

(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2005-524936**(P2005-524936A)**

(43) 公表日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04 A	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/46	HO 1 M 4/46	
HO 1 M 4/48	HO 1 M 4/48	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-502382 (P2004-502382)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成15年3月25日 (2003.3.25)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月22日 (2004.12.22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/009049		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02003/094262		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成15年11月13日 (2003.11.13)		センター
(31) 優先権主張番号	10/138, 278	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成14年5月3日 (2002.5.3)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極の製造方法

(57) 【要約】

電気化学系用電極、特にリチウムポリマー電池用カソードを製造する方法、およびこれらの方法から調製された製品を記載する。この方法は、完全かみ合い型同方向回転二軸押出機の使用、本質的に溶媒のない系の押出、または両方を伴う。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極成分を配合するための方法であって、前記電極成分が、
活物質と、
導電性材料と、
イオン伝導性ポリマーと、
電解質塩と、
を含み、溶媒が添加されず、
前記方法が、多軸押出機を使用して、前記電極成分を処理することを含む、方法。

【請求項 2】

各電極成分が本質的に溶媒を含有しない、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

各電極成分が溶媒を含有しない乾燥材料である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記配合された電極成分が本質的に溶媒を含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記配合された電極成分が合計 0.5 質量パーセント未満の溶媒を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記活物質が金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記活物質の粒度が処理中に低下しない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記活物質がバナジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、チタン、それらのリチウム化されたもの、およびその混合物の酸化物よりなる群から選択される金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記活物質が酸化バナジウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記電極成分が約 50 ~ 86 質量パーセントの活物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記電極成分が約 60 ~ 68 質量パーセントの活物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記導電性材料がカーボンブラック、黒鉛、またはその組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記イオン伝導性ポリマーが酸素含有モノマーまたは窒素含有モノマーを含むモノマーの誘導体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記イオン伝導性ポリマーがポリアルキレンオキシドポリマーまたはコポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記電解質塩がフッ化リチウム塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記電解質塩がヘキサフルオロ砒酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホンイル)イミド、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホンイル)メチド、およびその混合物よりなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

50

前記電極成分が、
約 50 質量パーセントを超える活物質と、
カーボンブラック、黒鉛、またはその組合せを含む約 1 ~ 約 10 質量パーセントの導電性材料と、
約 10 ~ 約 40 質量パーセントのイオン伝導性ポリマーと、
約 3 ~ 約 15 質量パーセントのリチウム塩と、
約 0.5 質量パーセント未満の溶媒と、
を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記活物質がバナジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、アルミニウム、タンゲステン、モリブデン、チタン、それらのリチウム化されたもの、およびその混合物の酸化物よりなる群から選択される金属酸化物を含む、請求項 17 に記載の方法。 10

【請求項 19】

前記イオン伝導性ポリマーが酸素含有モノマーまたは窒素含有モノマーを含むモノマーの誘導体を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記イオン伝導性ポリマーがポリアルキレンオキシドポリマーまたはコポリマーを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

前記リチウム塩がヘキサフルオロ砒酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド、およびその混合物よりなる群から選択される、請求項 17 に記載の方法。 20

【請求項 22】

前記押出機が複数の供給入口と下流押出端部とを含み、
前記イオン塩が第 1 の供給位置で前記押出機に供給され、
前記イオン伝導性ポリマー、前記活物質、および前記導電性材料がそれぞれ前記イオン塩供給位置より下流の 1 以上の供給位置で前記押出機に供給される、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 23】

前記イオン伝導性ポリマーが溶媒を含有しない固体として前記押出機に供給される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記イオン伝導性ポリマーがメルトとして前記押出機に供給される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

前記イオン伝導性ポリマーが前記第 1 の供給位置より下流の第 2 の位置で前記押出機に供給され、活物質および導電性材料を含む混合物が前記第 2 の供給位置より下流の第 3 の供給位置で供給される、請求項 22 に記載の方法。 40

【請求項 26】

イオン伝導性ポリマー、活物質、および導電性材料が配合され、1 つの混合物として第 2 の供給位置で前記押出機に供給される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 27】

活物質、導電性材料、およびイオン伝導性ポリマーを含む混合物が第 2 の供給位置で供給され、活物質および導電性材料を含む混合物が前記第 2 の供給位置より下流の第 3 の供給位置で供給される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 28】

請求項 1 に記載の方法に従って調製された電極。

【請求項 29】

請求項 1 に記載の方法に従って調製されたカソード。

【請求項 3 0】

請求項 1 に従って調製された電極を含む電池。

【請求項 3 1】

請求項 3 0 に記載の電池を含む自動車。

【請求項 3 2】

請求項 3 0 に記載の電池を含むコンピュータ。

【請求項 3 3】

請求項 3 0 に記載の電池を含む動力工具。

【請求項 3 4】

請求項 3 0 に記載の電池セルを含む電気通信装置。

【請求項 3 5】

前記押出機が二軸押出機である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記二軸押出機が同方向回転二軸押出機である、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記二軸押出機が完全かみ合い型同方向回転二軸押出機である、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

電極成分を配合するための方法であって、前記電極成分が、
活物質と、
導電性材料と、
イオン伝導性ポリマーと、
電解質塩と、

を含み、前記方法が、二軸押出機を使用して、前記電極成分を処理することを含み、
イオン伝導性ポリマー塩錯体材料が、溶融状態で処理される、方法。

【請求項 3 9】

前記二軸押出機が完全かみ合い型同方向回転二軸押出機である、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

電池カソードを製造する方法であって、

約 5 0 質量パーセントを超える活物質と、

カーボンブラック、黒鉛、またはその組合せを含む約 1 ~ 約 1 0 質量パーセントの導電性材料と、

イオン伝導性ポリアルキレンオキシドポリマーを含む約 1 0 ~ 約 4 0 質量パーセントのポリマーと、

約 3 ~ 約 1 5 質量パーセントのフッ化リチウム塩と、

を含む成分の混合物を処理することを含み、前記混合物が合計約 0 . 5 質量パーセント未満の溶媒を含み、前記方法が二軸押出機を使用することとイオン伝導性ポリマー塩錯体を溶融状態で処理することを含む方法。

【請求項 4 1】

前記二軸押出機が完全かみ合い型同方向回転二軸押出機である、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記電極成分の押出物を基材上に堆積させることをさらに含む、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記基材がライナ、集電体、セパレータ、または電解質よりなる群から選択される、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

