

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6243842号
(P6243842)

(45) 発行日 平成29年12月6日 (2017. 12. 6)

(24) 登録日 平成29年11月17日 (2017. 11. 17)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0565 (2010. 01)

H O 1 M 10/0565

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/136 (2010. 01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62

Z

請求項の数 20 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-527725 (P2014-527725)
 (86) (22) 出願日 平成24年9月5日 (2012. 9. 5)
 (65) 公表番号 特表2014-529863 (P2014-529863A)
 (43) 公表日 平成26年11月13日 (2014. 11. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2012/051982
 (87) 国際公開番号 W02013/034848
 (87) 国際公開日 平成25年3月14日 (2013. 3. 14)
 審査請求日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 (31) 優先権主張番号 1157841
 (32) 優先日 平成23年9月5日 (2011. 9. 5)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 513109429
 ユニヴェルシテ デクスーマルセイユ
 フランス国 エフー 1 3 2 8 4 マルセイ
 ユ セデ 0 7 プールパール シャルル
 リヴォン 5 8
 (74) 代理人 110001416
 特許業務法人 信栄特許事務所
 (72) 発明者 ブシェ ルノー
 フランス国, エフー 3 8 7 0 0 ラ トロ
 ンシュ, 2 リュ ラ フォンテーヌ, レ
 ジデンス デュ ドワイヨン ゴス
 (72) 発明者 アボライク アデルマウラ
 モロッコ王国, 9 3 0 0 0, テトゥアン,
 ヘイ ムーレイ ハッサン, アベニュー
 マフムード サミ パロジ, 2 4
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池電解液として T F S I - L i アニオンモノマーに基づくポリアニオンを含むブロックコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

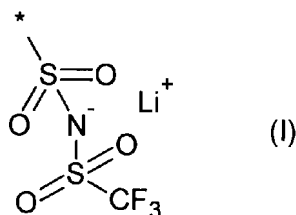
【請求項 1】

B A 型のジブロックコポリマーまたは B A B 型のトリブロックコポリマーであって：

- ブロック A が、1 0 0 k D a 以下の数平均分子量を有する非置換ポリオキシエチレン鎖であり；

- ブロック B が、ビニルモノマーおよびその誘導体から選択される 1 つ以上のモノマーから調製され得るアニオン性ポリマーであり、該モノマーが、以下の式のアニオン（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（T F S I）で置換されているコポリマー。

【化 1】



（ここで*は、共有結合または 1 ~ 5 個の炭素原子を有している直鎖状アルキル鎖を介した該モノマーに対する式（I）の該アニオンの結合のポイントを示す）

【請求項 2】

ブロック A が 2 2 5 ~ 2 2 5 0 のエチレンオキシド単位を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

ブロック A の分子量が 1 0 ~ 5 0 k D A の範囲であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

ブロック (単数または複数) B を構成するビニルモノマーが、リチウムスチレン - スルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、リチウムスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドアクリレート、リチウムスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドメタクリレート、リチウムスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドアクリルアミド、リチウムスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドメタクリルアミド、リチウムエチレン - スルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、リチウムプロピレン - スルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、リチウムスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドジエン、およびリチウムマレイミド - スルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドから選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

ブロック B が、請求項 4 で定義された少なくとも 1 種のビニルモノマーと、スチレン、ポリ (エチレングリコール) アクリレート、及び、アルキル基が 1 ~ 1 6 個の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される少なくとも 1 種のモノマーとの共重合から生じることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

i) P (S T F S I L i) / P E O の比が 1 0 ~ 4 0 重量 % の範囲である、P (S T F S I L i) - b - P E O - b - P (S T F S I L i) 型のトリブロックコポリマー；

ii) ブロック B が、T F S I L i メタクリレートおよびポリエチレングリコールアクリレートのランダムコポリマーであり、P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) / P E O の比が 1 0 ~ 4 0 重量 % の範囲である、P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) - b - P E O - b - P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) 型のトリブロックコポリマー、

から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 7】

P (S T F S I L i) - b - P E O - b - P (S T F S I L i) コポリマーから選択され、ここで、各々の P S T F S I L i ブロックが、2 0 0 0 ~ 7 5 0 0 g / モルの範囲内の数平均分子量を有し、かつ中央の P E O ブロックが 3 5 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

コポリマー P (S T F S I L i) - b - P E O - b - P (S T F S I L i) であり、各々の P S T F S I L i ブロックが約 4 9 0 0 g / モルの数平均分子量を有し、中央の P E O ブロックが 3 5 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有し、該 P E O ブロックが、コポリマーの総重量の 7 8 重量 % に相当することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 9】

コポリマー P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) - b - P E O - b - P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) であり、ここでブロック B が、T F S I L i メタクリレートおよびポリエチレングリコールアクリレートのランダムコポリマーであり、ここで各々の P (M M A T F S I L i - s t a t - P E G A) ブロックが、7 5 0 0 g / モルの数平均分子量を有し、中央の P E O ブロックが 3 5 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有し、該 P E O ブロックがコポリマーの総重量の 7 0 重量 % に相当することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

リチウム電池中での固体電解質としての、少なくとも、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の B A 型のジブロックコポリマーまたは B A B 型のトリブロックコポリマーの使用。

【請求項 11】

リチウム金属電池における固体電解質としての請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

少なくとも、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の B A 型のジブロックコポリマーまたは B A B 型のトリブロックコポリマーを含むことを特徴とするポリマー固体電解質。

【請求項 13】

プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートから選択される炭酸塩または炭酸塩の混合物、スクシノニトリル、テトラエチルスルホンアミドから選択される可塑剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の電解質。

10

【請求項 14】

金属リチウムの負極と、リチウムイオン挿入化合物から選択される少なくとも 1 つの正極活物質を含んでいる正極とを備え、その間に、ポリマー固体電解質があり、該ポリマー固体電解質が、請求項 12 または 13 に記載の電解質であることを特徴とする、再充電可能なリチウム電池のセル。

【請求項 15】

その作動温度が 60 ~ 100 であることを特徴とする、請求項 14 に記載のセル。

【請求項 16】

前記正極活物質が LiFePO_4 であることを特徴とする、請求項 14 または 15 に記載のセル。

20

【請求項 17】

正極の坪量が、 0.6 mAh/cm^2 を超えることを特徴とする、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のセル。

【請求項 18】

前記正極がさらに、炭素含有材料から選択される電気伝導性発生剤を含むことを特徴とする、請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のセル。

【請求項 19】

前記正極がさらに、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのコポリマーを含むことを特徴とする、請求項 14 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のセル。

30

【請求項 20】

前記正極の重量割合が以下：正極活物質 / ポリマー固体電解質 / 炭素：60 / 32 / 8、であることを特徴とする、請求項 14 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、B A 型または B A B 型のブロックコポリマーであって、ここで A がエチレンオキシドのブロックまたは誘導体型であり、かつ B がリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドに基づくアニオン性ポリマーブロックである、ブロックコポリマー、それを調製する方法、およびその使用、特に、リチウム金属 - ポリマー (LMP) 電池の電解質組成物の調製のための使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

本発明は、リチウム金属 - ポリマー電池の製造の分野にあてはまる。この種の電池はコイル状の薄膜のアセンブリの形態である(以下の単位{電解質/カソード/コレクタ/カソード/電解質/リチウム}の n 回転のコイルまたは n 回スタックした薄膜(上述の単位の切断および重ね合わせ、または n 回スタック)のコイル。このスタックした/複合型の単位は、約 100 マイクロメートル程度の厚みを有する。以下の 4 つの機能的なシートがその構成に含まれる：i) 一般には、金属リチウムの、またはリチウム合金のシートから

