

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5835850号
(P5835850)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-505288 (P2013-505288)	(73) 特許権者	595006223
(86) (22) 出願日	平成23年4月21日(2011.4.21)		ナショナル リサーチ カウンシル オブ カナダ
(65) 公表番号	特表2013-525957 (P2013-525957A)		カナダ国, オンタリオ ケー1エー Oア ール6, オタワ, モントリオール ロード 1200
(43) 公表日	平成25年6月20日(2013.6.20)		
(86) 国際出願番号	PCT/CA2011/000450	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開番号	W02011/130837		弁理士 池田 成人
(87) 国際公開日	平成23年10月27日(2011.10.27)	(74) 代理人	100148596
審査請求日	平成26年2月28日(2014.2.28)		弁理士 山口 和弘
(31) 優先権主張番号	61/327, 148	(74) 代理人	100123995
(32) 優先日	平成22年4月23日(2010.4.23)		弁理士 野田 雅一
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キサンタンガムのアノード結合剤としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン又はリチウム硫黄電池における電極を結合するための、キサンタンガムからなる結合剤のみの使用。

【請求項 2】

前記電極は、Li-S、リチウム合金、リチウムがインターカレートされた導電性炭素、リチウムがインターカレートされた酸化物、リチウムがインターカレートされた窒化物、リチウムがインターカレートされたリン化物、又はリチウムと合金化されたケイ素からなる、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

前記電極は、リチウムがインターカレートされた金属酸化物からなる、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 4】

前記酸化物は、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化銅又はそれらの混合物からなる、請求項 2 に記載の使用。

【請求項 5】

前記電極は、リチウムがインターカレートされた混合金属酸化物からなる、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 6】

前記電極は、リチウムがインターカレートされた、酸化物と導電性炭素との均質なマト

リックスからなる、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 7】

前記導電性炭素はグラファイトを含む、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】

前記酸化物は金属酸化物である、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 9】

前記酸化物は、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化銅又はそれらの混合物である、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 10】

前記酸化物は、酸化スズ又は酸化ケイ素である、請求項 4 又は 6 に記載の使用。

10

【請求項 11】

前記電極はアノードである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 12】

キサンタンガムからなる結合剤のみにより結合されたリチウム含有材料を含む、リチウムイオン又はリチウム硫黄電池用のアノード。

【請求項 13】

前記リチウム含有材料は、Li-S、リチウム合金、リチウムがインターカレートされた導電性炭素、リチウムがインターカレートされた酸化物、リチウムがインターカレートされた窒化物、リチウムがインターカレートされたリン化合物、又はリチウムと合金化されたケイ素からなる、請求項 12 に記載のアノード。

20

【請求項 14】

前記リチウム含有材料は、リチウムがインターカレートされた酸化物からなる、請求項 12 に記載のアノード。

【請求項 15】

前記リチウム含有材料は、リチウムがインターカレートされた金属酸化物からなる、請求項 12 に記載のアノード。

【請求項 16】

前記酸化物は、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化銅又はそれらの混合物からなる、請求項 14 に記載のアノード。

【請求項 17】

30

前記リチウム含有材料は、リチウムがインターカレートされた酸化スズ又はリチウムがインターカレートされた酸化ケイ素からなる、請求項 12 に記載のアノード。

【請求項 18】

前記リチウム含有材料は、リチウムがインターカレートされた混合金属酸化物からなる、請求項 12 に記載のアノード。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本願は、本明細書にその全文を参照として含める、2010年4月23日提出の米国特許仮出願第61/327,148号の優先権を主張する。

40

【0002】

[発明の分野]

本発明は、電極結合剤に関し、特にリチウムイオン又はリチウム硫黄電池におけるアノード結合剤に関する。

【0003】

[発明の背景]

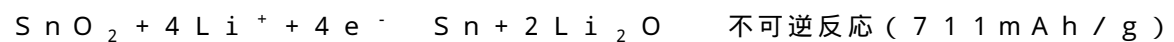
リチウムイオン電池では、カソードは、典型的にはリチウム含有材料を含み、アノードは、通常、例えばグラファイト、金属、メタロイド (metalloid)、又は酸化物などのリチウムを含まない材料である。リチウム硫黄電池では、アノードは、典型的には

