

(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2019-509596

(P2019-509596A)

(43) 公表日 平成31年4月4日 (2019. 4. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010. 01)	HO 1 M 4/134	4 J 0 0 2
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/1395 (2010. 01)	HO 1 M 4/1395	Z
CO 8 L 33/04 (2006. 01)	CO 8 L 33/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-547401 (P2018-547401)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月7日 (2017. 3. 7)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年10月2日 (2018. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2017/050507
 (87) 国際公開番号 W02017/153678
 (87) 国際公開日 平成29年9月14日 (2017. 9. 14)
 (31) 優先権主張番号 1651917
 (32) 優先日 平成28年3月8日 (2016. 3. 8)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 510225292
 コミサリア ア レネルジー アトミック
 エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
 COMMISSARIAT A L' EN
 ERGIE ATOMIQUE ET A
 UX ENERGIES ALTERNA
 TIVES
 フランス, パリ エフー75015, リュ
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
 ナン デ
 Batiment Le Ponant
 D, 25 rue Leblanc, F-
 75015 Paris, FRANCE

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第一のポリアクリレートまたはその誘導体のひとつである第一のポリマーと、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれらの誘導体のひとつである第二のポリマー

(57) 【要約】

二つのポリマーの混合物から形成される結合材を含んでなるリチウム蓄電池用電極であって、第一のポリマーは、第一のポリアクリレートまたはその誘導体のひとつであり、第二のポリマーは、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつである電極、およびその電極を形成させるためのインク。ケイ素から作られる電極活物と導電剤を含む、リチウム蓄電池またはリチウム電池用電極。

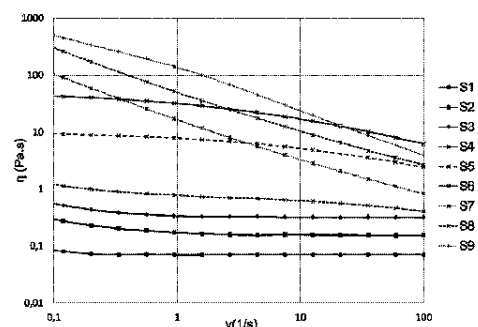


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム蓄電池用もしくはリチウム電池用電極であって
—ケイ素から作られる電極活物質、
—導電剤、および

—二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤

を含んでなり、

前記第一の分子量が 400000 g/mol 以下 150000 g/mol 以上であり、

前記第二の分子量が 650000 g/mol 以上 4000000 g/mol 以下、好ましくは第二の分子量が 650000 g/mol 以上 1500000 g/mol 以下であることを特徴とする電極。

【請求項 2】

前記ポリマーの解離度が 35% から 100% である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記第一のポリマーがポリアクリレートであり、前記第二のポリマーがカルボキシメチルセルロースである、請求項 1 および 2 の一つに記載の電極。

【請求項 4】

前記第一のポリマーおよび前記第二のポリマーがともにポリアクリレートまたはその誘導体の一つである、請求項 1 および 2 の一つに記載の電極。

【請求項 5】

前記第一のポリマーおよび前記第二のポリマーがともにポリアクリレートである、請求項 4 に記載の電極。

【請求項 6】

—前記第一の分子量が 150000 g/mol 以上、好ましくは 250000 g/mol 以上、 400000 g/mol 以下、

—前記第二の分子量が 1000000 g/mol 以上、 1500000 g/mol 以下、

—前記解離度が 90% 以上

である、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記第一の分子量が最大でも、前記第二の分子量の 67 重量% である、請求項 1 から 6 のいずれか一つに記載の電極。

【請求項 8】

前記結合剤が前記二つのポリマーからなる、請求項 1 から 7 の一つに記載の電極。

【請求項 9】

前記結合剤が電極の重量の 2% から 15%、好ましくは 4% から 10% である、前記請求項のいずれか一つに記載の電極。

【請求項 10】

前記ケイ素がナノ粒子形状で、 x を 0 から 3.75 としてリチウムと Li_xSi タイプの合金を形成するものである、前記請求項のいずれか一つに記載の電極。

【請求項 11】

前記ケイ素がマイクロメートルレベルのマトリック内に挿入され、 x を 0 から 3.75 としてリチウムと Li_xSi タイプの合金を形成するものである、前記請求項のいずれか一つに記載の電極。

【請求項 12】

前記ナノ粒子形状ケイ素の 90% が 300 nm 未満の粒径分布を示し、好ましくは前記

10

20

30

40

50

ナノ粒子形状ケイ素の50%が150nm未満の粒径分布を示す、請求項10または11に記載の電極。

【請求項13】

2. $5\text{mg}/\text{cm}^2$ から $10\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲の量の塗布活物質を含み、少なくとも1.4の密度を持つ、前記請求項のいずれか一つに記載の電極。

【請求項14】

いかなるラテックスも全く含まない、請求項1から13のいずれか一つに記載の電極。

【請求項15】

さらにカルボキシメチルセルロース、ラテックス、架橋剤、別の分子量を有するポリアクリレートなどの添加物を、電極重量の5%以下、好ましくは3%以下含んでなる、請求項1から13のいずれか一つに記載の電極。

10

【請求項16】

—ケイ素から作られる電極活物質、

—導電剤、および

—二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤

20

から構成される、請求項1から14のいずれか一つに記載の電極。

【請求項17】

請求項1から16のいずれか一つに記載のリチウム電池用電極を製造するためのインクであって、

—ケイ素から作られる電極活物質、

—溶媒、

—導電剤、および

—二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

30

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤

を含んでなり、

前記第一の分子量が $400000\text{g}/\text{mol}$ 以下 $1500000\text{g}/\text{mol}$ 以上であり、

前記第二の分子量が $650000\text{g}/\text{mol}$ 以上 $4000000\text{g}/\text{mol}$ 以下、好ましくは第二の分子量が $650000\text{g}/\text{mol}$ 以上 $1500000\text{g}/\text{mol}$ 以下であることを特徴とするインク。

【請求項18】

前記ポリマーの解離度が35%から100%である、請求項17に記載のインク。

40

【請求項19】

前記第一のポリマーおよび前記第二のポリマーがともにポリアクリレートである、請求項17および18の一つに記載のインク。

【請求項20】

前記第一のポリマーがポリアクリレートあり、前記第二のポリマーがカルボキシメチルセルロースである、請求項17および18の一つに記載のインク。

【請求項21】

前記結合剤が乾燥エキス重量の2%から15%、好ましくは4%から10%である、請求項17から20のいずれか一つに記載のインク。

【請求項22】

50

前記ケイ素がナノ粒子形状で、マイクロメートルレベルのマトリック内に含まれるか、あるいは含まれておらず、 x を0から3.75としてリチウムと Li_xSi タイプの合金を形成し得るものである、請求項17から21のいずれか一つに記載のインク。

【請求項23】

前記ナノ粒子形状ケイ素の90%が300nm未満の粒径分布を示し、好ましくは前記ナノ粒子形状ケイ素の50%が150nm未満の粒径分布を示す、前記請求項に記載のインク。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

