリコンピラーを持つシリコンコアを含み、全体直径（コアとピラーの）は15～25μmであった。それぞれの粒子コアの表面積の約20～30%は、2～5μm、直径100～400nmのシリコン含有ピラーの配列で覆われていた。セル7～10のアノードについて使用されたピラー化粒子はエッチングで製造され、シリコンピラーを持つシリコンコアを含み、Malvern MasterSizer（登録商標）による測定で、合成直径（コアとピラーとの）は、7μmのD10、11μmのD50及び18μmのD90と、40から200nmのピラー直径、1.4から1.5μmの範囲のピラー長さ、15から25m²/gの比表面積及び20から30%のピラー重量分率で特徴付けられた。

30

【0129】

2種類のエッチングされないシリコン粉末が使用された。1つの粉末は、1から10μmの範囲の粒子直径を持つ冶金グレードシリコンのものであり、体積加重平均直径は4.3μm及び比表面積が2.7m²/gであった。第2の粉末は、1から2μmの平均粒子直径を持つ冶金グレードシリコンのものであった。

【0130】

上で説明されたように使用された前記冶金グレードシリコンは、Elkemから供給されるジェットミルされたSilgrain（商標）であった。この材料のシリコン純度は通常は、99.7～99.9重量%であり、ほとんどの場合約99.8重量%である。不純物にはAl、Ca、Fe及びTiが含まれる。アルミニウム不純物は、シリコンがp-タイプドーピングされていることを意味する。

40

【0131】

前記炭素混合物は、グラファイト粒子及び非活性導電性炭素を含んでいた。シリコン電気活性材料の量は、乾燥シリコン-炭素-バインダー混合物の重量に対して70重量%であった。前記バインダーは、乾燥混合物及び炭素の10～12重量%で形成され、炭素は、18～20重量%であった。以下表1には、それぞれのセルで使用されたシリコン、炭素及びバインダーの正確な量が与えられる。

50

【0132】

アノード混合物を、ドクターブレード技術を用いて $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの銅ホイル（集電装置）に適用して $20\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのコーティング層を生成した。得られた電極を乾燥させた。アノード層厚さは、前記アノード材料の電気活性シリコン成分の g/m^2 での厚さとして参照される。

【0133】

カソード製造

試験セルに使用されたカソード材料は、ステンレス製集電装置上の市販リチウムMMO電極材料（例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）であった。

【0134】

電解質

全てのセルで使用された電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート（3：7体積比率）及び15重量％FECと3重量％VC添加物を含む混合物中に溶解した六フッ化リン酸リチウムであった。電解質はまた、セルに配置する前に溶解 CO_2 ガスで飽和させた。

【0135】

セル構成

「スウェージロック」試験セルは次のように構成した：

- ・12mm直径のアノード及びカソードディスクを製造し、真空中で一晩乾燥させた。
- ・アノードディスクを、スウェージロックフィッティングから製造された2－電極セル内に配置した。
- ・2つの、12.8mm直径で $16\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのTonenセパレータを前記アノードディスク上に設けた。
- ・前記セルに $40\text{ }\mu\text{l}$ の電解質を添加した。
- ・カソードディスクを、前記湿らせたセパレータ上に設けてセルを完成させた。
- ・バネを含む12mm直径のブランジャを次に前記カソード上に配置し、最終的に前記セルを気密密閉した。前記バネ力が、電気電極と電解質の間の緊密境界面を維持した。
- ・30分間、電解質を電極内に浸透させた。

【0136】

前記セルを組み立て、これをArbin電池サイクルリグに接続し、連続充放電サイクルを試験した。一定－電流：電圧（CC－CV）試験手順が、充電時の限界容量、電圧上限及び放電時の電圧下限の試験に使用された。限界電圧はそれぞれ4.3V及び3Vであった。前記の試験手順は、活性アノード材料が25mVのアノード電池より下には充電されず、結晶性相 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金の形成を防止することを保証した。

【0137】

試験手順：前記セルを、 $C/2$ の速度に対応して電流密度 0.885 mA cm^{-2} で充電し及び放電させた。セルは、限界電荷容量 1200 mAh/g （合金化）で充電され、放電容量を、2.5Vのカットオフ電圧で測定された。

