

(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2018-503221

(P2018-503221A)

(43) 公表日 平成30年2月1日 (2018. 2. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 1
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/137 (2010.01)	HO 1 M 4/137	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-530293 (P2017-530293)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月8日 (2015. 12. 8)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/053371
 (87) 国際公開番号 W02016/092199
 (87) 国際公開日 平成28年6月16日 (2016. 6. 16)
 (31) 優先権主張番号 1462165
 (32) 優先日 平成26年12月10日 (2014. 12. 10)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

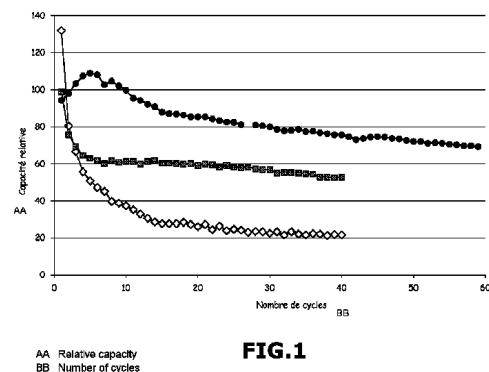
(71) 出願人 513306615
 ブルー ソリューション
 フランス国, エフ-29500 エルゲー
 ガベリック, オデ
 (71) 出願人 514255523
 サントレ ナティオナル ド ラ ルシェ
 ルシェ シアンティフィク
 フランス国, エフ-75016 パリ, リ
 ユ ミシエール-アンジュ, 3
 (71) 出願人 510187118
 ユニヴェルシテ・ドゥ・ナント
 フランス・F-44000・ナント・ケ・
 ドゥ・トゥルヴィル・1
 (74) 代理人 110001416
 特許業務法人 信栄特許事務所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機リチウム電池

(57) 【要約】

本発明は、高エネルギー密度及び高電力密度を有する有機リチウム電池の分野に関する。特に、本発明は、酸化還元有機化合物をベースとする正極と、二軸延伸ポリプロピレンからなる多孔質セパレータとを含む有機リチウム電池及びその製造方法に関する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- リチウム金属又はリチウム金属の合金を含む負極、
 - 任意に集電体に支持された正極であって、少なくとも 1 つの酸化還元有機構造体と、少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_1 と、少なくとも 1 つの電子伝導性を発現する物質とを含み、前記酸化還元有機構造体が、元素硫黄 S_8 及び少なくとも 1 つの $S-S$ 結合を含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なる正極、及び、
 - 電解質で含浸された多孔質セパレータ
- を含む有機リチウム電池であって、

該多孔質セパレータが少なくともポリプロピレンを含む二軸延伸セパレータであり、該電解質が少なくとも 1 つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルと少なくとも 1 つのリチウム塩 L_1 とを含むことを特徴とする有機リチウム電池。

10

【請求項 2】

低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルが、 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルであることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

多孔質セパレータが、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを示すことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

多孔質セパレータが、50 体積 % 以上の空孔率を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電池。

20

【請求項 5】

多孔質セパレータが、 $50\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の平均サイズを有する細孔を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 6】

多孔質セパレータが、少なくとも 5 mm の破断時伸びを示すことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】

多孔質セパレータが、 $50 \sim 500\text{ s} / 100\text{ cm}^3$ の範囲のガーレー型の多孔性を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電池。

30

【請求項 8】

多孔質セパレータが、どのような厚みでも、厳密に 15 % 未満の縦方向の熱収縮及び / 又は横方向の熱収縮を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 9】

リチウム塩 L_1 が、フッ化リチウム (LiF O_3)、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル)イミド (Li T F S I)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (Li P F_6)、フルオロホウ酸リチウム (Li B F_4)、メタホウ酸リチウム (Li B O_2)、過塩素酸リチウム (Li C l O_4)、硝酸リチウム (Li N O_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (Li F S I)、リチウムビス(オキサト)ボレート (Li B O B 又は $\text{Li B (C}_2\text{O}_4)_2$) 及びそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電池。

40

【請求項 10】

電解質がゲル化ポリマー電解質であり、さらに少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_2 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 11】

ポリマーバインダー P_2 が、エチレンのホモポリマー及びコポリマー；プロピレンのホモポリマー及びコポリマー；エチレンオキシド、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン又はアリルグリシジルエーテルのホモポリマー及びコポリマー並びにそれらの混合物；ハロゲン化ポリマー；アニオン型の非電子伝導性ポリマー；ポリアク

50

リレート；カチオン型のポリマー；並びにそれらの混合物の１つから選択できることを特徴とする請求項１０に記載の電池。

【請求項１２】

ゲル化ポリマー電解質が、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、２０～７０重量％のポリマーバインダー P_2 を含むことを特徴とする請求項１０又は１１に記載の電池。

【請求項１３】

ゲル化ポリマー電解質が、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、１５～４５重量％のリチウム塩 L_1 を含むことを特徴とする請求項１０～１２のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１４】

ゲル化ポリマー電解質が、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、５～４０重量％の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含むことを特徴とする請求項１０～１３のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１５】

電解質が液体電解質であり、該液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度が０．５～８モル／１であることを特徴とする請求項１～９のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１６】

正極が、該正極の全重量に対して少なくとも４５重量％の酸化還元有機構造体を含むことを特徴とする請求項１～１５のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１７】

酸化還元有機構造体が、少なくとも２つのカルボニル $C=O$ 官能基、２つのチオン $C=S$ 官能基又は２つのイミン $C=N$ 官能基を含むことを特徴とする請求項１～１６のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１８】

正極が、該正極の全重量に対して、１～３０重量％の電子伝導性を発現する物質を含むことを特徴とする請求項１～１７のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１９】

電子伝導性を発現する物質が、カーボンブラック、 sp カーボン、アセチレンブラック、炭素繊維及びナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、金属粒子及び繊維、並びに、それらの混合物の１つから選択されることを特徴とする請求項１～１８のいずれか一項に記載の電池。

【請求項２０】

正極が、該正極の全重量に対して、２～３０重量％のポリマーバインダー P_1 を含むことを特徴とする請求項１～１９のいずれか一項に記載の電池。

【請求項２１】

ポリマーバインダー P_1 が、エチレンのホモポリマー及びコポリマー；プロピレンのホモポリマー及びコポリマー；エチレンオキシド、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン若しくはアリルグリシジルエーテルのホモポリマー及びコポリマー並びにそれらの混合物；ハロゲン化ポリマー；ポリアクリレート；ポリアルコール；電子伝導性ポリマー；カチオン型のポリマー；アニオン型のポリマー；並びにそれらの混合物の１つから選択されることを特徴とする請求項１～２０のいずれか一項に記載の電池。

【請求項２２】

請求項１～２１のいずれか一項に記載の有機リチウム電池の製造方法であって、以下の工程を含むことを特徴とする方法：

A) 請求項１～２１のいずれか一項に定義される液体電解質又はゲル化ポリマー電解質の調製工程；及び、

B) 請求項１～２１のいずれか一項に定義される正極、負極及び多孔質セパレータを組み立てる工程、

該方法は、さらに以下の工程の一方又は他方を含む：

C - １) 工程A)で調製した液体電解質を用いて、B)工程で得られた組み立て品を含浸

10

20

30

40

50

する工程；又は

C - 2) 工程 B) の組み立ての前に、工程 A) で調製したゲル化ポリマー電解質を用いて、多孔質セパレータを含浸する工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高エネルギー密度及び高電力密度を有する有機リチウム電池の分野に関する。特に、本発明は、酸化還元有機化合物をベースとする正極と、二軸延伸ポリプロピレンからなる多孔質セパレータとを含む有機リチウム電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