50

構成されている、負極（アノード）、 $i i$ ）ポリマー（一般的にはポリ（エチレンオキシド）（PEO）に基づく）、およびリチウム塩から構成される電解質、 $i i i$ ）例えば、金属酸化物に基づくか、または $LiMPO_4$ 種（ここでMは、Fe、Mn、Co、NiおよびTiの群から選択される金属陽イオン、またはこれらの陽イオンの組み合わせを表す、例えば $LiFePO_4$ ）のリン酸塩に基づく、活電極物質（その作用電位は4 V（対 Li^+/Li ）未満である）、炭素、およびポリマーから構成される、正極（カソード）、ならびに最終的に $i v$ ）一般的には、金属のシートからなり、電氣的接続を提供する電流コレクタ。

【0003】

電解質の組成物中に含まれるポリマーは、LMP電池で満足に用いられることが可能であるようなイオン伝導度の良好な特性、ならびに弾性および可塑性という良好な機械的特性を兼ね備えなければならない。

【0004】

ポリマー固体電解質によって、多くの利点、すなわち、高温安定性、安全性の改善、薄く可撓性であり、種々の形状の電池のデザイン、低コスト材料、およびその適用が得られる。さらに、ポリマー固体電解質によって、リチウム金属をアノードとして用いることが可能になり、これによって、リチウムイオンアノードよりも高いエネルギー密度が得られる。ポリマー電解質はまた、リチウム金属に対してそれらの反応性が極めて低いこと、および樹枝状結晶の成長をブロックするそれらの能力のおかげで、極めて興味深い。しかし、これらの多くの利点にもかかわらず、ポリマー電解質の利点は、高いイオン伝導度および良好な機械的耐久性の両方を有する電解質を開発することができないせいで妨げられていた。これらの困難性は、伝導度が高ければ、ポリマー鎖の移動度は大きい必要がある（低い機械的強度を有するポリマーを生じるという逆の効果を有する）というせいで生じる。

【0005】

種々の種類のポリマーは、既に文献中で提唱されている。詳細には、エチレンオキシド（EO）の単位からなるポリマーの使用は1970年代の終わりから周知であるが、それらは、室温で十分な伝導度を有さないことが見出された。例えば、リチウム塩でドーブされた高い分子量のポリ（エチレンオキシド）（PEO）は、室温で極めて高い機械特性を有するが、また半結晶性ポリマーでもある。結晶性構造は、鎖の移動度を制限し、ポリマーのイオン伝導度を低下する。PEOの融点（ T_m 約60～65）より上では、イオンの伝導度は、かなり増大するが、これらの温度ではPEOは、粘稠液になり、その寸法的な安定性を失う。

【0006】

それ以来、改善したイオン伝導度、および良好な機械的特性、具体的には良好な可塑性を有するポリマー固体電解質の研究および開発が継続されている。硬性のコロイド粒子を添加することによって、PEOの数平均分子量を増大することによって、または架橋することによってPEOの機械的特性を増強する試みでは、イオン伝導度の低下を生じた場合が多かった。同様に、可塑剤を添加することによってPEOの伝導度を改善するための試験は、機械的特性の劣化をもたらした。

【0007】

ポリマー固体電解質のPEOマトリックスのイオン伝導度を増大するために、PEOマクロマーを共重合化するか、またはPEOに基づく配列またはブロックコポリマーを生じることにも文献中に予測された。この後者の戦略は、ATRP（Atom Transfer Radical Polymerization）のような制御されたラジカル重合化の技術の相当な開発をともなう主要な研究的な労力の基礎である。

【0008】

ポリマー固体電解質中で用いられるPEOブロックコポリマーは、A-Bジブロックコポリマーであっても、またはA-B-Aトリブロックコポリマーであってもよい。

【0009】

10

20

30

40

50

例えば、ジブロックコポリマー（第一のブロックは、ポリ（アルキルメタクリレート）、特にポリ（ラウリルメタクリレート）（PLMA）、ポリ（*n*-ブチルメタクリレート）（PnMBA）、またはポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）であり、第二のブロックは、ポリ（ポリエチレングリコールメタクリレート）であり、9単位のエチレンオキシド（PMAPEG）を含んでいる）が、特に、非特許文献1によって提唱されている。例えば、 LiCF_3SO_3 でドーブされたコポリマー PLMA-b-PMAPEG は、室温で $8 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ 程度の伝導度を有し、これでは不十分である。

【0010】

さらに最近では、非特許文献2；非特許文献3および特許文献1は、中央ブロックとして PMAPEG（23単位のEO）および外側ブロックとしてポリスチレン（PS）から構成されるトリブロックポリマーを記載した。この文献によれば、30 で最高のイオン伝導度を有するポリマー（ $2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）は、EO:Li = 20 という比を有する LiClO_4 でドーブされたコポリマーである。このイオン伝導度は正しいが、これは、粘弾性の液に相当し、固体ではない。さらに、リチウムイオン移動数は低く、これは、パワー処理能力の低下およびC/10を超える容量の大きな低下につながる。

【0011】

特許文献2は、イオン伝導性ブロックを含むマイクロ相分離を有するブロックポリマーと、イオン伝導性ブロックと混和性でない第二のブロックと、電解質ポリマー上に固定された陰イオンと、ポリマーを中性にして、イオン移動度をもたらず陽イオン性種（ Li^+ ）とを含むポリマー固体電解質を記載している。このようなコポリマーの使用によって、追加のリチウム塩を用いる必要がなくなる。このコポリマーでは、陰イオンは好ましくは、第二のブロック上に固定され、これが、0.5を超える値までリチウムイオン移動数（ t^+ ）を改善する目的で電解質ポリマーの陽イオンと陰イオンのマイクロ相分離を誘導する。このイオン伝導性ブロックは特に、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレンオキシド（PPO）またはポリプロピレングリコール（PPG）から構成されてもよい。イオン伝導性ブロックの数平均分子量は、50 kg/molを超え、特に好ましくは、20000 kg/molを超える。第二のブロックは、第一のブロックと混和性でなく、非イオン性の伝導性ブロック、例えば、メタクリレート型のポリアルキルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、修飾ポリスチレン（フェニル基に結合した可塑性のアルキルフルオロカーボンまたはシロキサン側鎖を有する）などから構成されてもよい。この陰イオンは好ましくは、共有結合によってポリマーに結合され、そしてカルボン酸塩、スルホン酸塩およびホスホン酸塩から選択されてもよい。これらのポリマーは、任意の種類の電池に用いられてもよく、そして20 ~ 100 におよぶ操作温度を有してもよい。

【0012】

さらに、ポリマー骨格に結合された非局在化ポリアニオンを含むポリマー（これは、特に、電解質のこの従来の種類に関して約0.2という大きさしかない、 Li^+ イオンの移動数を増大する目的で、PEO型のポリマーと、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドに基づく塩との単純な混合物からなっているポリマー電解質を置き換える）がまた、特に、非特許文献4（印刷中、オンラインで入手可能 [doi: 10.1016/j.electacta.2011.03.074](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.074)）によって提唱された。このポリマーは、ポリスチレン保有スルホニル（トリフルオロメチルスルホニル）イミド基（PSTFSI(a)）であり、これは、ナトリウム4-スチレン-スルホニル（トリフルオロメチルスルホニル）イミド型のモノマーからラジカル重合によって得られる。次に、このポリマーは、追加のリチウムイオンを含まない電解質膜を作製するためにPEOと単に混合して用いられる。比較として、PEOと混合されたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSTFSI(b)）の化学修飾によって得られたPSTFSIで調製された膜、およびPEOと混合されたポリ（スチレンスルホン酸）リチウム（PSSO₃Li）で調製された膜もまた、そのイオン伝導度について試験した。得られた結果は、PSTFSI(b)/PEOの混合物と、PSSO₃Li/PEOの混合物からなる膜の間で、70 で等

