

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2014-505341
(P2014-505341A)

(43) 公表日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5 HO 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 HO 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

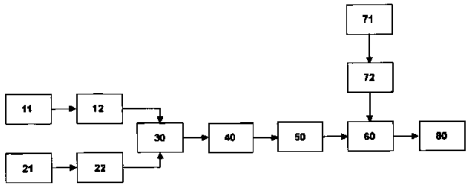
(21) 出願番号	特願2013-552873 (P2013-552873)	(71) 出願人	511173550 リーテック・バッテリー・ゲーエムベー ー
(86) (22) 出願日	平成24年1月26日 (2012. 1. 26)		
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月24日 (2013. 9. 24)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/000355		ドイツ・O 1 9 1 7・カーメンツ・アム・ ヴィーゼングルント・7
(87) 国際公開番号	W02012/110194	(74) 代理人	100089037
(87) 国際公開日	平成24年8月23日 (2012. 8. 23)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	102011011154.9	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成23年2月14日 (2011. 2. 14)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ティム・シェーファー ドイツ・9 9 7 6 8・ハルツトール・アム ・シュポルトプラッツ・1 5
		F ターム (参考)	5H017 AA03 AS10 BB00 BB13 BB14 CC01 CC05 EE01 HH09
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極製造方法

(57) 【要約】

金属製基板を有する電気化学セルの電極、特に負極を製造するための方法であって、前記方法は、前記金属製基板を紫外線照射によって処理するステップと、前記金属製基板を有機酸を用いて処理するステップとを有している。

Figur 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属製基板を有する電気化学セルの電極、特に負極を製造するための方法において、前記方法が、前記金属製基板を紫外線照射によって処理するステップと、前記金属製基板を有機酸を用いて処理するステップと、を有していることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記金属製基板が銅を有しており、好ましくは銅を含有するホイルとして、又は、銅ホイルとして構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属製基板の紫外線照射は、前記金属製基板の有機酸での処理の前若しくは後、又は、前及び後に行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機酸は無水シュウ酸として構成されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記無水シュウ酸は NMP に溶解していることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属製基板の有機酸での処理は、前記金属製基板への電気化学活物質のコーティングの 30 分から 40 分前に行われることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記電気化学活物質は紫外線照射で処理されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

電気化学セルの電極、特に負極の金属製基板を洗浄するための方法において、前記方法が、前記金属製基板を紫外線照射によって処理するステップと、前記金属製基板を有機酸を用いて処理するステップと、を有していることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権出願 DE 10 2011 011 154. 9 の全内容は、参照することにより本願の構成要素となる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、電気化学セルの電極、特に負極を製造するための方法に関する。当該電気化学セルは、好ましくは、電気モータ、好ましくはハイブリッド駆動部を有する車両の駆動に、及び／又は、「プラグイン」モードにおいて利用可能である。

【0003】

電気化学セル、特にリチウム二次バッテリーは、その高いエネルギー密度と大きな容量ゆえに、携帯電話等のモバイル情報装置、工具、又は、電気駆動自動車及びハイブリッド駆動部を有する自動車において、エネルギー貯蔵装置として用いられる。電気化学セル、特に自動車の駆動に用いられるセルのこれらの様々な使用領域において、電気化学セルは高い要求を満たさなければならない。すなわち、可能な限り小さい重量における、多数の充放電サイクルにわたって安定した、可能な限り大きな電気容量及びエネルギー密度である。

【0004】

電気化学セルの寿命は、しばしば、電極の経年劣化、特に負極の経年劣化に依存する。経年劣化プロセスにおいて、電気化学セルはその容量と出力とを失う。このプロセスは、

10

20

30

40

50

大部分の従来の電気化学セルでは、多かれ少なかれ大きな規模で行われ、使用状況（温度、保管条件、充電状態等）に著しく依存するが、材料の質及び電気化学セルの製造プロセス中の加工にも依存する。したがって、非常に純度の高い材料を高い質で加工した場合、非常に寿命の長い電気化学セルが得られる。当該電気化学セルは、比較的長い期間にわたってもほとんど経年劣化せず、わずかに容量及び出力を失うのみである。

【0005】

使用される材料の純度には、しばしば物理的又は化学的限界が、例えば合成プロセスに基づいて設定されているので、バッテリー製造者の優先的な目標は、特許文献1に記載されているように、電極の製造方法の最適化によって、つねにより質が高く、したがって寿命の長い電気化学セルを得ることにある。