10

本発明は、二つのポリマーの混合物によって形成される結合剤を含むリチウムイオン電池用電極に関するものであり、それらのポリマーのうち、第一のポリマーは第一のポリアクリレートまたはその誘導体のひとつであり、第二のポリマーは第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルローズまたはそれらの誘導体のひとつである。また、本発明は、そのような電極を製造するためのインクに関するものでもある。

【従来技術】

【0002】

図1に示したように、リチウム蓄電池は従来から容器2内に収容された電気化学セル1からなっている。電気化学セル1は、電解質5によって分離された負極3と正極4によって形成されている。負極3および正極4は両者ともに、それぞれ集電体6aまたは6bに接続されており、集電体によって外部回路（図示せず）に電子が移動する。リチウム電池の種類によって、電解質5は固体、液体あるいはゲル状とすることができる

20

一つの電池は複数の蓄電セルによって構成される。

【0003】

電極3、4は一般に、有機もしくは水性溶媒中に分散した粉末状電気化学活物質、結合剤および電子導電体を含んでなるインクを集電体6aまたは6bに塗布することで製造される。

【0004】

従来から、塗布工程に引き続いて、このインク／集電体構成物を乾燥させてインク中に含まれる痕跡量の溶媒を除去してきた。このようにして得られた電極は集電体と密着している。

30

【0005】

集電体は電極3、4の導電性を向上させるために用いられる。

電極中の異なった成分は結合剤によって結合され、そのことで電極の機械的強度が得られる。また、結合剤によって、セル内での後処理の作業、特に、コイル要素用のコイリング工程において電極に必要なある程度の柔軟性が得られる。

【0006】

負極用電気化学活物質は、リチウムと合金が作れる金属または半金属によって形成される。ケイ素が特に幅広く用いられる。

このようなタイプの金属は、グラファイトの理論比容量（約370mAh/g）に比べて非常に高い理論比容量（約3580mAh/g）を与える。しかしながら、これらの金属はリチウム化すると大きな体膨張を起こしてしまう。体膨張が起こると、このような負極材料によって作られたリチウムイオンセルは劣化するおそれがある。すなわち、i) 電極が無傷な状態でなくなって容量が低下したり、ii) 電極－電解質間の界面（もしくは固体電解質界面SEI）が破壊されて劣化物質が連続的に生成したり、iii) 電池全体に応力がかかり、他の構成要素が劣化するおそれがある。

40

【0007】

電極の劣化を防止するとともに電池の電気化学的性能を向上させるため、結合剤の特性について数多くの研究がなされてきた。

【0008】

50

現在、一般に使用されている電極用ポリマー結合剤は、以下のような溶媒に可溶なポリマー結合剤である。すなわち

－P V D Fと呼ばれるポリフッ化ビニリデンのような有機溶媒に可溶なもの、あるいは
－C M Cと呼ばれるカルボキシメチルセルロース、N B Rと呼ばれるニトリルブタジエンゴム、S B Rと呼ばれるスチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸（P A A）あるいは解離度にもよるがポリアクリレートなどの水性溶媒に可溶なものである。

【0009】

場合によっては発がん性、突然変異性、生殖毒性のあるC M R物質に分類されるような、特別な取り扱い条件が必要な可燃性、揮発性、引火性そして毒性のある有機溶媒の使用を避けるため、水性溶媒に可溶なポリマー結合剤が好ましい。

10

【0010】

ポリマー結合剤はその鎖長によって特徴づけられ、従来、下記の g/mol 単位での分子量 M_w によって特徴づけられてきた。

【数1】

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

20

式中、 n_x は重合度 x の高分子の個数であり、 M_x はそのような高分子の質量である。

ポリマーの分子質量、あるいは分子量は平均重量として定義される。分子量は一般に同様に定義した分子量を中心としたガウス曲線にしたがって分布する。

【0011】

電極の無傷性を保つために、P A AやC M Cといった比較的高いヤング率を有する弾性の高い結合剤が好ましい。C M CとP A Aはともに炭素鎖を有するポリマーである。P A Aでは、この炭素鎖中に各モノマー上にあるカルボキシル基が含まれている。また、C M Cの堅固な炭素鎖中では特定のO H基が部分的に置換されている。P A Aのほうが、特に、クーロン効率に関して高性能である（2014年、グルノーブル大学、エティエンヌ・ラドバニーによる論文「リチウムイオン電池用シリコン電極の（脱）リチウム化と劣化メカニズムの理解および影響因子の研究」）。P A A結合剤は活物質と良好な物理化学的相互作用で好ましく結合し、高いヤング率、十分な弾性を実現し、それによって電極の無傷性を最適な方法で維持できるものと考えられる。

30

【0012】

電気化学的活物質の膨張・収縮問題を改善するために、ケイ素から作られる負極の形成に結合剤としてP A Aを配合することが知られている。

ポリアクリル酸あるいはポリアクリレートは、その解離度によって異なった分子量を示す。すなわち、250000 g/mol （上記の論文）、750000 g/mol （J. Phy. Chem. C 2011, 115, 13487–13495）、1250000 g/mol （Energy Environ. Sci. 2012, 5, 9014–9020）、300000 g/mol から3000000 g/mol の間（US 2007/0026313）、1000000 g/mol から1250000 g/mol の間（US 2013/0236778）、2000 g/mol 、5000 g/mol あるいは100000 g/mol （Appl. Mater. Interface, 2010, 2, 11, 3004–3010）などである。

40

【0013】

P A Aを使用することで固体電解質界面の形成を抑制するとともに安定化することはできるが、しかし、上記したインクを用いて電極を製造するのが困難であることは明らかである。これらのグレードのP A Aを用いて製造された電極インクには、P A Aを多量に、典型的には2重量%を超える濃度で配合することが出来ない場合があり、また、場合によ

50

っては、電極インクが電極を製造する際に従来から用いられている塗布技法を行うのに適したレオロジー特性を持たないこともある。

【発明の目的】

【0014】

本発明の目的は、従来技術の欠点を改善することであり、特に、機械的に安定で、組み立て際の柔軟性も十分に、向上した電気化学特性を示す電極と、容易に塗布できて乾燥後にそのような電極が得られるインクを提案することである。

【0015】

上記の目的は、リチウム蓄電池用もしくはリチウム電池用電極であって

－ケイ素から作られる電極活物質、

－導電剤、および

－二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤

からなる電極によって達成される。

【0016】

この電極は、第一の分子量が 400000 g/mol 以下 150000 g/mol 以上である点、および、第二の分子量が 650000 g/mol 以上 4000000 g/mol 以下、好ましくは 650000 g/mol 以上 1500000 g/mol 以下である点で特徴的である。

【0017】

また上記の目的は、リチウムイオン電池用電極を製造するためのインクであって、

－ケイ素から作られる電極活物質、

－溶媒、

－導電剤、および

－二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤

を含んでなるインクによっても達成される。

【0018】

このインクは、第一の分子量が 400000 g/mol 以下 150000 g/mol 以上である点、および、第二の分子量が 650000 g/mol 以上 4000000 g/mol 以下、好ましくは 650000 g/mol 以上 1500000 g/mol 以下である点で特徴的である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