10

20

30

40

50

しい伝導度を示すが、膜 P S T F S I (a) / P E O で得られたものは、10 倍高い ($9.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の大きさ)。しかし、リチウムイオン移動数は一定ではない。それにもかかわらず、著者らは、P S T F S I (a) / P E O 膜の伝導度が、望ましいイオン伝導度 (室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の大きさである) に対してまだ不十分であることを指摘している。さらに、2つのポリマーは、一緒に共有結合されることはないので、経時的な伝導度の低下をもたらすマクロ相分離の可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】欧州特許第1553117号明細書

10

【特許文献2】国際公開第00/05774号パンフレット

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】サドウェイ・ディー・アール (S a d o w a y D . R .)、ジャーナル・オブ・パワー・ソーシーズ (J o u r n a l o f P o w e r S o u r c e s)、2004年、129、1-3

【非特許文献2】ニイタニ (N i i t a n i) ら、(エレクトロケミカル・ソリッド・ステート・レターズ (E l e c t r o c h e m i c a l S o l i d - S t a t e L e t t e r s)、2005年、8巻8号、1385-A388

【非特許文献3】ジャーナル・オブ・パワー・ソーシーズ (J o u r n a l o f P o w e r S o u r c e s)、2005年、146、386-390

20

【非特許文献4】アール・メジアン (R . M e z i a n e) ら、エレクトロケミカ・アクタ (E l e c t r o c h i m i c a A c t a)、2011年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、LMP型の電池について固体電解質として用いることが可能で、先行技術で利用可能なポリマーよりもさらに改善されたイオン伝導度および高いリチウムイオン移動数を有するが、機械的な耐久性にも優れている化合物が必要である。

【課題を解決するための手段】

30

【0016】

この目的は、本発明の目的を構成し、下に記載される化合物を固体電解質として用いることによって達成される。

【0017】

本発明は、BA型のジブロックコポリマーまたはBAB型のトリブロックコポリマーであって：

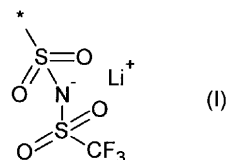
- ブロックAが、100kDa以下という数平均分子量を有する非置換ポリオキシエチレン鎖であり；

- ブロックBが、ビニルモノマーおよびその誘導体から選択される1つ以上のモノマーから調製され得るアニオン性ポリマーであり、該モノマーが、以下の式：

40

【0018】

【化1】



【0019】

のスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (T F S I) アニオンで置換され

50

ており、ここで*が、共有結合または1～5個の炭素原子を有している直鎖状アルキル鎖を介したこのモノマーに対する式(I)のこのアニオンの結合のポイントである、という点で特徴付けられる、ブロックコポリマーに関する。

【0020】

本発明によるコポリマーでは、式(I)のアニオンは、ブロックBを構成する鎖に対して、共有結合によって直接、またはアルキル鎖を介して結合される。このポリマーの解離後の唯一の移動性イオンは、 Li^+ 陽イオンであり、これによってこのポリマーは、良好な機械的耐久性を有したままで、特定の特性(極めて良好な伝導度、1に近い Li^+ 陽イオン(t^+)の移動数)が得られる。

【0021】

本発明によれば、ブロックAは好ましくは、225～2250のエチレンオキシド単位、よりさらに好ましくは、500～1150のエチレンオキシド単位を含む。特に好ましい値は、795のエチレンオキシド単位である。

【0022】

ブロックAの分子量は常に、100kDaより下であって、好ましくは、10～50kDaで変化する。

【0023】

ブロック(単数または複数)Bを構成するビニルモノマーのうち、特に、リチウムスチレン-スルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(STFSILi)または($I'-1$)、リチウムスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアクリレート(ATFSILi)または($I'-2$)、リチウムスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミドメタクリレート(MMATFSILi)または($I'-3$)、リチウムスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアクリルアミド($I'-4$)、リチウムスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミドメタクリルアミド($I'-5$)、リチウムエチレン-スルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($I'-6$)、リチウムプロピレン-スルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($I'-7$)、リチウムスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミドジエン($I'-8$)、およびリチウムマレイミド-スルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($I'-9$)を挙げることができる。これらのモノマーは、以下の式(A1)～(A9)によって示され得る：

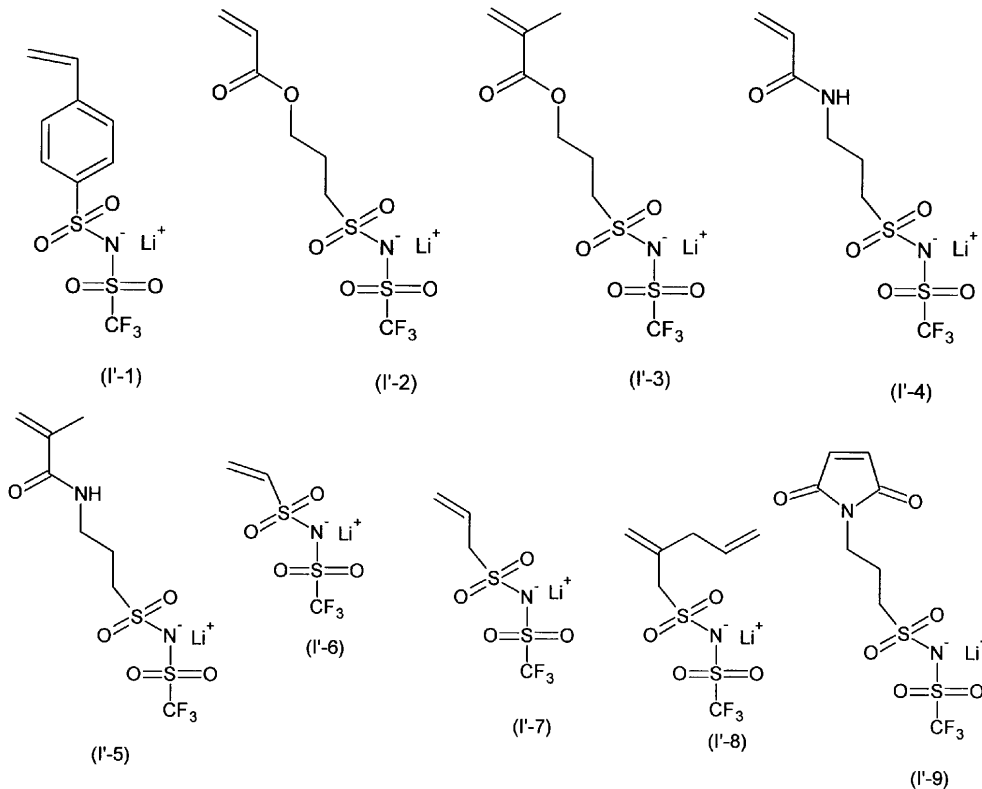
【0024】

10

20

30

【化 2】



10

20

【0025】

ブロックBはさらに、上記のような少なくとも1つのビニルモノマー、ならびにスチレン、ポリ(エチレングリコール)アクリレート(PEGA)およびアルキルアクリレート(ここでアルキル基は1~16個の炭素原子を含む)から選択される少なくとも1つのモノマーの共重合から生じてよい。

【0026】

本発明の好ましい実施形態によれば、このポリマーは：

i) P(STFSILi) - b - PEO - b - P(STFSILi) 型のトリブロックコポリマーであって、ここでP(STFSILi)/PEOの比が10~40重量%の範囲である、トリブロックコポリマー；

ii) P(MMATFSILi - stat - PEGA) - b - PEO - b - P(MMATFSILi - stat - PEGA) 型のトリブロックコポリマーであって、ここでブロックBが、TFSILiメタクリレートおよびポリエチレングリコールアクリレートのランダムコポリマーであって、ここでP(MMATFSILi - stat - PEGA)/PEOの比が10~40重量%の範囲である、トリブロックコポリマー、から選択される。

