

(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2016-502231

(P2016-502231A)

(43) 公表日 平成28年1月21日 (2016.1.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-538117 (P2015-538117)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月21日 (2013.10.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年6月16日 (2015.6.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/065974
 (87) 国際公開番号 W02014/063165
 (87) 国際公開日 平成26年4月24日 (2014.4.24)
 (31) 優先権主張番号 61/715, 943
 (32) 優先日 平成24年10月19日 (2012.10.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592246587
 コロラド ステート ユニバーシティー
 リサーチ ファウンデーション
 アメリカ合衆国、80526 コロラド州
 、フォート コリンズ、リサーチ プール
 バード 2537、スイート 200
 (71) 出願人 514029555
 プリエト バッテリー インコーポレーテ
 ィッド
 アメリカ合衆国 80523 コロラド州
 、フォート コリンズ、ランパート ロー
 ド 2185、ビルディング エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料上へのコーティングの電解重合

(57) 【要約】

本発明は、ビニル性基ベースのモノマーを、その溶液から電極材料の表面上で還元的に重合する方法に関する。強固な結合が、第二の電極が直接的に固体ポリマー電解質上にコーティングされることを可能にし、これによって、リチウムイオンバッテリーセルのために必要な構成要素が組み込まれる。電極材料からの電子を受容することによって容易に還元されるが、他の方法では適用される電極材料または溶媒に損傷を与えることなく電気化学的に重合しないであろう、少なくとも一つの開始剤種が、ビニル性種の重合を可能にするため、電解重合析出溶液に含有される。

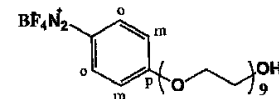
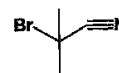


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極材料の表面上に、イオン伝導性、電気絶縁性のコーティングを電気化学的に被覆する方法であって、

溶媒中に溶解している少なくとも一つの開始種を含む溶液中に前記電極材料を浸す工程であって、前記開始種が、電子が前記電極材料から前記少なくとも一つの開始種へと注入される場合に還元されてラジカル種を形成することが可能であり、そして、前記少なくとも一つの還元された開始種が前記電極材料の表面上に化学吸着され、および少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体を有する少なくとも一つのモノマー種がその上にある工程、

第二の電極を前記溶液中に浸す工程、ならびに

前記少なくとも一つの開始種を還元するために有効な電位を前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに印加する工程

を含み、前記少なくとも一つのモノマー種の重合が、前記開始種の還元によって誘導され、前記電極材料の表面に結合するコーティングを形成する方法。

【請求項 2】

前記少なくとも一つの開始種の前記電極材料上での還元には有効な電位が、溶媒の電気化学的還元電位よりも正であり、および前記電極材料の電気化学的酸化電位よりも負である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

印加された電位から生じ、前記電極材料と前記第二の電極のあいだの溶液中に流れる電流を測定する工程であって、前記電流がゼロではない定常状態値に漸近的に到達した場合に印加された電位が償却されている工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも一つの開始種が還元された際に前記電極材料の表面に共有結合される請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記コーティングが前記電極材料に共有結合される請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記電極材料が Cu_2Sb を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記溶媒が水を含む請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも一つの開始種がジアゾニウム種を含む請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

前記ジアゾニウム種が、4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、4 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、2 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、リチウム[4 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸、およびリチウム[2 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸から選択される請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記コーティングがコポリマーを含む請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも一つのモノマー種が、アクリロニトリル、メチルアクリレート、アクリル酸、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、およびポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートから選択される請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記少なくとも一つのモノマー種が、カチオンとして Li^+ を有するイオン性塩を含む請求項 1 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記イオン性塩が、スルホン酸塩基およびカルボキシ基から選択されるアニオン部分を含む請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記イオン性塩が、リチウムスルホプロピルアクリレートおよびリチウムパーフルオロ-2-(2-スルホエトキシ)プロピルビニルエーテルから選択される請求項 12 記載の方法。

【請求項 15】

前記モノマーのイオン性塩の前記アニオン部分が、選択された長さを有する連結基によって、少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体に共有結合されている請求項 12 記載の方法。