10

20

30

40

50

前記成分が少なくとも約 50 質量パーセントの活性成分を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 45】

前記成分が少なくとも約 60 質量パーセントのリチウム化酸化バナジウムを含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 46】

請求項 40 に記載の方法に従って調製されたカソード。

【請求項 47】

電極成分を配合するための方法であって、前記電極成分が、
活物質と、
導電性材料と、
イオン伝導性ポリマーと、
を含み、溶媒が添加されず、
前記方法が、完全かみ合い型同方向回転二軸押出機を使用して、前記電極成分を処理することを含む方法。

10

【請求項 48】

前記活物質が白金を含み、前記導電性材料が炭素を含み、前記イオン伝導性ポリマーがスルホン化フルオロポリマーを含む、請求項 47 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電気化学系用電極、特にリチウムポリマー電池用カソードを製造する方法、およびこれらの方法から調製された製品に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池、キャパシタ、センサ、および電池などの現代の電気化学系は、1組の電極を含む電気化学構成要素から構成することができる。電池において、電極は、典型的には、イオン伝導性ポリマーを含み得るポリマーマトリックス中に配置された活物質（すなわち、還元-酸化を受けることができる電気化学的に活性の材料）、例えば酸化バナジウムなどの酸化物を含む材料からなる。電極に含まれる活物質の量が多いほど、電池の容量が大きい。電池電極は、さらに、様々なものがある中で、炭素などの導電性材料（「導電性希釈剤」と呼ばれることがある）、およびリチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドなどの電解質塩を含む、他の有用な材料を含有することができる。

30

【0003】

電極は、しばしば、活性成分、導電性材料、電解質塩、およびポリマーを、溶媒に溶解または分散させ、溶液を基材上にコーティングすることによる標準コーティング技術を用いて製造される。材料は、一般的にはミリングされたあと、溶媒中に分散され、コーティングされる。

【0004】

押出方法によって電気化学構成要素を調製するために、いくつかの試みがなされている。そのような方法は高いせん断力および高温の条件を含むことがあり、それにより電気化学構成要素の材料、特にポリマーを劣化させる傾向がある。例えば米国特許第 4,976,904 号明細書、同第 5,804,116 号明細書、および同第 5,749,927 号明細書を参照のこと。これらのいくつかは、これらの条件を回避するために、溶媒、可塑剤、液体、または柔軟剤を使用した。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電極、例えばカソードなどの電気化学構成要素を調製するための新しく改良された方法が、継続して必要とされている。特に望ましい方法は、電気化学構成要素を劣化させずに

50

電気化学構成要素の製造を可能にし、最も好ましくは、最小限の溶媒を使用して、または溶媒を全く使用せずに行うことができ、かつ、好ましくは活物質の多い充填量を含む、有用な特性を有する電気化学構成要素を製造することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、多軸押出機を使用して、電極などの電気化学系の構成要素を製造するための方法に関する。具体的には、多軸押出機を使用して、電極成分を処理、例えば配合、溶融および/または押出して、電池などの電気化学系に有用な電極を形成できることがわかっている。本発明によれば、多軸押出機を使用して、優れた分配混合で、非常に有用な特性を伴って、好ましくは付加的な溶媒を使用せずに、電極成分を配合して電極にする。多軸押出機の温度およびせん断条件は、有用で、よく混合された均一な混合物を提供するほど十分に活力があり、一方それでも、ポリマーなどの電極成分の著しい劣化を回避するほど十分に穏やかであってもよい。この点に関して、活物質が粉末形態である場合、プロセスは、活物質の粒度を低下させないほど十分に穏やかでなければならず、というのは、これは、活物質の不活性化をもたらすことがあるからである。有利には、当業者に理解されるように、この方法は、例えば、連続的な供給材料の流れを、一定の連続的な態様で混合して、連続的な押出物の流れをもたらすことによって、電極を製造する連続的なプロセスに用いることができる。

10

【0007】

押出は、溶媒コーティングを伴う方法などの、電気化学構成要素を調製する従来の方法に対する望ましい代替方法である。多軸押出機は、プラスチック材料を押出するための既知の機械であり、通常、二軸押出機の形態をとる。二軸押出機は、各々が押出機バレルの1対の平行な共に接合されたチャンネルの1つに沿って延びる1対のスクリュ構成要素を含む。同方向回転二軸押出機において、スクリュ構成要素は、同じ方向に回転する。二軸押出機のかみ合いの程度は、完全かみ合いから非かみ合いまでさまざまであってもよい。二軸押出機の通常の形態は、完全かみ合い型同方向回転二軸押出機 (co-rotating, fully intermeshing twin screw extruder) である。

20

【0008】

過去において、電気化学系を調製するための押出方法は、溶媒、すなわち、「軟化溶媒」と共に用いられている。使用されている溶媒または「軟化溶媒」の例は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、テトラメチレンスルホン、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、フタル酸ジオクチル、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、およびポリエチレングリコールである。

30

【0009】

電極、特にカソードを製造するのに使用する材料は、好ましくは、活性剤、導電性材料、「イオン伝導性」ポリマー、および電解質塩を含むことができる。付加的なポリマーまたは他の添加剤などの、他の任意の成分も当然含むことができる。本発明によれば、溶媒のない（「混ぜ物のない」）材料の形態で、別個の溶媒成分を添加せずに、電極を製造することができる。すなわち、本発明は、溶媒を添加せずに、好ましくは、本質的に溶媒を用いないか、溶媒を全く用いないで、多軸押出機によって電極成分を処理することを企図する。ここで用いられるように、「溶媒」は、その、一般に受入れられ、理解されている意味があり、他の有機または無機材料を溶解または軟化させるのに使用されるか、有用であることが知られている、有機および無機液体または有機および無機可塑剤を含み、具体的には水を含む。電池電極を製造する方法から溶媒を少なくするか、除去することは、より少ない廃棄物の産出、電極材料を基材上に堆積させた後溶媒を除去するように意図された処理ステップの除去、付随するコスト、時間、および労力の除去において、環境上の利点を含む明らかな利点がある。さらに、溶媒が、電極から本質的に完全に除去されなければ、電極の機械的一体性または安定性が低下することもある。