【0027】

本発明による特に好ましいコポリマーは、P(STFSILi) - b - PEO - b - P(STFSILi) コポリマーであって、ここで各々のPSTFSILiブロックは、2000~7500g/モルの範囲内の数平均分子量を有し、かつ中央のPEOブロックは35000g/モルの数平均分子量を有する。本発明による、なおさらに特に好ましいコポリマーは、P(STFSILi) - b - PEO - b - P(STFSILi) コポリマーであり、ここで各々のPSTFSILiブロックは、約4900g/モルの数平均分子量を有し、中央のPEOブロックは35000g/モルの数平均分子量を有し、このPEOブロックは、コポリマーの総重量の78重量%に相当する。

【0028】

30

40

50

本発明による特に好ましい別のコポリマーは、 $P(MMASTFSILi-stat-PEGA)-b-PEO-b-P(MMATFSILi-stat-PEGA)$ コポリマーであり、ここでブロックBは、 $TFSILi$ メタクリレートおよびポリエチレングリコールアクリレートのランダムコポリマーであり、ここで各々の $P(MMATFSILi-stat-PEGA)$ ブロックは、約7500g/モルの数平均分子量を有し、中央のPEOブロックは35000g/モルの数平均分子量を有し、このPEOブロックはコポリマーの総重量の70重量%に相当する。

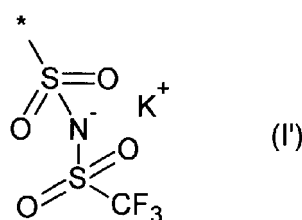
【0029】

本発明によるコポリマーは、制御された重合化(ATRP(「Atom Transfer Radical Polymerization」)、RAFT(「Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer」)、アニオン性、カチオン性、NMP(「Nitroxide-Mediated Radical Polymerization」))という任意の方法によって、

- 以下の式(I')の陰イオンを保有するビニルモノマーを直接用いるか：

【0030】

【化3】



【0031】

- または古典的なビニルモノマーを間接的に用い、次いで、得られたポリマーの事後官能化によって(式(I'))の陰イオンのグラフティング)調製され得る。

【0032】

次いで、この重合化の後に、 Li^+ 陽イオンによって K^+ 陽イオンを置き換えるためのイオン交換の工程が続く。

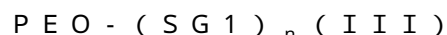
【0033】

例えば、合成を、NMP法によって行う場合、これは、最初に、PEOベースのマクロアルコキシアミンを合成する工程、次いで、このマクロアルコキシアミンおよび式(I')の陰イオンを保有するビニルモノマーを共重合する工程、次いで、イオン交換を行って、 K^+ 陽イオンを Li^+ 陽イオンで置き換える工程からなる。PEOベースのマクロアルコキシアミンの合成は、国際出願WO2007/113236に記載の方法によって行ってもよい。式(I)の陰イオンを保有するビニルモノマーの合成は、例えば、R. Mezianeら、(同書)に記載の方法によって行ってもよい。

【0034】

さらに正確には、この方法は、

i) 第一の工程で、式(I')の陰イオンを保有するモノマー(このモノマーは特に、式(I'-1)~(I'-9)のモノマーから選択される)と、以下の式(III)のマクロアルコキシアミン：



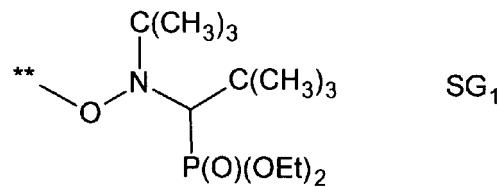
とを共重合する工程であって、

式中：

- $n = 1$ または 2 であり
- SG1 が以下の式の単位であり：

【0035】

【化 4】



【 0 0 3 6 】

10

** は、 $n = 1$ である場合、PEO 単位の末端の 1 つに対する、 $n = 2$ である場合 PEO 単位の各々の末端に対する、SG1 単位の結合のポイントであり、PEO は、100 kDa 未満の数平均分子量を有するポリ(エチレンオキシド)鎖である工程と；次いで

ii) 第二の工程において、 K^+ 陽イオンを Li^+ 陽イオンで置き換える工程と、からなる。

【 0 0 3 7 】

従って、この方法によれば、上記のように、式(III)のマクロアルコキシアミン(ここで $n = 1$)を反応させると、BA 型のジブロックポリマーが生成され、および式(III)のマクロアルコキシアミン(ここで $n = 2$)を使用すると、BAB 型のトリブロックコポリマーが生成される。

20

【 0 0 3 8 】

この第一の工程は好ましくは、80 ~ 120 の範囲の温度で、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、水などの極性の溶媒中で、2 ~ 20 時間行う。

【 0 0 3 9 】

工程 ii) における陽イオンの交換は例えば、リチウム塩、例えば、塩化リチウムを用いて、透析膜によって行ってもよい。

【 0 0 4 0 】

工程 ii) の完了の際、次いで、本発明によって得られたコポリマーを好ましくは、洗浄して、過剰のリチウム塩および重合化されなかった過剰のビニルモノマーを除去し、次いで溶液を好ましくは、減圧下でエバポレートして、コポリマーの貯蔵を可能にする。

30

【 0 0 4 1 】

行われた試験によって、リチウム金属電池中でのポリマー固体電解質としての本発明によるコポリマーの使用によって、低温(約 60)で優れた能力を、具体的には、0.84 を超えるリチウムイオン移動数および 60 で $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ というイオン伝導度を有するエネルギー貯蔵デバイスが得られる。本発明によるコポリマーはまた、ポリマー固体電解質として用いた場合、良好な機械的耐久性、高い温度安定性(これを含むエネルギー貯蔵デバイスの安全性を保证する)、および電位の安定性の改善も有する。高い移動数によって、電力性能(または充電速度)が増大されることを可能にする放電の間(または充電の間)の電解質の濃度勾配の発達を制限することが可能になる。リチウム金属電池におけるポリマー固体電解質としてのこれらのコポリマーの使用によってまた、リチウムの樹枝状の成長を制限することが可能になり、これによって急速で安全な再充電が予測される。実際、リチウム金属電池の技術に関する問題は、サイクルの寿命を低下し、ショートをもたらし得る、再充電の間のリチウム(樹枝状結晶を含む)の異種の電着物の形成である。さらに、これらのポリマーは、最大 4.5 V (対 Li^+/Li) まで安定である。

40

【 0 0 4 2 】

アノード用のリチウムと、カソード用の $LiFePO_4$ とから構成される電池での電解質としてのそれらの使用によって、極めて良好な容量挙動を有するデバイスがもたらされる(試験温度にかかわらず $C/2$ での容量の 90% を超える保持、および C レジームで

50

は 80 %)。

【0043】

従って、また、本発明は、リチウム電池の中、および詳細にはリチウム金属電池の中の固体電解質としての、上記のような、少なくとも 1 つの B A 型のジブロックコポリマーまたは B A B 型のトリブロックコポリマーの使用にも関する。

【0044】

本発明はさらに、上記のような、少なくとも 1 つの B A 型のジブロックコポリマーまたは B A B 型のトリブロックコポリマーを含むという点で特徴付けられる、ポリマー固体電解質に関する。

【0045】

本発明による固体電解質ポリマーはさらに、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートから選択される炭酸塩または炭酸塩の混合物スクシノニトリル、テトラエチルスルホンアミドなどの可塑剤を含んでもよい。

【0046】

本発明による固体電解質ポリマーは、具体的には、任意の適切な形態、例えば、シート、フィルムまたは膜の形態であってもよい。本発明による固体電解質ポリマーは、当業者に公知の任意の技術によって、例えば、コーティングによって、または押し出し成形によって調製されてもよい。