10

【請求項 16】

前記連結基が、選択された長さを有するポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレングリコール、およびアルカン、ならびにそれらのフッ化物バージョンから選択される請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記連結基の長さが、前記イオン性モノマーの溶媒中での溶解度を維持しながら、前記コーティングを介して Li^+ イオンの自由な動きを可能にするように選択される請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

前記コーティングが Li^+ イオンのそれを介した移動に有効である請求項 12 記載の方法。

20

【請求項 19】

前記少なくとも一つのモノマー種を架橋させる工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】

前記少なくとも一つのモノマー種を架橋させる前記工程が、少なくとも一つの架橋性モノマーを溶液に添加することによって達成される請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

前記少なくとも一つの架橋性モノマーが、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートおよびビスフェノール A エトキシレートジメタクリレートから選択される請求項 20 記載の方法。

30

【請求項 22】

前記開始剤がハロゲン化有機物を含む請求項 6 記載の方法。

【請求項 23】

前記ハロゲン化有機物がプロモイソブチロニトリルを含む請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

リチウム塩を含む溶液にコーティングを接触させる工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 25】

前記リチウム塩が、リチウムパークロレート、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド、およびリチウムトリフルオロメタンスルファネートから選択される請求項 24 記載の方法。

40

【請求項 26】

前記リチウム塩が水またはアセトニトリルに溶解される請求項 24 記載の方法。

【請求項 27】

少なくとも一つのカソード材料を含む溶液ベースのスラリーを調製する工程、
前記コーティングを前記スラリーと接触させる工程、
その上に前記少なくとも一つのカソード材料が被覆されているコーティング材料を乾燥させる工程、および
電極を前記少なくとも一つのカソード材料との電気通信状態に置く工程

50

をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 28】

前記少なくとも一つのカソード材料が、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ から選択される請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記スラリーが少なくとも一つのポリマーバインダーをさらに含む請求項 27 記載の方法。

【請求項 30】

前記少なくとも一つのポリマーバインダーが、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレングリコール、およびアルコールベースのポリマー、ならびにそれらのコポリマーから選択される請求項 27 記載の方法。

10

【請求項 31】

前記スラリーが、少なくとも一つのリチウム含有塩をさらに含む請求項 27 記載の方法。

【請求項 32】

前記少なくとも一つのリチウム含有塩が、リチウムパークロレート、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド、およびリチウムトリフルオロメタンスルホネートから選択される請求項 31 記載の方法。

【請求項 33】

前記リチウム塩が水またはアセトニトリルに溶解される請求項 31 記載の方法。

20

【請求項 34】

前記スラリーが、少なくとも一つのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスをさらに含む請求項 27 記載の方法。

【請求項 35】

前記電極材料を第三の電極と電気的接触するように配置する工程、
前記電極材料を前記溶液に浸す前記工程の前および前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに電位を印加する前記工程の前に、前記第三の電極材料を前記溶液に浸す工程、ならびに

前記電極材料を前記溶液に浸す前記工程の前に前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに電位を印加する工程

30

をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 36】

前記溶液内での電荷移動を促進するために前記溶液に支持電解質塩を添加する工程であって、電解質塩が溶液溶媒の電気化学的酸化電位および電気化学的還元電位内で反応性でない工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 37】

電着された Cu_2S b 活性材料を含む電極を水を含む溶媒中に溶解されている少なくとも一つの開始種を含む溶液中に浸す工程であって、前記少なくとも一つの開始種が、電子が Cu_2S b 活性材料から前記開始種へと注入される場合に還元されてラジカル種を形成することが可能であり、そして、前記少なくとも一つの還元された開始種が前記 Cu_2S b 活性材料の表面上に化学吸着され、および少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体を有する少なくとも一つのモノマー種がその上にある工程、

40

第二の電極を前記溶液中に浸す工程、

前記少なくとも一つの開始種を還元するために有効な電位を前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに印加する工程であって、それによって、前記少なくとも一つのモノマー種の重合が、前記開始種の還元によって誘導され、前記活性材料の表面に結合する Li^+ 伝導性および電気絶縁性のコーティングを形成する工程、

