

(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2017-516274

(P2017-516274A)

(43) 公表日 平成29年6月15日 (2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/10 (2006.01)	H01M 10/10	G 5H028
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62	B 5H050
H01M 4/20 (2006.01)	H01M 4/20	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-567716 (P2016-567716)	(71) 出願人	501328762
(86) (22) 出願日	平成27年5月15日 (2015.5.15)		アムテック リサーチ インターナショナル エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月11日 (2017.1.11)		アメリカ合衆国 オレゴン州 97355
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/031215		レバノン ノース ハンサード アヴェニュー 250 ビー オー ボックス 127
(87) 国際公開番号	W02015/176016	(74) 代理人	100147485
(87) 国際公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		弁理士 杉村 憲司
(31) 優先権主張番号	61/993,587	(74) 代理人	100181272
(32) 優先日	平成26年5月15日 (2014.5.15)		弁理士 神 統一郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100196298
(31) 優先権主張番号	62/130,288		弁理士 井上 高雄
(32) 優先日	平成27年3月9日 (2015.3.9)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共有結合的に架橋したゲル電解質

(57) 【要約】

共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を有するプロトン伝導性ゲル電解質および該ゲル電解質を含む複合物は低イオン抵抗性を提供し、酸の層化を最小化し、樹枝状成長を防ぐ。ゲル電解質は、濃縮硫酸に溶解したモノマー、続いて電池電極間で共有結合的に架橋して形成できる。または、共有結合的に架橋したゲル電解質は、水中で形成し、続いて硫酸と交換できる。これらのゲルの機械的特性は、シリカ粉末、シリカ繊維、または他の添加剤の添加によりしばしば向上させることができる。ある場合には、共有結合的に架橋したゲル電解質を、従来のシリカ充填ポリエチレンセパレータの存在下または低密度繊維マット内で形成して、機械的補強と電池電極間に制御された間隔を提供する。ポリマーネットワークは低濃度 (< 20% 固形分) で形成できるため、共有結合的に架橋したゲル電解質は、低イオン抵抗性と、電池の電力容量の増強をもたらす。

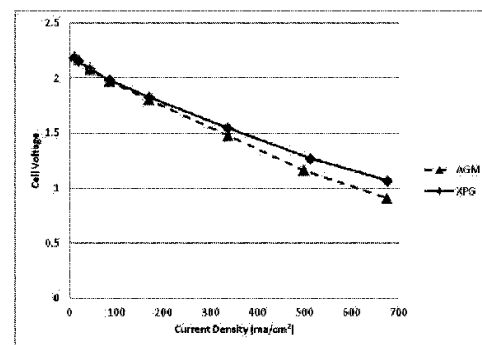


Fig. 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を含む、プロトン伝導性ゲル電解質。

【請求項 2】

前記固定された酸は鉱酸を含む、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

前記鉱酸は、比重が約 1.05～約 1.83、約 1.18～約 1.50、または約 1.25～約 1.35 である硫酸を含む、請求項 2 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記ポリマーネットワークの質量濃度が、重量対重量基準で約 1%～約 40%、約 2%～約 25%、または約 4%～約 12% である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 5】

前記ポリマーネットワークのセグメントが、反応したアクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリレート、メタクリレート、レゾルシノール、ビスーアクリルアミド、N, N'-ジアリルタルトラミド、グリオキサール、ホルムアルデヒド、およびこれらの誘導体を含む、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 6】

前記ポリマーネットワークは酸中で形成される、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 7】

前記ポリマーネットワークは水中で形成され、酸に交換される、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 8】

前記ゲル電解質はさらに添加剤を含む、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 9】

前記添加剤は、繊維、塩、コロイド、可溶性もしくは不溶性の粉末、粒子、前記ポリマーネットワークと一体化しない可溶性ポリマー、またはその組み合わせを含む、請求項 8 に記載の電解質。

【請求項 10】

前記添加剤は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ガラス、木、セルロース、リグニン、リグノスルホネート、キトサン、および架橋したポリビニルピロリドンまたはゴムのうち少なくとも 1 つを含む、請求項 9 に記載の電解質。

【請求項 11】

前記添加剤は前記酸に実質的に溶解し、バニリン、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、または硫酸ナトリウムを含む、請求項 8 に記載の電解質。

【請求項 12】

共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を含む、プロトン伝導性ゲル電解質と；

前記ゲル電解質を有する自立性多孔質基材であって、該ゲル電解質は、該基材の表面の少なくとも一部、該基材の孔内の少なくとも一部、またはその両方において形成されている、基材と；
を含む、複合物。

【請求項 13】

前記基材は、泡、マット、シート、フィルム、織物、メンブレン、またはその組み合わせを含む、請求項 12 に記載の複合物。

【請求項 14】

前記基材は、ポリマーフィルム、ガラスマット、またはその組み合わせを含む、請求項 12 に記載の複合物。

【請求項 15】

前記ゲル電解質で満たされていない基材の孔の少なくとも一部において、遊離酸をさら

10

20

30

40

50

に含む、請求項 1 2 に記載の複合物。

【請求項 1 6】

前記プロトン伝導性ゲル電解質は、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のプロトン伝導性ゲル電解質を含む、請求項 1 2 に記載の複合物。

【請求項 1 7】

正極と；

負極と；

共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を含むプロトン伝導性ゲル電解質と；を含み、

前記ゲル電解質はプロトン伝導を可能にしつつ電子伝導を防ぎ、前記ゲル電解質は前記電極の一方または両方を少なくとも部分的に覆っている、エネルギー貯蔵装置。

【請求項 1 8】

前記正極は酸化鉛を含む、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 1 9】

前記負極は、鉛、炭素、活性炭、またはその組み合わせを含む、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 0】

前記ゲル電解質は酸の層化および酸の流出を抑える、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 1】

前記正極および前記負極は極板を含み、前記ゲル電解質は該極板の間に配置されている、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 2】

前記正極および前記負極の一方または両方は管状または螺旋状の形状を含み、前記ゲル電解質で少なくとも部分的に囲まれている、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 3】

前記プロトン伝導性ゲル電解質は、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のプロトン伝導性ゲル電解質、または、請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の複合物を含む、請求項 1 7 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 4】

プロトン伝導性ゲル電解質を形成する方法であって、

モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを、酸を含む液相と混ぜるステップと；

前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを反応させて、前記液相を固定する共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することにより、前記ゲル電解質を形成するステップと；を含む方法。

【請求項 2 5】

プロトン伝導性ゲル電解質を形成する方法であって、

モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを、水を含む液相と混ぜるステップと；

前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを反応させて、前記液相を固定する共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成するステップと；

前記共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成した後、前記水を酸と置き換えることにより、前記ゲル電解質を形成するステップと；を含む方法。

【請求項 2 6】

前記反応ステップ前のポリマーが、線状ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルピロリドン、またはこれらの誘導体、またはこれらのコポリマーを含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記反応ステップ前のモノマー、オリゴマー、またはポリマー前駆体が、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、アクリレート、メタクリレート、レゾルシノール、N-ビニルピロリドン、またはこれらの誘導体を含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

自立性多孔質基材の存在下で、前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを反応させることにより、前記ゲル電解質を、該基材の表面の少なくとも一部、該基材の孔内の少なくとも一部、またはその両方において形成するステップをさらに含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

10

【請求項 29】

前記架橋剤は多官能分子を含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

前記反応ステップは、前記共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成するためのフリーラジカル開始を含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】

前記フリーラジカル開始は熱的または光化学的に誘発される、請求項 30 に記載の方法。

20

【請求項 32】

電極を前記ゲル電解質で少なくとも部分的に覆うステップをさらに含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