50

リチウム金属であり、カソードは、硫黄又は炭素／硫黄複合物から製造される。新規なリチウム硫黄バッテリーデバイス (battery device) は、金属／炭素複合物をアノード (anode) として使用し、多硫化物カソードを使用する (例えば Li_2S)。リチウムイオン電池では、負極 (anode) は、i) リチウムと合金化し得る金属又はメタロイド、主として 2 B 族 (Zn 及び Cd)、3 A 族 (Al 、 Ga 及び In)、4 A 族 (Si 、 Sn 及び Pb)、5 A 族 (Sb 及び Bi) 及び Sn -合金 ($\text{Sn}-\text{Fe}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{Zn}$)、ii) 硬質又は軟質炭素 (例えばグラファイト)、iii) その金属がリチウムを許容する酸化物、例えば SnO_2 、 Sb_2O_3 、及び酸化ケイ素)、iv) 遷移金属酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、酸化チタン、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化亜鉛) であり得る。リチウムは、窒化物、リン化物及び硫化物中にもインターカレートする。リチウムイオン電池では、リチウムが酸化物又は酸化物 - 炭素マトリックス中にインターカレートされたアノードが特に重要である。

【0004】

酸化スズは、下記の反応に従ってリチウムと反応する。



【0005】

リチウムと合金化する金属 (又は炭素／金属複合物又は金属酸化物) を含むアノードは、電池 (battery) の動作及び再充電の際に、電極がリチウム化／脱リチウム化することにより、大きな体積変化を被る。この体積膨張は、 Al の場合の約 100% から Si の場合の約 300% にも及ぶ。この大きな体積変化を調整するには、この体積変化を調整できるナノ粒子を使用するか、又は結着剤 (binder) を使用する必要がある。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は、電池技術で従来使用されているバインダー (binder) であるが、例えばグラファイト又は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるような、約 15 ~ 20% より大きい体積変化は調整しない。PVDF は、室温で、低電位 (Li/Li^+ に対して 5 mV) で還元されることも、高電位 (Li/Li^+ に対して 5 V) で酸化されることもない。しかし、高温では、PVDF は、 Li 金属及び LiC_6 と反応し、熱暴走の危険性をもたらす発熱反応により、 LiF 及び幾つかの $\text{C}=\text{CF}$ 化学種を形成すると報告されている (Du Pasquier 1998、Maleki 1999、Maleki 2000)。この危険性を回避するために、研究は非フッ素化結合剤の使用に焦点をあてている (Gaberscek 2000、Oskam 1999、Ohta 2001、Zhang 2002、Verbrugge 2003)。それらは、水にはなお不溶であるが、フェノール - ホルムアルデヒド、ポリ塩化ビニル又はポリアクリロニトリルを結合剤として使用する場合、発熱は少なくなった (Maleki 2000、Du Pasquier 1998)。PVDF を使用する際のもう一つの欠点は、北米における約 $\text{US\$ } 20/\text{kg}$ (ヨーロッパでは 15 ~ 18 ユーロ / kg (Lux 2010)) の価格である。さらに、PVDF は、環境に好ましくない溶剤、例えば N -メチル - 2-ピロリドン (NMP) を使用して電極形成を行う必要がある。又、PVDF を電池寿命が終わった後に廃棄するのが容易ではない (Lux 2003)。従って、環境により優しい結合剤が、 Li -イオン電池用の電極材料の製造に必要とされている。

【0006】

ある種のゴム系結合剤、例えばスチレン - ブタジエンゴムが試験され、ある程度成功しているが、これらの結合剤は、水溶性ではなく、体積膨張を調整できる能力をさらに改良する必要がある。ナトリウムカルボキシメチルセルロース (NaCMC) は、食品工業で増粘剤として使用される糖ベースの (sugar-based) 分子であり、ケイ素系電極 (Li 2007、Buqa 2006、Beattie 2008、Hochgatterer 2008、Liu 2005)、及びより最近では酸化スズ系電極 (Chou 2010) の場合に、体積膨張を効果的に調整できることが示されている。体積変