【0047】

最終的に、本発明はまた、再充電可能なリチウム電池のセルであって、金属リチウムのアノードと、リチウムイオン挿入化合物から選択される少なくとも 1 つの正極活化合物を含んでいるカソードとを備え、その間に、ポリマー固体電解質があり、このポリマー固体電解質が、上記で規定されるという点で特徴付けられる、セルにも関する。

【0048】

このようなセルの理想的な作動温度は、約 60 ~ 100 である。

【0049】

上記正極活物質は、好ましくは、リン酸リチウムから、そして具体的には、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 ；酸化リチウム、例えば、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 、ならびにそれらの混合物などから選択される。これらの化合物のうちでも、 LiFePO_4 がまさに特別好ましい。

【0050】

本発明の好ましい実施形態によれば、カソードの坪量（すなわち、面あたり 1 cm^2 あたりの正極活物質の量（正極活物質 / cm^2 / 面））は、 0.6 mAh / cm^2 を上回り、好ましくは、 $0.6 \sim 2.5\text{ mAh / cm}^2$ の範囲である。

【0051】

正極活物質のほかに、正極はまた、電気伝導性発生剤、例えば、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブおよびそれらの混合物などの炭素含有材料を含んでもよい。

【0052】

この正極はまたさらに、上記のような本発明による少なくとも 1 つのコポリマーを含んでもよく、これは、サイクルの間のカソードの厚みにおける濃度勾配の発達を防止することを可能にさせ、これによって、電池の電力性能を改善するか、またはカソードの坪量を増大する。この場合、本発明によるアニオン性固体コポリマーは、好ましくは、カソードの総重量に対して 25 ~ 45 重量 % に相当する。

【0053】

また好ましい実施形態によれば、正電極の重量あたりの割合は以下のとおりである：正極活物質 / ポリマー固体電解質 / 炭素：60 / 32 / 8。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】実施例 1 で得られたサーモグラムである。

10

20

30

40

50

【図 2】実施例 1 で調製されたコポリマーのイオン伝導度を示すグラフである。
 【図 3】実施例で調製されたコポリマーの電気化学的安定性を示すグラフである。
 【図 4】実施例 4 におけるリチウム電池のサイクル試験の結果を示すグラフである。
 【図 5】実施例 4 における電池のパワー処理能力を示すグラフである。
 【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 5 】

本発明は、以下の実施形態の実施例によって図示されるがこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

10

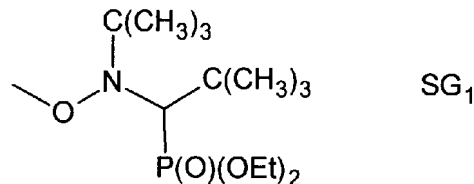
本実施例で用いられる原料：

- 塩化オキサリル、無水アセトニトリル (A l f a - A e s e r)、
- 4 - スチレンスルホン酸のナトリウム塩、ジメチルホルムアミド (D M F)、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン (D M A P)、塩化リチウム、ジクロロメタン、塩化アクリロイル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、(T H F) (S i g m a - A l d r i c h)、
- トリフルオロメチルスルホンアミド (R h o d i a)
- 以下の式の窒素酸化物 (S G 1) (A r k e m a)：

【 0 0 5 7 】

【化 5】

20

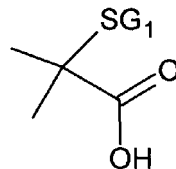


【 0 0 5 8 】

- , ヒドロキシ化 P E O (M n = 1 0 0 0 0 g / モルおよび 3 5 0 0 0 g / モル) (S i g m a - A l d r i c h)；
- 以下の式の M A M A - S G 1 (A r k e m a)：

【 0 0 5 9 】

【化 6】



40

【実施例 1】

【 0 0 6 0 】

P S T F S I L i - b - P E O - b - P S T K S I L i のブロックコポリマーの合成
 1) カリウム 4 - スチレンスルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (S T F S I K) の合成

1 . 1) 4 - スルホニル - スチレンクロライドの合成

2 m l の塩化オキサリル (2 3 . 3 m m o l) および 0 . 0 8 7 g (1 m m o l) のジメチルホルムアミド (D M F) を、4 0 m L の無水アセトニトリルに添加した。その反応混合物を、5 時間攪拌して、V i l s m e i e r - H a a c k 複合体 (D M F と塩化オキサリルとの間の複合体 (C H ₃) ₂ N ⁺ = C C l H) の形成を促進した。一旦溶液が黄色

50

に変われば、スチレンスルホン酸の4 gのナトリウム塩を、窒素雰囲気下で、かつ室温で、この反応混合物にゆっくり添加した。次いで、その反応混合物を、室温で24時間撹拌した。形成されたNaClの沈殿物を、濾過によって除去した。4-スルホンニル-スチレンクロライドの42 mLの溶液を得た。

【0061】

^1H NMR (300 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): ppm 7.59 (d, 2H); 7.44 (d, 2H); 6.72 (q, 1H); 5.84 (d, 1H); 5.27 (d, 1H); 5.27 (d, 1H)。

【0062】

^{13}C NMR (75 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): ppm 146.91; 137.66; 136.16; 125.93; 125.72; 115.18。 10

【0063】

1.2) カリウム4-スチレンスルホンニル(トリフルオロメチルスルホンニル)イミド(STFSIK)の合成

8.1 mLのトリエチルアミン(28.2 mmol)、2.89 gのトリフルオロメチルスルホンアミド(19.4 mmol)および触媒量のDMA P(約215 mg)を、30 mLの無水アセトニトリルに連続して添加した。この反応混合物を、1時間撹拌した。工程1.1)において上記で得られた4-スルホンニル-スチレンクロライドの溶液を、0℃まで冷却し、次いでトリフルオロメチルスルホンアミドを含有している反応混合物を、そこにゆっくり添加した。得られた混合物を16時間、磁気で活発に撹拌した。溶媒のエバポレーション後、褐色の固体を回収し、これを次に、50 mLのジクロロメタン中に溶解した。この溶液を、4%のNaHCO₃水溶液20 mLを用いて2回洗浄し、次いで20 mLの1 Mの塩酸を用いて洗浄した。水に含まれる過剰のK₂CO₃を用いて酸モノマーを中和することによって、カリウム4-スチレンスルホンニル(トリフルオロメチルスルホンニル)イミドを得た。得られた懸濁物を1時間撹拌し、濾過して、乾燥し、4.2 gの予想の生成物を、淡黄色固体の形態で得た。水の中でこれを再結晶化して、3.63 gの粉末を得た(収率53%)。 20

【0064】

^1H NMR (300 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): ppm 7.73 (d, 2H); 7.57 (d, 2H); 6.79 (q, 1H); 5.95 (d, 1H); 5.38 (d, 1H)。 30

【0065】

^{13}C NMR (75 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): ppm 144.21; 139.55; 135.57; 126.43; 125.87; 126.36。

【0066】

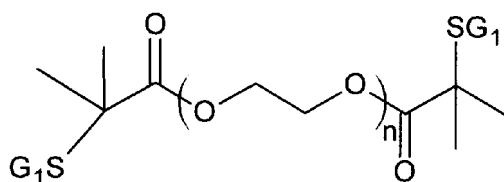
2) マクロアルコキシアミンPEO-diSG1の合成

以下の式のマクロアルコキシアミンSG1-MAMA-PEO-MAMA-SG1(またはPEO-diSG1)を合成した:

【0067】

【化7】

40



【0068】

ここで、SG1は上記のとおりであり、nの値は、 $M_n = 35 \text{ kg/mol}$ となる値である。

【0069】

50

10 gの、ヒドロキシル化PEO ($M_n = 10000$ g/mol)、および1.4 mLのトリエチルアミンを、40 mLのジクロロメタンを含んでいる三つ首フラスコ中で溶解した。この反応混合物を、20分間、窒素でバブリングすることによって脱気した。滴下漏斗を用いて、10 mLのジクロロメタン中に溶解した0.9 mLの塩化アクリロイル (5当量) を、次に、90 の室温で滴下した。これを約15時間反応させた。その反応混合物を濾過して、トリエチルアンモニウムクロライドを除いた。その濾液をNaHCO₃の飽和水溶液20 mLを用いて2回洗浄した。その有機相をジエチルエーテル中に沈殿させた。PEOジアクリレートと、濾過によって回収し、次いで減圧下で乾燥した。次に、2 gのPEOジアクリレートを、「Rotaflo」を装備した「Schlenk」中に導入した。6 mLのTHF中に溶解した、上記の式の0.16 g (4.2 mmol) のMAMA-SG1を、PEOジアクリレートに添加した。その懸濁物を、窒素を用いて30分間バブリングすることによって脱酸素化した。「Schlenk」を、サーモスタットを100 に設定した油浴中に1時間浸漬した。THFを室温において減圧下でエバポレートした。

【0070】

予想のPEO-diSG1が得られた。

3) 30.8重量%のPSTFSILIでの、PSTFSILI-b-PEO-b-PSTFSILIブロックコポリマーの合成

先行する工程で上記で得られた0.84 gのPEO-diSG1マクロアルコキシアミン (2.34×10^{-5} mol)、上の工程1) で得られた0.6 gのSTFSIK (1.7×10^{-3} mol)、 1.15×10^{-3} gの式SG1の窒素酸化物 (85重量%の純度、ここで 3.3×10^{-6} mol)、および3.5 mLのDMFを、冷却器、気泡装置および磁性バーを装備した三つ首フラスコに入れた。この混合物を、アルゴンを用いるバブリングによって20分間脱気して、反応混合物から酸素を除去した。次いで、この混合物を110 で4時間加熱した。重合化反応は、氷浴中にフラスコを浸漬することによって停止した。次いで、溶媒 (DMF) を減圧下でエバポレートして、得られた残渣を30 mLの脱イオン水中に溶解した。次いで、得られた溶液を、6000 ~ 8000 Daのカットオフ (MWCO) を有する、Orange Scientific社が商品名Cellu-Sep (登録商標) T2で販売している透析膜に入れて、1リットルの塩化リチウム溶液 (0.25 mol/L) で4回透析して、K⁺陽イオンをLi⁺陽イオン (0.25 mol/L) で交換し、次いで、1リットルの脱イオン水で4回透析して、過剰の塩化リチウムを除去した。この透析工程によってまた、モノマーと残りのDMFを除去することも可能になった。次いで、コポリマーの溶液を減圧下でエバポレートした。

【0071】

予想されるブロックコポリマーが得られ、ここでは、各々のPSTFSILIブロックは、7300 g/molという数平均分子量 (NMRによって測定した30.8重量%に基づいて推定) を有し、および中央のPEOブロックは、35000 g/molという数平均分子量を有し、このPSTFSILIブロックは、コポリマーの総重量の30.8重量%に相当する。

【0072】

同一であるが、PSTFSILIブロックがコポリマーの総重量のそれぞれ9.5、21.4または42.9重量%に相当するコポリマーもまた、この実施例で調製された：

9.5重量%のPSTFSILIでのPSTFSILI-b-PEO-b-PSTKSILIブロックコポリマーの合成

先行する工程で上記で得られた0.72 gのPEO-diSG1マクロアルコキシアミン (2.02×10^{-5} mol)、工程1) において上記で得られた0.15 gのSTFSIK (4.26×10^{-4} mol)、式SG1の 9.89×10^{-4} gの窒素酸化物 (85重量%の純度、従って 2.9×10^{-6} mol)、および2.2 mLのDMFを、冷却器、気泡装置および磁性バーを装備した三つ首フラスコに入れた。この混合物を、アルゴンを用いるバブリングによって20分間脱気して、反応混合物から酸素を除去した。次

いで、この混合物を 110 で 2 時間 50 分加熱した。精製は、30% のコポリマーについてと同じ方法を用いて行った。

【0073】

予想されるブロックコポリマーであって、ここでは各々の PSTFSILi ブロックが、1800 g / モルという数平均分子量 (NMR によって測定した 9.5 重量% に基づいて推定) を有し、中央の PEO ブロックが 35000 g / モルの数平均分子量を有し、PSTFSILi ブロックがコポリマーの総重量の 9.5 重量% に相当しているブロックコポリマーを得た。

【0074】

21.4 重量% の PSTFSILi での PSTFSILi - b - PEO - b - PSTK SILi ブロックコポリマーの合成

先行する工程で上記で得られた 0.96 g の PEO - diSG1 マクロアルコキシアミン ($2.67 \times 10^{-5} \text{ mol}$)、工程 1) で上記で得られた 0.4 g の STFSIK ($1.13 \times 10^{-3} \text{ mol}$)、式 SG1 の $1.31 \times 10^{-3} \text{ g}$ の窒素酸化物 (85 重量% の純度、従って $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$)、および 3.3 mL の DMF を、冷却器、気泡装置および磁性バーを装備した三つ首フラスコに入れた。この混合物を、アルゴンを用いるバブリングによって 20 分間脱気して、反応混合物から酸素を除去した。次いで、この混合物を 110 で 3 時間 10 分加熱した。精製は、30.8% のコポリマーについてと同じ方法を用いて行った。

【0075】

予想されるブロックコポリマーであって、ここでは各々の PSTFSILi ブロックが、4800 g / モルという数平均分子量 (NMR によって測定した 21.4 重量% に基づいて推定) を有し、中央の PEO ブロックが 35000 g / モルの数平均分子量を有し、PSTFSILi ブロックがコポリマーの総重量の 21.4 重量% に相当しているブロックコポリマーを得た。

【0076】

42.9 重量% の PSTFSILi での PSTFSILi - b - PEO - b - PSTK SILi ブロックコポリマーの合成

先行する工程で上記で得られた 0.72 g の PEO - diSG1 マクロアルコキシアミン ($2.02 \times 10^{-5} \text{ mol}$)、工程 1) において上記で得られた 0.8 g の STFSIK ($2.26 \times 10^{-3} \text{ mol}$)、式 SG1 の $9.85 \times 10^{-3} \text{ g}$ の窒素酸化物 (85 重量% の純度、従って、 $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$)、および 4.7 mL の DMF を、冷却器、気泡装置および磁性バーを装備した三つ首フラスコに入れた。この混合物を、アルゴンを用いるバブリングによって 20 分間脱気して、反応混合物から酸素を除去した。次いで、この混合物を 110 で 4 時間 20 分加熱した。精製は、30.8% のコポリマーについてと同じ方法を用いて行った。

【0077】

予想されるブロックコポリマーであって、ここでは各々の PSTFSILi ブロックが、13100 g / モルという数平均分子量 (NMR によって測定した 42.9 重量% に基づいて推定) を有し、中央の PEO ブロックが 35000 g / モルの数平均分子量を有し、PSTFSILi ブロックがコポリマーの総重量の 42.9 重量% に相当しているブロックコポリマーを得た。

【実施例 2】

【0078】

P (MMATFSILi - stat - PEGA) - b - PEO - b - P (MMATFSILi - stat - PEGA) ブロックコポリマーの合成

1) カリウム 3 - スルホニル (トリフルオロメチルスルホニル) イミドプロピルメタクリレート (MMATFSIK) の合成

この生成物は、スチレンスルホン酸のナトリウム塩の代わりに 3 - スルホプロピルメタクリル酸のカリウム塩を用いるカリウム 4 - スチレンスルホニル (トリフルオロメチルス