【請求項 33】

前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを *ex situ* で部分的に反応させ、その後、該反応を前記電極の存在下で *in situ* で完了させて、それにより形成された前記ゲル電解質で前記電極を少なくとも部分的に覆うステップをさらに含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを、前記電極の存在下で *in situ* で完全に反応させ、それにより形成された前記ゲル電解質で前記電極を少なくとも部分的に覆うステップをさらに含む、請求項 32 に記載の方法。

30

【請求項 35】

前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを *ex situ* で完全に反応させることにより前記ゲル電解質を形成し、その後、該ゲル電解質で前記電極を少なくとも部分的に覆うステップをさらに含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 36】

前記反応ステップの前に、添加剤を、前記液相、および、前記モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせと混ぜるステップをさらに含む、請求項 24 または請求項 25 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【著作権表示】

【0001】

2015 Amtek Research International LLC。この特許書類の開示部分は、著作権保護を受ける要素を含む。著作権所有者は、特許商標庁の特許ファイル又は記録に表示されている形で、何人かによって特許書類又は特許開示が複製されることに対しては異論を唱えないが、それ以外には全ての著作権権利を留保する。商標規則法典第 37 編第 1.71 (d) 条。

50

【技術分野】

【0002】

本開示は、鉛蓄電池電極のためのセパレータに関し、特に低いイオン抵抗性を達成しつつ鉛蓄電池の電極を分離するための、共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を有するプロトン伝導性ゲル電解質に関する。

【背景技術】

【0003】

組み換えセルおよび液式セルが、商用鉛蓄電池の2つの異なるタイプの設計であり、これらは多くの自動車用途および産業（例えば、フォークリフト）用途に用いられる。両タイプは、多孔質の電池セパレータにより互いに分離された隣接した正極および負極を含む。多孔質のセパレータは、隣接した電極が物理的に接触するのを防ぎ、電解質が存在するスペースを提供する。このようなセパレータは、電解質がセパレータの材料の孔に存在できるほど十分に多孔質な材料でできており、これによりイオン電流が隣接した正極板および負極板の間を流れることが可能となる。

【0004】

第1タイプの鉛蓄電池、つまり組み換え電池または制御弁式鉛蓄電池は、典型的には微細ガラス繊維からなる吸収性ガラスマット（AGM）セパレータを有する。AGMセパレータは、高い多孔率（ $>90\%$ ）、低いイオン抵抗性、および均一な電解質分布を提供するものの、比較的高価であり、酸素輸送率または組み換えプロセスに対する正確な制御をいまだ提供しない。さらに、AGMセパレータは低い穿刺抵抗性を呈し、これは、（1）短絡の発生率が増加する、および（2）AGMシートの脆性のため製造コストが増加するという2つの理由で問題がある。ある場合には、電池製造業者は、イオン抵抗性が厚みとともに増加すると認識しつつ、穿刺抵抗性を向上させるために厚く、より高価なセパレータを選択する。

【0005】

AGMを用いた組み換え電池の場合、硫酸は三次元のガラスマット構造内に基本的に「固定」され、酸の流出の心配なく電池を配置することが可能である。別種の組み換え電池では、硫酸は、高せん断および高温下でヒュームドシリカと混合されて、混合物を形成する。この混合物は、極板間に多孔質のポリエチレンセパレータを含む電池内に注入後、「ゲル化」する。この場合、シリカが酸の粘度を著しく増加させることから、化学的架橋を有しないチクソトロピー性ゲルが形成され、酸を流出しにくくする。この後者の種類はしばしばゲル電池と呼ばれる。

【0006】

第2タイプの鉛蓄電池、つまり液式電池では、ごく一部の電解質がセパレータに吸収されている。電極間の酸の残りの部分は、連続した液体状態である。液式電池のセパレータには、典型的に、セルローズ、ポリ塩化ビニル、ゴム、およびポリオレフィンの、多孔質誘導体が含まれる。より詳しくは、微多孔質ポリエチレンセパレータが、その超微細な孔サイズのために一般的に用いられる。この超微細な孔サイズは、低いイオン抵抗性、高い穿刺強度、良好な酸素抵抗性、および、優れた柔軟性を提供しつつ、樹状成長を抑制する。これらの特性は、正極または負極を挿入可能なポケット構成またはエンベロープ構成内に、電池セパレータを封入しやすくする。

【0007】

大部分の液式鉛蓄電池にはポリエチレンセパレータが含まれる。用語「ポリエチレンセパレータ」は、これらの微多孔質セパレータが酸に対して十分に濡れやすいように多量の沈降シリカを必要とすることから、幾分か誤った名称である。セパレータにおける沈降シリカの体積分率およびその分布が通常、そのイオン透過性を制御する一方、その体積分率およびセパレータにおけるポリエチレンの配向が通常、その機械的特性を制御する。商用ポリエチレンセパレータの多孔率の範囲は通常、 $50\% \sim 60\%$ である。

【0008】

液式鉛蓄電池の小カテゴリは即用式電池（dry-charged battery）である。この電池は

、組み立てられ、充電され、洗浄および乾燥され、封止され、そして電解質なしに出荷される。それは最大18か月間保存することが可能である。使用する前に液状電解質（酸）を加え、電池に調整充電を与える。このタイプの電池の保存可能期間は長い。オートバイ用電池は、典型的には即用式電池である。電極とセパレータの間の酸は、連続した液体状態である。

【0009】

鉛価格の上昇、および、鉛蓄電池が充電の部分的段階で動作する、新しい起動－停止用途に於いて、電池製造業者は、低いイオン抵抗性と酸の層化の最小化を達成しつつ、電極を分離するための新たな方法を求めている。

【発明の概要】

【0010】

開示する、共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を有するプロトン伝導性ゲル電解質、および、該ゲル電解質を含む複合物は、低いイオン抵抗性を達成しつつ鉛蓄電池の電極を分離するために用いることが可能である。ある場合には、共有結合的に架橋したポリマーネットワークは、モノマーが酸に溶解され、続いて開始剤を用いて架橋されることで形成することが可能である。他の場合では、共有結合的に架橋したポリマーネットワークは、水中で形成され、その後、続いて、酸と交換される。共有結合的に架橋されたポリマーネットワークは低い濃度で形成することが可能なことから、それは、低いイオン抵抗性と、ポリマーネットワーク構造とを提供し、該ポリマーネットワーク構造は、樹枝状成長を減じつつ酸の層化を最小化し、流出を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】例示的なゲル電解質を用いて作製した試験セルの放電容量および充電容量を示す図である。

【図2】図1に示すデータを生成するために用いた試験セルの分極曲線を示す図である。

【図3】ゲル電解質を用いずに作製した比較試験セルの放電容量および充電容量を示す図である。

【図4】図3で示すデータを生成するために用いた比較試験セルの分極曲線を示す図である。

【図5】図2および図4の室温分極曲線を重ね合わせた図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下では、鉛蓄電池で用いる、共有結合的に架橋したポリマーネットワーク内に固定された酸を有するプロトン伝導性ゲル電解質、および、該ゲル電解質を含む複合物の製造について記載する。ゲル電解質は、モノマーを濃酸に溶解し、続いて、電池の電極間で共有結合的に架橋することで形成可能である。または、共有結合的に架橋したポリマーネットワークは、水中で形成し、続いて、硫酸と交換することが可能である。いずれの場合も、ゲル電解質の機械的特性は、シリカ粉末、ガラス繊維、または他の添加剤の添加により、しばしば向上させることが可能である。