リチウム電池は、特に携帯電話、モバイルコンピュータ及び軽量機器などの携帯用装置又は2輪の輸送手段（自転車、原動機付自転車）若しくは四輪の輸送手段（電気自動車若しくはハイブリッド自動車）などの比較的重い装置を含む多数の装置において不可欠な構成要素となっている。それらはまた、固定エネルギー貯蔵の分野における用途についても広く研究されている。

【0003】

リチウム金属電池は、少なくとも1つの負極と少なくとも1つの正極を含み、その間に液体電解質を含浸したセパレータ又は固体ポリマー電解質が配置され、それ自体が電極の物理的分離とリチウムイオンの輸送の両方を提供する。負極は、リチウム金属又はリチウム合金のシートからなり、必要に応じて集電体によって支持される。そして、正極は、リチウムイオンを可逆的に挿入することができる少なくとも1つの正極活物質を含む電極材料を支持する集電体、任意にバインダーの役割を果たすポリマー（例えば、ポリ（フッ化ビニリデン）又はPVDF）及び/又は任意に電子伝導性を発現する物質（例えば、カーボンブラック）からなる。その液体電解質は、例えば、イオンの輸送及び解離を最適化するために選択された溶媒中の溶液中のリチウム塩（例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 など）からなる。従来の電解質溶媒（例えば、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなど）は、約1〜1.5モル/lのリチウム塩で通常の条件下で飽和される。そのセパレータは、その部分で、短絡の危険性を防止するために、2つの電極間に完全な絶縁を提供し、以下を有する：

20

30

- ・充放電サイクル中の活物質の体積の変化に起因するストレスに耐えるための適切な機械的強度；
- ・腐食性の高い溶液（すなわち、電解液）中に浸漬するため、長期間持ちこたえることを保証する十分な化学耐性；並びに、
- ・電解質のアニオン及びカチオンの拡散を可能にし、且つ、一方の電極から他方の電極への活物質の輸送を防止する適切な多孔質構造。

【0004】

通常、該セパレータは、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）をベースとするポリマー材料製又は繊維（例えば、ガラス繊維若しくは木材繊維）製などの、電子を伝導しない多孔質材料で作られる。

40

【0005】

電池の動作中、リチウムイオンは電解質を通して電極の一方から他方へ通過する。電池の放電中、電解質で一定量のリチウムが正極活物質と反応し、等量が負極の活物質から電解質中に挿入され、電解質中のリチウムの濃度は一定に維持される。正極へのリチウムの挿入は、外部回路を介して負極から電子を供給することによって相殺される。充電中には、その逆の現象が起こる。

【0006】

リチウム電池の様々な構成要素は、可能な限り低コストで、高いエネルギー密度及び良好なサイクル安定性を有し、安全に作動する電池を製造するように選択される。

50

【0007】

歴史的理由からだけでなく、電気化学的性能レベルの理由からも、現在商業化されている技術は、主にCo、Mn、Ni又はFeなどの遷移金属をベースにした無機電極材料の実質的に排他的な使用に基づいている。しかしながら、これらの無機電極材料（例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ など）は、電池の爆発の危険性、その高い毒性、そのリサイクルの難しさ、その高コスト及び／又はその低い比容量などの多くの欠点を示す。さらに、これらの無機材料は、通常、地質学的（すなわち、再生不可能な）起源の資源から調製され、そのプロセスにおいてエネルギーを消費する。電池生産量の見通し（リチウムイオン技術では年間数十億ユニット）を考慮すると、長期的にはこれらの無機電極材料がもはや大量に入手できなくなるリスクがある。さらに、既存の技術はいずれも要求を完全に満たしておらず、一方、新しい環境基準が欧州レベルで現れている。（http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/directive_2006/66/ECを参照）

10

【0008】

こうした中、正極活物質として、酸化還元有機構造体、すなわち特に電子を電極と交換して同時にリチウムイオンと組み合わせることによって1つ以上の可逆的酸化／還元反応を行うことができる有機構造体（例えば、ニトロキシド誘導体、ポリ芳香族化合物）を含む有機リチウム電池の開発により、いくつかの可能性が期待される。まず、第一に、該酸化還元有機構造体は、再生可能な資源から得られる可能性がある化学元素（特に、C、H、N、O、S）を含むという利点を示す。すなわち該再生可能な資源は、比較的豊富に該化学元素を提供する。次に、これらは比較的穏やかな温度で簡単な燃焼によってかなり容易に破壊される。さらに、それらの電気化学的特性（イオン及び電子伝導特性、酸化電位の値、比容量）は、適切な官能化（例えば、酸化還元中心に近い求引基の取り込み）によって調節することができる。最後に、該酸化還元有機構造体は通常 1 g/cm^3 程度の相対密度を有する。これらは無機電極材料よりも軽いので、結果としてリチウム電池の重量が減少する。

20

【0009】

80年代の初めに、専ら新しい酸化還元有機構造体の探索に重点を置き、酸化還元有機構造体を正極として使用可能とするために必要な基本特性が、電気活性、可逆性及び実質的に電解質に不溶性であることが示されて以来、有機リチウム電池の研究が行われた。

30

【0010】

例として、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリアセチレン又はポリアクリロキシ（TEMPO）（TEMPO：2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - N - オキシル）などのπ共役導電性ポリマーは、正極材料としてリチウム電池に使用されている。しかしながら、これらの酸化還元有機構造体は、通常、酸化／還元反応の間、モノマーあたり0.5電子を超える交換ができないという事実により、 100 mAh/g 程度の低い比容量を示す。

40

【0011】

通常、芳香族核上に存在する2つのカルボニル官能基によって特徴付けられるキノンであるキノン誘導体の正極活物質としての使用も、ますます関心を集めている。一例として、1, 4 - ベンゾキノン及び9, 10 - フェナントレンキノン（2つのカルボニル官能基を示す）は、それぞれ、 500 mAh/g 及び 256 mAh/g 程度の高い理論的比容量を有する。また、それらは理論的には2電子酸化／還元反応を起こすことができる。特に、特許文献1は、リチウム金属からなる負極；活物質として9, 10 - フェナントレンキノンを含む正極；プロピレンカーボネート溶液中の LiClO_4 からなる液体電解質；及び前記液体電解質を含浸させたセパレータを含む有機リチウム電池を記載する。その電池は、その放電容量に関して良好な安定性を示す。しかし、酸化／還元反応の可逆性は不十分であり、平均放電電圧は比較的低い（すなわち、2 ~ 2.5ボルト程度）。同様の結果