10

【0006】

特に、電気化学活物質の金属製基板表面への付着は、電気化学セルの質に決定的に寄与する。先行技術から知られていることには、コロナ処理、すなわち金属製基板表面の硫酸クロムを用いたエッチングによって、電気化学活物質の金属製基板表面への付着が決定的に改善される。この方法の大きな欠点は、人体及び環境に対して毒性が高く、電気化学セル内でさらに加工するにも毒性が高い硫酸クロムの使用が、許容できない汚染であるということにある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

20

【特許文献1】欧州特許出願公開第2006942号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、先行技術に照らして本発明の課題は、寿命の長い電気化学セルの電極、特に負極を製造するための最適化された方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によると、本課題は独立請求項の教示によって解決される。本発明の好ましいさらなる構成は、下位請求項の対象である。

30

【0010】

本課題を解決するために、以下に詳細に説明するように、電気化学セルの電極、特に負極を製造するための方法が設けられており、当該方法は、紫外線照射と有機酸の使用とによる金属製基板の処理を有している。

【0011】

本発明に係る方法の利点は、金属製基板の環境に優しく確実な洗浄が可能であり、それによって、特に電気化学活物質の金属製基板表面への付着が改善され、電気化学セルの寿命が長くなることにある。

【0012】

「電気化学セル」は、エネルギーの電氣的貯蔵のためのあらゆる種類の装置であると理解される。この概念は、特に一次又は二次タイプの電気化学セルを規定するが、また、コンデンサ等の他の形態のエネルギー貯蔵装置も規定する。好ましくは、本発明において電気化学セルとは、リチウムイオンセルであると理解される。

40

【0013】

「負極」という概念は、当該電極が、電気モータ等の負荷（Verbraucher）に接続されると電子を放出することを意味している。したがって、ここでは負極はアノードである。対応して、「正極」という概念は、当該電極が、電気モータ等の負荷に接続されると電子を受容することを意味している。したがって、ここでは正極はカソードである。

【0014】

本発明に係る方法によって製造される電極、すなわち正極及び／又は負極は、少なくと

50

も1つの金属製基板と少なくとも1つの電気化学活物質とを有している。

【0015】

「電気化学活物質」という概念は、イオン、特にカチオン、好ましくはリチウムイオンの貯蔵及び放出に適した材料であると理解される。

【0016】

一実施形態において、電気化学活物質は、カソード活物質である。

【0017】

好ましい一実施形態において、電気化学活物質は、アノード活物質である。アノード活物質は、好ましくは炭素を含有している。

【0018】

一実施形態において、本発明に係る方法によって製造された電極は、金属製基板及び電気化学活物質に加えて、少なくとも1つのさらなる添加物を有しており、これは好ましくは伝導性を高めるための添加物であり、例えばカーボンブラック等の炭素ベースの添加物、及び／又は、電気化学セルの過充電時に電気化学活物質の破壊を減少させ、好ましくは最小限にし、好ましくは妨げる酸化還元活性な添加物である。

【0019】

「金属製基板」という概念は、好ましくは電気化学セルの「電極担体」及び「コレクタ」として知られている部材に関する。本発明において金属製基板は、活物質の塗布に適しており、概ね金属的性質を、好ましくは完全に金属的性質を有している。

【0020】

好ましくは、金属製基板は、少なくとも部分的にホイルとして、又は、網状構造として、又は、ウェブとして構成されており、好ましくは銅又は銅を含有する合金を有している。

【0021】

本発明に係る方法は、好ましくは、金属製基板、特に金属製基板の表面を、時間的間隔において、電気化学活物質を塗布するために、有機酸で処理する、特に少なくとも部分的に洗浄する、好ましくは完全に洗浄するステップを有している。

【0022】

「時間的間隔」という概念は、処理、特に金属製基板の少なくとも部分的な洗浄、特に金属製基板表面の有機酸での処理の開始又は終了と、電気化学活物質の処理された金属製基板への塗布の開始との間に、時間差 $d t > 0$ が存在するということであると理解される。処理、特に金属製基板の有機酸を用いた少なくとも部分的な洗浄は、電気化学活物質の処理された金属製基板への塗布の前に行われる。処理、特に金属製基板の有機酸を用いた少なくとも部分的な洗浄と、電気化学活物質の処理された、特に少なくとも部分的に洗浄されたコレクタへの塗布との間の時間差 $d t$ は、好ましくは $d t = 3$ 時間まで、好ましくは2時間まで、好ましくは1時間までである。

【0023】

好ましい一実施形態において、処理、特に金属製基板の少なくとも部分的な洗浄、特に金属製基板表面の有機酸での処理と、電気化学活物質の処理された、特に少なくとも部分的に洗浄された金属製基板への塗布との間の時間差は、30分から40分、好ましくは35分（ ± 2 分）である。