【0013】

ある場合には、ゲル電解質を含む複合物は、従来のシリカ充填されたポリエチレンセパレータの存在下または低密度繊維マット内で形成され、機械的補強と、電池の電極間に制御された間隔を提供する。ゲル電解質は、低濃度（＜20%固形分）で形成可能であることから、低いイオン抵抗性と、電池の増大した電源能力をもたらす。共有結合的に架橋したポリマーネットワークはまた、酸の層化を最小化し、樹枝状成長を減じ、かつ電池が横向きになった場合またはケースに穴が開いた場合に酸の流出を防ぐ。

【0014】

開示するゲル電解質の固定された酸は、鉍酸とすることが可能である。例えば、該鉍酸は、約1.05～約1.83、約1.18～約1.50、または約1.25～約1.40の比重を有する硫酸とすることが可能である。例えば、ゲル電解質の形成時および該ゲル

10

20

30

40

50

電解質を含むエネルギー貯蔵装置を完全に充電する場合、該硫酸は、約 1.25～約 1.35 の比重を有していてもよい。しかしながら、ゲル電解質を有するエネルギー貯蔵装置を完全に放電する場合、該硫酸は、約 1.1 に近い比重を有していてもよい。

【0015】

開示するゲル電解質のポリマーネットワークは、酸中で低濃度とすることが可能である。例えば、酸中のポリマーネットワークの質量濃度は、重量対重量基準で約 1%～約 40%、約 2%～約 25%、または約 4%～約 12% とすることが可能である。ポリマーネットワークのセグメントは、反応したポリマー、モノマー、オリゴマー、架橋剤、またはその組み合わせを有する。例えば、ポリマーネットワークのセグメントには、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリレート、メタクリレート、レゾルシノール、ビス-アクリルアミド、N, N'-ジアリルタルトラミド、グリオキサール、ホルムアルデヒド、および前記いずれかの誘導体が含まれ得る。上述したように、ポリマーネットワークは、酸中で形成するか、または、水中で形成して、その後、酸と交換することが可能である。

【0016】

前述のように、ゲル電解質は、ゲルの電解質の機械的特性、電圧特性、または流動特性を調整するための添加剤を含むことが可能である。該添加剤は、繊維、塩、コロイド、可溶性もしくは不溶性の粉末、粒子、ポリマーネットワークと一体化しない可溶性ポリマーおよび可溶性樹脂（例えば、フェノール-ホルムアルデヒド、レゾルシノール-ホルムアルデヒド、ポリフルフリルアルコール、およびエポキシ）、またはその組み合わせを含むことが可能である。例えば、添加剤は、シリカ（ヒュームドシリカ、沈降シリカ、コロイダルシリカ、または表面修飾シリカ）、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、鉱物（例えば、タルク、硫酸カルシウム、クレー）、金属硫酸塩もしくは金属リン酸塩（例えば、亜鉛、錫、インジウム、バリウム、アルミニウム、マグネシウム、カドミウム、および銀）、ガラス（例えば、マイクロスフェア、マイクロバルーン、チョップド繊維、ロータリー繊維、または炎吹き込み繊維）、置換ベンズアルデヒド（例えば、バニリン、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、ペラトルアルデヒド、および p-プロポキシアセトフェノン）、木粉、ポリマー繊維（例えば、ポリエステル、ポリイミド、ナイロン、およびパラアラミド繊維）、界面活性剤、キレート剤、イオン交換材料、セルロース、リグニン、リグニンスルホネート、キトサン、ならびに架橋したポリビニルピロリドンまたはゴム（例えば、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-プロピレン）とすることが可能である。一部の添加剤は、リン酸、ホウ酸、クエン酸、ピクリン酸などの酸、バニリン、硫酸ナトリウム、およびイオン液体に実質的に溶解しよう。

【0017】

さらに、添加剤に加え、または、添加剤の代わりに、ゲル電解質は複合物の一部とすることが可能である。複合物は、自立性多孔質基材を含むことが可能である。ゲル電解質は、基材の表面の少なくとも一部、基材の孔内の少なくとも一部、またはその両方において形成することが可能である。基材の例には、泡、マット（例えば、リブのある、またはない、ガラスまたはポリマーの、不織マットまたは織マット）、シート、フィルム（例えば、ゲル電解質のための切欠きがある、またはない、シリカ充填ポリエチレンなどのポリマーフィルム）、織物、メンブレン、またはその組み合わせが含まれる。「自立性」とは、エネルギー貯蔵装置の組み立てプロセスで用いる基材を巻く、および、ほどくなどの操作を可能にするのに十分な機械的特性を有する基材を意味する。基材の孔がゲル電解質でふさがれない程度まで、孔は遊離酸（例えば、固定されていない酸）で充填することが可能である。遊離酸で孔を満たすことは、複合物を電極間に配置した後で行うことが可能である（例えば、複合物の層を電池外で形成し、電池の組み立て中に電極間に積み重ね、その後、遊離酸を加えて開いた孔を満たす）。さらに、複合物はスペーサ（例えば、ドットまたはリブ）を含み、電極を分離することが可能である。スペーサは分離すること、または、自立性多孔質基材の一部とすることが可能である。あるいは、スペーサは、1つまたは複数の電極の一部とすることが可能である。

10

20

30

40

50

【0018】

複合物は、樹状成長を抑え、ゲル電解質の機械的特性を高めるのを助けるという自立性多孔質基材の利点を有することが可能である。一方、ゲル電解質は、酸を固定し、ゲル電解質は、酸の層化および酸の流出を抑え、位置の影響を受けにくく、自立性多孔質基材を所定の位置に保持することが可能であり、そして、電子伝導を防ぐ（つまり、電極間の電子の流れを防ぐ）ことが可能だが、プロトン伝導抵抗性は低い。例えば、ゲル電解質は、電極間での直接接触の結果として起こり得る電子伝導を防ぐこと、電極間の伝導性粒子の含有を防ぐこと、および、低い電荷状態での電池のサイクリングから生じ得る鉛デンドライトの成長を防ぐことが可能である。

【0019】

開示するゲル電解質、および該ゲル電解質を含む複合物は、エネルギー貯蔵装置の一部とすることが可能である。エネルギー貯蔵装置は、正極および負極の電極の一方または両方を少なくとも部分的に覆うゲル電解質を（単独で、または、複合物の一部として）有する、正極および負極を含むことが可能である。ゲル電解質は、プロトン（イオン）伝導を可能としつつ、電子伝導（電極間の直接接触および短絡の両方）を防ぐ。

【0020】

エネルギー貯蔵装置は、正極および負極の電極がゲル電解質で少なくとも部分的に覆われた電極を有する、正極および負極を組み合わせた多数のセルを含むことが可能である。鉛蓄電池において、正極は通常、酸化鉛でできており、負極は鉛、炭素、活性炭およびその組み合わせなどの種々の材料でできている。加えて、1つのエネルギー貯蔵装置における異なる負極は、異なる材料で作ることが可能である。

【0021】

エネルギー貯蔵装置の正極および負極は、間にゲル電解質を配置した極板を有することが可能である。あるいは、正極および負極の一方または両方は、ゲル電解質で少なくとも部分的に囲まれた管状または螺旋状の形状を有することが可能である。