50

がアントラキノンでも得られた。

【 0 0 1 2 】

したがって、多数のカルボニル官能基（例えば、3又は4個のカルボニル官能基）を含むキノンが、有機リチウム電池の電気化学的性能レベルを改善するために提供されている。例えば、非特許文献1は、リチウム金属のシートからなる負極；活物質として5, 7, 12, 14 - ペンタセンテトロン（PT）を含む電極材料を担持するアルミニウムからなる集電体、電子伝導性を発現する物質としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンからなる正極； γ - ブチロラクトン中の1 mol / l 溶液としてリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）からなる液体電解質；並びに前記液体電解質で含浸したガラス繊維からなるセパレータを含む有機リチウム電池を記載する。しかし、初期の比容量は300 mAh / g 程度であり、10サイクル後には170 mAh / g に低下するので、この電池のサイクル耐性は低いままである。このサイクルに対する低い安定性は、主に、液体電解質の溶媒（ ρ - ブチロラクトン（参照）中の正極活物質（PT）の溶解性に関連している。これは、低モル質量（すなわち、3000 g / mol 未満のモル質量）の酸化還元有機構造体の大部分が、液体電解質の溶媒に可溶性であるためである。そのため、電極活物質として酸化還元有機構造体を用いると、集電体と前記活物質との間の電子伝導性が不十分となり、反応性が低下する。また、酸化還元反応に関与する可能性のある活物質の濃度が低下し、電池の容量が低下する。

10

【 0 0 1 3 】

またインジゴチン又は2 - (1, 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - 1, 2 - ジヒドロ - 3 H - インドール - 3 - オンとしても知られているインジゴ染料などのインドリン - 3 - オンがベースの他の酸化還元有機構造体も提供されている。特に、非特許文献2は、リチウム金属のシートからなる負極；活物質としてインジゴチンを含む電極材料を担持するアルミニウムからなる集電体、電子伝導性を発現する物質としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンからなる正極；プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合物中の1 mol / l 溶液としてのリチウムヘキサフルオロホスフェート（LiPF₆）からなる液体電解質；並びに前記液体電解質で含浸したセパレータを含む有機リチウム電池を記載している。ここでもまた、約10サイクル後に比容量が200 mAh / g から20 mAh / g に低下し、サイクルに対する低い安定性が明らかになった。

20

30

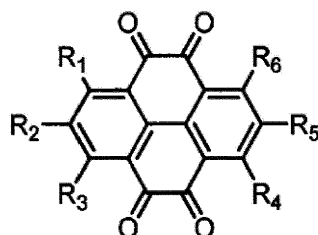
【 0 0 1 4 】

電解質中での活物質の溶解を回避するために、特許文献2には、リチウム金属のシートからなる負極；下記一般式（1）に対応するピレン - 4, 5, 9, 10 - テトラオン型の酸化還元有機構造体を含む電極材料を担持するアルミニウムからなる集電体、電子伝導性を発現する物質としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンからなる正極；エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物中の1 mol / l 溶液としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）からなる液体電解質；並びに前記液体電解質で含浸したポリエチレンからなる多孔質セパレータを含む有機リチウム電池の製造が記載されている。

40

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



(1)

【 0 0 1 6 】

50

有機リチウム電池の性能レベルは、耐サイクル性及び平均放電電圧の点で改善される。しかしながら、式(1)に対応する酸化還元有機構造体の調製は複雑であり(すなわち、それは多数の工程を含む)、長時間にわたる。

【0017】

同時に、特許文献3は、ポリプロピレン及びポリエチレンをベースとする多孔質二軸延伸フィルムの製造と、フィルタ、電気化学セルのセパレータ、逆浸透膜、防水膜、自動車付属品のコーティング、病院や電子クリーンルームで使用する手術用ドレープ及び保護衣類などの多数の用途におけるその使用を記載している。しかしながら、ポリマー材料からなる前記多孔質二軸延伸フィルムは、有機リチウム電池に使用するために特異的に最適化されていない。これは、特定の用途で望まれる性能レベルにセパレータが依存するからである。すなわち記載されている多孔性フィルムでは、十分な電気化学的安定性及び十分な機械的強度(例えば、5 μm を超える細孔のサイズ)及び数サイクルにわたる安定した放電容量を保証することができない。これは、細孔のサイズが約20 μm のオーダーの値に達することができるため、そのようなセパレータは、非常に大きい厚さを示さない限り、酸化還元有機構造体の拡散だけでなく短絡の発生が予測されるからである。したがって、想定された電池の体積によるエネルギー密度を、著しく低下させる結果となる。さらに、前記セパレータが適合する溶媒の種類が特定されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

20

【特許文献1】特開昭56-86466号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第2546907号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0492942号明細書

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献1】Yao et al. [Int. J. of Electrochem. Sci., 2011, 6, 2905]

【非特許文献2】Yao et al. [Chem. Letters, 2010, 39, 950]

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

従って、本発明の目的は、上記先行技術の欠点を克服し、比較的安価で、リサイクル可能な非毒性の出発材料を使用し、特にサイクルに対する抵抗性の点で良好な電気化学的性能レベルを示す、効率的な有機リチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

これらの目的は、以下に記載する本発明によって達成される。

【図面の簡単な説明】

【0022】

40

【図1】実施例で作製した電池B-1、B-2及びB-3の比容量をサイクル数の関数として示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

従って、本発明の第1の対象は、以下を含む有機リチウム電池であり：

- リチウム金属又はリチウム金属の合金を含む負極；
- 任意に集電体に支持された正極(前記正極は、1つ以上の酸化還元有機構造体と、少なくとも1つのポリマーバインダー P_1 と、電子伝導性を発現する少なくとも1つの物質とを含み、前記酸化還元有機構造体は、元素硫黄 S_8 及び少なくとも1つの $S-S$ 結合を含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なる)；並びに、

50

- 電解質で含浸された多孔質セパレータ；

前記有機リチウム電池は、該多孔質セパレータが少なくともポリプロピレンを含む二軸延伸セパレータであり、該電解質が少なくとも１つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルと少なくとも１つのリチウム塩 L_1 とを含むことを特徴とする。

【００２４】

すなわち、本特許出願の発明者らは、有機リチウム電池の電解質において、低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルの存在と組み合わせて、少なくともポリプロピレンを含む二軸延伸セパレータを使用することは、特に多数のサイクルにわたる放電中の比容量の安定性の点で、前記電池の電気化学的性能レベルを著しく改善し、リチウムイオンの輸送を最適化できることを見出した。

10

【００２５】

また、本発明の有機リチウム電池に使用される二軸延伸セパレータは、電池の正電極からの酸化還元有機構造体の拡散を防止又は制限しながら、電極の電気的分離を確実にすることを可能にする。さらに該セパレータは、前記電解質が液体又は固体（例えば、ゲル化ポリマー電解質）の形態のどちらであるかに関わらず、電池の電解質に対して安定である。

【００２６】

さらに本発明の有機リチウム電池は、特に新しい官能基の付加によってその構造を改変する必要なく、種々の酸化還元有機構造体と共に使用できるという利点を示す。

【００２７】

本発明において「低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル」とは、約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下、好ましくは約 $2000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下、より好ましくは約 $600\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルを意味する。

20

【００２８】

本発明の特定の実施形態において、該セパレータは、約 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを示す。

【００２９】

これは、サイクル中に良好な機械的強度及び電気化学的挙動を示し、短絡を避け、そして十分な量の電解液を収容するために、セパレータが薄すぎではないからである。しかしながら厚すぎてもいけない。そうでなければ、その電池は重量と体積（質量効果）によるエネルギー密度の点と、高速又は低温（分極効果）における性能レベルの点で不利になるであろう。

30

【００３０】

本発明の好ましい実施形態では、該多孔質セパレータは、約 50 体積％以上、好ましくは約 55 体積％以上、より好ましくは約 60 体積％以上の空孔率を示す。

【００３１】

特定の実施形態では、該多孔質セパレータは、約 $50\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $100\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲の平均サイズを有する細孔を示す。