【0024】

この処理、特に金属製基板の少なくとも部分的な洗浄、特に金属製基板表面の有機酸での処理と、電気化学活物質の処理された、特に少なくとも部分的に洗浄された金属製基板への塗布との間の時間差は、金属製基板、特にその表面の好ましくは50%までの汚染物質、特に好ましくは100%までの汚染物質が除去されるような特に効果的な洗浄が可能であるという利点を有する。

【0025】

金属製基板の有機酸を用いた洗浄と電気化学活物質の塗布の間では、金属製基板表面をさらに処理するための、乾燥ステップ等のようなさらなるステップが行われても良い。

10

20

30

40

50

【0026】

「有機酸」という概念は、酸性基 $O = X - OH$ を有する化合物、すなわち、中心原子（ X ）を有し、中心原子 X と OH 基の酸素原子 O との間における単結合によって OH 基を有し、中心原子 X への二重結合によってさらなる酸素原子を有する化合物であると理解される。中心原子 X は、二重結合の形成によって酸素原子と結合すると同時に、単結合の形成によって OH 基の酸素原子 O と結合することが可能な元素周期表（PSE）の非金属又は半金属の群から選択され得る。好ましくは、中心原子 X は、炭素、硫黄、リン、ケイ素の群から選択され、炭素が特に好ましい。

【0027】

さらに、中心原子 X は、炭素原子及び水素原子の他にさらなるヘテロ原子、好ましくは窒素、酸素、硫黄又はリンを有し得るアルキル置換基又はアリール置換基から選択された有機置換基の構成要素であるさらなる原子、好ましくは炭素原子に結合する。「有機酸」という概念を単数で用いることは、異なる有機酸の混合物も該当することを排除しない。

10

【0028】

有機酸が「固体酸」として、すなわち標準条件（ $25^{\circ}C$ 、 1031 bar ）において固体として存在する酸として構成されている場合、当該酸を使用前に適切な溶媒に溶解させることが好ましい。好ましくは、有機酸及び／又は溶媒の水分含有量は、 20% より少なく、好ましくは 10% より少なく、好ましくは 5% より少なく、好ましくは 2% より少なく、特に好ましくは 1% か又はそれより少ない。好ましくは、有機酸は、紫外線照射又は温度上昇の際に分解するように選択される。好ましくは、紫外線照射の際に生成される分解生成物は、少なくとも部分的に気体状である。好ましい分解生成物は、例えば二酸化炭素又は水である。

20

【0029】

一実施形態において、有機酸は、酢酸、コハク酸、フマル酸、クエン酸、マレイン酸、シュウ酸、乳酸、ピルビン酸、ギ酸、オキサロコハク酸、オキサロ酢酸、シュウ酸又はそれらの混合物から選択される。

【0030】

好ましい一実施形態において、有機酸は、場合によってはさらなる成分の他に、シュウ酸（エタン二酸とも呼ばれる）を含有している。

【0031】

有機酸、特にシュウ酸の使用は、当該有機酸が、例えば加熱又は紫外線照射によって分解され得るという利点を有する。このようにして得られた有機酸の分解生成物は、概ね二酸化炭素及び水であり、容易に除去することができる。加えて、有機酸の取り扱い、例えばコロナエッチングで用いられる硫酸クロムの取り扱いよりも概ね容易であり、危険も少ない。これは、特に電気化学セルの製造時に存在する「クリーンルーム」条件との関連において有効である。

30

【0032】

特に好ましい一実施形態において、有機酸は「無水」シュウ酸として構成される。これはCAS番号144-62-7で商品として入手可能である。ここで「無水」とは、シュウ酸の水分含有量が 1% か又はそれよりも少ないということを意味している。

40

【0033】

さらなる特に好ましい一実施形態において、有機酸は、「無水」シュウ酸として構成されており、少なくとも部分的にNMP（N-メチル-2-ピロリドン）に溶解している。NMPの水分含有量は、好ましくは 100 ppm より少なく、好ましくは 60 ppm より少なく、好ましくは 30 ppm より少なく、好ましくは 10 ppm より少なく、NMPはいわゆる「バッテリー品質（Battery Quality）」において、アミンを含有する汚染物質をほぼ含まずに存在している。

【0034】

無水有機酸、特に無水シュウ酸の使用は、金属製基板、特にその表面の汚染物質が、特に金属製基板が銅ホイルとして構成されている場合、特に効率的かつ容易に、少なくとも

50

部分的に、好ましくは完全に除去されるという利点を有する。金属製基板表面の汚染物質は、金属製基板の保管、輸送、包装を通じて又は製造の間に生じ得る。汚染物質は、例えば電気化学活物質の金属製基板表面への付着にネガティブな影響を与え得る。それによって、電気化学セルはより早く「経年劣化」するか、又は、金属製基板の機能、すなわち電気化学活物質からの若しくは電気化学活物質への電子の受容若しくは放出も侵害される。これは例えば、電気化学セルの内部抵抗の増大及びそれに伴う容量又は出力の損失の形で明らかになる。