添付した図面に本発明の特定の実施形態を示したが、これらは単なる例示目的のためのものであり、何らの制限を与えるものでもない。これらの実施形態を詳しく説明することによって本発明の利点や特長をさらに明らかにする。添付した図面は以下の通り。

－図1は従来技術によるリチウムイオン蓄電池を模式的な断面図で示したものである。

－図2、3a、4aは様々なインクや溶液のずり勾配 (γ) に対する粘度 (η) のグラフである。

－図3b、4bは様々なインクの振動数 (f) に対する粘性係数 (G') と弾性率 (G'') のグラフである。

10

20

30

40

50

—図5は解離度100%で分子量250000 g/molの第一のポリアクリレートと分子量1250000 g/molの第二のポリアクリレートから形成された結合剤を含む電極を組み込んだボタン電池のサイクル回数に対するクーロン効率を示したものである。

【発明の好ましい実施形態の記述】

【0020】

リチウムイオン電池用電極を製造するためのインクは、

- 電極活物質、
- 溶媒、好ましくは水、
- 導電剤、
- 二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤で、そのポリマーのうち

10

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつ

である結合剤、さらに場合によっては

- 添加物
- を含んでなる。

【0021】

好ましい態様においては、上記のインクは

- ケイ素から作られる電極活物質、
 - 溶媒、
 - 導電剤、および
 - 上記の二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤
- によって構成される。

20

【0022】

電極活物質はリチウム蓄電池で用いられる負極材料である。この負極材料は、少なくとも、リチウムと Li_xM (x は0から5)タイプの合金を形成できるような金属または半金属 M を含んでいる。このような金属または半金属としては、ケイ素、アルミニウム、スズあるいはゲルマニウムが好ましい。

電極活物質はケイ素をベースとして作ることが好ましい。物質の無傷性を保つためには、ケイ素はナノ粒子状であると有利である。

30

スパッタリング現象を制限するために、ケイ素はナノメートルレベルの形状であり、ナノ粒子状であることが好ましい。粒状分布の90%が300 nmより小さいと有利であり、50%が150 nmより小さいことが好ましい。なお、ここでの粒状分布は体積当たりの分布である。

また、無傷性を維持する観点から、ケイ素はナノ粒子状でマイクロメートルレベルのマトリックスに集積されることが好ましい。ここで、マイクロメートルレベルのマトリックスとは、マイクロメートル程度の大きさのマトリックス、すなわち、0.1 μm から50 μm サイズのマトリックス、好ましくは2 μm から10 μm サイズのマトリックスである。

40

このマイクロレベルのマトリックスは、炭素マトリックスでも金属マトリックス (Fe、Al、Co、Ni、Mn、Sn、Geなど) でもよい。

マトリックスはケイ素に比べて圧倒的な重量でもよい。マトリックスが重量の少なくとも50%を占めていることが好ましく、少なくとも80%を占めていることが極めて好ましい。

ナノメートル程度のケイ素粒子がマイクロメートル程度のマトリックスに集積されることで、体膨張が繰り返されることによる影響を低減できる合剤が形成される。

ケイ素はリチウムと Li_xSi (x は0から3.75)タイプの合金を形成できる。

活物質はケイ素系化合物と、例えばグラファイトのような他の化合物との混合物でもよい。

50

電気化学活物資の重量パーセントは乾燥電極重量の 85% 以上であり、90% 以上であることが好ましい。

【0023】

態様によっては、インクは追加成分とも呼ばれる添加物を含有することができる。

この添加物は、カルボキシメチルセルロースのような電極の柔軟性を増強する追加ポリマーラテックス、あるいはポリビニルアルコール (PVA) のような架橋剤でもよい。またこれに替えて、この成分は別の分子量を有するポリアクリレート (PAA) でもよい。そのようにすると、インクは異なる分子量を持つ三つのポリアクリレートを有することになる。

この成分は電極の 5 重量% 以下で、3 重量% 以下であることが好ましい。

10

【0024】

ここでの様々な重量パーセントは、特に断らない限り、以下の化合物、すなわち、電極活物質、電子導電剤、結合剤、および、配合する場合は添加物の重量の総和を基準として計算したものである。

溶媒は勘定に入れない。電極製造工程において溶媒は蒸発するため、インクに関するものと電極に関するものとの相対重量パーセントは同じである。したがって、各インク成分の重量は電極に関してのものである。

すなわち、電極重量あるいは乾燥電極重量とは、インクを塗布して溶媒を蒸発させたときの様々な成分の重量である。乾燥エキスという言葉も同様に使用できる。

【0025】

20

導電剤としては、分散状態、たとえば球状粒子や繊維状の炭素が好ましい。

導電剤には、一つまたは複数の電子伝導物質が含まれていてもよい。電子導電剤は、カーボンブラック、炭素繊維、微細化炭素およびその混合物から選ぶことが好ましい。ここで微細化炭素とは、極めて大きい比表面積をもつ炭素を意味する。

【0026】

結合剤は、乾燥エキス重量もしくは乾燥電極重量の 2% から 15% であり、乾燥エキス重量の 4% から 10% であることが好ましい。

【0027】

インクは、結合剤が二つのポリマーの混合物を含んでなっていて、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつであることの特徴としている。

30

【0028】

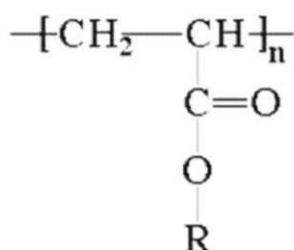
第一のポリマーと第二のポリマーとでは分子量が異なる。第二の分子量のほうが、第一の分子量よりも大きい。好ましくは、第一の分子量は第二の分子量の 67% 以下であり、50% 以下であってもよい。

【0029】

ポリアクリレートの誘導体とは、少なくとも 50% のアクリレート基を形成する塩基を有するポリマーもしくはコポリマーである。

40

【化 1】



10

式中、Rは解離状態ではリチウム、ナトリウム、アンモニウムあるいはカリウムなどの陽イオンに相当する（ポリアクリレート）。Rは非解離状態（アクリル酸）では水素に相当する。

PAAのカルボキシル基は、LiOH、NaOH、NH₄OHもしくはKOHを添加すると非解離状態から解離状態になる。

解離度は、カルボキシレート基の数とカルボキシル基およびカルボキシレート基の数の間の比である。

ポリマーの解離度は35%から100%であることが好ましい。

このような解離度にするために、求められる解離度に応じてPAA溶液にLiOH、NaOH、NH₄OHもしくはKOHを添加して35%から100%のカルボキシル基を中和する。

20

溶液のpHを変化させて結合剤の解離度を制御することができる。このpH値は結合剤の解離度を見積もる指標とすることができる。

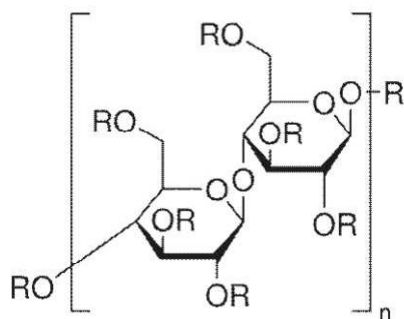
PAAの巨大分子は、より小さい解離度のものにくらべて、溶液中でより広がった配置をとる。そのため、インクはより粘度が高く、より顕著な流動性を示す。このことは電気化学的性能にとって有利である。