40

【００３２】

この多孔性の効果により、前記セパレータは、十分な機械的強度を確保しつつ容易に電解質によって含浸させることができる。

【００３３】

これは、本発明の多孔質セパレータが、少なくとも約 30 ニュートン、好ましくは少なくとも約 40 ニュートンの穿刺強度を示すからである。

【００３４】

さらに、本発明の多孔質セパレータは、少なくとも約 5 mm 、好ましくは少なくとも約 10 mm の破断時伸びを示す。この伸びは周囲温度で金属パンチを用いて穿刺試験中に測定される。

【００３５】

50

該多孔質セパレータは、約 $50 \sim 500 \text{ s} / 100 \text{ cm}^3$ 、好ましくは約 $50 \sim 400 \text{ s} / 100 \text{ cm}^3$ の範囲のガーレー型の多孔性を示すことができる。多孔性のガーレー型 P_{Gurley} は、 100 cm^3 の空気が1平方インチのセパレータを通過にかかる時間（秒）を示す。多孔性のガーレー型 P_{Gurley} は、セパレータの透過性を反映している： P_{Gurley} の値が低いほど、セパレータを介した交換に有利であるため、構成要素の拡散が促進される。

【0036】

該多孔質セパレータは、どのような厚みでも、厳密に約15%未満、好ましくは厳密に約10%未満の縦方向の熱収縮（すなわち縦方向収縮）及び／又は横方向の熱収縮（すなわち横方向収縮）を示すことができる（収縮は100 で1時間測定される）。

10

【0037】

これは、有機リチウム電池の温度上昇に耐えて、制御されない加熱による電池の損傷を防ぐために、二軸延伸多孔質セパレータが十分に低い熱収縮率を有さなければならないからである。セルの製造プロセスにおけるその使用は、さらに促進される。

【0038】

本発明において、「二軸延伸」とは、そのセパレータが縦方向（機械方向）及び該縦方向と交差する方向に延伸して得られることを意味する。

【0039】

該多孔質セパレータのポリプロピレンは、ポリプロピレン（PP）のホモポリマー又はポリプロピレンのコポリマーであってもよい。

20

【0040】

該多孔質セパレータは、ポリエチレン、ポリエチレンのコポリマー及びそれらの混合物の1つから選択されるポリマー材料をさらに含むことができる。

【0041】

該多孔質セパレータがポリプロピレン以外のポリマー材料を含む場合、該セパレータの全重量に対して少なくとも90重量%のポリプロピレン、好ましくは少なくとも95重量%のポリプロピレンが含まれる。

【0042】

本発明の多孔質セパレータはポリプロピレンのみからなることができる。

【0043】

該多孔質セパレータは、無機フィラー及び／又はセラミックを含まないことが好ましい。

30

【0044】

該多孔質セパレータは、サイクル中に還元される正極の活物質又はその誘導体と反応できる成分を含まないことが好ましい。

【0045】

該多孔質セパレータは、単層であっても多層であってもよい。多層である場合、二重層であることが好ましいが、その機械的特性を損なうことなく可能な限り薄い厚さを示すことが好ましい。

【0046】

該多孔質セパレータは、その含浸が容易になるように、特に電解質が液体である場合には簡単な接触操作を行うことによって、又は、電解質がゲル化ポリマー電解質である場合にはコラミン処理を行うことによって、使用される電解質に対して良好な湿潤性を有さなければならない。

40

【0047】

低分子量の液体ポリエーテルは、好ましくは直鎖である。

【0048】

本発明の電池の電解質の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルは、以下から選択することができる：

* 式 $\text{H} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_m - \text{OH}$ （式中、 m は1～13である）のポリエチレ

50

ングリコール；

* 式 $R - [O - CH_2 - CH_2]_p - O - R'$ (式中、 p は 1 ~ 13 であり、 R 及び R' は、同一又は異なって、1 ~ 20 個の炭素原子含むことができる直鎖、分岐状又は環状アルキル基である) のグリコールエステル；

* 式 $R^1 - [CH_2 - O]_q - R^{1'}$ (式中、 q は 1 ~ 13 であり、 R^1 及び $R^{1'}$ は、同一又は異なって、1 ~ 20 個の炭素原子及び任意にヘテロ原子を含むことができる直鎖、分岐状又は環状アルキル基である) のエーテル；

* 2 ~ 20 個の炭素原子を含むことができる環状エーテル；3 ~ 40 個の炭素原子を含むことができる環状ポリエーテル；並びに、

* それらの混合物の 1 つ。

10

【0049】

本発明の電解質に使用されるポリエーテルは、リチウム及び酸化還元有機構造体に関して特に安定であり、したがって副反応をできる限り抑えることを可能にする。

【0050】

好ましい実施形態では、該低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルは、式 $CH_3O - (CH_2 - CH_2)_4 - OCH_3$ (すなわち R 及び $R' = CH_3$ 且つ $p = 4$) のテトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) 又は式 $H - (O - CH_2 - CH_2)_4 - OH$ (すなわち、 $m = 4$) のテトラエチレングリコール (TEG) である。

【0051】

リチウム塩 L_1 は、フッ化リチウム ($LiF O_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル)イミド ($LiTFSI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム ($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム ($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、硝酸リチウム ($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ($LiFSI$)、リチウムビス(オキサト)ボレート ($LiBOB$ 又は $LiB(C_2O_4)_2$) 及びそれらの混合物から選択することができる。

20

【0052】

$LiTFSI$ は好ましいリチウム塩 L_1 であり、硝酸リチウム ($LiNO_3$) と任意に組み合わせることができる。

【0053】

本発明の電池の電解質は、非水性であること、すなわち水又は水性溶媒を含まないことは明らかである。これは、水性電解質がリチウム金属からなる負極と親和性がないためである。

30

【0054】

該電解質は、炭酸塩型の有機溶媒を含まないことが好ましい。後者はリチウム電極の存在下では長期的に不安定であり、リチウム発泡体を形成する傾向があり、負極の不可逆的な消費をもたらす。

【0055】

第 1 の選択的形態では、電解質は液体電解質である。そして、それは多孔質のセパレータを完全に浸して、その多孔を満たしている。

【0056】

この第 1 の選択的形態では、液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は、約 0.5 ~ 8 モル / l、好ましくは約 1 ~ 5 モル / l、より好ましくは約 1 ~ 2 モル / l の範囲である。

40

【0057】

該液体電解質は、少なくとも 1 つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含む溶媒中のリチウム塩 L_1 溶液からなることができる。

【0058】

該液体電解質は、リチウム塩 L_1 及び低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルのみからなることができる。

【0059】

該液体電解質は、好ましくは、TEGDME 又は TEG 中で約 1.5 mol / l の Li

50

T F S I を含む溶液である。

【 0 0 6 0 】

第 2 の選択的形態では、電解質はゲル化ポリマー電解質である：それは、セパレータ上に堆積し、多孔を含浸させて自己支持型の乾燥電解質膜を形成する。

【 0 0 6 1 】

この第 2 の選択的形態では、該電解質は少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_2 をさらに含む。

【 0 0 6 2 】

該ポリマーバインダー P_2 は、厳密に約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも大きく、好ましくは厳密に約 $50,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも大きく、より好ましくは厳密に約 $100000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きいモル質量を有することができる。