【0022】

本明細書で用いる場合、「覆った（covering）」、「覆われた（covered）」、および「囲まれた（surrounded）」は、直接的接触および間接的接触の両方を包含する。例えば、ゲル電解質または該ゲル電解質を含む複合物を電極の存在下で形成する場合、電極はゲル電解質と直接的に接触しよう。しかしながら、別の例では、ゲル電解質の形成中にフィルムまたはスペーサが電極と直接的に接触する場合、ゲル電解質は直接的接触なしに電極を覆うだろう。同様に、「少なくとも部分的に覆った（または、覆われた、または、囲まれた）」は、電極の1つ以上の表面のすべてまたは一部を覆うことを包含する。例えば、ゲル電解質を、極板を有する電池の底部でのみ形成し、電池の上部を遊離酸で満たす場合、ゲル電解質が極板の底面と直接的または間接的に接触しようと、極板の底面はゲル電解質で部分的に覆われることになる。別の例では、ゲル電解質を含む複合物を電極の表面とほぼ同じ寸法で形成し、その後、該複合物を電極の表面の間に配置した場合、複合物のゲル電解質が電極と直接的または間接的に接触するかに関わらず、ゲル電解質は電極の表面を覆う。

【0023】

プロトン伝導性ゲル電解質を形成する方法も本明細書で開示する。一例では、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを、濃酸を含む液相と混ぜる。モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせをその後、反応させて、液相を固定する共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することにより、ゲル電解質を形成する。別の変形例では、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせを、脱イオン水などの水を含み、濃酸を含まない液相と混ぜる。その別の変形例と同様に、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせをその後、反応させて、液相を固定する共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成する。水をその後、濃酸と実質的に置き換え、それによりゲル電解質を形成する。

【0024】

いずれの例でも、添加剤、自立性多孔質基材、またはその両方は、反応中に存在してよい。例えば、添加剤を反応前に、液相、および、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせと混ぜることが可能である。

【0025】

当業者は、本開示の利点とともに、多数の反応を用いて共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することが可能であることを理解しよう。例えば、モノマーを架橋剤と反応させて、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することが可能であり、オリゴマーでも同様である。ビスーアクリルアミドなどの一部の架橋剤をそれ自体で反応させて、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することが可能である。あるいは、ポリマーを架橋剤と反応させて、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することが可能である。加えて、ポリマー前駆体を形成し、その後架橋剤と反応させて、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成することが可能である。

10

【0026】

反応は電極の存在下で行い、ゲル電解質で電極を部分的にまたは完全に覆うことが可能である。例えば、正極および負極の一方または両方を電池ケーシングに配置し、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせと液相との混合物を該ケーシングに加え、その後、電極の存在下でin situ反応を行うことが可能である。同様に、反応を段階分けし、異なる場所で行うことが可能である。例えば、モノマー、オリゴマー、架橋剤、ポリマー、ポリマー前駆体、またはその組み合わせをex situで部分的に反応させ、その後、電池ケーシングに加え、そこで該反応を電極の存在下でin situで完了することが可能である。あるいは、反応をex situで行い、電極をゲル電解質で後から覆うことが可能である。本明細書で用いる場合、「in situ」は、電極と（直接的または間接的に）接触することを意味し、「ex situ」は電極と接触しないことを意味する。例えば、電極を、テフロン（登録商標）などの一時的なフィルムで覆い、該電極を囲むようにゲル電解質を形成し、そして、（遊離酸が装置の電極にアクセス可能なように）該一時的なフィルムを取り除いた場合、反応はなおin situであると考えられるだろう。

20

【0027】

あるいは、ゲル電解質または該ゲル電解質を含む複合物を型内で形成し、後から電極と接触するように配置することが可能である。型は、ゲル電解質の表面上にチャンネルまたはリブなど、任意の所望の形およびテクスチャのゲル電解質を提供するように、設計することが可能である（結果として生じるスペースは、遊離酸が、組み立てた装置の電極とゲル電解質の間に存在することを可能にしよう）。加えて、複合物は、自立性多孔質基材を型の端に置き、その結果、ゲル電解質が基材の孔のすべてを満たさないようにすることが可能であろう（孔は、遊離酸が、組み立てた装置の電極とゲル電解質の間に存在することを可能にしよう）。あるいは、複合物は、自立性多孔質基材を型内の中央に置くか、または別の方法で配置し、その結果、ゲル電解質が基材の孔の一部またはすべてを満たすようにすることが可能である。

30

【0028】

鉛電極を有するエネルギー貯蔵装置は、（ex situまたはin situのいずれかで形成した）ゲル電解質を加える前に、異なる状態の電極とともに構成することが可能である。電極は、形成されていない、形成されている、または形成および乾燥されている（即様式）ことが可能である。形成されていない電極では、電極は帯電状態ではなく、形成ステップをゲル電解質の導入後（または、該ゲル電解質を形成するために用いる1つまたは複数の成分の導入後）に行うことが可能である。形成されている電極では、形成ステップはすでに行われており、（ex situまたはin situのいずれかで形成した）ゲル電解質を導入する際、電極は帯電状態にある。即様式電極では、形成ステップはすでに行われており、電極は乾燥されて長期間の電池の保存を可能にする。ゲル電解質（または、ゲル電解質を形成するために用いた1つまたは複数の成分）を導入して、電池を再活性化することが可能である。例えば、即様式電極を有する電池を販売店に出荷し、その後、該販売店が、電池内で

40

50

ゲル電解質をin situで形成し、同時に電極を再活性化することが可能である。

【0029】

反応ステップ前のモノマー、オリゴマー、およびポリマー前駆体の非限定例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、アクリレート、メタクリレート、レゾルシノール、N-ビニルピロリドン、およびこれらの誘導体である。誘導体の非限定例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシジエトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエトキシエチル、メタクリル酸メトキシジエトキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸グリセリル、メタクリル酸プロピレングリコール、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド、N-(3-メトキシプロピル)アクリルアミド、および、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アクリルアミドが含まれる。

10

【0030】

反応ステップ前のポリマーの非限定例は、線状ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルピロリドン、またはこれらの誘導体、またはこれらのコポリマーである。

【0031】

架橋剤は、3官能分子または2官能分子などの多官能分子である。架橋剤の非限定例には、ビス-アクリルアミド、N, N'-ジアリルタルトラミド、エチレングリコールジメタクリレート、ジ(エチレングリコール)ジアクリレート、ホルムアルデヒド、およびグリオキサールが含まれる。当業者は、本開示の利点とともに、当技術分野で既知の多くの架橋剤が用いることが可能であることを理解しよう。

20

【0032】

共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成する反応は、光化学的または熱的に誘発するなど、フリーラジカル的に開始することが可能である。開始剤の非限定例は、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、および過酸化ジクミルである。当業者は、本開示の利点とともに、多くの既知の開始剤を用いることが可能であることを理解しよう。

30

【0033】

開示のゲル電解質または該ゲル電解質を含む複合物の追加の利点は、以下の実施例から明らかになる。

【実施例】

【0034】

これらの実施例で用いる具体的な成分を表1に記載する。以下の実施例では、表2で述べるように、ポリマー、モノマー、架橋剤、開始剤、および添加剤を、酸に直接溶解し、その後オープンで硬化させて、フリーラジカル重合により、酸を固定する共有結合的に架橋したポリマーネットワークを合成した。実施例1~19は、種々の開始モノマーおよび架橋剤からの、共有結合的に架橋したポリマーネットワークの合成を示す。実施例20は、架橋剤のみを用いた、共有結合的に架橋したポリマーネットワークの合成を示す。実施例21~27は、種々の開始モノマーおよび架橋剤からの、共有結合的に架橋したポリマーネットワークの合成を示す。