10

20

30

40

50

化を調整できることに加えて、NaCMCは、セルロースに結合したカルボキシメチル基のために水溶性である。このことは、キャストイング工程の際に環境に好ましくない溶剤の使用を回避し、電極の製造がより容易になる。Lux等が述べているように、NaCMCの使用は、Li-イオン電池アノードのリサイクルもより容易にする(Lux 2010)。実際、NaCMCを700に加熱することにより、 Na_2CO_3 が得られる。さらに(Machado 2003、Kaloustian 1997)、NaCMCの価格はPVDfより遙かに低く、北米では約6米ドル/kgである(ヨーロッパでは1~2ユーロ/kg(Lux 2010))。

【0007】

電池用負電極を製造するための先行技術における一手法(Sato 2005、Sato 2008、Sato 2009a、Sato 2009b)は、グラファイト系アノード及びオレフィン系不飽和結合を有する結合剤(例えばスチレン-ブタジエンゴム)を使用している。そのような手法では、グラファイト系アノードを金属酸化物で被覆することができる。この先行技術は、キサンタンガムを、オレフィン系不飽和結合を有する結合剤との共結合剤として使用することも示唆している。しかし、キサンタンガム使用の具体的な例示はなく、キサンタンガム単独のみの、すなわち共結合剤としてではない使用は、示唆されていない。さらに、アノード材料は、グラファイト又は金属酸化物で表面を被覆したグラファイトに限られている。そのようなアノード材料は、リチウム化/脱リチウム化工程の際に酸化物又は酸化物-炭素マトリックスの材料が被る非常に大きな体積膨張を受けない。

【0008】

当技術分野では、リチウムイオン又はリチウム硫黄電池における電極のリチウム化/脱リチウム化による大きな体積膨張を調整できる水溶性結合剤が求められている。

【0009】

[発明の概要]

ここで驚くべきことに、キサンタンガムは、リチウムイオン又はリチウム硫黄電池におけるアノード用の優れた水溶性結合剤であり、様々な種類のアノード材料で試験した電池において、大きな体積変化を調整し、安定した容量をもたらすことが分かった。

【0010】

そこで、リチウムイオン又はリチウム硫黄電池における電極を結合するための、本質的にキサンタンガムからなる結合剤(binder)の使用を提供する。

【0011】

本質的に、酸化物中にインターカレートされたリチウム、又は酸化物と導電性炭素との均質なマトリックス中にインターカレートされたリチウムからなる電極用の結合剤としてのキサンタンガムの使用をさらに提供する。

【0012】

本質的にキサンタンガムからなる結合剤により結合されたリチウム含有材料を含む、リチウムイオン又はリチウム硫黄電池用のアノードをさらに提供する。

【0013】

本質的に、酸化物中にインターカレートされたリチウム、又は酸化物と導電性炭素との均質なマトリックス中にインターカレートされたリチウムからなるリチウム含有材料を含むキサンタンガム-結合した電極を備える、リチウムイオン電池用のアノードをさらに提供する。

【0014】

リチウム硫黄及びリチウムイオン電池の一般的な使用では、アノード結合剤は、本質的にキサンタンガムからなり、共結合剤は存在しない。リチウム硫黄電池では、アノードのリチウム含有材料はLi-Sである。リチウムイオン電池では、アノードは、リチウム含有材料、例えばリチウム合金、導電性炭素(例えばグラファイト、カーボンブラック、メソ多孔性炭素マイクロビーズ、カーボンナノチューブ、グラフェン及びそれらの混合物)中にインターカレートされたリチウム、酸化物(例えば酸化アルミニウム、酸化スズ、酸

化ケイ素、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化銅及びそれらの混合物)中にインターカレートされたりチウム、窒化物中にインターカレートされたりチウム、リン化物中にインターカレートされたりチウム、又はケイ素中にインターカレートされたりチウム、化合物又は複合物中に置換により挿入されたりチウムを含むことができる。導電性炭素中にインターカレートされたりチウム、酸化物中にインターカレートされたりチウム、又は酸化物と導電性炭素との均質なマトリックス中にインターカレートされたりチウムが好ましいリチウム含有材料である。酸化物の中で、特に金属酸化物、特に遷移金属酸化物が注目すべきである。遷移金属酸化物は、例えば酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化亜鉛を包含する。酸化スズ又は酸化ケイ素が好ましい。混合金属酸化物、例えば $ZnMn_2O_4$ を使用できる。