【0138】

表2の1及び表2の2は、試験された試験セルの重要なパラメータをまとめる。試験結果は図1～4に示される。

【0139】

10

20

30

40

【表 2 - 1】

セル #	シリコンア ノード材料	アノードバインダ ー	カソード材料	アノー ド層厚 さ (g - Si / m ²)
1	ピラー化粒 子、直径15 ～25 μm	75%塩形成度ポリ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) ナ トリウム塩	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	19.6
2	ピラー化粒 子、直径15 ～25 μm	75%塩形成度ポリ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) リ チウム塩	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	16.6
3	ピラー化粒 子、直径15 ～25 μm	100%塩形成度ポ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) ナトリウム塩	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	18.1
4	ピラー化粒 子、直径15 ～25 μm	100%塩形成度ポ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) リチウム塩	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	13.8
5	4 μm冶金 グレード粉 末	75%塩形成度ポリ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) ナ トリウム塩	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	18.5
6	1 μm冶金 グレード粉 末	75%塩形成度ポリ リ (エチレンー a l t - マレイン酸) ナ	$Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	15.5

10

20

30

		トリウム塩		
7 a	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	100%塩形成度 ポリ(エチレンー aitーマレイン酸) リチウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	15.7 5
7 b	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	100%塩形成度 ポリ(エチレンー aitーマレイン酸) リチウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	15.7 5
8 a	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	75%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	16.1
8 b	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	75%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	16.1
9 a	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	50%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	16.4 5
9 b	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	50%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	16.4 5
10 a	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	30%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	15.9
10 b	ピラー化粒子、直径15 ~25 μm	30%塩形成度ポリ (エチレンーait ーマレイン酸)リ チウム塩	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	15.9

10

20

30

【0140】

【表 2 - 2】

セル#	アノード組成			
	シリコン重量%	バインダー重量%	グラファイト、重量%	導電性炭素重量%
1	70	12	12	6
2	70	12	12	6
3	70	12	12	6
4	70	12	12	6
5	70	12	12	6
6	70	10	10	10
7 a	70	14	12	4
7 b	70	14	12	4
8 a	70	14	12	4
8 b	70	14	12	4
9 a	70	14	12	4
9 b	70	14	12	4
10 a	70	14	12	4
10 b	70	14	12	4

結果と説明

図1から9で、ポリエチレンー a l t -マレイン酸の金属イオン塩（ポリエチレンー a l t -無水マレイン酸の部分的塩形成で生成される）、構造化シリコン材料、グラファイト、及び導電性炭素を含む複合電極材料は、100サイクルを超える安定した放電容量性能を示すことが見られる。

【0141】

図1は、75%の塩形成度のポリエチレンー a l t -マレイン酸のナトリウム塩（ポリエチレンー a l t -無水マレイン酸の部分的塩形成で生成される）を含むセル（セル1）の性能は、75%の塩形成度のポリエチレンー a l t -無水マレイン酸のリチウム塩を含むセル（セル2）よりも非常に優れていることを示す。セル2の複合材料のコーティング厚さは、セル1の複合材料のコーティング厚さよりも小さいことから、セル2は、セル1よりも、より多くのサイクル数にわたり放電容量を維持することが予想されるであろう（膨張による応力の蓄積はより厚いコーティングのほうが一般には大きい）。ポリエチレンー a l t -マレイン酸のナトリウム塩を含むより厚いコーティングは、セル2（ポリエチレンー a l t -マレイン酸リチウム塩バインダー）よりもより多くのサイクル数で放電容量を維持することができるという観測結果は、従来技術のバインダーに比較して本発明のバインダーの非常に優れた性能を示している。

【0142】

図2は、塩形成度100%のポリエチレンー a l t -マレイン酸ナトリウム塩を含むセル（セル3）の性能と、形成度100%のポリエチレンー a l t -マレイン酸リチウム塩を含むセル（セル4）の性能を比較する。セル4はセル3よりもずっと薄い厚さのアノードを持ち、約25%薄い。より薄いアノード層は通常は、より厚い層よりもずっと優れたサイクル寿命を示すものであり、そこでセル4はセル3よりもずっと優れた性能を示すべきと予想されるものであるが、これは図2においては事実ではなく、図1の結果と併せて

10

20

30

40

50

このことは、ポリエチレンー a l t ーマレイン酸ナトリウム塩（ポリエチレンー a l t ー無水マレイン酸から製造）がポリエチレンー a l t ーマレイン酸リチウム塩よりも優れた性能を持つことを示す。理論に縛られるものではないが、75%などの100%未満の塩形成度が好ましいと考えられるが、というのはこれはバインダー分子内に遊離カルボキシル基を与え、これによりシリコンと共有結合を形成でき、バインダーとシリコンとの接着性を改善すると考えられるからである。この強い結合形成は、シリコン含有アノード層の機械強度を改善し、シリコンがリチウム化又は脱リチウム化の際に膨張と収縮の対象となるサイクルの際に複合材料の凝集性を維持すると、考えられる。加えて、カルボキシル基は、シリコン含有アノード層と集電装置（例えば銅ホイル）との接着性を改善すると、考えられる。