40

【0035】

【表 1】

化学物質	製造元	商品名	試料情報 (例えば、純度およびMW)	CAS No.	略記
1-ビニル-2-ピロリドン	Sigma-Aldrich		≥98%	88-12-0	VP
アクリルアミド	Sigma-Aldrich		≥99%	79-06-1	AAM
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	Sigma-Aldrich		97%	868-77-9	HEMA
メタクリルアミド	Sigma-Aldrich		98%	79-39-0	
2-アクリルアミド-2-メチル -1-プロパンスルホン酸	Sigma-Aldrich		99%	15214-89-8	AMPS
3-スルホプロピル アクリレートカリウム塩	Sigma-Aldrich			31098-20-1	SPAK
レゾルシノール	Sigma-Aldrich		≥99%	108-46-3	
ホルムアルデヒド	Sigma-Aldrich		37 wt. %水溶液	50-00-0	
N, N'-メチレン ビスアクリルアミド	Sigma-Aldrich		99%	110-26-9	MBAm
エチレングリコール ジメタクリレート	Sigma-Aldrich		98%	97-90-5	EGDMA
ジ(エチレングリコール) ジアクリレート	Sigma-Aldrich		75%	4074-88-8	DEGDA
(+)-N,N'-ジアリルタルトラミド	Sigma-Aldrich		≥99%	58477-85-3	DATD
グリオキサール	Sigma-Aldrich		水中で40 wt. %	107-22-2	
過硫酸アンモニウム	Sigma-Aldrich		≥98%	7727-54-0	APS
過硫酸ナトリウム	Sigma-Aldrich		98%	7775-27-1	SPS
2, 2'-アゾビス (2- メチルプロピオニトリル)	Sigma-Aldrich		98%	78-67-1	AIBN
過酸化ジクミル	Sigma-Aldrich		98%	80-43-3	DCP
リボフラビン	Sigma-Aldrich		≥98%	83-88-5	
N, N, N', N'- テトラメチルエチレン ジアミン	Sigma-Aldrich		99%	110-18-9	TEMED
炭酸ナトリウム	Sigma-Aldrich		≥99.5%	497-19-8	
硫酸ナトリウム	Sigma-Aldrich		≥99%	7757-82-6	
パニリン	Solvay	RHOVEA™		121-33-5	
ホウ酸	Sigma-Aldrich		≥99.5%	10043-35-3	
二酸化ケイ素ナノ粉末	Sigma-Aldrich		10-20nm粒子サイズ	7631-86-9	
コロイダルシリカ	Sigma-Aldrich	Ludox®HS-40	40 % (w/w) 水中懸濁物	7631-86-9	
ヒュームドシリカ	EVONIK	AERODISP® W7512S	11-13 % (w/w) 水中懸濁物		
マイクロストランド繊維	John Manville				
架橋 ポリビニルピロリドン	BASF	Luvicross®			PVP
ポリビニルピロリドン	BASF	Sokalam® K115 CQ	水中で10 % (w/w)		PVP
ポリアクリルアミド	BASF	ZETAG®7645			PAAM
ポリアクリルアミド	Sigma-Aldrich		MW:100,000 g/mol	9003-05-8	PAAM

【 0 0 3 6 】

【表 2 - 1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
モノマー		AAm	AAm	AAm	AAm
量	g	0.8	1.8	2.5	1.9
コモノマー					
量	g				
架橋剤		MBAm	MBAm	MBAm	MBAm
量	g	0.9	0.3	2.7	2.0
開始剤		APS	APS	SPS	AIBN
量	g	0.3	0.2	0.5	0.5
可溶化添加剤			硫酸ナトリウム	ホウ酸	バニリン
量	g		0.4	0.5	0.1
粒子状添加剤					
量	g				
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.3)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	64.0	17.5	64.0	40.0
ゲルの固形分量	% (w/w)	3.0	11.4	8.1	10.1
モノマー/コモノマー	mol/mol				
モノマー/架橋剤	mol/mol	2.0	13.0	2.0	2.1
モノマー/開始剤	mol/mol	10.1	28.9	18.1	8.8
ゲルの添加量	総重量に 基づく% (w/w)		2.0	0.8	0.2
硬化温度	°C	70.0	80.0	60.0	60.0
硬化時間	hr		2.0		2.0
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル
	単位	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
モノマー		AAm	AAm	AAm	AAm
量	g	1.8	5.1	0.7	1.9
コモノマー					
量	g				
架橋剤		MBAm	MBAm	MBAm	MBAm
量	g	2.0	5.5	0.7	2.0
開始剤		APS	APS	APS	APS
量	g	0.6	0.6	0.4	0.6
可溶化添加剤					硫酸ナトリウム
量	g				0.4
粒子状添加剤		コロイダル シリカ	ヒュームド シリカ	マイクロスト ランド繊維	ナノ粉末シリカ
量	g	10.0	9.4	0.1	0.4
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	30.0	128.0	18.7	40.0
ゲルの固形分量	% (w/w)	18.9	8.3	9.2	10.8
モノマー/コモノマー	mol/mol				
モノマー/架橋剤	mol/mol	2.0	2.0	2.2	2.1
モノマー/開始剤	mol/mol	9.6	27.3	5.6	10.2
ゲルの添加量	総重量に 基づく% (w/w)	9.0	0.8	0.5	1.8
硬化温度	°C	60.0	60.0	60.0	60.0
硬化時間	hr	1.0	1.0	1.5	1.0
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル

【表 2 - 2】

	単位	実施例	実施例	実施例	実施例
		9	10	11	12
モノマー		AAm	AAm	メタクリルアミド	メタクリルアミド
量	g	0.8	2.6	1.0	1.6
コモノマー					
量	g				
架橋剤		DATD	MBAm	MBAm	DATD
量	g	1.2	2.8	1.0	0.4
開始剤		APS	APS	APS	SPS
量	g	0.2	0.2	0.3	0.3
可溶化添加剤					
量	g				
粒子状添加剤					
量	g				
溶媒		硫酸(比重=1.28)	リン酸 (比重=1.68)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	25.6	64.0	25.6	25.6
ゲルの固形分量	% (w/w)	8.0	8.0	8.1	8.2
モノマー/コモノマー	mol/mol				
モノマー/架橋剤	mol/mol	2.0	2.0	1.9	10.9
モノマー/開始剤	mol/mol	10.2	43.4	8.7	18.2
ゲルの添加量	総重量に 基づく% (w/w)				
硬化温度	°C	60.0	70.0	60.0	60.0
硬化時間	hr				
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル
	単位	実施例	実施例	実施例	実施例
		13	14	15	16
モノマー		AMPS	AMPS	HEMA	SPAK
量	g	3.0	1.3	2.1	7.5
コモノマー					
量	g				
架橋剤		MBAm	DATD	EGDMA	DEGDA
量	g	1.1	0.7	1.8	3.5
開始剤		APS	APS	APS	SPS
量	g	0.3	0.2	0.7	0.7
可溶化添加剤					
量	g				
粒子状添加剤					
量	g				
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	40.0	25.6	36.0	128.0
ゲルの固形分量	% (w/w)	9.9	8.0	11.3	8.4
モノマー/コモノマー	mol/mol				
モノマー/架橋剤	mol/mol	2.0	2.0	1.8	2.0
モノマー/開始剤	mol/mol	11.0	9.8	5.3	11.0
ゲルの添加量	総重量に 基づく% (w/w)				
硬化温度	°C	60.0	60.0	80.0	60.0
硬化時間	hr	1.0		2.0	
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 透明な共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル

【表 2 - 3】

	単位	実施例	実施例	実施例	実施例
		17	18	19	20
モノマー		AAm	AAm	AAm	
量	g	1.0	2.3	1.0	
コモノマー		MAAm	AMPS	HEMA	
量	g	0.6	0.8	0.9	
架橋剤		MBA	MBA	MBA	MBA
量	g	2.3	1.1	2.1	0.7
開始剤		APS	APS	APS	APS
量	g	0.5	0.3	0.5	0.1
可溶化添加剤					
量	g				
粒子状添加剤					
量	g				
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	40.0	40.0	40.0	19.3
ゲルの固形分量	% (w/w)	9.9	9.9	10.1	4.1
モノマー/コモノマー	mol/mol	2.0	8.7	2.0	
モノマー/架橋剤	mol/mol	1.4	4.9	1.5	
モノマー/開始剤	mol/mol	9.6	26.8	9.6	10.7
ゲルの添加量	総重量に 基づく% (w/w)				
硬化温度	°C	60.0	60.0	60.0	60.0
硬化時間	hr	1.0	1.0	1.0	
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル
	単位	実施例	実施例	実施例	実施例
		21	22	23	24
ポリマー		PAAm	PAAm	PAAm	PVP
量	g	0.5	5.0	0.6	10.7
モノマー					
量	g				
架橋剤		MBA	MBA	グリオキサル	MBA
量	g	0.5	2.0	0.6	0.5
開始剤		APS	APS		APS
量	g	0.1	0.9		0.1
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	19.6	40.0	20.1	10.0
添加剤					
量	g				
固形分	% (w/w)	5.3	16.5	4.0	8.0
ゲルの添加量	総溶液重量に 基づく% (w/w)				
硬化温度	°C	60.0	60.0	60.0	70.0
硬化時間	hr		2.0	1.0	
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 透明な共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 透明な共有結合的 に架橋したゲル

【表 2 - 4】

	単位	実施例	実施例	実施例
		25	26	27
ポリマー		架橋したPVP	架橋したPVP	PVP
量	g	5.0	5.0	28.4
モノマー				AAm
量	g			0.4
架橋剤		MBA m	MBA m	MBA m
量	g	2.0	2.0	0.4
開始剤		APS	DCP	APS
量	g	0.9	0.6	0.1
溶媒		硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)	硫酸(比重=1.28)
量	g	40.0	40.0	18.0
添加剤			バニリン	
量	g		0.1	
固形分	% (w/w)	16.5	16.1	8.0
ゲルの添加量	総溶液重量に基づく%(w/w)		0.1	
硬化温度	°C	60.0	60.0	70.0
硬化時間	hr	1.0	1.0	
結果の記述		酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い共有結合的 に架橋したゲル	酸を含有する、 白い(または透明な) 共有結合的に 架橋したゲル

10

20

【0037】

(実施例28)

UV開始を用いて調製した架橋ポリ(アクリルアミド)ゲル

30

以下の溶液をUV誘発フリーラジカル重合することにより、共有結合的に架橋したポリ(アクリルアミド)ゲル(9%(w/w))を調製した。

0.7g AAm

0.8g MBA m

0.03g リボフラビン(≥98%; Sigma-Aldrich)

0.11g APS

18.4g 硫酸(比重=1.28)

【0038】

AAmとMBA mのモル比、および、AAmとAPSのモル比は、それぞれ約2:1および22:1である。溶液を、コンパクトUVランプ(UVL-21; UVP)を用いて室温でUV光にあて、重合を開始した。黄色い、共有結合的に架橋した、酸を固定した、ポリマーネットワークを合成した。

40

【0039】

(実施例29)

加速UV開始を用いて調製した架橋ポリ(アクリルアミド)ゲル

以下の溶液をUV誘発フリーラジカル重合することにより、共有結合的に架橋したポリ(アクリルアミド)ゲル(9%(w/w))を調製した。

0.7g AAm

0.8g MBA m

0.03g リボフラビン(≥98%; Sigma-Aldrich)

50

0. 11 g APS
 0. 14 g TEMED
 18. 4 g 硫酸 (比重 = 1. 28)

【0040】

AAmとMBAmのモル比、および、AAmとAPSのモル比は、それぞれ約2:1および22:1である。溶液を、コンパクトUVランプ (UVL-21; UVP) を用いて室温でUV光にあて、重合を開始した。黄色い、共有結合的に架橋した、酸を固定した、ポリマーネットワークを合成した。

【0041】

(実施例30)

架橋レゾルシノール-ホルムアルデヒドゲル

幅100mm×長さ150mm×厚み4mmのガラス繊維ニードルマット (Type G 300、Evalith (商標)、Johns Manville) を含浸させた後、以下の溶液を熱的に誘発して重合することにより、脱イオン水中で共有結合的に架橋したレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルを調製した。

4. 4 g レゾルシノール (≥99%; Sigma-Aldrich)
 6. 4 g ホルムアルデヒド (37重量%水溶液; 10%~15% MeOH; Sigma Aldrich)
 2. 0 g 0. 1M炭酸ナトリウム (≥99. 5%; Sigma-Aldrich)
 62. 8 g 脱イオン水

【0042】

溶液は、モル比が200:1のレゾルシノールと炭酸ナトリウム開始剤 (9% (w/w) の固形分) を含んでいた。ガラス繊維ニードルマットをレゾルシノール-ホルムアルデヒド溶液に10分間浸した。それをその後、密閉したプラスチック容器内に置き、3時間90℃で加熱し、ガラス繊維マット内に、赤い、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを形成した。この共有結合的に架橋したポリマーゲル複合物をその後室温まで冷まし、硫酸 (比重 = 1. 3) 槽に置いた。該複合物を硫酸と複数回交換して、共有結合的に架橋したポリマーネットワーク複合物に有害効果がないことを示した。

【0043】

(実施例31)

架橋ポリ (アクリルアミド) 電解質を有する試験セル

以下のように、共有結合的に架橋したゲル電解質を有する、試験を準備した。正極および負極を、6ボルトAGM鉛蓄電池 (Powersonic 6100F) から取り出した。取り出した電極のタブにリード線をはんだ付けし、該電極を、ポリカーボネートプレートおよびEPDMゴムガasketを有する、厚み3/32インチの単セル試験電池と組み合わせて、電極間に間隔を設けた。ポリカーボネートプレートを加工して、電極の外側の酸のための浅い窪みと、セルと一緒にボルト締めするための穴を設けた。適所に電極を有するボルト締めしたアセンブリを、比重1. 28の硫酸で満たし、ベルジャーに置き、10分間真空にして、閉じ込められた気体を取り除き、ゲルを添加する前に電極が確実に酸で満たされるようにした。この酸はゲルを加える直前にセルの外部から注いだ。

【0044】

以下の溶液を熱的に誘発してフリーラジカル重合することにより、試験セル用の共有結合的に架橋したポリ (アクリルアミド) ゲル (8% (w/w)) 電解質を、硫酸中で調製した。

2. 64 g AAm
 2. 87 g MBAm
 0. 06 g APS
 64. 29 g 硫酸 (比重 = 1. 28)

【0045】

AAmとMBAmのモル比およびAAmとAPSのモル比は、それぞれ約2:1および

10

20

30

40

50

1 4 1 : 1 だった。A A m および M B A m を硫酸に溶解し、水槽中で 6 3 °C まで加熱し、その後 A P S を加えることにより、白い、共有結合的に架橋したポリマーネットワークを調製した。このプレゲル溶液を、A P S を加えた後、3 0 秒間そのままにして最初の架橋反応および重合反応を行った。プレゲル溶液をその後素早く、上記のように酸が入っていない試験セルに注いだ。重合反応および架橋反応が完了に近づくにつれ、セル内の P b (負) 電極と P b O₂ (正) 電極との間、および、電極とポリカーボネートプレートとの間の窪みに、連続した白いゲルが急速に生じた。電極の間およびその周りの酸は完全に固定された。ゲル電解質の上またはその周りには遊離酸は見えなかった。