10

【0015】

本質的に酸化物又は酸化物-炭素マトリックス中にインターカレートされたりチウムからなるアノードが特に重要である。酸化物-炭素マトリックスは、酸化物中炭素又は炭素中酸化物の実質的に均質なマトリックスを有する複合物である。好ましい酸化物及び導電性炭素は、上に記載した。酸化物：炭素の比(W/W)は、好ましくは99:1~1:99、より好ましくは、90:10~10:90、最も好ましくは89:11~11:89の範囲である。酸化物は、好ましくはナノ粒子の形態であり、炭素とナノ複合物を形成する。この特別な用途には、キサンタンガムを含有する結合剤は、共結合剤、例えばポリフッ化ビニリデン、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、又はそれらの混合物をさらに含むことができる。好ましくは、共結合剤は、結合剤中に、結合剤の重量の約75重量%未満、より好ましくは、約50重量%未満、さらに好ましくは約25重量%未満の量で存在する。最も好ましくは、結合剤は、共結合剤を含まず、本質的にキサンタンガムからなる。

20

【0016】

リチウムと合金化し得る少なくとも一種の元素(金属又はメタロイド)(例えばZn、Cd、Pt、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi)、又は先に考察した導電性炭素、又はリチウムと合金化しない第二元素(好ましくは金属)(例えばCo又はTi)を配合した合金複合物を含むアノードも重要である。キサンタンガムの使用により、悪いバッテリー性能につながる、合金化工程に関連する大きな体積膨張(100~400%)を調整するのに役立つ。Sn、Si及びSn/Co/C合金が特に注目される。

30

【0017】

キサンタンガムは、キサントモナス・カンペストリス(*Xanthomonas campestris*)の細菌被膜(bacterial coat)に由来する多糖である。キサンタンガムは、キサントモナス・カンペストリス細菌を、炭水化物(例えばグルコース、スクロース、ラクトース又はそれらの混合物)、窒素源、リン酸二カリウム、及び少量の微量元素の無菌水溶液中に植菌すること(inoculating)により製造する。媒体を十分に通気及び攪拌し、重合体が細胞外で製造されて媒体中に出る。製造されたキサントンの最終濃度は、製造方法、細菌の菌株、及び不規則変動(random variation)に大きく依存して変化する。1~4日間の発酵後、イソプロピルアルコールを添加することにより、キサンタン重合体を媒体から沈殿させ、乾燥及び粉碎し、水又は食塩水に容易に溶解してガムを形成する粉末が得られる。キサンタンガムのカルボキシル化度(degree of carboxylation)は、電極結合剤としての性能に影響を与えることがある。典型的には、より高いカルボキシル化度は、より良い電池性能を与える。キサンタンガムのカルボキシル化度は、カルボキシル化又は脱カルボキシル化反応により容易に制御され、所望の性能特性を達成することができる。好ましくは、カルボキシル化度は約0.5~約1の範囲である。

40

【0018】

本発明のさらなる特徴は、下記の詳細な説明の中に記載するか、又は明らかになる。

【0019】

50

本発明をより明瞭に理解できるようにするために、本発明の実施態様を例として、添付の図面を参照しながら、ここに詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】リチウム参照電極及び対電極及びメソ炭素マイクロビード(MCMB)アノードから製造した半電池のサイクル挙動を示すグラフである。アノードは、5つの異なる結合剤、すなわちポリフッ化ビニリデン(PVDF)、2つの異なる供給源からに入手したナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、リチウムカルボキシメチルセルロース(LiCMC)、ベイトロン(Baytron)(商標)(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物)及びキサンタンガムを使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して5mV~1.5VでC/12(完全充電及び24時間で放電)のサイクルにかけた。

10

【図2】リチウム参照電極及び対電極及びメソ炭素マイクロビード(MCMB)アノードから製造した半電池のサイクル挙動を示すグラフである。アノードは、5種の異なる結合剤、すなわちポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、リチウムカルボキシメチルセルロース(LiCMC)、ベイトロン(商標)(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物)及びキサンタンガムを使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して5mV~1.5Vで様々なCレート(C/12、C/9、C/6、C/3、C/2、C及び2C)のサイクルにかけた。