少なくとも一つのカソード材料を含む溶液ベースのスラリーを調製する工程、

前記コーティングを前記スラリーと接触させる工程、

その上に前記少なくとも一つのカソード材料が被覆されているコーティング材料を乾燥さ

50

せる工程、ならびに

電流コレクタを前記少なくとも一つのカソード材料との電気通信状態に置く工程を含む、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 38】

前記少なくとも一つの開始種がジアゾニウム種を含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 39】

前記ジアゾニウム種が、4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、4 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、2 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、リチウム[4 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸、およびリチウム[2 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸、4 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、2 - ポリ(エチレングリコール)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、リチウム[4 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸、およびリチウム[2 - (スルホネート)ベンゼンジアゾニウム]テトラフルオロホウ酸から選択される請求項 38 記載の方法。

10

【請求項 40】

前記コーティングがコポリマーを含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 41】

前記少なくとも一つのモノマー種が、アクリロニトリル、メチルアクリレート、アクリル酸、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、およびポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートから選択される請求項 40 記載の方法。

20

【請求項 42】

前記少なくとも一つのモノマー種が、アニオン部分を含み、および、カチオンとして Li^+ を有するイオン性塩を含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 43】

前記アニオン部分が、スルホン酸塩基およびカルボキシ基から選択される請求項 42 記載の方法。

【請求項 44】

前記イオン性塩が、リチウムスルホプロピルアクリレートおよびリチウムパーフルオロ-2 - (2 - スルホエトキシ)プロピルビニルエーテルを含む請求項 42 記載の方法。

30

【請求項 45】

前記モノマーのイオン性塩の前記アニオン部分が、選択された長さを有する連結基によって、少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体に共有結合されている請求項 42 記載の方法。

【請求項 46】

前記連結基が、選択された長さを有するポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレングリコール、およびアルカン、ならびにそれらのフッ化物バージョンから選択される請求項 45 記載の方法。

40

【請求項 47】

前記連結基の長さが、前記イオン性モノマーの溶媒中での溶解度を維持しながら、前記コーティングを介して Li^+ イオンの自由な動きを可能にするように選択される請求項 45 記載の方法。

【請求項 48】

前記少なくとも一つのモノマー種を架橋させる工程をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 49】

前記少なくとも一つのモノマー種を架橋させる前記工程が、少なくとも一つの架橋性モノマーを溶液に添加することによって達成される請求項 48 記載の方法。

【請求項 50】

前記少なくとも一つの架橋性モノマーが、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートお

50

よびビスフェノール A エトキシレートジメタクリレートから選択される請求項 49 記載の方法。

【請求項 51】

前記開始剤がハロゲン化有機物を含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 52】

前記ハロゲン化有機物がプロモイソブチロニトリルを含む請求項 51 記載の方法。

【請求項 53】

リチウム塩を含む溶液にコーティングを接触させる工程をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 54】

前記リチウム塩が、リチウムパークロレート、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド、およびリチウムトリフルオロメタンスルファネートから選択される請求項 53 記載の方法。

【請求項 55】

前記リチウム塩が水またはアセトニトリルに溶解される請求項 53 記載の方法。

【請求項 56】

前記少なくとも一つのカソード材料が、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ から選択される請求項 37 記載の方法。

【請求項 57】

前記スラリーが少なくとも一つのポリマーバインダーをさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 58】

前記少なくとも一つのポリマーバインダーが、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレングリコール、およびアルコールベースのポリマー、ならびにそれらのコポリマーから選択される請求項 57 記載の方法。

【請求項 59】

前記スラリーが、少なくとも一つのリチウム含有塩をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 60】

前記少なくとも一つのリチウム含有塩が、リチウムパークロレート、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド、およびリチウムトリフルオロメタンスルホネートから選択される請求項 59 記載の方法。

【請求項 61】

前記スラリーが、少なくとも一つのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスをさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 62】

前記電極材料を第三の電極と電気的接触するように配置する工程、

前記電極材料を前記溶液に浸す前記工程の前および前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに電位を印加する前記工程の前に、前記第三の電極材料を前記溶液に浸す工程、ならびに

前記電極材料を前記溶液に浸す前記工程の前に前記電極材料と前記第二の電極とのあいだに電位を印加する工程

をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互参照]