【0046】

(実施例 3 2)

実施例 3 1 で作製した試験セルのサイクル試験

実施例 3 1 においてゲル電解質を用いて作製した試験セルを、電源と、電池試験システム (MACCOR model 4000、MACCOR Inc.、オクラホマ州タルサ) の検知リード線とに接続した。試験セルを以下のようにサイクルにかけた。

0. 4 A 電流で 2. 4 5 V まで充電し、その後、電流が 0. 0 3 A に降下するまで 2. 4 5 V で保持した。

1 5 分間 0. 5 A の電流で、続いて 3 0 秒パルス毎に 1. 0 A、その後 0. 5 A で、終端の放電電圧が 1. 7 V になるまで放電した。

【0047】

試験セルをサイクルに 1 2 回かけ、図 1 に示すように、1. 7 7 ~ 2. 1 0 アンペア時 (A h) という放電容量を得た。

【0048】

(実施例 3 3)

実施例 3 1 で作製した試験セルの分極試験

実施例 3 1 においてゲル電解質を用いて作製した試験セルを環境チャンバ (Tenney Junior、Thermal Product Solutions、ペンシルバニア州、ニュー・コロンビア) に置き、電源と、電池試験システム (MACCOR model 4000、MACCOR Inc.、オクラホマ州タルサ) の検知リード線とに接続した。チャンバの温度を、1 時間の間 3 0 °C で平衡させ、試験セルを実施例 3 2 のサイクル試験のように完全に充電した。試験セルをその後、2 つの電極の対向面について 8. 4 ~ 6 7 5 m a / c m² という電流密度範囲に対応させて、0. 2 4 から 1 9. 3 A へ電流の割合を増加させながら、短 (5 秒) パルス間放電した。各パルスの間で 1 0 分の休止を行った。この手順を、環境チャンバを 0 °C および再度 - 3 0 °C で平衡させながら繰り返した。これらの試験は、分極曲線群 (図 2) をもたらした。該曲線群は、電池が、最も高い電流時でさえ低抵抗性と良好な輸送特性を有することを示す。

【0049】

〔比較例 1〕

A G M を用いて作製した試験セル

試験セルを、実施例 3 1 に記載したものと同一の電極、ならびに、同一のボルト締めしたポリカーボネートおよび E P D M ゴムハードウェアを用いて作製した。ただし、電極間および電極外のスペースを、厚み 2. 0 2 m m および坪量 2 9 2 g / m² の A G M セパレータ (Yingkou Zhongjie Shida Separator Co. Ltd.) で埋めた。ボルト締めしたアセンブリを、比重 1. 2 8 の硫酸で満たし、ベルジャーに置き、1 0 分間真空にして、閉じ込められた気体を取り除き、電極が確実に酸で満たされるようにした。得られた試験セルは、電極および A G M の孔スペースが酸で満たされており、そうして電気試験のための準備が整った。

【0050】

〔比較例 2〕

比較例 1 で作製した試験セルのサイクル試験

比較例 1 の A G M を用いて作製した試験セルを、電源と、電池試験システム (MACCOR model 4000、MACCOR Inc.、オクラホマ州タルサ) の検知リード線とに接続した。試験セ

10

20

30

40

50

ルを以下のようにサイクルにかけた。

0. 4 A 電流で 2. 4 5 V まで充電し、その後、電流が 0. 0 3 A まで降下するまで 2. 4 5 V で保持した。

1 5 分間 0. 5 A で、続いて 3 0 秒パルス毎に 1. 0 A、その後 0. 5 A で、1. 7 V まで放電した。

【0051】

試験セルをサイクルに 1 1 回かけ、図 3 に示すように、2. 1 7 ~ 2. 4 2 アンペア時 (A h) という放電容量を得た。

【0052】

〔比較例 3〕

比較例 1 で作製した試験セルの分極試験

比較例 1 において A G M を用いて作製した試験単セルを環境チャンバ内に置き、電源と、電池試験システムの検知リード線とに接続した。チャンバの温度を 1 時間の間 3 0 °C に平衡させ、試験電池を比較例 2 のサイクル試験のように完全に充電した。電池をその後、2 つの電極の対向面について 8. 4 ~ 6 7 5 m a / c m ² という電流密度範囲に対応させて、0. 2 4 から 1 9. 3 A へ電流の割合を増加させながら、短 (5 秒) パルス間放電した。各パルスの間で 1 0 分の休止を行った。この手順を、環境チャンバを 0 °C および - 3 0 °C で平衡させながら繰り返した。これらの試験は、分極曲線群 (図 4) をもたらした。該曲線群は、電池が良好な抵抗性と輸送特性を有するものの、それは実施例 3 1 の、共有結合的に架橋した酸ゲル電解質で満たしたセルよりもわずかに劣ることを示す。図 5 は、図 2 (X P G) に示す例示的な共有結合的に架橋したゲル電解質の試験セルと、図 4 (A G M) に示す比較 A G M 試験セルの、3 0 °C における分極曲線を重ね合わせたものである。これは、共有結合的に架橋したゲル電解質の低いイオン抵抗性を示す。

【0053】

(実施例 3 4)

一段階形成を用いた、架橋ポリ (アクリルアミド) ゲル電解質を含む 1 2 V S L I 電池一段階形成プロセスを用いて、共有結合的に架橋したポリ (アクリルアミド) ゲル電解質を含む 1 2 V 群 3 5 S L I 鉛蓄電池を調製した。開始剤溶液を加えることによりモノマー溶液をフリーラジカル重合することで、ゲルを調製した。2 9. 1 g の A A m および 3 1. 5 g の M B A m を、比重 1. 2 6 の硫酸 2. 5 L で溶解することにより、モノマー溶液の各バッチを調製した。8. 7 g A P S および 6. 6 g の硫酸ナトリウムを、比重 1. 2 6 の硫酸 1. 5 L に溶解することにより、開始剤溶液の各バッチを調製した。

【0054】

6 編の電極を含み、各編は 6 個の正極および 5 個の負極を含む群 3 5 電池を得て、該編を一体に溶接した。ポリエチレンセパレータエンベロープを正極から取り除き、多孔質のガラスマット (Johns Manville B25) のシートと置き換えた。該シートは、ゲル形成の前に電池で短絡が起きないように各負極を覆うように折り曲げた。電池を短絡について試験し、該編を直列で一体に溶接した。

【0055】

5 8 7 m L のモノマー溶液と 1 1 3 m L の開始剤溶液との混合物を、乾燥した未形成の電池の各セルに加えた。数分後、白い、共有結合的に架橋したポリマーネットワークが形成された。ゲル電解質電池を一定電流で形成した。

【0056】

電池を、Mazda 3 自動車を起動させることにより試験した。これは何度も行った。

【0057】

(実施例 3 5)

2 段階形成を用いた、架橋ポリ (アクリルアミド) ゲル電解質を含む 1 2 V S L I 電池 2 段階形成プロセスを用いて、架橋したポリ (アクリルアミド) ゲル電解質を含む 1 2 V 群 3 5 S L I 鉛蓄電池を調製した。この方法では、実施例 3 4 で挙げた A A m、M B A m、A P S、硫酸ナトリウム、および硫酸を同量用いて、溶液を作製した。本実施例の 2