20

【図3】リチウム参照電極及び対電極及びメソ炭素マイクロビード(MCMB)アノードから製造した半電池の長期間サイクル挙動を示すグラフである。アノードは、キサンタンガムを使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して5mV~1.5Vで様々なCレートのサイクルにかけた。

【図4】リチウム参照電極及び対電極及び複合材料(ナノ-SnO₂/C78重量%~22重量%)のアノードから製造した半電池のサイクル挙動を示すグラフである。アノードは、3種の異なる結合剤、すなわちポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、及びキサンタンガムを使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して0.1V~1VでC/12(完全充電及び24時間で放電)のサイクルにかけた。

30

【図5】リチウム参照電極及び対電極及びSn-Coのアノードから製造した半電池のサイクル挙動を示すグラフである。アノードは、3種類の異なる結合剤、すなわちポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、及びキサンタンガムを使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して5mV~1.5VでC/12のサイクルにかけた。

【図6】リチウム参照電極及び対電極及び焼結した混合金属酸化物(ZnMn₂O₄スピネル)のアノードから製造した半電池のサイクル挙動を示すグラフである。アノードは、5種の異なる結合剤、すなわちリチウムカルボキシメチルセルロース(LiCMC)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、ベイトロン(商標)(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の化合物)、キサンタンガム及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)を使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して10mV~3VでC/10(完全充電及び20時間で放電)のサイクルにかけた。

40

【図7】リチウム参照電極及び対電極及びケイ素アノードから製造した半電池の長期間サイクル挙動を示すグラフである。アノードは、リチウムカルボキシメチルセルロース(LiCMC)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(NaCMC)、キサンタンガム及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)を使用して製造した。これらの電極を、 Li/Li^+ に対して5mV~2.0Vでサイクルにかけた。

【0021】

[好ましい実施態様の説明]

50

アルゴン充填したグローブボックス中で組み立てた2325型コインセル(2325-type coin cell)を使用するハーフセル(half cell)でサイクリックボルタンメトリー及びセルサイクリングを行った。サイクリックボルタモグラムは、バイオロジック(BioLogic)(商標)VMP3ポテンシオスタット/ガルバノスタットを使用して記録した。作用電極の電位は、 0.1 mV s^{-1} でオープンサーキットポテンシャル(open circuit potential)から下に Li/Li^+ に対して 5 mV (又は 10 mV)に掃引し、次いで Li/Li^+ に対して 1.5 V (又は 2 V 又は 3 V)まで掃引し、その後、セルを Li/Li^+ に対して 1.5 V (又は 2 V 又は 3 V)及び 5 mV (又は 10 mV)間でサイクルにかけた。容量測定は、マルチチャネルアービン(Arbin)バッテリーサイクラーで行った定電流(galvanostatic)実験により行った。作用電極は、先ず様々なCレートで Li/Li^+ に対して 5 mV (又は 10 mV)まで充電し、次いで Li/Li^+ に対して 1.5 V (又は 2 V 又は 3 V)まで放電した。計算に使用した活物質の質量は、活性電極に使用した材料の質量である。

【0022】

作用電極は、下記のように作製した。活物質(例えば炭素グラファイト(MCMB)、ナノ SnO_2/C 、 Sn-Co 、 ZnMn_2O_4 又は Si)をスーパーカーボン(Super carbon)(ティムカル(Timcal))5重量%及び結合剤5又は10重量%と混合した。電極フィルムは、材料を高純度銅ホイル集電体(current collector)(酸化銅層を除去するために2.5% HCl 溶液を使用して洗浄した)上に、自動化ドクターブレードを使用して塗り広げ、次いで対流加熱炉中、 85°C で一晩乾燥させた。個々のディスク電極($\phi = 12.5 \text{ mm}$)を打ち抜き、真空下、 80°C で一晩乾燥させ、次いで0.5メトリックトン(metric ton)の圧力でプレスした。リチウム金属ディスク($\phi = 16.5 \text{ mm}$)を負電極(対電極及び参照電極)として使用した。1M LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート溶液(1:1、v/v)の $70 \mu\text{L}$ を電解質として使用し、マイクロ多孔質プロピレンセパレーター(セルガード(Celgard)(商標)2500、厚さ $30 \mu\text{m}$ 、 $\phi = 2.1 \text{ mm}$)の二重層上に塗り広げた。セルは、アルゴン充填した乾燥グローブボックス中、室温で組み立てた。