【0030】

CMCの誘導体とは、少なくとも50%の下記モノマーによって形成された塩基を有するポリマーもしくはコポリマーである。

30

【化 2】



40

式中、Rは、それぞれ独立に、H、CH₂COOH、CH₂COOLi、CH₂COONa、あるいはOLi、ONaまたはOHである。

例えば、アルギン酸塩はCMC誘導体の一つである。

【0031】

このポリマーの解離度は35%から100%である。

【0032】

結合剤は二つのポリマーから構成されることが好ましい。

【0033】

一つの態様としては、第一のポリマーがポリアクリレート、第二のポリマーがカルボキ

50

シメチルセルロースであるものが挙げられる。

ポリアクリレートの分子量は 150000 g/mol 以上、 400000 g/mol 以下が好ましい。

CMCの分子量は 650000 g/mol から 4000000 g/mol が好ましく、 650000 g/mol から 1500000 g/mol がより好ましい。

【0034】

別の態様としては、第一のポリマーおよび第二のポリマーが、ともにポリアクリレートもしくはその誘導体であるものが挙げられる。

好ましくは、第一のポリマーが PAA_1 ポリアクリレートであり、第二のポリマーが PAA_2 ポリアクリレートである。

このようなインクは、単独のポリアクリレートのみを含むインクと比べて優れたレオロジー特性を持ち、そのため塗布によって容易に電極を製造できる。また同時に、大量の PAA をインク中に含有するので、優れた電気化学特性が得られる。

【0035】

第一の PAA_1 の分子量は 400000 g/mol 以下が好ましく、また、 150000 g/mol 以上が好ましい。これらの PAA は添加しても粘度が大きく増加することがないので、大量に加えることができる。

【0036】

第二の PAA_2 の分子量は 650000 g/mol 以上が好ましく、また、 4000000 g/mol 以下が好ましい。

第二の PAA_2 の分子量は 650000 g/mol 以上で 1500000 g/mol 以下であることがさらに好ましい

分子質量がより大きくなると、適切な粘度にするためにより多くの水を加える必要がある。そのため乾燥時にかかる応力も大きくなり、電極の品質を損ねることになる。

平均分子量が $650000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも大きな PAA は、インクがずり流動性をもつのに十分な長さのポリマー鎖によって形成されることが好ましい。

【0037】

第一のポリマーも第二のポリマーも、ともにポリアクリレートであって、第一の分子量が 150000 g/mol 以上、好ましくは 250000 g/mol 以上で、 400000 g/mol 以下、第二の分子量が 1000000 g/mol 以上、 1500000 g/mol 以下であり、かつ、両ポリマーの解離度が90%以上であることが好ましい。

【0038】

重量比 $\text{PAA}_1 / \text{PAA}_2$ は1以上、すなわち、 PAA 混合物中の大きい分子量の PAA は最大でも50%である。分子量の小さいほうの PAA が多いことで、分子量の大きいほうの PAA が多い場合に比べて粘度が低くなるために、インクを簡単に塗布できる。

【0039】

もし PAA_1 だけを用いるとインクは粘度が高くなりすぎるし、もし PAA_2 を単独で用いるとインクは十分なずり流動性を持たなくなる。電極を製造するためには、 PAA 混合物は上記のような比率である必要がある。

【0040】

上記の PAA 混合物から製造されたインクは、ずり応力 100 s^{-1} で粘度が $0.5\text{ Pa} \cdot \text{s}$ から $5\text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。また流動閾値は数 Pa である。このようなインクのずり応力 0.1 s^{-1} での粘度は、ずり応力 100 s^{-1} での粘度の10倍以上である。すなわち、 0.1 s^{-1} での粘度は $5\text{ Pa} \cdot \text{s}$ よりも大きい。

【0041】

上記のインクは、静止時には粘度が無限大のずり流動タイプの挙動をしめす。すなわち、静止時には活物質粒子の運動がブロックされる。こういったインクは塗布による電極の製造に特に適している。

【0042】

分子量が 650000 g/mol より大きくて解離度が35%から100%の PAA を

10

20

30

40

50

単独で含有するインクは優れたレオロジー特性を有する。

しかしながら、このようなPAAを、乾燥時にかかる応力を制限して、少なくとも 2.5 g/cm^2 の活物質を有する電極の機械的特性を保証するほどの大きな比率で配合することはできない。さらに、インク用の高含量乾燥エキスを確保することも困難である。従って。このような電極は性能が劣ったものになる。

【0043】

逆に、分子量が 400000 g/mol 未満で解離度が35%から100%のPAAを単独で含有するインクの場合は、PAAを2から15%の高比率で配合することは可能であるが、インクは優れたレオロジー特性を持つことはできず、得られる塗布膜は性能が劣り不均一なものになる。

【0044】

PAAのずり流動性が優れていることは、PAAを単独で含有する溶液から理解できる。解離度100%のPAA濃度の異なる複数の溶液を調製し、上記の条件のもとで粘度を測定した。

【0045】

最終的なインクの粘度 0.5 から $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を達成するためには、単独で配合されるPAAは 0.5 から $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度を持たなければならない。また、 0.1 s^{-1} における粘度でのずり流動性は 100 s^{-1} における粘度でのずり流動性の10倍大きくななければならない。同様の特性はインクにも求められる。得られた曲線を図2に示す。

【0046】

いろいろな溶液について調べた（図2）。それらのレオロジー特性を下記の表に示す。

【表1】

試料	溶液		レオロジー特性		相当 (Mw)
	Mw (kg/mol)	%m	100 s^{-1} における粘度	勾配	PAA ₁ または PAA ₂
S1	100	12	－	－	PAA ₁
S2	250	12	－	－	PAA ₁
S3	345	12	－	－	PAA ₁
S4	450	3	＋	－	X
S5	450	8	＋	－	
S6	450	12	－	－	
S7	1250	1	＋	＋	PAA ₂
S8	1250	3	＋	＋	PAA ₂
S9	3000	1.0	－	＋	PAA ₂

【0047】

特に断らないかぎり、インクの粘度測定はレオメーター、今回の場合は、直径 50 mm 、角度 4° の円錐台状ヘッドを装着したボーリン社製CVO（商品名）、と 20°C に設定したペルチェプレートで行った。いずれの測定も 100 s^{-1} のプレすり応力を10秒間加えた。下流に向かってディケード当たり4, 5点で、各点10秒間の測定を行った。

【0048】

分子量が 100000 、 250000 および 345000 g/mol のPAA溶液は濃

度 12 %でも 100 s^{-1} で低い粘度を持つ。これらはいかなるずり流動性も示さない。上記の分子量は PAA_1 の定義に相当している。すなわち、高い含量の結合剤でも電極インクの粘度を上げすぎることなく電極製造に用いることのできる分子量である。

【0049】

分子量が 450000 g/mol の PAA 溶液は 100 s^{-1} で目的とするものに相当する粘度を持つが、高濃度であっても十分なずり流動性を示さない。この分子量は、 PAA の二つの定義のいずれにも相当しない。