40

50

【 0 0 1 0 】

電極は、本発明に従って、活性成分、導電性材料、ポリマー、および塩の優れた混合を示すように製造することができ、有利には、約 50 質量パーセントを超える、例えば、約 60 から 68、または 86 質量パーセントまでの活物質の、比較的多い活物質充填量を有するように調製することができる。具体的には、本発明の実施形態は、電気化学電極、例えば、カソードのための、よく混合され、高度に充填されたポリマー材料を配合するための連続的な溶媒のないプロセスに関連する。このプロセスは、ベルストルフ (B e r s t o r f f) (登録商標) という商標で販売されるタイプなどの完全かみ合い型同方向回転二軸押出機を使用して、材料を押出すことを含む。押出機への、異なった成分の供給配置は、有用であることがわかっているどの配置であってもよい。しかし、本発明の 1 つの好ましい実施形態において、成分は、次の配置に従って押出機に供給される。つまり電解質塩が、押出機の供給のど部で供給され、ポリマーが、わずかに下流で供給され、導電性材料および活物質が、さらに下流で供給される。処理された成分の押出物が、押出機のはるかに下流の端部から、最終用途の助けとなる形状で取出される。

10

【 0 0 1 1 】

本発明の一態様は、電極成分を配合するための方法に関する。電極成分は、活物質と、導電性材料と、イオン伝導性ポリマーと、電解質塩とを含み、溶媒が添加されない。この方法は、二軸押出機を使用して、電極成分を処理することを含む。好ましくは、個別の電極成分およびそれらの配合された混合物は、本質的に溶媒を含有しない。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の態様は、活物質と、導電性材料と、イオン伝導性ポリマーと、電解質塩とを含む電極成分を配合するための方法に関する。この方法は、二軸押出機を使用して電極成分を処理することと、イオン伝導性ポリマー塩錯体を溶融状態で処理することとを含む。これは、例えば、押出機を使用してコーティング用の溶媒含有混合物を処理する方法とは対照的である。

20

【 0 0 1 3 】

本発明のさらなる態様は、電池カソードを製造する方法に関する。この方法は、約 50 質量パーセントを超える活物質と、カーボンブラック、黒鉛、またはその組合せを含む約 1 ~ 約 10 質量パーセントの導電性材料と、イオン伝導性 (例えば、ポリアルキレンオキシド) ポリマーを含む約 10 ~ 約 40 質量パーセントのポリマーと、約 3 ~ 約 15 質量パーセントのフッ化リチウム塩とを含む成分の混合物を処理することを含む。また、本発明のこの態様によれば、混合物は、合計約 0.5 質量パーセント未満の溶媒を含んでもよい。この方法は、二軸押出機、および溶融状態で処理されるイオン伝導性ポリマー塩錯体を伴う。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、電気化学セルの電極は、多軸押出機、より好ましくは完全かみ合い型同方向回転二軸押出機で処理することによって製造することができる。電極は、カソードなどのいかなるタイプの電極であってもよい。

【 0 0 1 5 】

電極を製造するために処理する材料 (ここでは便宜上「電極成分」と呼ぶ) は、一般に知られ、かつ電気化学セルの電極または他の構成要素に有用である、いかなる材料であってもよい。本発明の好ましい実施形態において、電極成分は、活物質、導電性材料、イオン伝導性ポリマー、および電解質塩を含む。最も好ましくは、以下で説明するように電極材料のいずれも溶媒を含まず (すなわち、各々は本質的に溶媒がなく)、押出機で処理するために溶媒が添加されない。

40

【 0 0 1 6 】

活物質は、酸化物材料を含む、電極において有用なイオン伝導性であることが知られている、様々な活物質のいずれであってもよい。使用する厳密な材料は、様々な要因に基づいて選択することができる。一例として、リチウムポリマー電池に使用する活物質は、リ

50

チウムイオンを蓄積できなければならない。

【0017】

適切な活物質の例としては、黒鉛、無定形炭素、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、Co添加 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$ 、 SmMnO_3 、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 EuFeO_3 、 $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$ 、 EuMnO_3 、 LaNiO_3 、 La_2CoO_4 、および LaMnO_3 （これらの材料の充電および放電形態を含む）、ならびにポリピロール、ポリスルフィド、およびポリビニルフェロセンなどの伝導性ポリマーがある。一次電池において、カソードは、フッ化炭素、 SO_2Cl_2 、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 Ag_2CrO_4 、 V_2O_5 、 AgCl 、 MoO_3 、 FeS 、 CuS 、硫黄、およびポリスルフィドであってもよい。特に好ましい電極活物質としては、酸化バナジウムおよびリチウム化（lithiated）酸化バナジウムがある。

10

【0018】

使用する活物質の量は、当業者によって理解されるような、いかなる有用な量であってもよい。ポリマー、塩などの他の非活性物質と比較して、活物質の充填量が比較的多いと、容量がより大きい電池を提供するため、できるだけ多い充填量の活物質を含むことが典型的には望ましい。本発明は、比較的多い充填量の活物質、例えば、全電極成分の総重量に基づいて、約50質量パーセントを超える活物質の電極の製造を可能にする。酸化バナジウム活物質の好ましい量は、例えば、全電極成分の総重量に基づいて、約86質量パーセントまでの範囲、例えば、約55～約80質量パーセント、または約60～約68質量パーセントであってもよい。

20

【0019】

導電性材料は、電極の導電性に役立つために電極に含めることができる。有用な導電性材料は周知であり、例えば炭素、例えば、カーボンブラックもしくは黒鉛、ランプブラック、コークス、カーボンマイクロビーズ、炭素繊維、カーボンフレーク、銅粉末、または他の金属粉末が挙げられる。任意の特定の電極に使用する実際の導電性材料は、電極の他の材料、または電気化学系などの様々な要因に基づいて、選択することができる。カーボンブラックまたは黒鉛が好ましい場合が多い。任意の特定の電極のための、導電性材料の有用な量は、当業者によって理解され、電極の電子伝導性に役立ついかなる量であってもよい。導電性材料の有用な量の例は、全電極成分の総重量に基づいて、約1～約10質量パーセントの範囲の導電性材料であってもよい。

30

【0020】

イオン伝導性ポリマーは、イオン伝導性である機能物体の形態で電極成分を一体に保持するために、バインダとしての電極成分として含まれる。このポリマーは、所望の接着特性および伝導性特性をもたらすように選択することができる。イオン伝導性ポリマーは、1種類のポリマーであってもよく、または2つ以上のイオン伝導性ポリマーの混合物であってもよい。または、電極は、1つ以上のイオン伝導性ポリマーと、イオン伝導性でない別のポリマーの混合物を含んでもよい。