【0023】

図1を参照すると、メソ炭素マイクロビード(MCMB)アノードを含む半電池では、アノード結合剤としてのキサントタンガムの使用は、100回の充電サイクルわたって、P V D Fを含む他の結合剤のどれを使用するよりも、著しく高く、より安定した放電容量をもたらすことが明らかである。図2に関して、この結果は、Cレートの広い範囲にわたって一貫していることが明らかである。

【0024】

ナノ SnO_2/C アノードを含む半電池では、アノード結合剤としてのキサントタンガムの使用は、P V D Fを使用する場合よりも、数十充電サイクルわたって、著しく高く、より安定した放電容量をもたらす。キサントタンガムの使用は、NaCMCの使用と匹敵する(図4参照)。

【0025】

Sn-Co アノードを含む半電池では、アノード結合剤としてのキサントタンガムの使用は、NaCMCを使用する場合よりも放電容量は幾分低くなるが、P V D Fを使用する場合よりも、数十充電サイクルわたって、著しく高く、より安定した放電容量をもたらす(図5参照)。

【0026】

ZnMn_2O_4 スピネルアノードを含む半電池では、アノード結合剤としてのキサントタンガムの使用は、 LiCMC 又は NaCMC を使用する場合よりも放電容量は幾分低くなるが、P V D Fを使用する場合よりも、数十充電サイクルわたって、より高く、より安定した放電容量をもたらす(図6参照)。

【 0 0 2 7 】

ケイ素アノードを含む半電池では、アノード結合剤としてのキサンタンガムの使用は、P V D F よりもサイクル # 2 で高い放電容量保持率 (4 5 % 対 2 1 %) だが、L i C M C (8 7 %) 又は N a C M C (9 5 %) のいずれか一方よりも低い放電容量保持率をもたらす (図 7 参照)。

【 0 0 2 8 】

結果は、アノード結合剤としてのキサンタンガムの使用は、ポリフッ化ビニリデンよりも、広範囲なアノード材料わたって、より高く、より安定した放電容量をもたらし、カルボキシメチルセルローズに匹敵する場合もあることを立証している。

【 0 0 2 9 】

参考文献：その内容の全体が参照により組み込まれている。

Beattie SD, Larcher D, Morcrette M, Simon B, Tarascon JM. (2008) J. Electrochem. Soc. 155: A158-A163.

Buqa H, Holzapfel M, Krumeich F, Veit C, Novak P. (2006) J. Power Sources. 161:617-622.

Chou S-L, Wang J-Z, Zhong C, Rahman MM, Liu H-K, Dou S-X. (2010) Electrochim. Acta. In Press, Accepted Manuscript.

Du Pasquier A, Dismas F, Bowmer T, Gozdz AS, Amatucci G, Tarascon JM. (1998) J. Electrochem. Soc. 145: 472-477.

Gaberscek M, Bele M, Drofenik J, Dominko R, Pejovnik S. (2000) Electrochem. Solid-State Lett. 3: 171-173.

Hochgatterer NS, Schweiger MR, Koller S, Raimann PR, Wohrle T, Wurm C, Winter M. (2008) Electrochem. Solid-State Lett. 11: A76-A80.

Kaloustian J, Pauli AM, Pastor J. (1997) J. Therm. Anal. Calorim. 48: 791-804.

Li J, Lewis RB, Dahn JR. (2007) Electrochem. Solid-State Lett. 10, A17.

Liu WR, Yang M-H, Wu H-C, Chiao SM, Wu N-L. (2005) Electrochem. Solid-State Lett. 8: A100-A103.

Lux SF, Schappacher F, Balducci A, Passerini S, Winter M. (2010) J. Electrochem. Soc. 157: A320-A325.

Machado GDO, Regiani AM, Pawlicka A. (2003) Polimery. 48: 273-279.

Maleki H, Deng G, Anani A, Howard J. (1999) J. Electrochem. Soc. 146: 3224-3229.

Maleki H, Deng G, Kerzhner-Haller I, Anani A, Howard JN. (2000) J. Electrochem. Soc. 147: 4470-4475.