【0050】

分子量が 1250000 および 3000000 g/mol の PAA 溶液は低含量であれば 100 s^{-1} で適当な粘度を持つ。また、これらは目的に合致するずり流動性を示す。上記の分子量は PAA_2 の定義に相当している。すなわち、電極インクのレオロジー特性を好ましいものとするが、インク中に高い比率で含ませることができない分子量である。

【0051】

分子量が 400000 g/mol 未満の PAA を単独で含むインクを 2 つ調製した。これらを用いて 1 cm^2 当たり約 5 mg の電極合剤を塗布して電極をそれぞれ製造した。インクは以下のようなものである。

- －インク A：比容量 600 mAh/g の炭素－ケイ素合剤（この複合材料を以下、合剤もしくは SiC と呼ぶ）90 %、炭素繊維 2 %、微細化炭素 3 %、解離度 33 %で分子量 250000 g/mol の PAA 5 %を含む電極、
- －インク B：合剤 90 %、炭素繊維 2 %、微細化炭素 3 %、解離度 100 %で分子量 250000 g/mol の PAA 5 %を含む電極。

後者をインクに配合する前に LiOH を用いて PAA を解離させた。

【0052】

上記の電極を、結合剤が下記のそれぞれである以外は全く同じ 3 つの電極と比較した。すなわち、それらの結合剤は

- －分子量 450000 g/mol の PAA 、
- －分子量 250000 g/mol の CMC 、または
- －ともに 250000 g/mol の PAA と CMC の混合物である。

【0053】

これら 3 つのインクは以下のようなものである。

- －インク C：合剤 90 %、炭素繊維 2 %、微細化炭素 3 %、解離度 33 %で分子量 450000 g/mol の PAA 5 %を含む電極、
- －インク CMC ：合剤 90 %、炭素繊維 2 %、微細化炭素 3 %、解離度 100 %で分子量 250000 g/mol の CMC 5 %を含む電極（用いた CMC はカルボキシナトリウム COONa 基によって解離させる）、
- －インク CMC/PAA ：合剤 90 %、炭素繊維 2 %、微細化炭素 3 %、解離度 50 %で分子量 250000 g/mol の CMC 2.5 %および分子量 250000 g/mol の PAA 2.5 %を含む電極（ CMC と PAA は NaOH によって解離させる）。

【0054】

上記 5 つのインクのレオロジー特性を測定した。粘度は前記の方法で測定し、振動モードは同一のジオメトリーで 25°C 、応力 1 %、0.1 から 10 Hz までで行った。ディケード当たり 14 点で、プレズリ応力をかけずに 10 分の停止時間をはさんで各点 6 秒から 45 秒間測定した。

図 3 a に、これらのインクのずり応力に対する粘度を示した。図 3 b には、インクに応力をかけずに振動モードで得られた粘度と弾性率の線形領域を示した。これより静止時におけるインクの特性が推定できる。

粘度曲線（図 3 a）から、それぞれ解離度 33 %で分子量 250000 g/mol の PAA と分子量 450000 g/mol の PAA を含むインク A、C がずり流動性を示さないことが分かる。

解離度 100 %で分子量 250000 g/mol の PAA 5 %混合物（インク B）では

ずり流動性が見られる。しかし、インクBは 0.1 から 1 s^{-1} で粘度崩壊が起こり、もはや粘度無限大に向かう傾向は見られない。

しかしながら、CMCおよびCMC／PAAインクでは、 0.1 から 100 s^{-1} における粘度の間で、 10 未満の比率でずり流動性を示す。

【0055】

弾性率を調べた振動モード（図3b）によって以下のような結果が確認される。すなわち、CMC、CMC／PAA、A、B、Cのインクは、いずれも、振動数にかかわらず粘性係数（ G'' ）は常に弾性率（ G' ）よりも高い。インクは粒子の運動をブロックしない。インクは静止時には不安定で、したがって、塗布によってLiイオン電池の電極を製造する従来の方法には適していない。

10

【0056】

PAA混合物を用いた以外は上記と同じ成分のインクの粘度曲線も示す（図4aおよび4b）。

—インクD：合剤90%、炭素繊維2%、微細化炭素3%、解離度100%で分子量1250000g/molのPAA1.5%および分子量250000g/molのPAA3.5%を含む電極、

—インクE：合剤90%、炭素繊維2%、解離度100%で分子量1250000g/molのPAA1.5%、分子量250000g/molのPAA3.5%、およびラテックス3%、

—インクF：合剤90%、炭素繊維2%、解離度100%で分子量1250000g/molのPAA2.5%および分子量100000g/molのPAA5.5%を含む電極、

20

—インクG：合剤90%、炭素繊維2%、解離度100%で分子量1250000g/molのPAA2.5%および分子量250000g/molのPAA5.5%を含む電極、

—インクH：合剤90%、炭素繊維2%、解離度100%で分子量1250000g/molのPAA2.5%および分子量345000g/molのPAA5.5%を含む電極、

—インクI：合剤90%、炭素繊維2%、解離度100%で分子量300000g/molのPAA0.5%および分子量250000g/molのPAA7.5%を含む電極

30

【0057】

上記の様々なインクはPAAをベースとする下記の表に示したようなものである。

【表 2】

インク	% SiC 合剤	% CF	% CD	PAA ₁ (%; Mw g/mol	PAA ₂ (%; Mw g/mol	% ラテックス	DD
A	90%	2%	3%	5% 250000			33%
B	90%	2%	3%	5% 250000			100%
C	90%	2%	3%	5% 450000			33%
D	90%	2%	3%	3.5% 250000	1.5% 1250000		100%
E	90%	2%		3.5% 250000	2.5% 1250000	3%	100%
F	90%	2%		5.5% 100000	2.5% 1250000		100%
G	90%	2%		5.5% 250000	2.5% 1250000		100%
H	90%	2%		5.5% 345000	2.5% 1250000		100%
I	90%	2%		7.5% 250000	0.5% 3000000		100%

表中、C Fは炭素繊維、C Dは微細化炭素、D Dは解離度である。

【0058】

解離度100%の分子量の大きいPAAを含むインクD、E、F、G、HおよびIは、 100 s^{-1} における粘度と 0.1 s^{-1} における粘度の間で、少なくとも係数が50である顕著なずり流動性を示す。

ラテックスのような他の成分は、インクの安定性を損なうことなく添加することができる（インクE）。粘性係数および弾性率に関しては、常に粘性係数よりも高い弾性率は。常に低振動数で観測され、静止時でインクが安定である特徴を示している。

【0059】

上記の様々なインクのレオロジー評価を下記の表に示す。

10

20

30

【表 3】

	PAA ₁		PAA ₂ またはCMC		DD	レオロジー特性			結果
インク	Mw (kg/mol)	%m	Mw (kg/mol)	%m		100s ⁻¹ で の粘度	傾斜	G'対G''	電極
CMC			250	5	100%	+	0	-	0
CMC/ PAA	250	2.5	250	2.5	50%	+	0	-	0
A	250	5			33%	+	-	-	-
B	250	5			100%	+	+	-	-
C	450	5			33%	+	-	-	-
D	250	3.5	1250	1.5	100%	+	+	+	+
E	250	3.5	1250	1.5	100%	+	+	+	+
F	100	5.5	1250	2.5	100%	+	+	+	+
G	250	5.5	1250	2.5	100%	+	+	+	+
H	345	5.5	1250	2.5	100%	+	+	+	+
I	250	7.5	3000	0.5	100%	+	+	+	+

