

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和6年4月4日(2024.4.4)

【国際公開番号】WO2023/282248

【出願番号】特願2023-533135(P2023-533135)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/139(2010.01)

H 0 1 M 4/62(2006.01)

H 0 1 M 4/13(2010.01)

H 0 1 M 4/1391(2010.01)

H 0 1 M 4/1397(2010.01)

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/58(2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 4/1391

H 0 1 M 4/1397

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/58

10

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年3月5日(2024.3.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

30

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機化合物、フッ素系バインダー、導電性炭素材料および活物質を含み、
上記有機化合物が、4つ以上の酸性官能基および／またはその塩を有し、
上記フッ素系バインダーの重量平均分子量が600,000～3,000,000であり、
その含有量が、全固形分中0.01～1.0質量%
である電極形成用組成物。

【請求項2】

上記フッ素系バインダーの重量平均分子量が、700,000～2,000,000である請求項1記載の電極形成用組成物。

40

【請求項3】

上記フッ素系バインダーの示差走査熱量計(DSC)により求められる融解熱が、10～35.8 J/gである請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項4】

上記フッ素系バインダーが、極性官能基で変性されたものである請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項5】

上記有機化合物の含有量が、全固形分中0.001～0.5質量%である請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項6】

50

上記有機化合物が、5つ以上の酸性官能基および／またはその塩を有する請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項7】

上記酸性官能基およびその塩が、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基およびこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項8】

上記酸性官能基およびその塩が、カルボン酸基および／またはその塩である請求項7記載の電極形成用組成物。

【請求項9】

上記有機化合物が、ポリマーである請求項1記載の電極形成用組成物。

10

【請求項10】

上記有機化合物の重量平均分子量が、250～2,000,000である請求項9記載の電極形成用組成物。

【請求項11】

上記有機化合物が、芳香族環、アルキル基、アミノ基、エーテル基、ニトリル基、ヒドロキシ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる基を有するモノマーに由来する繰り返し単位と、カルボン酸基および／またはその塩を有するモノマーに由来する繰り返し単位とを含むコポリマーである請求項9記載の電極形成用組成物。

【請求項12】

上記有機化合物が、ニトリル基、ヒドロキシ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる基を有するモノマーに由来する繰り返し単位と、カルボン酸基および／またはその塩を有するモノマーに由来する繰り返し単位とを含むコポリマーである請求項11記載の電極形成用組成物。

20

【請求項13】

更に、分散剤を含む請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項14】

上記分散剤が、非イオン性ポリマーを含む請求項13記載の電極形成用組成物。

【請求項15】

上記非イオン性ポリマーが、ポリビニルピロリドン、または、ニトリル基、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミノ基、スルホニル基およびエーテル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するポリマーである請求項14記載の電極形成用組成物。

30

【請求項16】

上記有機化合物と上記分散剤との総量が、全固形分中0.001～1質量%である請求項13記載の電極形成用組成物。

【請求項17】

上記活物質が、Liと、NiおよびFeから選ばれる少なくとも1種とを含む酸化物、またはSを含み、正極用の組成物である請求項1記載の電極形成用組成物。

【請求項18】

集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成された電極合材層とを有し、上記電極合材層が、請求項1～17のいずれか1項記載の電極形成用組成物で形成されている電極。

40

【請求項19】

請求項18記載の電極を備えるエネルギー貯蔵デバイス。

【請求項20】

全固体電池である請求項19記載のエネルギー貯蔵デバイス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【0043】

上記その他のバインダーを含む場合、その含有量は、特に限定されるものではないが、全固形分中5.0質量%以下が好ましく、3.0質量%以下がより好ましく、含まないことが最も好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

上記電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSiF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ — $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウム塩、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩および過塩素酸塩、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物等が挙げられる。これらの電解質塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

〔1〕酸性官能基含有有機化合物の合成

〔調製例1〕ポリイタコン酸(PIA)の合成

純水17.89gに、次亜りん酸ナトリウム一水和物(富士フイルム和光純薬(株)製)0.424g(4mmol)、過硫酸カリウム0.15g(1mmol)を加え、105℃に昇温した。ここに、イタコン酸モノマー(東京化成工業(株)製)1.3g(10mmol)と純水1.19gを、10分おきに計5回加え、2時間の攪拌還流を行った。反応液から、溶媒を減圧留去により除去した。乾固物1gをDMSO5gに溶解させ、アセトンに再沈殿し、ポリイタコン酸として沈殿物を濾取して回収した。得られたポリマーのMwは2,387であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

〔2〕正極用組成物(電極スラリー)の調製

〔実施例1-1~1-35、比較例1-1~1-19〕

表2~4に示す組成に基づいて、ドライブース内にて、活物質、フッ素系バインダー、導電性炭素材料、有機化合物、分散剤、溶媒を混合した。これを、ホモディスパーにて8,000rpmで1分間混合し、次いで、薄膜旋回型高速ミキサーを用いて周速20m/秒で30秒の混合処理を2回行うことで、電極スラリーを作製した。得られた電極スラリーについては、以下の方法により、その性状と塗工性を評価した。各表にはこれらの評価もまとめた。