Ohta N, Sogabe T, Kuroda K. (2001) Carbon. 39: 1434-1436.

Oskam G, Searson PC, Jow TR. (1999) Electrochem. Solid-State Lett. 2: 610-612.

Satoh H, Yokomizo M, Ishihara T. (2005) United States Patent Publication 2005-0191550 published Sep. 1, 2005.

Satoh H, Yokomizo M, Ishihara T. (2008) United States Patent Publication 2008-0032192 published Feb. 7, 2008.

Satoh H, Yokomizo M, Ishihara T. (2009a) United States Patent Publication 2009-0117473 published May 7, 2009.

Satoh H, Yokomizo M, Ishihara T. (2009b) United States Patent 7,491,467 issued Feb. 17, 2009.

Shimamune T. (2009) United States Patent Publication 2009-0293262 published Dec. 3, 2009.

Suzuki K, Mashita K. (2007) United States Patent Publication 2007-0287064 published Dec. 13, 2007.

Verbrugge MW, Koch BJ. (2003) J. Electrochem. Soc. 150: A374-A384.

Yokomizo M, Satoh H, Kamada T, Sanada T. (2006) Abstract of International Patent Publication WO 2006-008930 published Jan. 26, 2006.

10

20

30

40

50

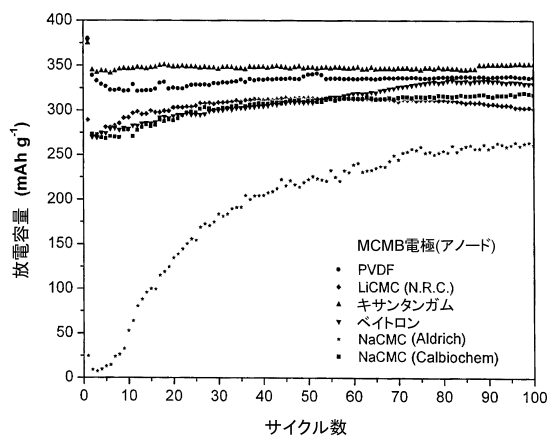
Yokomizo M, Satou H, Kamada T. (2008) Abstract of International Patent Publication n WO2008-020620 published Feb. 21, 2008.

Zhang SS, JowTR. (2002) J. Power Sources. 109: 422-426.

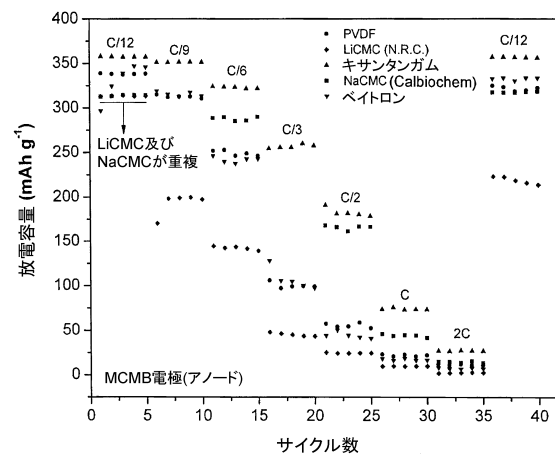
【 0 0 3 0 】

構造に固有の他の利点は、当業者には明らかである。実施態様は、例示のために本明細書に記載したのであり、特許請求する本発明の範囲を制限するものではない。上記実施態様の変形は、当業者には明らかであり、本発明者は、下記の請求項に含まれるものとする。