10

【 0 0 6 3 】

ポリマーバインダー P_2 は、エチレンのホモポリマー及びコポリマー；プロピレンのホモポリマー及びコポリマー；エチレンオキシド（例えば、PEO、PEO のコポリマー）、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン又はアリルグリシジルエーテルのホモポリマー及びコポリマー並びにそれらの混合物；塩化ビニル、フッ化ビニリデン（PVDF）、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー及びコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（PVDF-co-HFP）などのハロゲン化ポリマー又はそれらの混合物；ポリ（スチレンスルホン酸塩）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（グルタミン酸塩）、アルギン酸塩、ペクチン、ゼラチンなどのアニオン型の非電子伝導性ポリマー又はそれらの混合物；ポリエチレンイミン（PEI）、エメラルディン塩（ES）型のポリアニリン、ポリ（四級化 N - ビニルイミダゾール）、ポリ（アクリルアミド - コ - ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）（AMAC）などのカチオン型のポリマー又はそれらの混合物；ポリアクリレート；並びにそれらの混合物の 1 つから選択することができる。

20

【 0 0 6 4 】

本発明において、コポリマーは少なくとも 2 つの異なるモノマーから得られるポリマー化合物を意味すると理解される。

【 0 0 6 5 】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約 20 ~ 70 重量 % のポリマーバインダー P_2 、好ましくは約 30 ~ 60 重量 % のポリマーバインダー P_2 を含むことができる。

30

【 0 0 6 6 】

好ましいポリマーバインダー P_2 は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー及びエチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマーである。

【 0 0 6 7 】

該ゲル化ポリマー電解質には、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約 15 ~ 45 重量 % のリチウム塩 L_1 、好ましくは約 20 ~ 35 重量 % のリチウム塩 L_1 を含むことができる。

【 0 0 6 8 】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約 5 ~ 40 重量 % の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル、好ましくは約 10 ~ 30 重量 % の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含むことができる。

40

【 0 0 6 9 】

本発明の電池は、約 0 ~ 110 、好ましくは約 20 ~ 100 で動作することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の特定の実施形態では、本発明の電池の正極は、前記正極の全重量に対して、少なくとも約 45 重量 % の酸化還元有機構造体、好ましくは少なくとも約 60 重量 % の酸化還元有機構造体を含む。

50

【0071】

本発明において、用語「酸化還元有機構造体」は、 Li と可逆的に反応することができる電気活性有機構造体、すなわち電子を電極と交換して同時にリチウムイオンと結合させることによって、1つ以上の可逆的な酸化/還元反応を行うことができる有機構造体を意味する。

【0072】

該酸化還元有機構造体は、本発明の有機リチウム電池の正極（すなわち正極材料）の活物質を表す。

【0073】

本発明において、酸化還元有機構造体は、硫黄元素 S_8 及び $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なり、リチウム硫黄電池の正極活物質として通常用いられている正極活物質ではない。 $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物は、有機ポリスルフィドであってもよく、特に、一般式 $R^2-S-S_n-R^3$ （式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、1～20個の炭素原子を含むことができる直鎖、分枝状又は環状アルキル鎖であり、 n は1～50である）の有機ポリスルフィド又はリチウム硫黄電池の放電サイクル中に破壊され、充電サイクル中に再形成され得る一連の $S-S$ 結合を示すジスルフィドポリマーである。 $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物は、式 Li_2S_w （式中、 $w>1$ ）の化合物又は式 $(C_2S_{x_1})_{y_1}$ （式中、 $x_1=2.5-50$ 及び $y_1=2$ ）の炭素-硫黄ポリマーであってもよい。

10

20

【0074】

該酸化還元有機構造体は、上記定義の式 Li_2S_w の化合物の放出状態に対応する Li_2S とは異なってもよい。

【0075】

本発明の特に好ましい形態では、該酸化還元有機構造体は、任意に少なくとも1つの芳香族核上に存在する少なくとも2つのカルボニル $C=O$ 官能基、2つのチオン $C=S$ 官能基又は2つのイミン $C=N$ 官能基を含む。カルボニル官能基が好ましい。

【0076】

特に、該酸化還元有機構造体は、以下のファミリーのいずれかに属する：キノン類、アントラキノン類、ベンゾキノン類、ナフトキノン類、オキソ-インドリリデン類、 C_6O_6 骨格に由来する化合物（すなわち、ロジゾン酸誘導体）、少なくとも1つの四環系ピラセンを含む化合物及びカリックス[4]アレーン骨格に由来する化合物。

30

【0077】

また少なくとも2つのチオン $C=S$ 官能基を含む酸化還元有機構造体は、これらの化合物の含硫黄等価物から選択できる。例えば、シクロヘキサジエンジチオン、 $C_2S_2(C_6H_4)_2$ 骨格に由来する化合物、チオ-インドリリデン及び $C_6O_nS_{6-n}$ 骨格の誘導体である。

【0078】

該正極は、該正極の全重量に対して、約1～30重量%の電子伝導性を発現する物質、好ましくは約2～20重量%の電子伝導性を発現する物質、より好ましくは約2～10重量%の電子伝導性を発現する物質を含むことができる。

40

【0079】

本発明に適した電子伝導性を発現する物質は、カーボンブラック、spカーボン、アセチレンブラック、炭素繊維及びナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、金属粒子及び繊維、並びに、それらの混合物の1つから選択されることが好ましい。

【0080】

電子伝導性を発現する物質は、好ましくはカーボンブラックである。

【0081】

好ましくは、導電性を発現する物質は、特に正極に垂直な方向（すなわち、その厚さの

50

方向)に伝導を促進するために、球状粒子の形態(すなわち、ビーズの形態)であり、このようにして電極内の電気化学的プロセスを促進する。これは、球状の電子伝導性を発現する物質の粒子が、三次元導電性ネットワークを形成する傾向を有するためである。

【0082】

カーボンブラックの例として、次の参照名で販売されているカーボンブラックを挙げることができる: Ketjenblack 600JD(商標)、Ketjenblack 700JD(商標)及びTimcal Ensaco 350G(商標)。

【0083】

特定の実施形態では、正極は、正極の全重量に対して、約2~30重量%のポリマーバインダー P_1 、好ましくは5~20重量%のポリマーバインダー P_1 を含む。

10

【0084】

該ポリマーバインダー P_1 は、エチレンのホモポリマー及びコポリマー;プロピレンのホモポリマー及びコポリマー;エチレンオキシド(例えば、PEO、PEOのコポリマー)、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン若しくはアリルグリシジルエーテルのホモポリマー及びコポリマー並びにそれらの混合物;塩化ビニル、フッ化ビニリデン(PVDF)、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン若しくはクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー及びコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー(PVDF-co-HFP)などのハロゲン化ポリマー又はそれらの混合物;ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート;ポリビニルアルコール(PVA)などのポリアルコール;ポリアニリン、ポリピロール、ポリフルオレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフタレン、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン-ビニレン)、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンスルフィド)などの電子伝導性ポリマー若しくはそれらの混合物;ポリエチレンイミン(PEI)、エメラルディン塩(ES)型のポリアニリン、ポリ(四級化N-ビニルイミダゾール)、ポリ(アクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)(AMAC)などのカチオン型のポリマー若しくはそれらの混合物;ポリ(スチレンスルホン酸塩)、ゼラチン又はペクチンなどのアニオン型のポリマー並びにそれらの混合物の1つから選択できる。