本出願は、2012年10月19日に出願された米国特許仮出願番号第61/715,943号、「Methods For Electropolymerizing A Solid Polymer Electrolyte And Use Within Lithium-Ion Batteries」(Daniel J. Batesら)に基づく優先権の利益を主張し

10

20

30

40

50

、その出願の内容は、それが開示しおよび教示する全ての内容に関して本明細書に参照によってここに明確に組み込まれる。

【 0 0 0 2 】

[技術分野]

本発明の実施形態は、全体として電気伝導性の材料上への固体コーティングの電解重合に関し、および、より特には、固体リチウムイオンバッテリーセルにおける使用のために効果的な電極上への固体電解質の電解重合に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン電池において、高い出力密度を達成することは、充放電速度を増加させることを必要とする。これら速度を制限している2つの主な移動特性は、リチウムイオンの負極および正電極中へのリチウムイオンの遅い固体拡散および電極間での遅い拡散である。電極内での遅い固体拡散プロセスは、両方の電極の形状をナノスケールまで低下させること、および、例えばナノ粒子およびナノワイヤなどの高い表面積対体積比を有する電極形態を選択することによって軽減され得る。バッテリー電極の形状をナノスケールまで低下させることは、漸進的な改良をもたらしたが、マイクロ～ナノスケールの電極形態を維持しながら電極間の固有のリチウムイオン拡散距離を短くすることは、改善をもたらさず、したがって、三次元的(3D)バッテリー形態が提案されてきた。固体3Dリチウムイオンバッテリーセルを製造するために、適切な電極材料が3D電流コレクタ上に被覆され、電流コレクタの構成が目的に合わせられ、全体的なセル形態を確立し、そして、他のセル構成要素の構成ブロックである。目的に合わせられ得る構成は、例えばコスト、電力密度、エネルギー密度、安全性およびセル寿命などの性能メトリクスに基づいてセル特性を特定の適用に適合させる能力を提供する。

10

20

【 0 0 0 4 】

3D構成において、インターデジット型電極は、その上に電極の一つが直接適用される薄い共形の固体電解質によって分離されており、そして、均一な、薄いおよびピンホールのない電解質コーティングが作製されるように製造上での制御を必要とする。電着は、それがよく理解されており、厚さの制御を可能にし、複雑かつ3Dである表面上に均一なコーティングを提供し、そして、コスト効率のよいことが示されているため、そのような固体電解質材料に対して適切なコーティングプロセスを提供する。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の実施形態は、導電性材料上の、均一な、薄い、ピンホールのない、リチウムイオン透過性の固体電解質の電着のための方法を提供することによって、先行技術の欠点および限界を克服する。

【 0 0 0 6 】

本発明の実施形態の別の目的は、3D相互貫入電極上への固体電解質の電着のための方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明の実施形態の別の目的は、リチウムイオンバッテリーにおける使用のために効果的である、電極上への固体電解質の電着のための方法を提供することである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的、優位点および新規な特徴は、以下に続く記載に部分的に記載され、そして、ある部分は以下の考察をもとに当該技術分野における当業者にとって明らかとなるか、または、本発明の実施によって把握されるであろう。本発明の目的および優位点は、添付のクレームに特に示される手段および組合せによって実現および達成されるであろう。

【 0 0 0 9 】

50

前述のおよび他の目的を達成するために、ならびに、本発明の実施形態の目的にしたがって、本明細書中に例示されているおよび広く記載されているように、電極材料の表面上に、イオン伝導性、電気絶縁性のコーティングを電気化学的に被覆するためのこの方法は、

溶媒中に溶解している少なくとも一つの開始種を含む溶液中に電極材料を浸す工程であって、前記開始種が、電子が電極材料から少なくとも一つの開始種へと注入される場合に還元されてラジカル種を形成することが可能であり、そして、少なくとも一つの還元された開始種が電極材料表面上に化学吸着され、および少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体を有する少なくとも一つのモノマー種がその上にある工程、

第二の電極を溶液中に浸す工程、ならびに

少なくとも一つの開始種を還元するために有効な電位を電極材料と第二の電極とのあいだに印加する工程であって、それによって、少なくとも一つのモノマー種の重合が、少なくとも一つの開始種の還元によって誘導され、電極材料の表面に結合するコーティングを形成する工程