〔電極スラリーの性状〕

室温でスラリーの外観や流動性を確認し、下記基準に基づいて判定した。

《判定基準》

○：適度な粘性で、電極形成に適する

×（ゲル化）：組成物がゲル化し、電極形成への使用はできない

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

【表 4】

	組成						スラリー 性状
	固形分(質量%)					溶媒 (質量%) *1	
	活物質	フッ素系 バインダー	導電性 炭素材料	有機 化合物	分散剤		
比較例 1-1	NCM811 (97.6)	Solef5140 (0.4)	AB (2)	-	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-2	NCM811 (97.6)	Solef5140 (0.3)	AB (2)	IA (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-3	NCM811 (97.6)	Solef5140 (0.3)	AB (2)	クエン 酸 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-4	NCM811 (97.6)	Solef5140 (0.3)	AB(2)	-	PVP1 (0.1)	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-5	NCM811 (96.0)	Solef5140 (2)	AB (2)	-	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-6	NCM811 (95.9)	Solef5140 (2)	AB (2)	PAA1 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	× (ゲル化)
比較例 1-7	NCM811 (95.8)	Solef5140 (2)	AB (2)	PAA1 (0.1)	PAN (0.1)	脱水NMP (42.86)	× (ゲル化)
比較例 1-8	NCM811 (95.9)	Solef5140 (2)	AB (2)	PAA-Li (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	× (ゲル化)
比較例 1-9	NCM811 (95.9)	Solef5140 (2)	AB (2)	-	PVA (0.1)	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-10	NCM811 (95.9)	Solef5140 (2)	AB (2)	-	PVP2 (0.1)	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-11	NCM811 (95.9)	Solef5140 (2)	AB (2)	亜リン 酸 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-12	NCM811 (96.8)	Solef5140 (1.1)	AB (2)	PAA1 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	× (ゲル化)
比較例 1-13	NCM811 (97.0)	-	AB (2)	PAA1 (1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-14	NCM811 (97.6)	KF1100 (0.3)	AB (2)	PAA1 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-15	NCM811 (97.6)	KF1700 (0.3)	AB (2)	PAA1 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-16	NCM811 (97.6)	KF9100 (0.3)	AB (2)	PAA1 (0.1)	-	脱水NMP (42.86)	○
比較例 1-17	NCM811 (97.9)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	-	PVP2 (0.1)	脱水NMP (20.48)	○
比較例 1-18	NCM811 (97.9)	Solef5140 (0.5)	AB (1.5)	-	H-PAN (0.1)	脱水NMP (25)	○
比較例 1-19	NCM811 (97.9)	KF7300 (0.5)	AB (1.5)	-	H-PAN (0.1)	脱水NMP (25)	○

* 1 電極形成用組成物中の割合を表す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0091
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0091】

〔3〕正極電極の作製

【実施例2-1～2-35、比較例2-1～2-19】

上記で得られた電極スラリーを、集電体であるアルミニウム箔（15 μm厚み、（株）UACJ）に、ドクターブレードを用いて均一に塗布し、80℃で30分の乾燥をして電極層を形成し、さらにロールプレス機で圧縮することで電極を作製した。なお、比較例1-6～1-8および1-12の正極組成物はゲル化していたため、電極層の形成が困難で、電極を作製することができなかった。

10

作製した電極については、以下の方法により密着性を評価した。結果は表5～6に示す。

〔密着性〕

プレス後の電極の状態を目視により確認し、下記基準に基づいて判定した。

《判定基準》

○：集電体と電極層の密着性が優れており、電池評価用の電極を問題なく作製できた

×：集電体と電極層が剥離しやすく、電池評価用の電極を作製できなかった

20

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0094
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0094】

〔4〕電池の作製および特性評価

【実施例3-1～3-33、比較例3-1～3-7】

実施例2-1～2-18および2-21～2-35、ならびに電池の作製が可能と判断した比較例2-5および2-9～2-11、2-17～19で得られた正極電極から、直径10mmの円盤状の電極を4枚打ち抜き、正極電極層の質量（打ち抜いた電極の質量から、電極未塗工部を直径10mmに打ち抜いたものの質量を差し引いたもの）及び電極層厚み（打ち抜いた電極の厚みから、基材の厚みを引いたもの）を測定し、120℃で15時間真空乾燥した後、ドライブースに移した。

30

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0098
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0098】

40

【表 7】

ステップ	1	2	3	4				
	エージング	EIS 測定前 処理	EIS 測定	レート特性評価				
充電条件：CC (レート)	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
放電条件：CC (レート)	0.2	—		0.2	0.5	1	2	3
放電条件：CV (mAh)	—	—		—	—	—	—	—
サイクル数	5	1		2	2	2	2	2
終止条件	3-4.2V	2.5h		3-4.4V				

10

20

30

40

50