20

【0085】

該ポリマーバインダー P_1 は、好ましくは、PVDF-co-HFP、PVA、PEI、AMAC又はそれらの混合物の1つである。

30

【0086】

正極は、本発明において定義する少なくとも1つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルをさらに含むことができる。

【0087】

該正極は、該正極の全重量に対して、約2~30重量%の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル、好ましくは約5~20重量%の低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含むことができる。

【0088】

該正極は、さらに少なくとも1つのリチウム塩 L_2 を含むことができる。

40

【0089】

該正極は、該正極の全重量に対して、約1~25重量%のリチウム塩 L_2 、好ましくは約1~15重量%のリチウム塩 L_2 、より好ましくは約1~10重量%のリチウム塩 L_2 を含むことができる。

【0090】

該リチウム塩 L_2 は、フッ化リチウム($LiFO_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($LiTFSI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)硝酸リチウム($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($LiFSI$)、リチウムビス(オキサト)ボレート($LiBOB$ 又

50

は $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 及びそれらの混合物から選択することができる。

【0091】

LiTFSI が好ましいリチウム塩 L_2 である。

【0092】

本発明における正極は、電極の全体積に対して、約40体積%以下、好ましくは約30体積%以下の空孔率を示すことができる。これにより、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0093】

該正極の全重量は、酸化還元有機構造体の重量、ポリマーバインダー P_1 の重量、電子伝導性を発現する物質の重量、それが存在する場合は任意に低分子量の液状直鎖又は環状ポリエーテルの重量、及び、それが存在する場合は任意にリチウム塩 L_2 の重量を含むことに留意すべきである。

10

【0094】

該正極は、

a) 電極ペーストを得るために、少なくとも1つの酸化還元有機構造体を、少なくとも1つの電子伝導性を発現する物質、少なくとも1つのポリマーバインダー P_1 、任意に少なくとも1つのリチウム塩 L_2 、任意に少なくとも1つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル及び任意に前記ポリマーバインダー P_1 の少なくとも1つの溶媒と混合すること

20

;

b) 前記電極ペーストを少なくとも1つの支持体に塗布すること ;

c) 支持されたフィルムの形状の正極を得るために、前記電極ペーストを乾燥させること、

によって調製することができる。

【0095】

該ポリマーバインダー P_1 、該リチウム塩 L_2 及び該低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルは、本発明において定義した通りである。

【0096】

工程 a) は、押出し又はグラインドによって実施することができる。

【0097】

多量の溶媒を使用することなく低空孔率の電極を容易に得ることができるので、押出しは非常に有利である。また、電極の構造的改変を引き起こし、電子伝導性を発現する物質の粒子の良好なコーティングを損ない、その結果、サイクル中に電極の崩壊を引き起こす可能性のある乾燥電極上でのカレンダ工程を避けることが可能となる。最後に、そのカレンダ工程は、電極を得るための工程を増加させ、結果として製造コストを増加させるという欠点を示す。

30

【0098】

工程 a) のポリマーバインダー P_1 の溶剤は、前記ポリマーバインダー P_1 を溶解することを可能にする。

【0099】

それが存在する場合、前記溶媒は、好ましくは、酸化還元有機構造体、電子伝導性を発現する物質、ポリマーバインダー P_1 、任意のリチウム塩 L_2 及び任意の低分子量の直鎖又は環状ポリエーテルの混合物の全重量の約30重量%未満に相当する。

40

【0100】

正極の製造中に、ポリマーバインダー P_1 の溶媒を少量使用することにより、低空孔率(すなわち、約40体積%以下)の正極が得られる。この低い空孔率は、正極中に存在する酸化還元有機構造体の量を制御して最適化することを可能にし、それによって、最適なエネルギー体積密度に達することを可能にする。

【0101】

工程 a) の溶媒は、水、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートなどのカーボネート型の溶媒 ; アセトン ; メタノール、エタノール又はプロパノールな

50

どのアルコール及びそれらの混合物から選択することができる。

【0102】

該溶媒は、好ましくは、水、アセトン、アルコール及びそれらの混合物から選択される。

【0103】

工程b)は、積層法又はコーティングによって実施できる。

【0104】

該支持体は、集電体及び/又は支持フィルムとすることができる。

【0105】

集電体の例としては、炭素系層(耐食層)で覆われたアルミニウム製の集電体を挙げる
ことができる。

【0106】

該支持フィルムの例としては、シリコーン処理されたポリエチレンテレフタレート(PET)系のプラスチックフィルムを挙げる
ことができる。

【0107】

工程c)の終了時に得られる正極支持フィルムは、約2~100 μ m、好ましくは、約10~60 μ mの範囲の厚さを有することができる。

【0108】

工程c)は、工程a)の溶媒の除去を可能にするために十分な温度で実施することができる。

【0109】

本発明の第2の対象は、本発明の第1の対象で定義される有機リチウム電池の製造方法であり、以下の工程を含むことを特徴とする：

A)特に、少なくとも1つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテルを少なくとも1つのリチウム塩 L_1 と混合することによる、本発明で定義される液体電解質又はゲル化ポリマー電解質の調製工程；

B)本発明で定義される正極、負極及び多孔質セパレータを組み立てる工程；

前記方法は、さらに以下の工程の一方又は他方を含む：

C-1)工程A)で調製した液体電解質を用いて、B)工程で得られた組み立て品を含浸する工程；又は

C-2)工程B)の組み立ての前に、工程A)で調製したゲル化ポリマー電解質を用いて、多孔質セパレータを含浸する工程。

【0110】

低分子量の液体直鎖又は環状のポリエーテル、リチウム塩 L_1 及びポリマーバインダー P_2 は、本発明の第1の対象に定義された通りである。

【0111】

工程A)の液体電解質は、好ましくは、低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル中に少なくとも1つのリチウム塩 L_1 を、場合によっては約20~120の範囲の温度で攪拌しながら溶解させることによって調製する。

【0112】

工程A)のゲル化ポリマー電解質は、電解質ペーストを得るために、少なくとも1つの低分子量の液体直鎖又は環状ポリエーテル及び少なくとも1つのリチウム塩 L_1 を含む溶液を用いて少なくとも1つのポリマーバインダー P_2 を押出し、次いで、ゲル化したポリマー電解質膜を得るために、特に2つの支持フィルムの間に電解質ペーストを積層することによって得ることができる。

【0113】

該押出しは、約60~170の範囲の温度で行うことができる。

【0114】

該2つの支持フィルムは、シリコーン処理されたPETのプラスチックフィルムであってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

該ゲル化ポリマー電解質によるセパレータの含浸（工程 C - 2 ）参照）は、特に約 8 0 の温度、好ましくは約 5 バールの圧力で、セパレータとゲル化ポリマー電解質フィルムを共積層することによって実施できる。

【 0 1 1 6 】

工程 A ）及び工程 C - 2 ）は、押出しによって得られた電解質ペーストをセパレータ上に直接積層してゲル化ポリマー電解質で含浸させたセパレータを得るひとつの同じ工程であってもよい。