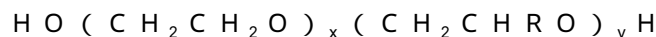
【0021】

電極材料に使用するイオン伝導性ポリマーは、周知であり、市販されている。イオン伝導性ポリマーの1つの例示的な種類は、酸素含有モノマーまたは窒素含有モノマーを含むモノマーの誘導体であるポリマーの種類である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、室温でイオンを伝導することができ、かつアルカリ金属塩を解離することができる。

40

【0022】

適切なイオン伝導性ポリマーの例としては、下記の一般式、



（式中、 x および y は、0と1との間のモル分率であり、 $x+y=1$ であり、

R は、

式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を有する直鎖もしくは分岐アルキル基（ n は1～12）であり、

式 $\text{ArC}_n\text{H}_{2n+1}$ を有する直鎖もしくは分岐アリーールアルキル基（ n' は1～12であり、 Ar は芳香族部分（例えば、フェニルおよびナフチル））であり、

50

式 $\text{CHR}' = \text{C}(\text{R}')\text{ZC}_{n'}\text{H}_{2n'}$ を有するエチレン不飽和基 (R' は H もしくはメチルであり、Z は、存在するなら、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、もしくは $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ で、 n' は $0 \sim 12$) であり、または、一般式 $\text{R}'(\text{CHR}'\text{CH}_2\text{O})_n$ のオリゴエーテル (R' および n は、上で定義されている通りである))

のポリエーテルがある。

【0023】

有用なイオン伝導性ポリマーの他の例としては、ポリシロキサン、ポリホスファゼン、ポリアクリレートがある。

【0024】

好ましいイオン伝導性ポリマーの1つの種類としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、およびアリルグリシジルエーテルなどのモノマーから誘導されたポリアルキレンオキシドホモポリマーまたはコポリマーがある。そのようなポリマーは、DAPのような名称で市販され、ポリオックス(Polyox)という名称でユニオン・カーバイド(Union Carbide)から入手できるポリエチレンオキシドである。そのようなイオン伝導性ポリマーおよびそれらの調製の例は、例えば米国特許第4,303,708号明細書にも記載されており、その全体を引用によりここに援用する。

【0025】

電極に使用するイオン伝導性ポリマーの有用な量は、他の成分を結合して有用な電極にし、かつ所望の伝導性を与えるように作用する、いかなる量であってもよい。例示的な量は、例えば、全電極成分の総量に基づいて約10～約40質量パーセントまでの範囲のイオン伝導性ポリマー、より好ましくは約26～約32質量パーセントであってもよい。

【0026】

記載したように、イオン伝導性でない他のポリマーも、電極に使用してもよい。そのようなポリマーは、機械的一体性を改良するために、または低コストバインダとして、含めてもよい。例としては、中でも、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、およびポリビニルピロリジノン(PVP)、エチレン-プロピレン-ジエン(EPDM)ターポリマー、および乳化スチレン-ブタジエンゴムがある。非イオン伝導性ポリマーが電極に含まれる場合、イオン伝導性ポリマーは、例えば機械的一体性などの所望の特性をもたらすのに有用な、いかなる量でも使用することができ、好ましくはポリマーの総重量(イオン伝導性ポリマーおよび非イオン伝導性ポリマーの総量)の約0～約50質量パーセントまでの範囲の量で含まれる。

【0027】

電解質塩は、イオン伝導性ポリマーに溶解することができる高度に解離した塩である。リチウムポリマー電池の場合、電解質塩は、典型的にはリチウム塩である。

【0028】

電解質塩は、電気化学および電気化学系に関連する技術において周知である。好ましいリチウム塩の具体的な例も周知であり、ヘキサフルオロ砒酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、トリフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホンイル)イミド、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホンイル)メチドが挙げられる。譲受人の、1997年12月10日に出願された同時係属米国特許出願第08/988,507号明細書、および1998年8月25日に出願された同第09/139,315号明細書も参照のこと。その開示を引用によりここに援用する。特に好ましいのは、ヘキサフルオロリン酸リチウムおよびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミドである。

【0029】

電極成分に含まれる電解質塩の量は、例えば、十分なレベルのイオン伝導性をもたらすために、機能電極を提供するのに十分でなければならない。当業者は、ここで説明される

10

20

30

40

50

方法によって調製される電極に有用である電解質塩の量を理解するであろう。特定の電極に有用な量は、選択される特定の塩、ならびに他の電極成分のタイプおよび量などの様々な要因に依存してもよい。他の量が有用であることがわかるかもしれないが、電解質塩の有用な量の例は、全電極成分の総重量に基づいて、約3～約15質量パーセントの範囲、好ましくは約5～約10質量パーセントであってもよい。

【0030】

当業者によって理解されるように、他の任意の成分も電極成分に含めてもよい。これらの任意の成分としては、細孔形成剤、界面活性剤、フロー剤、および酸化防止剤などの材料を挙げてもよい。

【0031】

本発明の実施によれば、ここで説明されるように、電極成分を処理して電極にするために、電極成分に溶媒を含めたり添加したりする必要がない。具体的には、電極を製造する他の方法は、処理して電極にするのがより容易である、粘度などのレオロジー特性を有する材料混合物を提供するために、溶媒、例えば、「軟化溶媒」の使用を含む。これらの溶媒の例としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、テトラメチレンスルホン、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、フタル酸ジオクチル、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、およびポリエチレングリコールを挙げてもよい。本発明によれば、多軸押出機を使用することによって、電極成分を、乾燥した、溶媒のない、または「混ぜ物のない」形態で共に配合し、別個の溶媒を添加せずに押出することができる。これは、個別の電極成分のい
20
ずれにも溶媒を含有させる必要がなく（例えば以前の処理からの残留溶媒として存在するもの以外に）、かつ個別のまたは配合された電極成分に付加的な溶媒を添加する必要がないことを意味する。最も好ましくは、個別の電極成分の各々が、本質的に溶媒がなくてもよく、これは各成分が、加工助剤として作用するには不十分な量の溶媒を含有し、例えば各電極成分が、1質量パーセント溶媒の2分の1未満（ < 0.5 質量%）を含有することを意味する。さらに、処理のために、どの1つの成分にも、または配合された成分に、溶媒を添加する必要がない。概して、配合された電極材料は、加工助剤として作用するには不十分な量の溶媒を含有する、混ぜ物のない、本質的に溶媒のない形態で処理することができ、例えば、配合された電極成分中に含有された溶媒があるとしても、その総量は、1
30
質量パーセントの2分の1未満（ < 0.5 質量パーセント）である。さらに好ましくは、
処理中の配合された電極成分が全電極成分の総重量に基づいて約0.1質量パーセント未満の溶媒を含有することができ、最も好ましくは、配合された電極成分が全く溶媒を含有しない。