【0035】

一実施形態において、金属製基板は、銅若しくは銅を含有するホイル、特に銅ホイルであるか、又はそれを含んでいる。銅ホイルコレクタの表面は、その製造の間、例えば圧延プロセス又は切断プロセスにおいて、脂肪を含有する及び／又は油性の物質、特に牛脂又は粉塵粒子によって汚染され得る。さらに、銅を含有するホイル、特に銅ホイルの表面は、周囲空気と比較的長く接触した場合、周囲空気によって少なくとも部分的に、特に酸化を通じて不動態化され、不動態被膜を形成し、これは一実施形態においては酸化銅(Ⅰ) Cu_2O を有するもので、やはり汚染物質であると見なされる。したがって、有機置換基を有する有機酸を使用するのは有利である。なぜなら、同じく有機の脂肪を含有する及び／又は油性の物質は、化学原則「似たもの同士はよく溶ける」(similia similibus solvuntur) に従い、少なくとも部分的に、好ましくは完全に有機酸に溶解し、それによって、金属基板表面から除去され得るからである。有機酸を用いるさらなる利点は、一実施形態においては酸化銅(Ⅰ) Cu_2O を有する不動態被膜は、少なくとも部分的に、好ましくは完全に除去され得る点にある。好ましくは、このように処理された、特に少なくとも部分的に洗浄された金属製基板表面は、有機酸とはもはや反応しない。

【0036】

特に好ましい一実施形態において、金属製基板は、銅を含有するホイル、特に銅ホイルとして構成されており、その表面は、脂肪を含有する及び／若しくは油性の物質、特に牛脂、並びに／又は、少なくとも部分的に酸化銅(Ⅰ) Cu_2O を有する不動態被膜によって少なくとも部分的に汚染されており、有機酸、好ましくは無水シュウ酸で少なくとも部分的に、好ましくは完全に処理され、特に少なくとも部分的に、好ましくは完全に前記汚染物質が取り除かれ、すなわち洗浄される。

【0037】

「洗浄」及び「洗浄された」という概念は、好ましくは50%まで、好ましくは70%まで、好ましくは100%までの汚染物質が金属製基板表面から除去されたこと、しかしながらそのつど好ましくは少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、80%、85%、90%、95%の汚染物質が金属製基板表面から除去されたことであると理解される。

【0038】

「処理」及び「処理する」という概念は、好ましくは50%まで、好ましくは70%まで、好ましくは100%までの金属表面が有機酸と接触し、特に有機酸で湿らされたこと、しかしながらそのつど好ましくは少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、80%、85%、90%、95%の金属製基板の表面が有機酸に接触し、特に有機酸で湿らされたことであると理解される。

【0039】

金属製基板表面を有機酸で湿らせることは、一実施形態においては、金属製基板表面に有機酸を噴霧することによって行われる。

【0040】

さらなる一実施形態において、金属製基板表面を有機酸で湿らせることは、金属製表面に有機酸を注ぐことによって行われる。

【0041】

さらなる一実施形態において、金属製基板表面を有機酸で湿らせることは、金属製基板

の有機酸浴によって行われる。

【0042】

さらなる一実施形態において、金属製基板表面を有機酸で湿らせることは、表面が有機酸で湿らされたローラ等の装置を用いて行われる。このとき、有機酸は、金属製基板表面が装置表面と接触した際に、装置表面から金属製基板表面に少なくとも部分的に移される。

【0043】

さらなる一実施形態において、金属製基板表面の有機酸での処理は、有機酸を有するか又は有機酸から成る蒸気での金属製基板の蒸着によって行われる。これによって、表面の特に均質な処理が、特にウェットング効果（Benetzungseffekt）をほぼ生じずに可能になる。この処理は、好ましくは最低でも85℃、100℃、150℃の温度で行われる。この処理には蒸气流が用いられ、当該蒸気は圧力と共に、処理されるべき表面に衝突し、それによって機械的な洗浄効果がもたらされる。この圧力は、そのつど好ましくは少なくとも1bar、2bar、5bar、10bar、25bar、50bar、100bar、200bar又は500barである。しかしながら、当該圧力又は金属製基板上の周囲圧力は、1bar未満でも良い。蒸气流の横断面は、面ADを有しており、面ADは処理されるべき表面の少なくとも面AOに対応する。しかしながら、この横断面ADが面AOの分数（Bruchteil）fに対応し（ $AD = f \cdot AO$ ）、好ましくはfが最低又は最高で $f = 0.5$ ； 0.25 ； 0.1 ； 0.05 であることも可能であり好ましい。蒸气流の横断面は、そのつど好ましくは、及び、ほぼ、直方体状、帯状又は線状の輪郭を有している。