10

20

30

40

50

ルホニル)イミド(STFSIK)と同じプロトコールに従って合成した。2.0 mLの塩化オキサリル、0.087 gのDMF、40 mLの無水アセトニトリルおよび5.0 gの3-スルホプロピルメタクリル酸のカリウム塩を最初に；次いで以下を用いた：8.1 mLのトリエチルアミン、2.89 gのトリフルオロメチルスルホンアミド、触媒量のDMAP(約215 mg)および30 mLの無水アセトニトリル。

【0079】

^1H NMR (300 MHz ; DMSO - d₆ ; 298 K) : ppm 6.04 (s, 1H) ; 5.67 (m, 1H) ; 4.17 (t, 2H) ; 3.06 (m, 2H) ; 2.01 (m, 2H) ; 1.88 (s, 3H) ;

【0080】

^{13}C NMR (75 MHz ; DMSO - d₆ ; 298 K) : ppm 166.4 (C=O) ; 135.7 (C=C) ; 125.7 (CH₂=C) ; 120.0 (CF₃ q) ; 63.6 ; 51.2 ; 23.4 ; 17.9。

【0081】

2) 9重量%のP(MMATFSILi-stat-PEGA)でのP(MMATFSILi-stat-PEGA)-b-PEO-b-P(MMATFSILi-stat-PEGA)ブロックコポリマーの合成

実施例1の工程2)で上記で得られた1.05 gのPEO-diSG1マクロアルコキシアミン(3.0×10^{-5} mol)、工程1)で上記で得られた0.124 gのMMATFSIK(1.13×10^{-3} mol)、式SG1の 8.7×10^{-4} gの窒素酸化物(85重量%の純度で、従って 3.3×10^{-6} mol)、および4.8 mLの脱イオン水を、磁性バーを装備したSchlenk管に入れた。この混合物を、液体窒素中での凍結/真空中での脱気/解凍/アルゴン雰囲気下に置くという3連続サイクルによって脱気して、反応混合物から酸素を除去した。次いでその混合物を110℃で4時間加熱した。その重合化反応を、フラスコを氷浴に浸漬することによって停止した。得られた反応混合物を30 mLの脱イオン水中で希釈し、6000~8000 Daのカットオフ(MWCO)を有する、Orange Scientific社が商品名Cellu-Sep(登録商標)T2で販売している透析膜に入れて、1リットルの塩化リチウム溶液(0.25 mol/L)を用いて4回透析して、K⁺陽イオンをLi⁺陽イオン(0.25 mol/L)で交換し、次いで、1リットルの脱イオン水で4回透析して、過剰の塩化リチウムを除去した。この透析工程によってまた、残りのモノマーを除去することも可能にした。次いで、コポリマーの溶液を減圧下でエバポレートした。

【0082】

予想されるブロックコポリマーであって、ここでは、各々のP(MMATFSILi-stat-PEGA)ブロックは、1700 g/モルという数平均分子量(NMRによって測定した9重量%に基づいて推定)を有し、および中央のPEOブロックは、3500 g/モルという数平均分子量を有し、このP(MMATFSILi-stat-PEGA)ブロックは、コポリマーの総重量の9重量%に相当する(7%のMMATFSILiおよび2%のPEGA)、ブロックコポリマーが得られた。

【0083】

それぞれ20および30重量%のP(MMASTFSILi-stat-PEGA)でのP(MMATFSILi-stat-PEGA)-b-PEO-b-P(MMATFSILi-stat-PEGA)ポリマーもまた、異なる割合の原料を用いて同じ方法によって調製した。

【実施例3】

【0084】

実施例1で調製したPSTFSILi-b-PEO-b-PSTKSILiブロックコポリマーの物理的および化学的特性の検討

1) 熱力学的特性

実施例1で上記で調製された種々のコポリマー中のPEO結晶の溶融を、Therma

10

20

30

40

50

1 Analysis社の参照記号DSC2920として販売される装置を用いて示差熱分析(DSC: Differential Scanning Calorimetry)によって、アルミニウムボートを用いて、70 ~ 80 の温度範囲で、5 / 分の加熱速度(窒素流速: 10 mL / 分)で研究した。

【0085】

得られたサーモグラムを、添付の図1に示し、ここでは、熱流束(W / g)は、温度の関数である。この図では、破線の曲線は、9.5重量%のPSTFSILiでのコポリマーに相当し、この実線の曲線は、21.2重量%のPSTFSILiのコポリマーに相当し、跳び破線の曲線は、30.8重量%のPSTFSILiのコポリマーに相当し、破点線の曲線は、42.9重量%のPSTFSILiのコポリマーに相当する。

10

【0086】

このデータを下の表1に示す：

【0087】

【表1】

表1

P (STFSILi) の 重量%	T _m (°C)	ΔH _f トリブロック (J/g)	ΔH _f PEO (J/g)	結晶化の程度 %	T _g (°C)
0	63.9	/	179	83	-60
9.5	54.3	115.4	127.5	59.7	-
21.4	51.3	79.4	100.1	47.3	-
30.8	40.5	48.2	69.6	32.6	-25.1
42.9	-	-	-	-	-25.8

20

【0088】

この表では、T_mは、融点であり、H_fトリブロックは、トリブロックコポリマーの融解のエンタルピーであり、H_f PEOは、PEOブロックのみの融解のエンタルピーであり、T_gは、PEOのガラス転移温度である。

30

【0089】

P (STFSILi) の割合が、42.9重量%のPEOでサンプルがもはやなんら融解がないようにP (STFSILi) の割合が増大されるとき、PEO結晶の融点および融解のエンタルピー(吸熱ピーク)の両方とも大きく低下することが見出される。セグメント移動度の低下の特徴である、PEOのガラス転移温度のかなりの増大があることも見出され、これは、TF SILi塩と直接複合体化されたホモ-PEOのものと同様のポリアニオン性ブロックのTF SILi基とPEOのエーテル基との強力な相互作用に関連し得る。このような錯体形成は、TF SILi極性ヘッドの解離および(固定)陰イオン/(移動)陽イオン対の形成にとって極めて好ましい。

【0090】

40

2) イオン伝導度

上記の実施例1で調製されたコポリマーのイオン伝導度の特徴付けは、Solartron社が販売する周波数分析器1260でのインピーダンス分光法によって行った。得られた結果は、添付の図2に示しており、ここでは温度の関数として得られる変動をアレニウスの座標に示す。これらの図はまた、EO / Liの比が30であるような量でリチウム塩(LiTF SI)でドーブされた35 kg / モルに等しい数平均分子量を有するPEOホモポリマーで得られた値を示す(黒い実線の曲線)。最大伝導度は、コポリマーの総重量に対して78重量%のPEOについて、すなわち、約30というEO / Li比について観察される。後者は、60 で10⁻⁵ S · cm⁻¹に達し、これは、固定アニオンでの溶媒なしのポリマー電解質に関して、このような作動温度では前例がない。これらの材料

50

の移動数は、Solartron社が販売している周波数分析器1260を用いてインピーダンスによって測定された；これは、0.84を超える値に達する。

【0091】

3) 電位の安定性

これらのコポリマーの電気化学的安定性は、リチウム金属のアノードと、固体電解質として実施例1で調製されるコポリマーと、カソードとして白金のシートとからなるセルを用いるサイクリックボルタメントリーによって研究した。測定は、 1 mV s^{-1} の走査速度で1.5 ~ 5.5 V (対 Li^+ / Li) で80で行った。