を含む。

【0010】

本発明の別の実施形態において、および、その目的および意図にしたがって、リチウムイオンバッテリーを製造するためのこの方法は、

電着された Cu_2S 活性材料を含む電極を水を含む溶媒中に溶解されている少なくとも一つの開始種を含む溶液中に浸す工程であって、前記少なくとも一つの開始種が、電子が Cu_2S 活性材料から少なくとも一つの開始種へと注入される場合に還元されてラジカル種を形成することが可能であり、そして、還元された開始種が Cu_2S 活性材料の表面上に化学吸着され、および少なくとも一つのビニル基、またはビニル基誘導体を有する少なくとも一つのモノマー種がその上にある工程、

少なくとも一つの開始種を還元するために有効な電位を電極材料と第二の電極とのあいだに印加する工程であって、それによって、少なくとも一つのモノマー種の重合が、開始種の還元によって誘導され、活性材料の表面に結合する Li^+ 伝導性および電気絶縁性のコーティングを形成する工程、

少なくとも一つのカソード材料を含む溶液ベースのスラリーを調製する工程、

コーティングをスラリーと接触させる工程、

その上に少なくとも一つのカソード材料が被覆されているコーティング材料を乾燥させる工程、ならびに

電流コレクタを少なくとも一つのカソード材料との電気通信状態に置く工程

を含む。

【0011】

本発明の利点および優位点は、これらに限定される訳ではないが、電極材料の表面上に、イオン伝導性、電気絶縁性のコーティングを電気化学的に析出させるための方法であって、少なくとも一つの開始種が、他の形では電極材料または溶媒のどちらかに損傷を与えずには電気化学的に重合しないであろう少なくとも一つのビニル性種（モノマー）の重合を可能にする電解重合析出バスの構成成分である方法を含む。さらに、少なくとも一つの開始種は、重合速度および多分散性の程度に影響を及ぼし、同時に、少なくとも一つの開始種が電解重合プロセスのあいだにポリマーフィルム中に分散されていること、および、得られる固体ポリマー電解質中へのその組み込みにより、最終的な固体ポリマー電解質コーティングの他の特性に影響を与える。したがって、固体ポリマー電解質でのフィルム特性は、モノマーおよび開始剤に応じる。モノマーの種類および電解重合バス中での濃度もまた、所望のフィルム特性を誘導するように変化されるであろう。

【0012】

本明細書に組み入れられおよびその一部を形成する添付の図面は、本発明の実施態様を図示し、そして、記載とともに、本発明の原則を説明する役目を果たす。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

【図 1】図 1 は、プロモイソブチロニトリルおよび p - ポリ（エチレングリコール）ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸の構造ならびにジアゾニウムベースの種に関するベンゼン環におけるオルト、メタ、パラ位の配置を示す。

【図 2】図 2 は、0 . 1 M 硫酸、0 . 1 M LiClO_4 、および 0 . 0 0 5 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を含む析出水溶液中に浸された場合の Cu_2Sb 析出基板に適用される - 0 . 6 5 (v s . Ag / AgCl) で 3 回の 3 0 0 秒定電位パルスから収集された定電位電解法データを示す。

【図 3】図 3 は、種々のイオンパッティング時間における、窒素 1 s 電子および炭素 1 s 電子に関連する結合エネルギーに関して収集された高分解度 X 線光電子分光データを示す。

【図 4】図 4 は、記載されるような電解質溶液、および 5 m M メチルアクリレートまたは 5 m M アクリロニトリルのどちらかを含む電解質溶液のサイクリックボルタンメトリーデータを示しており、メチルアクリレートおよびアクリロニトリルの直接的な還元は溶媒の還元反応により水のような溶媒中では達成されないことを示す。

【図 5】図 5 は、記載されるような電解質溶液、および 0 . 0 0 5 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を含む溶液のサイクリックボルタンメトリーデータを示しており、水の電気化学的還元よりもより正の電位で還元され得るジアゾニウムベースの種の能力を示す。