【0044】

金属製基板の処理、特にその洗浄は、特に金属製基板の周囲圧力が0.05barから1barの間の場合に、好ましくはプラズマを用いて、特にプラズマ流を用いても行われる。プラズマは、部分的又は完全に、イオン又は電子等の自由な電荷担体から成る気体であり、例えば製品として入手可能なプラズマ設備内の交流電場における気体の電氣的処理によって発生する。プラズマは、酸素又は有機酸を用いて生成され得る。このとき、温度は任意で選択可能であり、特にほぼ雰囲気温度である。柔軟又は緩やかな洗浄が行われる。

【0045】

有機酸と特に有機酸を有する蒸气流と処理されるべき表面とは、特に均質な結果を得るために、互いに対して、好ましくは一定の速度で動かされることも可能であり好ましい。このとき好ましくは、例えば処理されるべき表面が有機酸（若しくは蒸气流）に対して動かされるか、又は、有機酸（若しくは蒸气流）が処理されるべき表面に対して動かされる。

【0046】

一実施形態において、金属製基板表面を湿らせるステップに引き続いて、さらなるステップが行われる。当該ステップでは、振動等の機械的プロセスを用いて、有機酸が金属製基板表面上で均質に分散する。

【0047】

一実施形態において、有機酸の金属製基板表面上での均質な分散は、金属製基板表面を有機酸で湿らすのと同時に進行される。

【0048】

一実施形態において、当該方法は、金属製基板表面の機械的洗浄を有しており、これは、例えばブラシ又は繊維の装置を用いた研磨によって行われ得る。機械的洗浄のステップは、金属製基板表面を有機酸で湿らせる前に、金属製基板表面を有機酸で湿らせる間、すなわち同時に、又は、その後で行われ得る。

【0049】

好ましい一実施形態において、金属製基板表面を有機酸で湿らせるステップと、金属製基板表面に有機酸を均質に分散させるステップと、金属表面の機械的洗浄ステップとは、

1つのステップに統合される。これは、例えば有機酸を有する蒸気流によって、又は、可動性ブラシの使用によって行われ得る。このブラシは、有機酸で満たされたストック容器からの有機酸で持続的に湿らされており、金属製基板表面と接触することによって、有機酸を金属製基板に放出する。このとき、可動性ブラシは、例えば金属製基板表面上で円形の動きを行い、それによって有機酸が金属製基板表面上で均質に分散する。ブラシによって金属製基板表面に圧力を任意で与えることによって、これは同時に機械的に洗浄される。

【0050】

有機酸が金属製基板表面に留まる時間は、好ましくは30秒まで、5分まで、好ましくは30分まで、好ましくは60分まで、好ましくは2時間までである。しかしながら、この時間は、より長くてもより短くても良い。

10

【0051】

さらに、本発明に係る方法は、金属製基板の紫外線光による処理を有している。

【0052】

一実施形態において、金属製基板の紫外線処理は、有機酸での処理の前に行われる。

【0053】

さらなる一実施形態において、金属製基板の紫外線処理は、有機酸での処理の後に行われる。

【0054】

好ましい一実施形態において、金属製基板の紫外線処理は、有機酸での処理の前及び後に行われる。

20

【0055】

好ましい一実施形態において、金属製基板に加えて電気化学活物質にも紫外線光が照射される。

【0056】

電気化学活物質への紫外線光の照射は、当該電気化学活物質を金属製基板に塗布する直前に、又は、時間的間隔を置いて行われる。

【0057】

金属製基板及び電気化学活物質の紫外線処理は、電気化学活物質の金属製基板表面への接着に有利に作用する。紫外線照射によって、酸化による金属製基板表面の有機汚染物質は、少なくとも部分的に除去される。このとき、二酸化炭素や水等の分解生成物が生成される。したがって、紫外線照射によって、金属製基板表面は少なくとも部分的に洗浄され、金属製基板表面の接着力は少なくとも部分的に向上する。

30

【0058】

金属製基板の紫外線処理のさらなる利点は、金属製基板表面に塗布された有機酸は、紫外線照射によって少なくとも部分的に、好ましくは有機酸の分解によって完全に除去されることにある。紫外線照射の際に、軽度の揮発性を有する分解生成物、例えば二酸化炭素等の気体が生成されると特に有利に作用する。さらに、紫外線照射の際に分解生成物として水が生成されることがあり得る。これらの分解生成物は、さらなる方法において容易に取り除くことができるか、又は、電気化学セル内で有害ではない。