10

20

30

40

50

段階プロセスで用いる硫酸は、比重が 1.28 だった。

【0058】

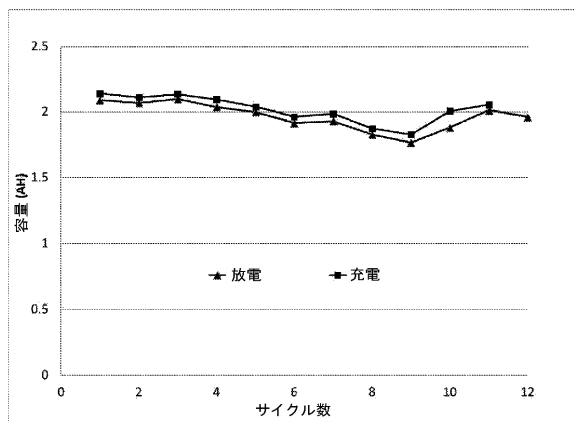
実施例 34 に記載のように、ガラスマット (Johns Manville B25) を用いて乾燥した電池を調製した。比重 1.26 の硫酸を各セルに加え、一定電流形成プロセスを用いて電池を形成した。形成後、比重 1.26 の酸を電池の外部から注ぎ、その後、587 mL のモノマー溶液と 113 mL の開始剤溶液との混合物を各セルに加えた。数分後、白い、共有結合的に架橋したポリマーネットワークが形成された。

【0059】

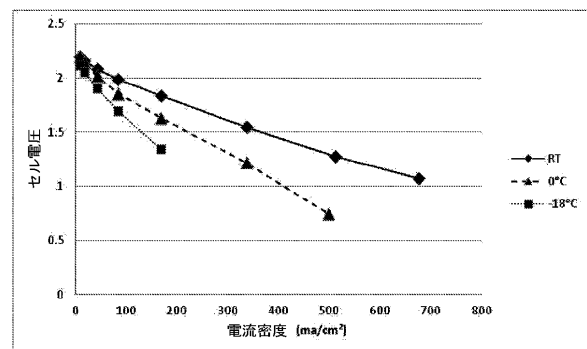
ゲル電解質電池を、Mazda 3 自動車を起動させることにより試験した。これは何度も行った。

10

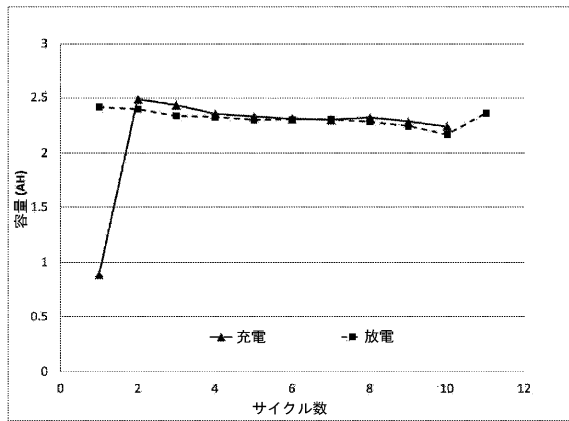
【図 1】



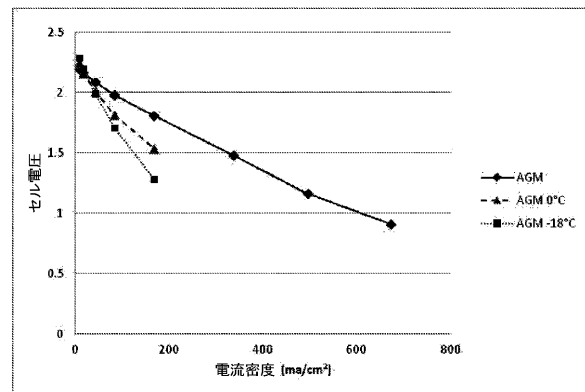
【図 2】



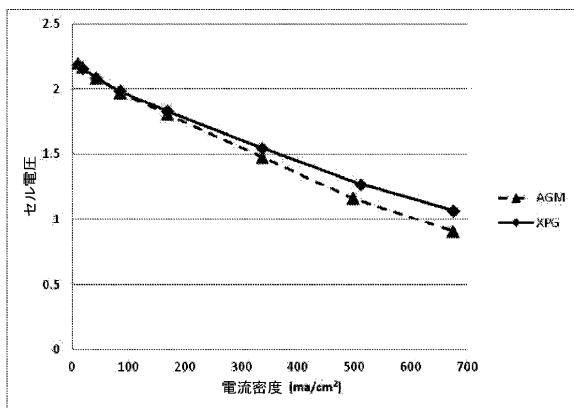
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US15/31215
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 8/02, 8/10; B01D 69/14 (2015.01) CPC - H01M 8/0239, 8/1027; B01D 69/141 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). Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched IPC(8): H01M 8/02, 8/10; B01D 69/14, 71/38, 71/40 (2015.01); CPC: H01M 8/0239, 8/0252, 8/1027, 8/1032, 8/1088, 2300/0082, 2300/0085; B01D 69/141, 71/38, 71/40; Y02E 60/521 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7,119,126 B2 (CALLAHAN, RW et al.) 10 October 2006; column 4, lines 45-50; column 6, lines 60-65; column 8, lines 45-50; column 11, lines 60-65; column 13, lines 55-60	1-2, 4-10, 12-15, 17-22, 24-25, 26/24-25, 27/24-25, 28/24-25, 29/24-25, 30/24-25, 31/30/24-25, 32/24-25, 33/32/24-25, 34/32/24-25, 35/32/24-25, 36/24-25
Y		11
X	US 4,708,981 A (ZUPANCIC, JJ et al.) 24 November 1987; column 7, lines 34-50; claim 1;	1-6, 8
Y	WO 2011/133677 A1 (AMTEK RESEARCH INTERNATIONAL, LLC) 27 October 2011; paragraphs [0013], [0034]	11
A	US 5,402,306 A (MAYER, ST et al.) 28 March 1995; entire document	1-15, 17-22, 24-36
A	US 6,982,959 B2 (KURANO, MR et al.) 08 November 2005; entire document	1-15, 17-22, 24-36
A	US 6,358,651 B1 (CHEN, M et al.) 19 March 2002; entire document	1-15, 17-22, 24-36
A	US 6,523,699 B1 (AKITA, H et al.) 25 February 2003; entire document	1-15, 17-22, 24-36
☐ 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 4 August 2015 (04.08.2015)		Date of mailing of the international search report 18 AUG 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSF: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US15/31215

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 16, 23
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(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, 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, KN, KP, KR, 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, UA, UG, US

(72)発明者 キム チュンスン

アメリカ合衆国 オレゴン州 97355 レバノン シー 217 マッキンニー レーン 211

(72)発明者 ロバート アール ウォーターハウス

アメリカ合衆国 オレゴン州 97374 シオ ケリー ロード 38056

(72)発明者 リチャード ダブリュー ペカラ

アメリカ合衆国 オレゴン州 97330 コーヴァリス ノースウェスト ボックスウッド ドライブ 4356

(72)発明者 エリック ビー ホステトラ

アメリカ合衆国 オレゴン州 97333 コーヴァリス サウスウェスト フォーティナイン ス ストリート 1849 ナンバー 204

Fターム(参考) 5H028 AA02 AA06 BB10 CC12 CC17 EE05 EE06 FF09 FF10 HH03
5H050 AA12 BA10 CA06 CB07 CB09 CB15 DA17 DA19 FA04 GA22