【 0 1 1 7 】

本発明を、以下の実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない 10

【 実施例 】

【 0 1 1 8 】

実施例で使用した出発材料を以下に列挙する：

- K e t j e n b l a c k 6 0 0 J D （商標）カーボンブラック，A k z o N o b e l ；
- アントラキノン（純度 9 7 % ），S i g m a A l d r i c h ；
- ポリエチレンイミン（P E I ）の 5 0 重量 % 水溶液，F l u k a ，S i g m a A l d r i c h ；
- L i T F S I ，3 M ； 20
- シリコーン処理 P E T フィルム，M i t s u b i s h i ；
- 純度 9 9 % のテトラエチレングリコールジメチルエーテル（T E G D M E ），S i g m a A l d r i c h ；
- 分子量約 10^5 g · m o l ⁻¹ の P E O のコポリマー（c o - P E O ），Z S N 8 1 0 0 ，Z e o s p a n ；
- ポリプロピレン S - 1 製の二軸延伸単層セパレータ，B P F 2 2 0 ，B o l l o r e ；
- ポリプロピレン S - 2 製の単層セパレータ，C e l g a r d 2 5 0 0 。

【 0 1 1 9 】

特に示さない限り、全ての材料は製造業者から受取ったままで使用した。 30

【 0 1 2 0 】

実施例 1

本発明の有機リチウム電池の製造

1 . 1 正極の調製

周囲温度で、2 . 2 5 g の K e t j e n b l a c k カーボンブラックと 3 1 . 5 g のアントラキノンを手動によって混合した。

【 0 1 2 1 】

次に、上で調製した混合物を、5 . 0 8 5 g のテトラエチレングリコールジメチルエーテル（T E G D M E ）、9 g のポリエチレンイミン（P E I ）の 5 0 % 溶液、1 . 6 6 5 g のリチウム塩（L i T F S I ）及び 5 g の水と共に、「P l a s t o g r a p h （商標）E C 」の商品名で B r a b e n d e r （商標）が販売するミキサー内で 8 0 ° で 2 0 分間混合した。使用した水の量は、カーボンブラック、アントラキノン、ポリエチレンイミン P E I 及びリチウム塩 L i T F S I の全重量の約 2 0 重量 % に相当する。 40

【 0 1 2 2 】

引き続いて、このようにして得られたペーストを、炭素系層で覆われたアルミニウム製の集電体上に 9 5 ° で積層した。

【 0 1 2 3 】

このようにして得られたフィルムを、オープン内で 1 2 0 ° で 2 0 分間乾燥させて、本発明におけるフィルム状の正極 E - 1 を得た。

【 0 1 2 4 】

得られた正極 E - 1 の重量組成を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

【 表 1 】

表 1

正極	カーボンブラック (%)	TEGDME (%)	リチウム塩 (%)	P E I (%)	アントラキノン (%)
E-1	5	11.3	3.7	10	70

【 0 1 2 6 】

1 . 2 液体電解質の調製および使用したセパレータの特性

10

テトラエチレングリコールジメチルエーテル (T E G D M E) 中の L i T F S I からなり、30 . 1 重量%の L i T F S I を含む液体電解質を調製した。このようにして、1 . 5 1 m o l / l のリチウム塩の T E G D M E 溶液が得られた。

【 0 1 2 7 】

本実施例で用いたセパレータ S - 1 及び S - 2 の特性：厚み t (μm)、空孔率 P (%)、ガーレー型の多孔性 P_{Gurley} ($\text{s} / 100\text{cm}^3$)、100 で1時間測定した縦方向熱収縮 R_L (%)、100 で1時間測定した横方向熱収縮 R_T (%)、最大穿孔強度 F_{max} (ニュートン N) 及び破断点伸び E (mm) を以下の表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

ガーレー型の多孔性 P_{Gurley} は、G u e n i n e G u r l e y M o d e l 4 3 4 0 の商品名で販売されている自動密度計を用いて測定される。

20

【 0 1 2 9 】

多孔性 P は、セパレータの真の厚さと、その重量とポリプロピレンの密度から推定される理論的厚さとを比較することによって算出される。

【 0 1 3 0 】

縦方向熱収縮 R_L 及び横方向熱収縮 R_T は、標準 I S O 1 1 5 0 1 (セパレータの供給元から得たデータ) に従って推定した。

【 0 1 3 1 】

最大穿孔強度 F_{max} 及び破断点伸び E は、D Y 3 2 タイプの A d a m e l - L h o m a r g y の商品名で販売されているユニバーサル試験機を用いて、周囲温度で実施した A S T M D 3 4 2 0 穿孔試験を用いて得た。

30

【 0 1 3 2 】

【 表 2 】

表 2

セパレータ	t (μm)	P (%)	P_{Gurley} ($\text{s} / 100\text{cm}^3$)	R_L (%)	R_T (%)	F_{max} (N)	E (mm)
S - 1	15	>50	95	2	6.5	41	17
S - 2	25	55	180	5 ^a	0 ^a	63	30.1

a : 100℃の代わりに90℃で測定した熱収縮

40

【 0 1 3 3 】

1 . 3 固体ポリマー電解質の調製

固体ポリマー電解質は、リチウム塩 (L i T F S I)、P E O Z e o s p a n (商標) のコポリマー及び P V D F - c o - H F P の混合物を押出し、次いで、シリコン処理された P E T の 2 つのプラスチックフィルムの間で、125 で得られた電解質ペーストを積層することによって調製した。

【 0 1 3 4 】

得られた固体ポリマー電解質の重量組成を下記表 3 に示す。

【 0 1 3 5 】

【表 3】

表 3

固体ポリマー 電解質	TEGDME (%)	リチウム塩 (%)	Co-PEO (%)	PVDF-co-HFP (%)
SP-1	0	12	48	40

【0136】

1.4 有機リチウム電池の製造

3つの電池B-1、B-2及びB-3を、無水環境下（露点が-40℃未満の空気下）、大気温度で、手動積層によって下記を組み立てることにより作製した。

10

- 上記実施例1.1で得られた正極E-1；
- 約100μmの厚さのリチウム金属フィルムの形状のリチウム金属を含む負極；及び
- 上記実施例1.2で得られた電解液を含浸させたセパレータS-1若しくは上記実施例1.2で得られた電解液を含浸したセパレータS-2又は上記実施例1.3で得られた固体ポリマー電解質SP-1。

【0137】

電池B-1は本発明で定義する正極、負極、電解質及びセパレータを含むため、本発明の電池である。

【0138】

20

一方、電池B-2は本発明で定義するセパレータを含まず、B-3は本発明で定義するセパレータおよび電解質を含まないため、B-2及びB-3は本発明の電池ではない。

【0139】

C/4の電流率、100℃の温度でのサイクル数の関数として、電池B-1（黒丸の曲線）、電池B-2（黒四角の曲線）及び電池B-3（白菱形の曲線）の比容量（mAh/g）を、図1に示す。

【0140】

これらの結果は、本発明で定義された二軸延伸セパレータの使用は、有機リチウム電池のサイクル耐性を著しく改善することを可能にすることを示す。特に、図1は、電池B-3（固体ポリマー電解質）について、おそらく固体ポリマー電解質中でのアントラキノン

30

の溶解とその拡散に関連している第1サイクル中の放電容量の非常に急速な低下と、それに続くサイクルでの安定性の不足を示す。同様に、図1は、電池B-2（一軸配向セパレータ）について、第1サイクル中の放電容量が非常に急速に低下することを示している。