【図 6】図 6 は、0 . 1 M 硫酸、0 . 1 M LiClO_4 、および 0 . 0 0 5 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、0 . 4 M アクリロニトリル、および 0 . 3 M メチルアクリレートを含む電解水溶液中に浸された場合の Cu_2Sb 析出基板に適用される - 0 . 6 5 (v s . Ag / AgCl) で 5 回の 1 0 0 秒定電位パルスから収集された定電位電解法データを示す。

【図 7】図 7 は、アクリロニトリルおよびメチルアクリレートの両方の存在を確認する、固体ポリマー電解質コーティングから収集された特徴的な反射 IR スペクトルを示しており、2 つのモノマー構成成分が電解重合析出溶液中に溶解されている。

【図 8】図 8 は、0 . 1 M 硫酸、0 . 1 M LiClO_4 、および 0 . 0 0 5 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、0 . 4 M アクリロニトリル、0 . 3 M メチルアクリレート、および種々の濃度を有するスルホプロピルアクリレート塩を含む電解水溶液中に浸された場合の Cu_2Sb 析出基板に適用される - 0 . 6 5 (v s . Ag / AgCl) で 1 0 回の 1 0 0 秒定電位パルスからなる特徴的な電解方法によって収集された、選択された定電位電解法曲線を示す。

【図 9】図 9 は、電解重合析出溶液中にスルホプロピルアクリレート塩を含まない Cu_2Sb の表面上に電解重合された固体ポリマー電解質コーティングの電気化学インピーダンス分光法データから作製された特徴的なナイキストプロットを示す。

【図 1 0】図 1 0 は、電解重合析出溶液中にスルホプロピルアクリレート塩を含まない Cu_2Sb の表面上に電解重合された固体ポリマー電解質コーティングの電気化学インピーダンス分光法データから作製された特徴的なナイキストプロットを示し、スルホプロピルアクリレート塩が誘導するイオン電導度そしてしたがってポリマーコーティングの機能性における影響を示す。

【図 1 1】図 1 1 は、0 . 1 M 硫酸、0 . 1 M LiClO_4 、および 0 . 0 0 5 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸、0 . 4 M アクリロニトリル、0 . 3 M メチルアクリレート、および種々の濃度を有するポリ（エチレン）グリコールメチルエーテルメタクリレートを含む電解水溶液中に浸された場合の Cu_2Sb 析出基板に適用される - 0 . 6 5 (v s . Ag / AgCl) で 1 0 回の 1 0 0 秒定電位パルスからなる特徴的な電解方法によって収集された、選択された定電位電解法曲線を示す。

【図 1 2】図 1 2 は、 LiCoO_2 ベースの正極がポリマー電解質コーティングの表面に直接適用されている、電解重合されたアクリロニトリル / メチルアクリレート固体ポリマー電解質コーティングを備える Cu_2Sb からなる機能的な固体リチウムイオンセルの充

10

20

30

40

50

電および放電の特徴的なサイクルを示す。

【図 1 3】図 1 3 は、 LiCoO_2 ベースの正極がポリマー電解質コーティングの表面に直接適用されている、スルホプロピルアクリレート塩がコーティング中に電解重合溶液を介して組み込まれている、電解重合されたアクリロニトリル/メチルアクリレート固体ポリマー電解質コーティングを備える Cu_2Sb からなる機能的な固体リチウムイオンセルの充電および放電の特徴的なサイクルを示す。

【図 1 4】図 1 4 は、固体ポリマー電解質コーティングの 1 つが、スルホプロピルアクリレート塩を含み、他がそれを含まない機能的な固体リチウムイオンセルに関連する電圧プロファイルの重ね合わせを示し、固体ポリマー電解質コーティングの構成成分としてスルホプロピルアクリレート塩を用いて製造されたセルの向上された機能がより低い分極電圧および向上された容量によって示されている。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実施形態は、ビニル性基ベースのモノマーを電極の表面上で水性溶液から還元的に重合し、結果的に電極の表面に強固に結合される薄い固体ポリマー電解質コーティングを得るための方法を含む。強固な結合は、第二の電極が直接的に固体ポリマー電解質上にコーティングされることを可能にし、これによって、リチウムイオンバッテリーセルに必要とされる成分が組み込まれる。特に、固体電解質は、3D 相互貫入電極上へと電着されてもよい。