【0060】

インクC、GのPAA混合物についてのみ、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定を行った。これらは測定のため0.1mg/Lに希釈した。得られた結果は、分子量が二峰型分布していることを明確に示していた。

【0061】

PAAを高い含有率で配合し、かつ、100S⁻¹での粘度0.5から2Pa・sとずり流動性をとも得るためには、明確に異なる二つの分子量をもつPAA混合物を用いることが必須である。

【0062】

このような二つのポリマーの混合物組成、すなわち、第一のポリマーがポリアクリレートまたはその誘導体で、第二のポリマーがポリアクリレート、カルボキシメチルセルロースまたはそれらの誘導体であることで、特に、初期サイクルの不可逆性や繰り返しサイクル中のサイクル当たりの損失について良好な電気化学的および機械的特性を得ることができる。

【0063】

リチウム蓄電池用またはリチウム電池用電極の製造法は、以下のような一連の工程を含んでなる。すなわち、
 ー上記のインクを集電体上に塗布、乾燥させて電極を得る工程、
 ー電極の痕跡量の溶媒を乾燥させる工程、および
 ー電極をカレンダー処理する工程
 である。

【0064】

電極の乾燥は、150℃未満で行うのが好ましく、130℃未満で行うのがより好ましい。もし、従来行われてきたよりも高い温度、例えば、150℃を超える温度で電極を乾

燥させると、PAAが互いに架橋して、電極内にPAA₁－PAA₁、PAA₂－PAA₂あるいはAA₁－PAA₂といった「巨大ポリマー」が生じるおそれがある。このような架橋は結合剤の柔軟性を低減させ、電極の性能には好ましくない。ポリアクリレートの架橋を防止するために、上記した温度未満の温度を使用すべきである。

結合剤は、このようにして第一のポリアクリレートPAA₁と第二のポリアクリレートPAA₂からなる混合物によって形成され、架橋反応は起こらない。

【0065】

まず、電気化学活物質、溶媒、結合剤、電子導電剤および、もし用いるのならば添加物など異なる成分を蒸留水と混ぜることによってインクを得る。

さらに、ポリマーを解離させるための塩基をインクに添加することもできる。インクはポリマーのような他の成分を含んでもよい。

10

【0066】

次に、集電体となる一般的には金属箔の上にインクを任意の厚さで層状に塗布して、インク／集電体構成物を作成する。

集電体は銅製であることが好ましく、例えば、銅箔で構成される。

インクの塗布は、例えば、膜厚制御機構を備えた従来の塗布方法やスリット状ノズルを用いる塗布システムによって行うことが好ましい。

【0067】

電極には、少なくとも2.5 mg/cm²の量の塗布された活物質が含まれる。

この量は少なくとも2.5 mg/cm²で20 mg/cm²を上限とすることが好ましい。電極は2.5 mg/cm²から10 mg/cm²の範囲の量の塗布活物質を含み、少なくとも1.4の密度を持つことが好ましい。すなわち、得られる電極はコンパクトで密なものである。

20

上記の量は4から10 mg/cm²であることが好ましい。

得られたインクの特性は、工業用に適した、数m・m⁻¹の塗布速度で塗布が可能なものがある。

次に、インク／集電体構成物を従来の方法で乾燥して溶媒を蒸発させ、集電体に支持された電極を得る。

このようなインクから得られた約5 mg/cm²の量の活物質を含む電極は、ラテックスがなくても、特に、柔軟性と接着性に関して良好な機械的特性を有する。

30

このような電極は、一般的にはコイリング法やスタッキング法によってLiイオンセル内に簡単に集積できる。

【0068】

続いて、電極を公知の方法で乾燥して痕跡量の溶媒を蒸発させる。

【0069】

次に、電極のエネルギー密度を向上させるとともに電気伝導性を増強するために、このようにして形成された電極を圧縮処理またはカレンダー処理して、典型的には1.4以上の密度にすることができる。圧縮処理やカレンダー処理には、電気化学活物質の粒子を互いに接近させて密度を高めることで電極の電気化学活物質粒子間での電気伝播を向上させる効果がある。

40

【0070】

この方法によって得られるリチウム蓄電池用電極は、
 ー好ましくはケイ素から作られる電極活物質、
 ー導電剤、および
 ー結合剤
 を含んでなる。

【0071】

ケイ素はナノ粒子状である。ケイ素はマイクロメートルレベルのマトリックス内に挿入される。ケイ素はリチウムとLi_xSi（xは0から3.75）タイプの合金を形成してもよい。

50

【0072】

ナノ粒子状ケイ素の90%は300nm未満の粒径分布を示すことが好ましく、ナノ粒子状ケイ素の50%は150nm未満の粒径分布を示すことが好ましい。

【0073】

結合剤は、二つのポリマーの混合物を含んでなっており、そのポリマーのうち

○第一のポリマーは、第一の分子量を持つ、第一のポリアクリレートまたはその誘導体の一つであり、

○第二のポリマーは、第二の分子量を持つ、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれら誘導体のひとつである。

10

【0074】

この結合剤によって、電極は強度、結合力および柔軟性を持つようになり、電極とリチウム蓄電池の電解質との間の相互作用は増強される。

結合剤は電極重量の2%から15%であることが好ましく、4%から10%であることがさらに好ましい。

このような範囲にあると、電気化学特性が向上する。

【0075】

一つの態様では、第一のポリマーがポリアクリレートで、第二のポリマーがカルボキシメチルセルロースである。

【0076】

別の態様では、第一のポリマー、第二のポリマーはともにポリアクリレートまたはその誘導体である。

第一のポリマーがPAA₁ポリアクリレート、第二のポリマーがPAA₂ポリアクリレートであることが好ましい。

20

【0077】

第一の分子量は400000g/mol以下、150000g/mol以上である。

【0078】

第二の分子量は650000g/mol以上、4000000g/mol以下であり、好ましくは、650000g/mol以上、1500000g/mol以下である。

【0079】

ポリマーの解離度は35%から100%である。

30

【0080】

より好ましくは、第一のポリマーがPAA₁ポリアクリレート、第二のポリマーがPAA₂ポリアクリレート、第一の分子量が150000g/mol以上、好ましくは250000g/mol以上で400000g/mol以下、第二の分子量が1000000g/mol以上で1500000g/mol以下、そしてポリマーの解離度が90%超である。

【0081】

第一の分子量は、最大でも第二の分子量の67重量%である。

【0082】

結合剤は二つのポリマーで形成されることが好ましい。

40

【0083】

リチウム蓄電池用もしくはリチウム電池用電極を
ーケイ素から作られた電極活物質、
ー導電剤、および
ー二つのポリマーの混合物を含んでなる結合剤
によって形成する態様もある。