40

【0059】

紫外線照射源として適しているのは、例えば、低圧水銀ランプ等の水銀蒸気ランプ、又は、紫外線発光ダイオードである。紫外線光は、波長1nmから380nmの電磁ビームである。

【0060】

好ましくは、当該方法は、金属製基板を乾燥させるステップ、すなわち金属製基板表面に吸着した液体、特に水を減少させる又は取り除くステップを有している。乾燥ステップは、紫外線光での処理の前及び／又は後に行われ得る。さらに、乾燥ステップは、有機酸での処理の前並びに／又は処理の前及び／若しくは後に行われ得る。

【0061】

50

好ましくは、本発明に係る方法は、紫外線照射及び／又は有機酸で処理された金属製基板表面に、好ましくはやはり紫外線照射で処理された電気化学活物質をコーティングするステップを有している。コーティングに引き続いて、紫外線照射によるさらなる処理が行われると、やはり有利である。

【0062】

一実施形態において、本発明に係る電気化学セルは、本発明に係る方法によって製造された少なくとも1つの電極を有しており、当該電極、好ましくは負極は、金属製基板を有しており、当該金属製基板は、好ましくは銅を含有し、ホイルとして構成されており、その表面全体は、好ましくは30%まで、好ましくは50%まで、好ましくは70%まで、好ましくは100%までが電気化学活物質でコーティング、好ましくは材料接続的にコーティングされており、当該電気化学活物質は炭素、好ましくは結晶黒鉛、土状黒鉛、「ハードカーボン」、又はそれらの混合物から選択される炭素を含有している。

10

【0063】

電気化学セルのさらなる一実施形態では、さらに電気化学活物質と金属製基板との間の接着を改善することができる接合剤が含まれている。好ましくは、このような接合剤はポリマー、好ましくはフッ素化ポリマー、好ましくはポリフッ化ビニリデンを有しており、これはKynar（登録商標）、Solef（登録商標）、Kureha（登録商標）又はDyneon（登録商標）という商標で販売されている。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】本発明に係る方法の実施例を概略的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0065】

本発明に係る電極製造方法の一実施例は、以下のステップを有している。

【0066】

金属製基板、好ましくは銅金属コレクタ又は銅を含有する金属コレクタを準備する（11）。次に、金属製基板、特に金属製基板の表面を紫外線照射によって処理する（12）。有機酸、特にシュウ酸を準備し（21）、引き続いてNMPに少なくとも部分的に溶解させる（22）。ステップ（11）及び／又は（12）を、ステップ（21）及び／又は（22）と並行して実施することができる。しかしながら、ステップ（11）及び／又は（12）を、ステップ（21）及び／又は（22）とは時間的に無関係に、又は、時間をずらして実施しても良い。例えば、ステップ（11）及び（21）をすでに行った後、ステップ（22）を行い、その後初めてステップ（12）を行うことも可能である。

30

【0067】

NMPに溶解させた有機酸、好ましくはNMPに溶解した無水シュウ酸を、紫外線処理された金属製基板表面に塗布する（30）。

【0068】

ステップ（30）で塗布された、NMPに溶解した有機酸を、金属製基板表面から少なくとも部分的に除去する（40）。ステップ（30）が、ステップ（40）に対して時間的間隔を有して行われると有利である。それによって、より効果的な洗浄が可能になる。

40

【0069】

ステップ（40）において有機酸で洗浄された金属製基板表面を紫外線照射で処理する。

【0070】

電気化学活物質、特にアノードのための電気化学活物質を準備し（71）、電気化学活物質を紫外線照射で処理する。ステップ（71）及び（72）は、それぞれ任意の時点で実施可能である。しかしながら、ステップ（72）が、ステップ（60）に対して時間的間隔を置かずに実施されると特に有利である。ステップ（60）は、先のステップ（12）、（30）、（40）及び（50）において処理された金属製基板、特にその処理された表面のコーティングを含んでいる。

50

【 0 0 7 1 】

ステップ（ 6 0 ）において電気化学活物質でコーティングされた金属製基板を紫外線照射で処理する（ 8 0 ）。ステップ（ 8 0 ）は任意のステップである。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 2 】