【0032】

本発明の一実施形態によれば、完全かみ合い型同方向回転二軸押出機を使用して電極成分を処理する。一般にそのような押出機は、平行な接合されたチャンネル内で回転し、かつ材料を混練および混合することによって（材料を、チャンネルの長さに沿った任意の位置にてチャンネルに導入することができる）、スクリュー自体とチャンネル壁との間の空間で材料を処理することができる、2つの軸方向に平行なスクリューを含む押出装置を含む。スク
40
リューは、それぞれの軸の周りを同じ方向に回転され（すなわち、同方向回転）、各スク
リュー上のフライトは、可能な最大の程度に半径方向に重なる（すなわち、完全かみ合い）。完全かみ合い型同方向回転二軸押出機は、非常に一般的であり、さまざまなサイズおよび構成で市販されている。

【0033】

そのような二軸押出機の構造および動作原理は周知である。二軸押出機は、温度制御される1対の同延のチャンネルの内部に回転可能に取付けられた1対のスクリューと、チャンネルの長さに沿った様々な位置でチャンネルに1つまたはいくつかの異なった供給成分を導入するための、チャンネルに沿った供給ポートまたは供給口とを含む。チャンネルは、1つまたはいくつかの、独立して正確に制御される温度帯からなってもよい。各スクリューは、所望のせん断量を生じさせながら、チャンネルの長さに沿って材料を前進させ、混合するため
50

に、その上に一連のフライトまたはフライトエレメントを含む。フライトは、スクリュウの回転中のポンピング作用を容易にするピッチで角度をつけられている。様々な割合で混合、混練、またはポンピングする、様々なフライトエレメントが市販されている。これらの様々なフライトエレメントは、周知のように、混合および前進作用の組合せを容易にするために、様々な組合せで配置することができる。

【0034】

チャネルの端部には、混合された供給材料の出力流を、フィルムまたは層などの所望の形態で製造するように選択された形成端部または押出端部、例えばダイがある。

【0035】

動作中、(1) 押出機チャネルの壁および押出端部で囲まれた加熱流体または抵抗加熱機と、(2) チャネル内のスクリュウの回転中にスクリュウフライトとそれぞれのチャネルとの間で発生するせん断作用との2つのソースから、押出機内の供給成分に熱が伝えられる。両方のソースから供給される熱全体は、好ましくは供給成分のいずれも実質的に劣化させずに、1つ以上の供給成分を溶融するように制御することができる。

【0036】

スクリュウの回転速度は、所与のサイズの押出機が配合された供給成分の所望の質量流量を押出することができる速度と同じかまたはこれより速くなるように調整することができる。

【0037】

完全かみ合い型同方向回転二軸押出機は、典型的にはチャネル断面積に基づいて大きさが決められ、典型的には、18mm~100mm以上の範囲である。各チャネルの長さは、典型的には直径の倍数として表わされ、長さ対直径(L/D)比として示される。完全かみ合い型同方向回転二軸押出機は、典型的には、10~70を超える範囲の L/D 比の長さを有する。

【0038】

押出機の異なった位置での温度、供給成分に対して作用するせん断の量(例えば回転速度、ならびにフライトのサイズおよび範囲によって制御される)、供給成分の導入順序、および供給における各成分の状態(例えば温度および形態)などを含む動作条件は、押出物(extrudate)として、よく混合された(均一な)、好ましくはペースト状の電極成分混合物を製造するのに十分でなければならない。また、この条件は、ポリマーなどの、どの電極成分の過度の劣化も引き起こしてはならない。押出物の均一性の程度は、例えば、走査型電子顕微鏡検査によって視覚的に、または混合物の電気的特性もしくは他の特性を考慮することによって間接的にもモニタすることができる。ポリマーなどの成分の劣化の量は、例えば、押出機で処理する前および後のポリマーの分子量をモニタすることによってモニタすることができる。これは、ゲル浸透クロマトグラフィを含む様々な方法によって行うことができる。

【0039】

本発明によれば、最小量の溶媒を使用して、例えば、本質的に溶媒を使用せずに、最も好ましくは、溶媒を使用せずに、押出機によって電極成分を処理することができる。これを達成するために、ポリマー塩錯体(イオン伝導性ポリマーと塩との間で形成されたイオン錯体)を、その溶融温度より高い温度で押出機によって処理し、他の電極成分を溶融ポリマー塩錯体中に分配しなければならない。この目的で、「溶融」または「メルト中の」という用語は、供給成分の均一な混合を可能にし、混合物がペースト状の粘稠度を維持できるようにするために十分低い粘度を有することを意味する。好ましくは、イオン伝導性ポリマーなどのポリマーを、メルト状態で、例えば溶融して押出機で処理することができる。ポリマーまたは他の電極成分の実質的な劣化または架橋を引き起こさずに、ポリマー塩錯体を溶融状態で存在させる、いかなる温度も有用であり得る。有用な温度の具体的な例は、使用するポリマーによってもよい。DAPの場合、好ましい温度は、約60~約120の範囲、例えば約80~約100であってもよい。

【0040】

10

20

30

40

50

各供給流は、いかなる有用な形態で、いかなる有用な順序で、押出機に提供してもよく、各々が、好ましくは、連続的な一貫した供給流として提供される。押出機に供給流を提供するのに有用な装置は、周知であり、市販されており、例えば減量スクリーフィーダ、振動フィーダ、定量ポンプ、ギアポンプ、他の押出装置、および定量供給機がある。

【0041】

当業者によって理解されるように、有用なプロセスおよび有用な押出物をもたらす、いかなる供給構成を用いてもよい。任意の所与のプロセスのための特定の供給方法は、処理によって一貫した連続的な供給成分の流れをもたらすように選択することができる。成分は、欠乏した供給態様で供給することができ、これは、所与の動作条件（温度、回転速度など）において、全体的なマスフローが、押出機のマスフローの最大容量より小さいことを意味する。さらに、供給方法は、理想的には、ポリマー劣化を最小にしながら処理量を最大にする。