【0092】

得られた結果を、添付の図3に示しており、ここでは強度 (μA) は電位の関数である (V 対 Li^+ / Li)。 10

【0093】

これらの結果、これらのコポリマーは、相当するリチウム塩 (3.8 V (対 Li^+ / Li)) でドーブされたPEOホモポリマーのものより大きい、最大で4.5 V (対 Li^+ / Li) まで安定である。この結果は、高い電位での不安定性が、本発明によるコポリマーの場合は、ポリマー骨格上に固定される陰イオン (それらの電気化学的安定性を強化する) に起因するという事実と一致する。このことは、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などのような比較的高い電位 (4 ~ 4.3 V (対 Li^+ / Li)) でのカソード材料の使用を予測できることを意味する。 20

【実施例4】

【0094】

ポリマー固体電解質として実施例1で調製されるPSTFSLi-b-PEO-b-PSTKSLiコポリマーを組み込んでいるリチウム電池の準備

実施例1で上記で調製されたような30.8重量%のP(STFSLi)では、本発明によるコポリマーに基づく電池のプロトタイプは、金属リチウムをアノードとして、およびカソードについては LiFePO_4 をモデルカソード材料として用いて組み立てられた。固体電解質の層の厚みは、約70 μm であった。60重量%の LiFePO_4 、本発明による32重量%のコポリマー、および8重量%のカーボンブラックでの非最適化複合カソード形成は、コーティングによって生成された。測定した面積容量は、0.75 mAh cm^{-2} 程度の大きさであり、これは、標準的なLi-イオン技術と匹敵する。 30

【0095】

サイクルの試験を、異なる温度 (60、70 および80)、および異なる放電レジーム ($D/60 \sim 2D$)で行い；充電は、一般的には、最終サイクルC/8およびC/4を除いてC/15である。添付の図4は、試験した電池のサイクルの数の関数としての放電能力 (mAh/g)を示す。試験温度と共に図上に異なるレジームを示す。

【0096】

この結果は、このように準備された電池が、ドライポリマーでの文献での結果と比べて成果といえる、60、70および80において同等なサイクル寿命を有するという点で極めて興味深い。これは、加速経年劣化のシミュレーションの場合を除いて、試験が通常は等温条件で行われるため苛酷な処理であるといえる、異なる熱条件中で作動する同じ電池のプロトタイプであるからこそ、なおさらである。 40

【0097】

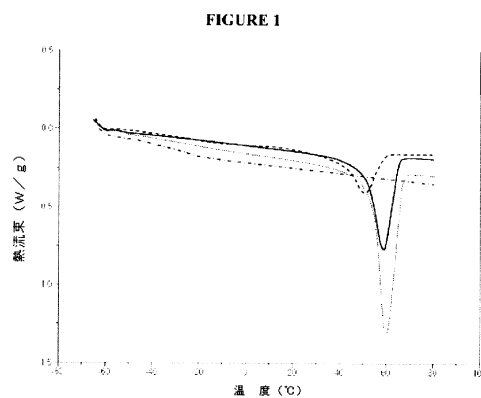
電池のパワー処理能力は、添付の図5に示しており、ここでは放電能力 (mAh/g) は、電流密度の対数の関数である (疑似ラゴン (Ragone) 曲線)。この図では、黒塗り四角のポイントである曲線は、80での操作に相当し、白抜きの三角のポイントである曲線は、70での操作に相当し、黒塗りのひし形のポイントである曲線は、60での操作に相当する。

【0098】

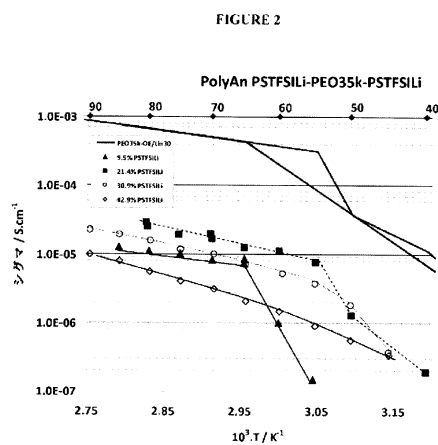
特に、試験温度にかかわらずC/2の容量の80%を超える保持、および2Dでの80での容量の80%の回復があることが見出される。先行技術においてこのような能力を 50

与えるなんらかのドライポリマー技術は先験的に存在しない。理論的に束縛されることは望まないが、本発明者らは、これらの結果が、2つの電極の間だけでなく複合カソード中にも位置する電解質は1に達するカチオン移動数を有するが、一方での確な伝導度を有する（分極に関するペナルティーがほとんどない）という事実と関連すると考える。これによって、通常、電池の能力をかなり大幅に制限する、サイクルの間の濃度勾配の発達を（電解質および電極において）妨ぎ得る。

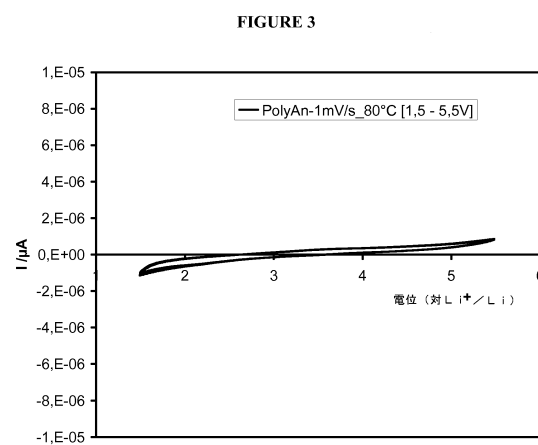
【図1】



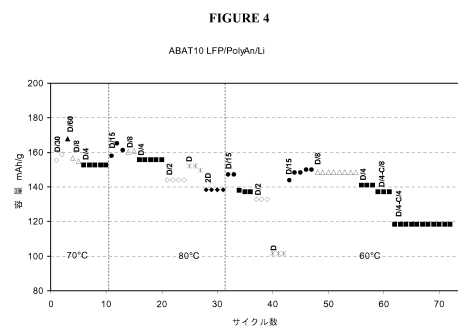
【図2】



【図3】

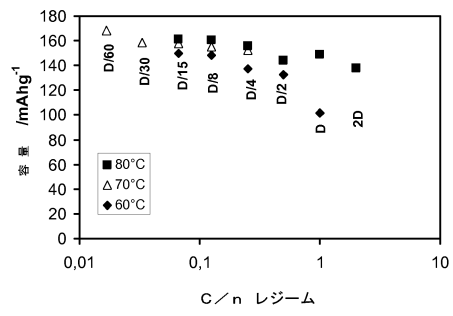


【図4】



【図 5】

FIGURE 5



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A
C 0 8 F 293/00 (2006.01) C 0 8 F 293/00

(72)発明者 マリア セバスティアン
フランス国, エフ - 1 3 2 4 0 セプテム - レ - ヴァロン, アヴェニュー デュ 8 メ 1 9 4 5
, 1 5 1

(72)発明者 ファン トラン
フランス国, エフ - 1 3 0 0 9 マルセイユ, アヴェニュー ド ラトル ド タシニー, 4 3 0 ,
バト ソール

(72)発明者 ジメ ディディエ
フランス国, エフ - 1 3 1 9 0 アロッシュ,トラヴェルス デュ ボカージュ

(72)発明者 ベルタン ドニ
フランス国, エフ - 1 3 0 1 3 マルセイユ, リュ デュ タイイ, 6 , 4 6 カンパーニュ オ
ート

(72)発明者 メジアン ラシッド
フランス国, エフ - 5 9 3 9 0 リス - レ - ラノイ, リュ デュ プログレ, 4 0 / 6

(72)発明者 ボネ ジャン - ピエール
フランス国, エフ - 7 5 1 1 6 パリ, リュ コベルニク, 3 5

(72)発明者 アルマン ミシェル
フランス国, エフ - 7 5 0 1 4 パリ, リュ ダゲール, 8

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 3 1 8 2 0 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 8 5 7 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 B 1 / 0 6
C 0 8 F 2 9 3 / 0 0