【図 1】

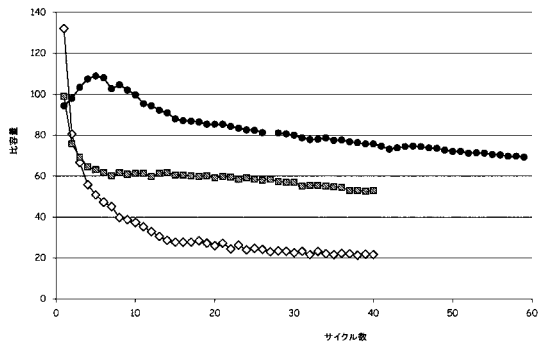


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/16 H01M2/18 H01M4/139 H01M4/60 H01M10/052 H01M10/0569 ADD. 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 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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 546 907 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 16 January 2013 (2013-01-16) cited in the application paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0025] paragraph [0111] page 121 - page 124 -----	1-22
A	EP 0 492 942 A2 (AMOCO CORP [US]) 1 July 1992 (1992-07-01) cited in the application page 4, line 49 - line 57 page 11, line 19 - line 35 page 12, line 48 - line 57 page 31; example 16 ----- -/--	1-22
☒ 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 19 February 2016		Date of mailing of the international search report 26/02/2016
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 Gamez, Agnès

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053371

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/272603 A1 (YANG LI [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraph [0005] - paragraph [0006] paragraph [0017] - paragraph [0019] paragraph [0023] - paragraph [0025] -----	1-22
A	YANLIANG LIANG AND AL: "Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol. 2, 21 May 2012 (2012-05-21), pages 742-769, XP002742883, DOI: 10.1002/aenm.201100795 the whole document -----	1-22
A	EP 1 950 821 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 July 2008 (2008-07-30) paragraph [0034] paragraph [0038] - paragraph [0039] paragraph [0096] - paragraph [0097] paragraph [0122] - paragraph [0128] example 1; table 2 -----	1-22
T	LÉCUYER MARGAUD ET AL: "A rechargeable lithium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 55, 19 March 2015 (2015-03-19), pages 22-25, XP029155752, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2015.03.010 the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053371

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2546907	A1	16-01-2013	CN 102792497 A EP 2546907 A1 JP 4913266 B2 US 2013004836 A1 WO 2011111401 A1	21-11-2012 16-01-2013 11-04-2012 03-01-2013 15-09-2011
EP 0492942	A2	01-07-1992	AU 650072 B2 CA 2056875 A1 CN 1064491 A DE 69131989 D1 DE 69131989 T2 DK 0492942 T3 EP 0492942 A2 ES 2143462 T3 JP 3291307 B2 JP H04309546 A NZ 241070 A TW 231301 B US 5176953 A US 5317035 A US 5594070 A	09-06-1994 22-06-1992 16-09-1992 23-03-2000 05-10-2000 05-06-2000 01-07-1992 16-05-2000 10-06-2002 02-11-1992 23-12-1992 01-10-1994 05-01-1993 31-05-1994 14-01-1997
US 2014272603	A1	18-09-2014	NONE	
EP 1950821	A1	30-07-2008	CA 2625083 A1 CN 101292378 A EP 1950821 A1 JP 5145712 B2 KR 20080070664 A TW I387145 B US 2009219672 A1 WO 2007046226 A1	26-04-2007 22-10-2008 30-07-2008 20-02-2013 30-07-2008 21-02-2013 03-09-2009 26-04-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053371

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M2/16 H01M2/18 H01M4/139 H01M4/60 H01M10/052 H01M10/0569 ADD. 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 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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 546 907 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 16 janvier 2013 (2013-01-16) cité dans la demande alinéa [0012] - alinéa [0013] alinéa [0025] alinéa [0111] page 121 - page 124 -----	1-22
A	EP 0 492 942 A2 (AMOCO CORP [US]) 1 juillet 1992 (1992-07-01) cité dans la demande page 4, ligne 49 - ligne 57 page 11, ligne 19 - ligne 35 page 12, ligne 48 - ligne 57 page 31; exemple 16 ----- -/--	1-22
☒ 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
19 février 2016		26/02/2016
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 Gamez, Agnès

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053371

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2014/272603 A1 (YANG LI [US] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18) alinéa [0005] - alinéa [0006] alinéa [0017] - alinéa [0019] alinéa [0023] - alinéa [0025] -----	1-22
A	YANLIANG LIANG AND AL: "Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol. 2, 21 mai 2012 (2012-05-21), pages 742-769, XP002742883, DOI: 10.1002/aenm.201100795 le document en entier -----	1-22
A	EP 1 950 821 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 juillet 2008 (2008-07-30) alinéa [0034] alinéa [0038] - alinéa [0039] alinéa [0096] - alinéa [0097] alinéa [0122] - alinéa [0128] exemple 1; tableau 2 -----	1-22
T	LÉCUYER MARGAUD ET AL: "A rechargeable lithium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 55, 19 mars 2015 (2015-03-19), pages 22-25, XP029155752, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2015.03.010 le document en entier -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053371

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2546907	A1	16-01-2013	CN 102792497 A	21-11-2012
			EP 2546907 A1	16-01-2013
			JP 4913266 B2	11-04-2012
			US 2013004836 A1	03-01-2013
			WO 2011111401 A1	15-09-2011

EP 0492942	A2	01-07-1992	AU 650072 B2	09-06-1994
			CA 2056875 A1	22-06-1992
			CN 1064491 A	16-09-1992
			DE 69131989 D1	23-03-2000
			DE 69131989 T2	05-10-2000
			DK 0492942 T3	05-06-2000
			EP 0492942 A2	01-07-1992
			ES 2143462 T3	16-05-2000
			JP 3291307 B2	10-06-2002
			JP H04309546 A	02-11-1992
			NZ 241070 A	23-12-1992
			TW 231301 B	01-10-1994
			US 5176953 A	05-01-1993
			US 5317035 A	31-05-1994
			US 5594070 A	14-01-1997

US 2014272603	A1	18-09-2014	AUCUN	

EP 1950821	A1	30-07-2008	CA 2625083 A1	26-04-2007
			CN 101292378 A	22-10-2008
			EP 1950821 A1	30-07-2008
			JP 5145712 B2	20-02-2013
			KR 20080070664 A	30-07-2008
			TW I387145 B	21-02-2013
			US 2009219672 A1	03-09-2009
			WO 2007046226 A1	26-04-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/058	
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	P

(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 レキューエー, マルゴード
フランス国, 2 9 7 6 0 パンマール, 4 5 ルート デ ケルグリブ

(72)発明者 デションブ, マルク
フランス国, 2 9 0 0 0 カンペール, 9 アレル ジョージ メース

(72)発明者 グビーシ, ジョエル
フランス国, 4 4 0 0 0 ナンテ, リュ ドゥ マイン, 5 6

(72)発明者 ポアズ, フィリップ
フランス国, 8 0 0 0 0 エミエン, 2 7 アレル ドゥ パステル

(72)発明者 ギヨマ, ドミニク
フランス国, 4 4 8 8 0 スートロン, リュ デ ラ モット, 3

(72)発明者 レストリエズ, バーナード
フランス国, 4 4 0 0 0 ナンテ, 2 2 アベニユ デ リプロニエー

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB05 BB12 EE04 EE31 HH01 HH02 HH03 HH06
5H029 AJ05 AK15 AL12 AM02 AM07 AM16 CJ23 DJ04 DJ08 DJ13
EJ01 EJ04 HJ00 HJ01 HJ02 HJ04 HJ06 HJ09 HJ10
5H050 AA07 BA16 CA24 CA26 CB12 DA02 DA10 DA19 EA02 EA08
EA09 EA10 FA16 FA17 GA23 HA00 HA01 HA02 HA04 HA06
HA09 HA10