【0084】

電極はラテックスを全く含まないことが好ましい。

【0085】

50

インクの 100 s^{-1} までの最大粘度が $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とするために、第二のポリアクリレートは電極の総重量に対して 2 重量% 以下であることが好ましい。また、電極の総重量に対して 0.1 % 以上であることが好ましい。

【0086】

上記のように選択した PAA 混合物を用いれば、電極に亀裂や剥離が生じないことも確認した。

このような電極は、集電体と良好に接着するだけでなく、均一性、柔軟性も良好である。従って、このような電極を少なくとも一つ有するリチウム蓄電池は、向上した電気化学性能を持つ。

【0087】

電極は、たとえ高重量であっても、どんな形状のパターンにも印刷可能な強度を持っている。

【0088】

乾燥工程で PAA が重合しないことを確認した。電極から結合剤を抽出して、抽出した結合剤を上記したクロマトグラフ法によって調べたところ、分子量の二峰分布が再現できた。

【0089】

上記したインクから製造された電極について、フッ素化エチレンカーボネートを含むカーボネート類から作られた電解質を介してボタン電池中で金属リチウムに対向させて 20°C でサイクル試験を行った。電極は C/10 の充電率、すなわち、合剤の比率と比容量を勘案した 10 時間で充電してサイクルさせた。

【0090】

サイクル試験は、バイオロジック・カンパニー (Biologic Company) 社の VMP3 (商品名) を用いて行い、少なくとも 0.05 % の精度でクーロン効率、すなわち、同一サイクル (サイクルはリチウム化または還元によって開始する) における脱リチウム化または還元電流とリチウム化または酸化電流との比率を得る。初期サイクルの不可逆性は最初のサイクルでの 1 未満のクーロン効率であり、サイクル当たりの損失は毎回のサイクルにおける 1 未満のクーロン効率である。

【0091】

結果は、最初のサイクルにおいては、電極／電解質界面の形成にともなって高い初期サイクル不可逆性を示した。その後、サイクル当たりの損失は低減し、10 サイクル後は数 10 サイクルの間、完全に安定化した (図 5)。

【0092】

様々な電極を試験し、初期サイクル不可逆性と、10 サイクル後、典型的には 10 サイクルから 20 サイクルの間で安定化した損失を比較した。

【0093】

結果を下記の表に示す。

【表 4-1】

電極	CMC	CMC/PAA	A	B	C
初期サイクル不可逆性 (%)	12%	12.1%	14.8%	13.2%	14.7%
サイクル当たりの損失 (%)	99.5%	99.5%	99.2%	99.2%	99.2%

10

20

30

40

【表 4 - 2】

電極	D	E	F	G	H	I
初期サイクル不可逆性 (%)	12. 6%	12. 4%	12. 7%	11. 8%	11. 3%	12. 3%
サイクル当たりの損失 (%)	99. 5%	99. 5%	99. 3%	99. 6%	99. 7%	99. 5%

【0094】

最も（電気化学的および電極特性について）性能が低かったのは、単分子量の単独結合剤によって形成された電極である。

10

二つのポリマーを含んでなる結合剤を使用すると改善される。また、二つの異なる分子量（第一の分子量が第二の分子量の最大でも67%）を持ち、解離度が100%のPAA混合物であるDからIの構成のときに最も良好な結果が得られる。

【0095】

参照構成18650についても結果を得た。正極は、 LiCoO_2 18. 3 mg / cm^2 、すなわち、2. 5 mAh / cm^2 、空隙率25%である。比較する二つの負極は、CMC / PAAおよび二つのPAAの混合物（電極G）5. 6 mg / cm^2 、すなわち、3. 0 mAh / cm^2 、空隙率35%である。電解質はフッ素化エチレンカーボネートを含むカーボネート類から作られる。下記の結果は、4. 2 から 2. 7 V の間、C / 2 の充電率、20℃でサイクル試験をして得られたものである。

20

【0096】

【表 5】

電極	CMC / PAA	G
初期サイクル不可逆性 (%)	16. 5%	15%
10サイクル後の容量保持率 (%)	94. 7%	96. 5%
100サイクル後の容量保持率 (%)	72. 3%	84. 3%
200サイクル後の容量保持率 (%)	62. 3%	74. 7%

30

【0097】

nサイクル後の容量保持率とは、第nサイクル時における放電容量と第2サイクル時における放電容量の比である。

【0098】

CMCを用いた従来の構成に比べて、PAAの方が向上した性能を示した。

【0099】

40

電極Gから作られた18650試料は、CMC / PAA電極から作られたものと比べて、初期サイクル不可逆性が1. 5%低減していた。

【0100】

容量保持率に関しても、電極Gから作られた18650試料は、CMC / PAA電極から作られたものと比べて大幅に向上する。

【0101】

第2サイクル時における容量に比べて80%の容量になるまでのサイクル回数を基準とするL I イオン蓄電池の寿命は、負極について最適な構成を持つものでは50%以上向上する。