10

【0042】

この方法の好ましい実施形態において、電解質塩は最初に供給され、ポリマーおよび他の成分は電解質塩より下流で供給される。この構成は、電解質塩が、周囲条件において、自然発生的に化学的に、ポリマーと（好ましい配合で）キレート化して、粘性材料を形成するため、好ましいかもしれない。この粘性材料は、ポリマーが上流で電解質塩と共に供給された場合、供給のど部壁に付着し、かつ供給口をブロックし、このプロセスを失敗させるだろう。したがってポリマーは、好ましくは下流で供給される。導電性材料および活物質が、溶融しないかまたはポリマーよりはるかに高い温度で溶融するため、ポリマーを好ましくは導電性材料および活物質より前に、または、これらと共に（後ではなく）供給することができる。ポリマーは、導電性材料および活物質を分配することができるマトリックスを提供し、押出機内の流れを容易にする。

20

【0043】

また、いくつかの好ましい方法において、リチウム塩は、好ましくは、粉末形態で供給される。導電性材料は、粉末、フレーク、または繊維の形態で供給することができるが、好ましくは粉末の形態である。活物質は好ましくは、平均粒度（直径）が約0.5～約5ミクロンの範囲である粉末の形態で供給される。処理条件は、活物質の粒度を低下させてはならず、というのは、これは、活物質の不活性化をもたらすことがあるからである。

【0044】

本発明の例示的な一実施形態によれば、供給流は、複数の、溶媒のない、すなわち、混ぜ物のない電極供給成分の形態をとることができる。押出機に入る供給流の配置は、様々であってもよく、任意の有用な構成となるように選択することができるが、1つの好ましい実施形態において、電極の成分は、次の配置に従って、押出機に供給される。電解質塩（例えばリチウム塩）が、押出機の供給のど部（固体微粒子などの供給材料を重力によって押出機に供給することができる、押出機内の最も上流の位置）で供給され、少なくとも一部または任意に全体的にイオン伝導性ポリマーを含むポリマーが下流で供給され、活物質と導電性材料の混合物が、さらに下流で供給される。

30

【0045】

このプロセスの実施形態が図1に示されており、これは、電解質塩（図示せず）が、第1のフィード4（押出機2の供給のど部として示される）においてフィーダ1によって供給される、押出機2を示す。ポリマーが、フィーダ30を用いて第2の供給位置6で供給される。活物質と導電性材料の混合物が、さらに下流で供給される。これらの各々はそれぞれ最初にフィーダ31（活物質用）およびフィーダ32（導電性材料用）によって供給され、この2つは共に混合され、混合物としてサイドフィーダ5のポート8に供給され、次にサイドフィーダ5は混合物を位置12で押出機2に供給する。サイドフィーダ5は、位置12で押出機の側面に直接取付けられる。サイドフィーダ5は、微粒子を確実な移動態様で押出機の内部に直接供給する。あるいは、混合物を重力によって供給してもよい。モータ3が、押出機スクリーを所望の速度で動作させ、それにより供給電極成分が、押出機2によって、任意にダイまたはあるタイプの成形機構を含む出口端10に運ばれる。

40

50

押出物をさらに成形または処理して所望の形状または形態にするために、包括的にブロック 11 として示されている付加的な装置を使用してもよく、そのような付加的な装置は、1 つ以上の、例えばカレンダーロール、別の押出機、またはダイなどを含んでもよい。

【0046】

一般に、各電極成分を、連続的な一貫した成分の流れをもたらす、任意の形態で、また任意の技術によって押出機に導入してもよい。再び、図 1 を参照すると、ポリマーはいくつかの状況において、例えばポリマーを多軸押出機 2 に導入する前にポリマーを溶融する非往復単軸押出機 30 によって提供してもよい。これは、一貫した滑らかなポリマーの流れを押出機 2 に提供する 1 つの好ましい方法である。非往復押出機 30 は、所望の質量流量のポリマーを溶融した状態で押出機 2 に提供する温度および回転速度で動作される。他の連続押出機も使用することができる。押出機 2 に供給されるポリマーの流量は、押出機 2 の容量および他の電極成分の相対的な量を含む要因に基づいて選択することができる。いくつかの状況において、溶融したポリマーを供給することが好ましいであろうが、この方法の他の実施形態において、ポリマーを固体状態で、例えばポリマーの典型的な形態である粒状微粒子として供給することも有用であろう。

10

【0047】

図 1 は、活物質と導電性材料の混合物がフィード 8 で供給されるのを示す。活物質および導電性材料は、予めブレンドした後、同時に供給してもよく、または別個のフィード 31 および 32 によって、1 つの供給位置 8 に供給してもよい。予めブレンドする 1 つの方法は、ジェットミルを使用することである。例えば米国特許第 6,136,476 号明細書の実施例 1 を参照のこと。両方の材料が、好ましくは、サイズが 0.1 ~ 5.0 ミクロンの範囲の微粒子として供給される。

20

【0048】

また、図 1 に示されているように、処理された電極成分の押出物 10 が、押出機 2 の端部から排出され、例えばダイ、カレンダーロール、別の押出機、または他の任意の有用な装置によってさらに処理される。押出物は、基材上に堆積したフィルムまたはコーティングなどの所望の形状に形成し、電池、例えばリチウムポリマー電池などの電気化学系の他の構成要素と組合せることができる。

【0049】

好ましくは、図 1 に示されていないが、押出物は、押出物をさらに処理して電極にするのを可能にする基材上に配置される。基材は、当業者によって理解されるように、ライナ、電解質、集電体、または他の有用な材料であってもよい。より具体的には、ライナは、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレン、またはポリテトラフルオロエチレンを含む、様々な既知の材料からなってもよく、集電体は、例えば銅、アルミニウム、またはステンレス鋼からなってもよく、セパレータは、例えばポリエチレンまたはポリプロピレンからなってもよい。

30

【0050】

本発明の他の実施形態において、供給成分の構成が異なってもよい。例えば図 2 は、電解質塩が依然として押出機の供給のど部 4 で押出機 2 内に供給され、ポリマー、活物質、および導電性材料を含有する 1 つの供給混合物が、下流のどこかで押出機 2 内に供給される構成を示す。図 2 は、より具体的には、ポリマー、活物質、および導電性材料の 3 つすべてが、別個のフィード 30、31、および 32 によって供給され、配合されて混合物にされ、押出機 2 内にサイドフィード 5 のポート 8 に供給され、次に位置 12 で押出機 2 に供給される実施形態を示す。