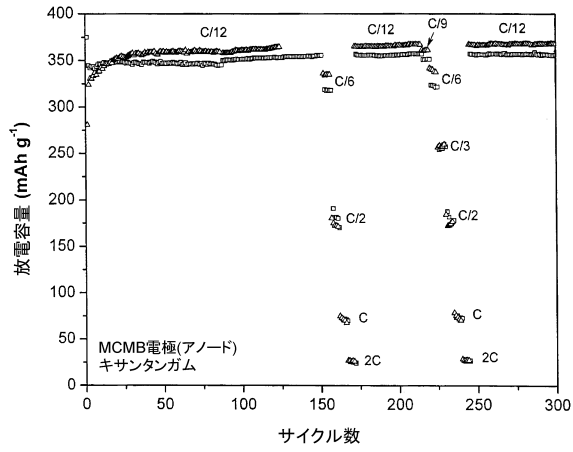
【 図 1 】



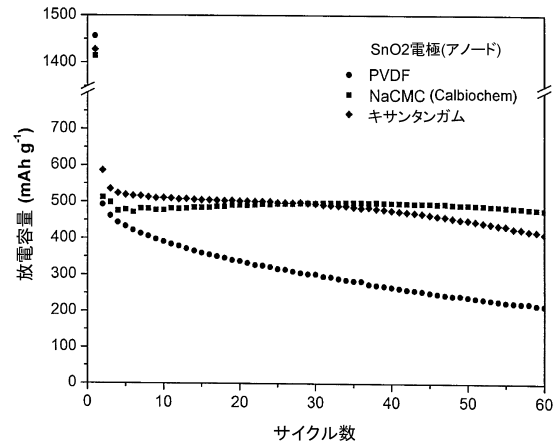
【 図 2 】



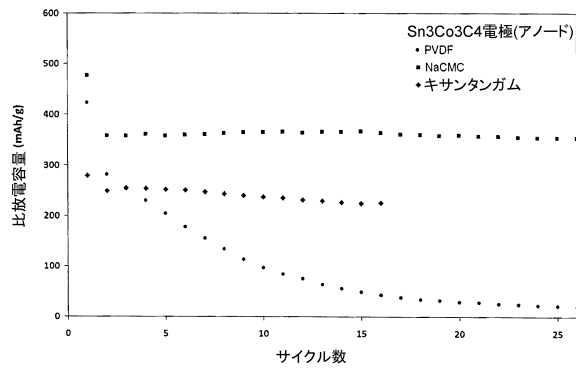
【図3】



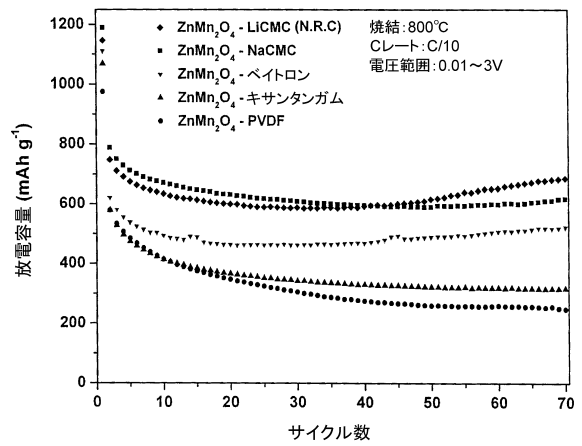
【図4】



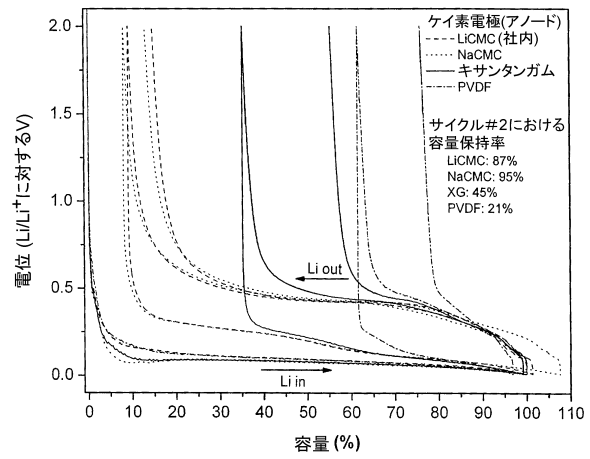
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 コーテル, ファブリス
カナダ, オンタリオ ケー1ジー 0エヌ6, オタワ, パレン アベニュー 3 - 1591
- (72)発明者 アブ-レブデ, ヤーセル
カナダ, オンタリオ ケー1ケー 4エヌ9, オタワ, ロスベリー クレセント 35

審査官 辻 弘輔

- (56)参考文献 特開2007-042285(JP, A)
特開2009-170287(JP, A)
特開2002-184408(JP, A)
特開2006-107780(JP, A)
特開2004-214182(JP, A)
特開2007-234277(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/62
H01M	4/38
H01M	4/485
H01M	4/525
H01M	4/58