【図 1】

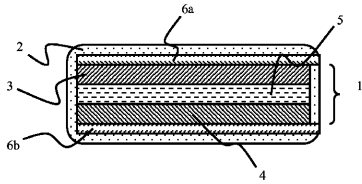


Fig. 1

【図 2】

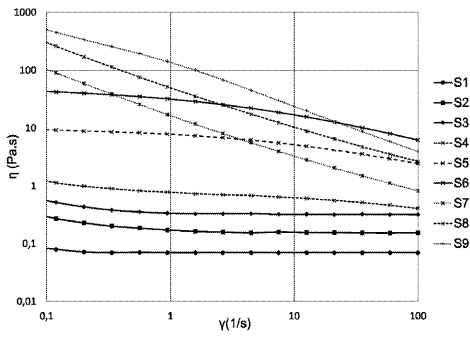


Fig. 2

【図 3 a】

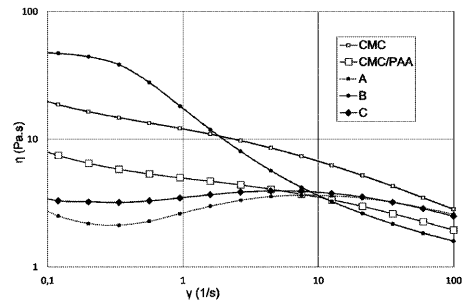


Fig. 3a

【図 3 b】

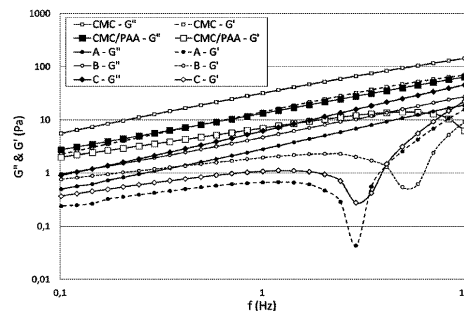


Fig. 3b

【図 4 a】

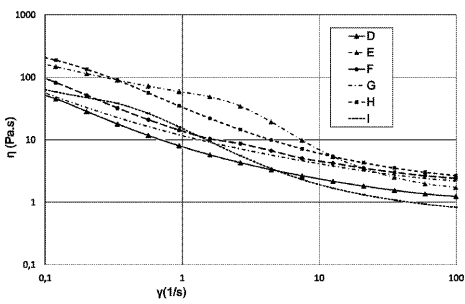


Fig. 4a

【図 4 b】

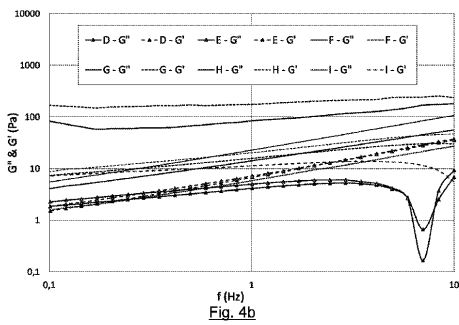


Fig. 4b

【図 5】

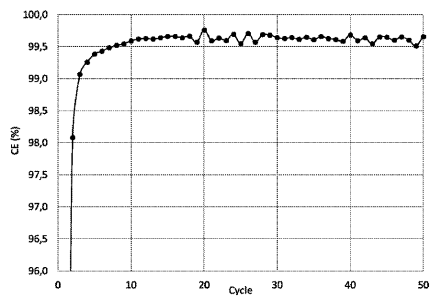


Fig. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/62 H01M4/134 C08K3/34 C08L33/02 H01B1/04 H01M10/0525 H01M4/1395 H01M4/38 ADD. H01M4/02 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 C08K C08L H01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/287989 A1 (HIROSE TAKAKAZU [JP] ET AL) 8 October 2015 (2015-10-08)	1,3,7-9, 11-17, 20,21,23
Y	paragraphs [0019], [0124] - [0144], [0160], [0200] - [0202]; claims 1-15	2,4,5, 10,18, 19,22 6
A	-----	
Y	GB 2 502 345 A (NEXEON LTD [GB]) 27 November 2013 (2013-11-27) pages 10-15; claims 1-60 page 7, lines 17-18	2,4,5, 10,18, 19,22
A	----- GB 2 470 190 A (NEXEON LTD [GB]) 17 November 2010 (2010-11-17) the whole document -----	1-23
☐ 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 25 April 2017		Date of mailing of the international search report 04/05/2017
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 Maître, Jérôme

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050507

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015287989 A1	08-10-2015	CN 104979524 A JP 2015198038 A KR 20150114902 A US 2015287989 A1	14-10-2015 09-11-2015 13-10-2015 08-10-2015
GB 2502345 A	27-11-2013	CN 104471752 A EP 2856537 A1 GB 2502345 A JP 2015525437 A KR 20150027093 A US 2015140423 A1 WO 2013175241 A1	25-03-2015 08-04-2015 27-11-2013 03-09-2015 11-03-2015 21-05-2015 28-11-2013
GB 2470190 A	17-11-2010	CN 102439768 A CN 103972469 A EP 2415108 A1 GB 2470190 A JP 5738847 B2 JP 5860834 B2 JP 2012527070 A JP 2013179059 A KR 20120090766 A KR 20130050857 A SG 174605 A1 TW 201101564 A US 2012094178 A1 US 2012135308 A1 WO 2010130976 A1	02-05-2012 06-08-2014 08-02-2012 17-11-2010 24-06-2015 16-02-2016 01-11-2012 09-09-2013 17-08-2012 16-05-2013 28-10-2011 01-01-2011 19-04-2012 31-05-2012 18-11-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050507

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/62 H01M4/134 C08K3/34 C08L33/02 H01B1/04 H01M10/0525 H01M4/1395 H01M4/38 ADD. H01M4/02 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M C08K C08L H01B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2015/287989 A1 (HIROSE TAKAKAZU [JP] ET AL) 8 octobre 2015 (2015-10-08)	1,3,7-9, 11-17, 20,21,23
Y	alinéas [0019], [0124] - [0144], [0160], [0200] - [0202]; revendications 1-15	2,4,5, 10,18, 19,22
A	-----	6
Y	GB 2 502 345 A (NEXEON LTD [GB]) 27 novembre 2013 (2013-11-27) pages 10-15; revendications 1-60 page 7, lignes 17-18	2,4,5, 10,18, 19,22
A	----- GB 2 470 190 A (NEXEON LTD [GB]) 17 novembre 2010 (2010-11-17) le document en entier -----	1-23
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
25 avril 2017		04/05/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Maître, Jérôme

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050507

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015287989	A1	08-10-2015	CN	104979524 A	14-10-2015
			JP	2015198038 A	09-11-2015
			KR	20150114902 A	13-10-2015
			US	2015287989 A1	08-10-2015

GB 2502345	A	27-11-2013	CN	104471752 A	25-03-2015
			EP	2856537 A1	08-04-2015
			GB	2502345 A	27-11-2013
			JP	2015525437 A	03-09-2015
			KR	20150027093 A	11-03-2015
			US	2015140423 A1	21-05-2015
			WO	2013175241 A1	28-11-2013

GB 2470190	A	17-11-2010	CN	102439768 A	02-05-2012
			CN	103972469 A	06-08-2014
			EP	2415108 A1	08-02-2012
			GB	2470190 A	17-11-2010
			JP	5738847 B2	24-06-2015
			JP	5860834 B2	16-02-2016
			JP	2012527070 A	01-11-2012
			JP	2013179059 A	09-09-2013
			KR	20120090766 A	17-08-2012
			KR	20130050857 A	16-05-2013
			SG	174605 A1	28-10-2011
			TW	201101564 A	01-01-2011
			US	2012094178 A1	19-04-2012
			US	2012135308 A1	31-05-2012
			WO	2010130976 A1	18-11-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	1/10	(2006.01)	C 0 8 L 1/10
C 0 8 K	3/00	(2018.01)	C 0 8 K 3/00

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(71)出願人 501094270
ユミコア
ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ マレ、 3 1

(74)代理人 100091982
弁理士 永井 浩之

(74)代理人 100091487
弁理士 中村 行孝

(74)代理人 100082991
弁理士 佐藤 泰和

(74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100187159
弁理士 前川 英明

(72)発明者 ウィリー、ポルシェ
フランス国グルノーブル、リュ、アベ、グレゴワール、 9 1

(72)発明者 フレデリック、バルビエ
フランス国サン、マルタン、デール、リュ、トゥールーズ、ロートレック、 1 5

(72)発明者 ソフィー、シャゼル
フランス国ブレ、ルート、デ、リボワール、 1 0 0

(72)発明者 ニコラ、マリアージュ
フランス国ボアロン、リュ、デ、4、シュマン、 8

(72)発明者 レオ、メルシャ
フランス国グルノーブル、ブルバール、デュ、マレシャル、ルクレール、 1 1

F ターム (参考) 4J002 AB032 BG041 BG042 DA017 DJ006 FA047 FD117 FD206 GQ02
5H050 AA02 AA07 AA19 BA16 CA08 CB11 DA11 EA23 GA10 HA01
HA02 HA05 HA08

(54)【発明の名称】第一のポリアクリレートまたはその誘導体のひとつである第一のポリマーと、第二のポリアクリレートまたはカルボキシメチルセルロースまたはそれらの誘導体のひとつである第二のポリマーからなる結合剤を含んでなるリチウムイオン電池用電極、ならびにその電極を製造するためのインク