10

【0143】

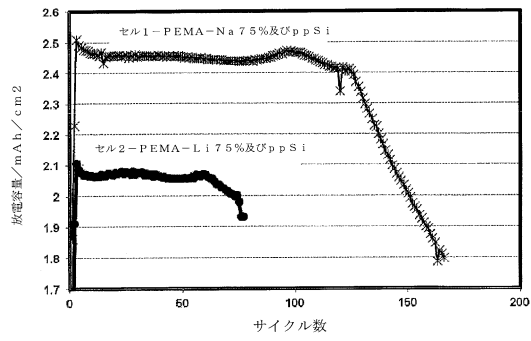
図3及び4は、エッチングされていないシリコン粉末と、75%の塩形成度のポリエチレンー a l t ーマレイン酸ナトリウム塩（ポリエチレンー a l t ー無水マレイン酸から製造）を持つセルの放電容量がサイクル数に関してどのように変動するかを示す。粒子直径4 μ m又は1 μ mのいずれかの冶金グレードシリコン粉末を含む複合材料は、100サイクルを超えて優れた性能を示す。

【0144】

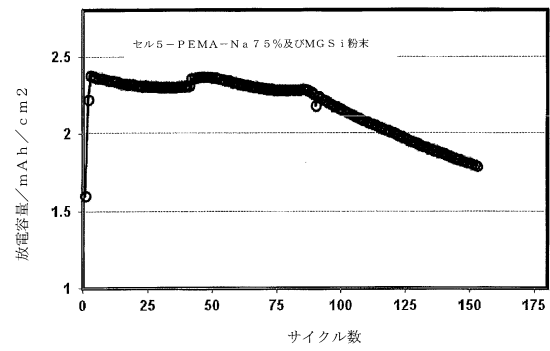
図5から8は、活性材料としてピラー化シリコンと、100%（図5）、75%（図6）、50%（図7）及び30%（図8）の塩形成度のポリエチレンー a l t ーマレイン酸ナトリウム塩（ポリエチレンー a l t ー無水マレイン酸から製造）を持つセルの放電容量がサイクル数に関してどのように変動するかを示す。50%か75%（図7及び6）の塩形成度を持つポリ（エチレンー a l t ーマレイン酸）ナトリウム塩を含むアノード材料は、100サイクルを超えて優れた性能を示し、50%（図7）の塩形成度を持つバインダーは175サイクルを超えて優れた性能を示す。図9は、さらに、50%の中和度を持つバインダーを含むセルは、30%の中和度又は70%の中和度を持つバインダーを含むセルよりも優れたサイクル挙動を示すことを示す。100%中和されたバインダーのサイクル挙動は、50又は70%の中和度を持つバインダーについて観察されるサイクル挙動よりも優れたものではなかった。