40

【0051】

さらに異なった可能な構成が図 3 に示されている。示されているように、電解質塩は押出機の供給のど部 4 で押出機 2 内に供給される。電極中の活物質および導電性材料の総量の一部のみと、イオン伝導性ポリマーの全量を含む混合物が、下流供給位置 6 で押出機 2 内に供給される。具体的には、フィード 30、33、および 34 の各々が、別々に、ポリマー、活物質、および導電性材料を供給して、押出機 2 の位置 6 で押出機 2 内に供給

50

される、配合された混合物にする。さらに下流で、残りの量の活物質および導電性材料の混合物が供給される。具体的には、活物質および導電性材料がそれぞれフィード 3 1 および 3 2 によって別々に供給され、配合されて混合物にされ、サイドフィード 5 のポート 8 に供給され、次に位置 1 2 で押出機 2 に供給される。

【0052】

好ましい電気化学系は、少なくとも 1 つのカソード、少なくとも 1 つのアノード、セパレータ、および / または電解質を含む電池に関連する。

【0053】

例えば、リチウム電池のアノードは、一般に、複合物またはフィルムからなることができる。アノードは、一般に、コーティング、キャストリング、プレス、または押出などの、様々なプロセスのいずれか 1 つを用いて、拡大された金属スクリーンまたは金属箔（好ましくはアルミニウム、銅、またはニッケル）集電体に付与される。適切な電池アノードの具体的な例としては、リチウム金属、リチウム金属合金、ナトリウム金属、ならびに黒鉛、コークス、炭素繊維、ピッチなどの炭素ベースの材料、遷移金属酸化物（ $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ および LiWO_2 など）、およびリチウム化酸化スズがある。リチウムイオン電池の場合、炭素（すなわち、リチウム化炭素を生じさせるため）、もしくは他の元素（珪素、ホウ素、または窒素など）と合された（alloyed）炭素などのホスト材料、伝導性ポリマー、または挿入可能な無機ホスト（ $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など）にリチウムを挿入してもよい。アノードを構成する材料は、箔（例えばニッケルおよび銅）バックキング上に支持するか、プレスして、拡大された金属スクリーンにして、様々な他の金属と合金化してもよい。また、リチウム金属箔の場合、集電体が必要でないであろう。

【0054】

リチウム電池およびスーパーキャパシタは、カソードとアノードとの間の短絡を防止するためにセパレータを含有してもよい。電池のセパレータは、通常、所定の長さおよび幅、ならびに 10 ミル（0.025 cm）未満の厚さを有する微孔性ポリマー（典型的には、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはその組合せ）の単層または多層シートからなる。例えば、米国特許第 3,351,495 号明細書（ラーセン（Larsen）ら）、第 4,539,256 号明細書（シップマン（Shipman）ら）、第 4,731,304 号明細書（ランドキスト（Lundquist）ら）、および第 5,565,281 号明細書（ユ（Yu）ら）を参照のこと。これらの微孔性膜の細孔サイズ（典型的には直径約 5 ミクロン）は、イオンの輸送を可能にするほど十分に大きい、直接、または、粒子の透過、もしくは電極上に形成し得るデンドライトから、カソード / アノード接触を防止するほど十分に小さい。別の電池の実施形態において、セパレータは、電極組成物に関して説明したものと同様のイオン伝導性ポリマーおよび塩を含んでもよい。

【0055】

本発明をいくつかのカソードの製造の点で最も具体的に説明したが、本発明は、この説明で特定されるいかなる具体的な実施形態にも限定されない。例えば本発明をアノードの製造に適用することもできる。従来のリチウムイオン電池のアノードは、典型的には、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）などのバインダと共に黒鉛複合物を含む。この場合の黒鉛は、リチウムを挿入する活物質である。アノードは、本発明に従って、あるいは黒鉛との複合物中の電解質塩と共にポリエチレンオキシドなどのイオン伝導性ポリマーを使用して、製造することができる。

【0056】

本発明の方法は、また、燃料電池用電気化学成分を形成するために用いてもよい。この場合、プロセスは、押出される電気化学成分を形成する際に押出機に塩を加えない以外は、同じように行われる。

【0057】

燃料電池の場合、「活」物質は、アノードまたはカソード中の触媒と定義する。燃料電池は、多くのタイプのものである。米国特許第 5,879,828 号明細書に記載され、

10

20

30

40

50

引用によりここに援用するような「PEM」タイプ（プロトン交換膜（Proton Exchange Membrane））として知られている1つのタイプの燃料電池において、触媒は典型的には白金を含み、導電性材料は炭素を含み、イオン伝導性ポリマーはナフィオン（NAFION）（デュポン（DuPont））などのスルホン化フルオロポリマーを含む。