1 1 金属製基板、好ましくは銅金属コレクタ又は銅を含有する金属コレクタを準備するステップ

1 2 金属製基板、特に金属製基板の表面を紫外線照射によって処理するステップ

2 1 有機酸、特にシュウ酸を準備するステップ

2 2 N M P に少なくとも部分的にシュウ酸を溶解させるステップ

3 0 N M P に溶解させた有機酸、好ましくはN M P に溶解した無水シュウ酸を、紫外線処理された金属製基板表面に塗布するステップ

4 0 ステップ 3 0 で塗布された、N M P に溶解させた有機酸を、金属製基板表面から少なくとも部分的に除去するステップ

5 0 ステップ 4 0 において有機酸で洗浄された金属製基板表面を紫外線照射で処理するステップ

6 0 ステップ 1 2 、 3 0 、 4 0 及び 5 0 において処理された金属製基板、特にその処理された表面にコーティングを行うステップ

7 1 電気化学活物質、特にアノードのための電気化学活物質を準備するステップ

7 2 電気化学活物質を紫外線照射で処理するステップ

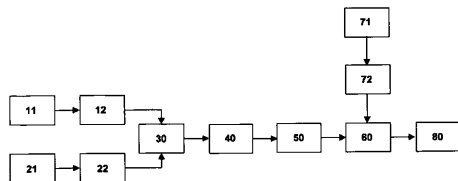
8 0 ステップ 6 0 において電気化学活物質でコーティングされた金属製基板を紫外線照射で処理するステップ

10

20

【 図 1 】

Figur 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/000355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/04 H01M4/64 H01M10/0525 H01M4/139 H01G9/155
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M H01G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 192260 A (TOYO ALUMINIUM KK; DAINIPPON INK & CHEMICALS) 11 July 2000 (2000-07-11) paragraphs [0002], [0007], [0014] - [0020] -----	1-3
Y	CN 101 685 853 A (SHENZHEN BAK BATTERY CO LTD) 31 March 2010 (2010-03-31) the whole document -----	1-5
Y	US 2006/057463 A1 (GAO YUAN [US] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraphs [0056], [0064], [0072], [0080], [0087] ----- -/--	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2012

Date of mailing of the international search report

06/07/2012

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

Schwake, Andree

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/000355

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DANGLER C ET AL: "Role of conducting carbon in electrodes for electric double layer capacitors", MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 65, no. 2, 31 January 2011 (2011-01-31), pages 300-303, XP027542227, ISSN: 0167-577X [retrieved on 2010-09-29] Absätze 3.1 bis 3.3 -----	1,3,4
Y	US 6 063 142 A (KAWAKAMI SOICHIRO [JP] ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) column 10, line 28 - column 12, line 12 -----	1-3
Y	US 2009/098457 A1 (KWON MOON-SEOK [KR] ET AL) 16 April 2009 (2009-04-16) paragraphs [0014], [0055]; claims 3,5,11 -----	1-5
Y	WO 2008/049037 A2 (MAXWELL TECHNOLOGIES INC [US]; ZHONG LINDA [US]; XI XIAOMEI [US]) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraphs [0037], [0040] -----	1-5
Y	JP 63 218150 A (TOSHIBA BATTERY) 12 September 1988 (1988-09-12) abstract -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000192260 A	11-07-2000	JP 3411514 B2 JP 2000192260 A	03-06-2003 11-07-2000
CN 101685853 A	31-03-2010	NONE	
US 2006057463 A1	16-03-2006	CA 2558804 A1 DE 112005000762 T5 EP 1735859 A2 GB 2425398 A GB 2454612 A JP 2007535459 A KR 20070026453 A RU 2370858 C2 US 2006057463 A1 WO 2006078269 A2	27-07-2006 12-04-2007 27-12-2006 25-10-2006 13-05-2009 06-12-2007 08-03-2007 20-10-2009 16-03-2006 27-07-2006
US 6063142 A	16-05-2000	DE 69532555 D1 DE 69532555 T2 EP 0715366 A1 JP 3347555 B2 JP 8213008 A US 6063142 A	18-03-2004 05-01-2005 05-06-1996 20-11-2002 20-08-1996 16-05-2000
US 2009098457 A1	16-04-2009	KR 20090038309 A US 2009098457 A1	20-04-2009 16-04-2009
WO 2008049037 A2	24-04-2008	CN 101595541 A EP 2082407 A2 EP 2082408 A2 JP 2010507264 A KR 20090073228 A KR 20090081398 A US 2008089006 A1 US 2008089013 A1 US 2010033898 A1 US 2010110612 A1 WO 2008049037 A2 WO 2008049040 A2	02-12-2009 29-07-2009 29-07-2009 04-03-2010 02-07-2009 28-07-2009 17-04-2008 17-04-2008 11-02-2010 06-05-2010 24-04-2008 24-04-2008
JP 63218150 A	12-09-1988	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/000355

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-7

Method for producing an electrode, in particular a negative electrode, of an electrochemical cell having a metal substrate, characterized in that the method includes the steps of treating the metal substrate with UV irradiation and treating the metal substrate using an organic acid.