20

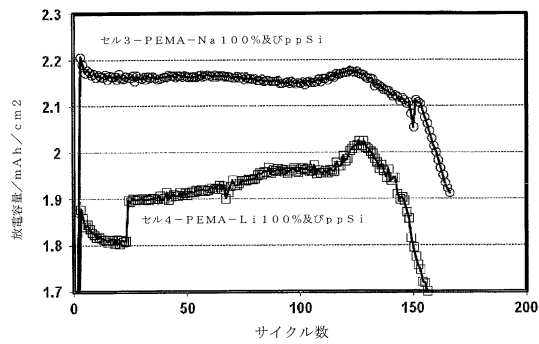
【図 1】



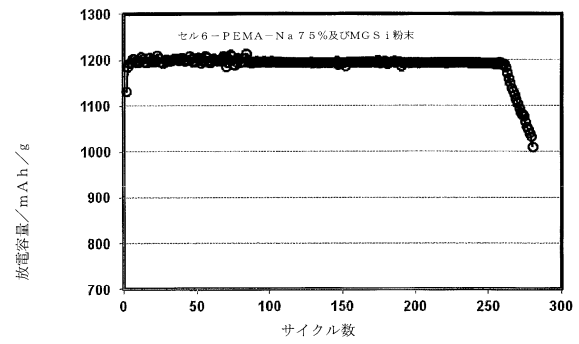
【図 3】



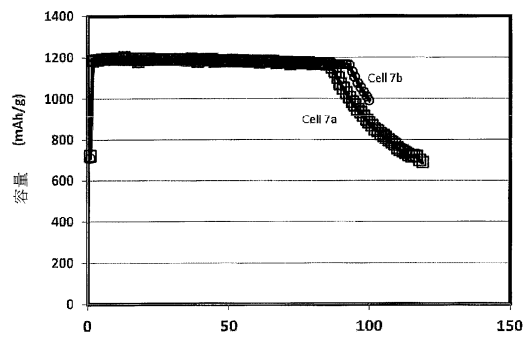
【図 2】



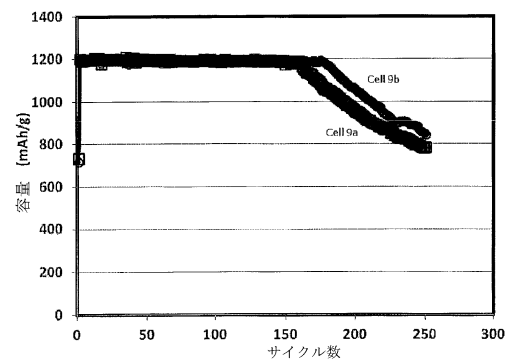
【図 4】



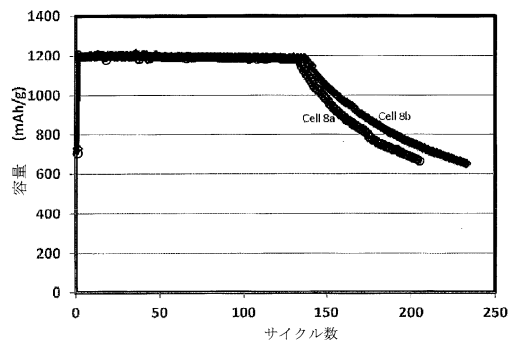
【図 5】



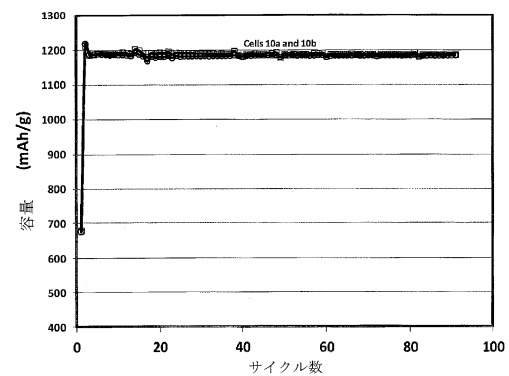
【図 7】



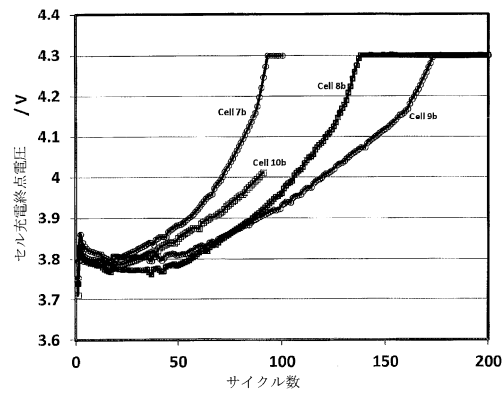
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1395</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1395</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1393</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1393</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1391</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1391</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1397</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1397</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	Z
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/38</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/38</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/86</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/86</i>	H

(74)代理人 100091214

弁理士 大貫 進介

(72)発明者 クーワー, ファズリル

イギリス国, エスオー 1 6 4 ディーエス サウサンプトン, シャーリー, パーシーロード 5 4

(72)発明者 アブデルサラム, マムドー エルサイド

イギリス国, エスオー 1 7 2 ジェイエイチ サウサンプトン, セント デニーズ, イーストフィ
ールド ロード 1 3

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 9 6 3 3 9 (JP, A)
特開 2 0 1 0 - 0 9 7 7 6 1 (JP, A)
国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 0 9 7 6 (WO, A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 2 7 0 7 0 (JP, A)
特表 2 0 1 0 - 5 1 8 5 8 1 (JP, A)
特表 2 0 1 0 - 5 2 7 1 2 8 (JP, A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 3 6 3 7 (JP, A)
特開 2 0 0 3 - 3 0 8 8 4 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2