【0058】

本発明を次の実施例によってさらに説明するが、本発明をこれらに限定することは意図されていない。

【実施例】

【0059】

実施例 1

このプロセスでは、全域の内部ループ水冷を備えたベルストルフ（Berstorf）（登録商標）ZE25（ケンタッキー州フローレンスのベルストルフ・コーポレーション（Berstorf Corporation, Florence, Kentucky））完全かみ合い型同方向回転二軸押出機（TSE）を使用した。TSEは、直径25mmのスクリーと、32L/D比（長さ/直径）とを有する。全処理量は、2.72kg/hr.（6.0lbs./hr.）であった。供給のど部近傍のTSEバレルは、再循環する冷水で冷却された。供給のど部から32L/D位置までのTSEバレルは、176Fの温度設定値に加熱された。TSEは、150rpmで動作した。ツインスクリーサイドフィーダが、23L/D位置でTSEの側面に取り付けられた。リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ミネソタ州セント・ポールのスリーエム（3M, St. Paul, MN））イミド0.16kg/hr.を、クトロン（Ktron）T20減量（LIW）フィーダ（ニュージャージー州ピットマンのケイ・トロン・アメリカ（K-Tron America, Pitman, New Jersey））から、TSE供給のど部ホッパーに供給した。エチレンオキシド/プロピレンオキシド/アリルグリシジルエーテルコポリマー（DAP、日本の第一工業製薬（Daichi-Cogyo Seiyaku）から入手可能）4.555kgと、サンタノックス・アール（Santano XR）酸化防止剤（オハイオ州アクロンのフレクシス・アメリカ・エル・ピー（Flexsys America L.P., Akron, Ohio））0.0273kgと、「カソード粉末」（本実施例において、「カソード粉末」が、95重量%の酸化物と、5重量%の炭素とからなる以外は、米国特許第6,136,476号明細書の実施例1に従って調製された）4.860kgとからなる「ポリマー粉末」を、マリオン（Marion）パドルミキサ（アイオワ州マリオンのマリオン・ミキサズ・インク（Marion Mixers Inc., Marion, Iowa））で10分間、予め混合した。カソード粉末の粒度は、約1ミクロンであった。この「ポリマー粉末」0.99kg/hr.を、1.25"直径単軸押出機（コネチカット州ポーカタックのデイビス・スタンダード・キリオン（Davis-Standard Killion, Pawcatuck, Connecticut））にフラッド供給し、1.25"直径単軸押出機は、ポリマーを溶融し、圧力を与えて、溶融ポリマーを、3.6L/D位置でTSEに直接注入した。上述された予め混合した「カソード粉末」1.57kg/hr.を、別のクトロンフィーダからTSEのサイドフィーダに供給し、サイドフィーダは、粉末を23L/D位置でTSEに運び入れ、次に、粉末はポリマーおよびリチウム塩と配合された。サンプルをアルミニウムパンに集め、テストの前に、ポリエチレンバッグにシールした。本実施例は、活性酸化物材料64.5重量%の充填量を表わす。押出された材料のサンプルを、2つの低リリースコーティングされたPETシートの上に配置し、カレンダー加工し、2ロールミルを複数回通過させることによって、薄いフィルムにした。カソードフィルムの最終厚さは、30~90ミクロンであった。薄いフィルムの押出材料サンプルを、電界放出顕微鏡（Field Emission Microscope）（FEM）を使用して調べ、これは優れた分配混合を示した（図4を参照のこと、フィルムの表面の1000倍の倍率）。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 図 3 】

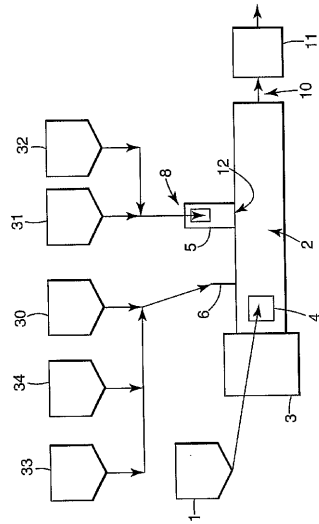


Fig. 3

【 図 4 】

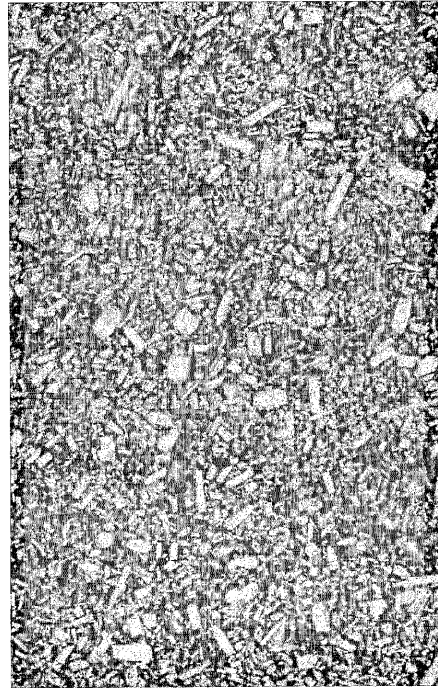


Fig. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 03/09049	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/04 H01M4/02 H01M4/88 H01M4/08 H01M10/40 B29C47/40	
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) IPC 7 H01M B29C	
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 practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages A US 5 725 822 A (GIOVANNONI RICHARD THOMAS ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) X *column 2, lines 45-56; column 3, lines 12-20; column 6, lines 7-11 and 40* A US 5 698 147 A (MACFADDEN KENNETH ORVILLE ET AL) 16 December 1997 (1997-12-16) X *column 2, lines 23-34; column 3, lines 8-13 and 34-36* --- -/-
Relevant to claim No.	
1-27, 35-37, 40-48 28-34, 38, 39 1-27, 35-37, 40-48 28-34, 38, 39	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 7 August 2003	Date of mailing of the international search report 21/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boussard, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/09049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 51806 A (DU PONT) 8 September 2000 (2000-09-08)	1-27, 35-37, 40-48
X	*page 3, lines 20-30; page 11, line 24 to page 13, line 35*	28-34, 38, 39
P, X	WO 02 065563 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 22 August 2002 (2002-08-22) the whole document	1-48
A	US 6 284 192 B1 (WEXELL KATHLEEN A ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) the whole document	1-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent document cited in search report				International Application No	
Publication date				PCT/US 03/09049	
Patent family member(s)				Publication date	
US 5725822	A	10-03-1998	WO 9744177 A1	27-11-1997	
US 5698147	A	16-12-1997	WO 9744290 A1	27-11-1997	
WO 0051806	A	08-09-2000	AT 229551 T	15-12-2002	
			AU 3392200 A	21-09-2000	
			AU 3615500 A	21-09-2000	
			CA 2362296 A1	08-09-2000	
			CN 1359404 T	17-07-2002	
			DE 60000974 D1	23-01-2003	
			EP 1157061 A1	28-11-2001	
			JP 2002538252 A	12-11-2002	
			WO 0051806 A2	08-09-2000	
			WO 0052085 A1	08-09-2000	
			US 6287722 B1	11-09-2001	
WO 02065563	A	22-08-2002	US 2002136948 A1	26-09-2002	
			WO 02065563 A1	22-08-2002	
US 6284192	B1	04-09-2001	NONE		

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	B

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 イースティン, ブライアン シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 グラハム, キャサリン エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ホロボー, トニー ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マクドネル, ジェイムズ エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ミスリング, ジェフリー ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ウィーラー, ジョン アール. ジュニア

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AK02 AK03 AL03 AL07 AL08 AL11 AL12 AM16 CJ06

CJ08 CJ30 DJ09 HJ01

5H050 AA01 BA07 BA16 BA17 CA02 CA03 CA04 CA05 CA20 CB03

CB08 CB09 CB12 DA09 EA09 EA10 GA08 GA10 GA29 HA01