2. Claim 8

Method for cleaning a metal substrate of an electrode, in particular a negative electrode, of an electrochemical cell, characterized in that the method includes the steps of treating the metal substrate with UV irradiation and treating the metal substrate using an organic acid.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000355**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-7

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000355

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. H01M4/04	H01M4/64	H01M10/0525 H01M4/139 H01G9/155
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01M H01G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2000 192260 A (TOYO ALUMINIUM KK; DAINIPPON INK & CHEMICALS) 11. Juli 2000 (2000-07-11) Absätze [0002], [0007], [0014] - [0020] -----	1-3
Y	CN 101 685 853 A (SHENZHEN BAK BATTERY CO LTD) 31. März 2010 (2010-03-31) das ganze Dokument -----	1-5
Y	US 2006/057463 A1 (GAO YUAN [US] ET AL) 16. März 2006 (2006-03-16) Absätze [0056], [0064], [0072], [0080], [0087] ----- -/-	1-4
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. April 2012		06/07/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schwake, Andree

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000355

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DANGLER C ET AL: "Role of conducting carbon in electrodes for electric double layer capacitors", MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 65, Nr. 2, 31. Januar 2011 (2011-01-31), Seiten 300-303, XP027542227, ISSN: 0167-577X [gefunden am 2010-09-29] Absätze 3.1 bis 3.3 -----	1,3,4
Y	US 6 063 142 A (KAWAKAMI SOICHIRO [JP] ET AL) 16. Mai 2000 (2000-05-16) Spalte 10, Zeile 28 - Spalte 12, Zeile 12 -----	1-3
Y	US 2009/098457 A1 (KWON MOON-SEOK [KR] ET AL) 16. April 2009 (2009-04-16) Absätze [0014], [0055]; Ansprüche 3,5,11 -----	1-5
Y	WO 2008/049037 A2 (MAXWELL TECHNOLOGIES INC [US]; ZHONG LINDA [US]; XI XIAOMEI [US]) 24. April 2008 (2008-04-24) Absätze [0037], [0040] -----	1-5
Y	JP 63 218150 A (TOSHIBA BATTERY) 12. September 1988 (1988-09-12) Zusammenfassung -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000355

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000192260 A	11-07-2000	JP 3411514 B2 JP 2000192260 A	03-06-2003 11-07-2000
CN 101685853 A	31-03-2010	KEINE	
US 2006057463 A1	16-03-2006	CA 2558804 A1 DE 112005000762 T5 EP 1735859 A2 GB 2425398 A GB 2454612 A JP 2007535459 A KR 20070026453 A RU 2370858 C2 US 2006057463 A1 WO 2006078269 A2	27-07-2006 12-04-2007 27-12-2006 25-10-2006 13-05-2009 06-12-2007 08-03-2007 20-10-2009 16-03-2006 27-07-2006
US 6063142 A	16-05-2000	DE 69532555 D1 DE 69532555 T2 EP 0715366 A1 JP 3347555 B2 JP 8213008 A US 6063142 A	18-03-2004 05-01-2005 05-06-1996 20-11-2002 20-08-1996 16-05-2000
US 2009098457 A1	16-04-2009	KR 20090038309 A US 2009098457 A1	20-04-2009 16-04-2009
WO 2008049037 A2	24-04-2008	CN 101595541 A EP 2082407 A2 EP 2082408 A2 JP 2010507264 A KR 20090073228 A KR 20090081398 A US 2008089006 A1 US 2008089013 A1 US 2010033898 A1 US 2010110612 A1 WO 2008049037 A2 WO 2008049040 A2	02-12-2009 29-07-2009 29-07-2009 04-03-2010 02-07-2009 28-07-2009 17-04-2008 17-04-2008 11-02-2010 06-05-2010 24-04-2008 24-04-2008
JP 63218150 A	12-09-1988	KEINE	

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2012/ 000355

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7

Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, insbesondere einer negativen Elektrode, einer elektrochemischen Zelle, aufweisend ein metallisches Substrat dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte aufweist, dass das metallische Substrat durch UV-Bestrahlung behandelt wird; und dass das metallische Substrat unter Verwendung einer organischen Säure behandelt wird.

2. Anspruch: 8

Verfahren zur Reinigung eines metallischen Substrats einer Elektrode, insbesondere einer negativen Elektrode, einer elektrochemischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte aufweist, dass das metallische Substrat durch UV-Bestrahlung behandelt wird und dass das metallische Substrat unter Verwendung einer organischen Säure behandelt wird.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA14 AA19 BA15 CB07 CB08 CB29 DA03 DA07 GA01
GA11 GA12 GA13 GA14 GA21 HA20