【0015】

リチウムイオンバッテリー中の固体電解質の機能は、リチウムイオンが電解質を通じて電極の表面まで容易に運搬されることを可能にしながら、負極および正極を電気的に分離することである。数桁の大きさでの電力密度の上昇が、マイクロ～ナノメートルスケールの寸法を有する 3D 構造の電極の使用に期待される。開示される本方法は、また、二次元 (2D) バッテリー構造および例えば銅発泡体または他の発泡金属などのナノスケールよりも大きい特徴的な寸法を有する構造の製造においても使用され得ることが留意されるべきである。

【0016】

イオン伝導性誘電ポリマーの電解重合は、損傷なしの均一なフィルムを適用することによって、基本的な電着方法をバッテリー電極へと拡張する。このような析出は、重合が露出した電極領域でおこり、そして、厚みが電子の流れをブロックできる厚さに到達した時点で終わるため自己制御性であり、析出用溶液中のモノマーの特性を示すポリマーコーティングによる導電性表面の均一な修飾をもたらす。

【0017】

多くの電解重合方法は、例えばスズなどの材料およびリチウムイオンバッテリー中のカーボンベースのアノードの、高容量な代替案である多くの金属間化合物に損傷を及ぼすのに十分なほどに正の電位で起こる酸化的プロセスを基本とするものである。還元的重合は、材料の酸化電位よりもより負の電位において起こる。例えば、ビニル基官能化モノマーの直接的な電解還元重合は、代替的な負極材料として有用であると期待される材料に酸化的損傷を引き起こすことのない電位で起こる。しかしながら、ビニル官能基は、一般的に、水の電気化学的溶媒ウィンドウよりもより負の電位で還元 (およびラジカル重合) され、このため、厳密に制御される無水条件、しばしば毒性の有機溶媒を必要とする。

【0018】

用語「電解質 (electrolyte)」が、本明細書において広く使用されているが、適切な技術分野の当業者であれば、本明細書におけるフィルムの電解重合のための方法が、例えば Li^+ イオンなどの陽イオンの導通のための電解質として使用することに加えて、耐食性コーティングを作製するためおよび他の目的のための使用を見出したことを理解するであろう。用語「電解質」はしたがって、電気化学的装置に適用されるその従来の意味をもつだけでなく、本明細書において記載される方法の使用にもとづいて得られるフィルムへのより広い意味で適用される。本用語の個々の使用における文脈がその意味を明らかにす

10

20

30

40

50

るはずである。

【0019】

析出種、析出方法、および析出セルのセットアップを含む本発明の電解重合方法の態様がここで、リチウムイオンバッテリー中での使用のための全ての固体ポリマーベースのセパレーター（SPE）（solid-state polymer-based separator）への適用とともに記載されるであろう。以下にさらに記載されるように、少なくとも一つの開始種が、他の形では電極材料または溶媒のどちらかに損傷を与えずには電気化学的に重合しないであろうビニル性種（モノマー）の重合を可能にさせる電解重合析出バスの成分である。加えて、少なくとも一つの開始剤が電解重合プロセスのあいだにポリマーフィルム中に分散されており、そして得られる固体ポリマー電解質中へのその組み込みのため、少なくとも一つの開始種は、重合速度および多分散性度、および最終的な固体ポリマー電解質コーティングの他の特性に影響を及ぼす。したがって、固体ポリマー電解質のフィルム特性は、モノマーおよび開始剤に応じる。電解重合バス中のモノマーの種類および濃度もまた、所望のフィルム特性を誘導するために変えられる。

10

【0020】

本明細書における固体ポリマー電解質フィルムの機能性は、電解重合されるポリマーの化学的安定性を向上させる架橋剤を組み入れることによって、それらの移動数を向上させるためのリチウムカチオン含有のモノマーを組み入れることによって、および、室温におけるフィルムのイオン伝導性を向上させるためにリチウム塩溶媒和性官能基、より特にはポリエチレングリコール枝分かれ構造を組み入れることによって実現される。以下に記載されるように、析出の制御が、Cu₂Sb作用電極の表面により強固に付着する、より薄い固体ポリマー電解質フィルムを提供し、第二の電極の適用が第一の電極の表面に強固に結合している固体ポリマー電解質コーティングに損傷を及ぼしにくいため、これは、セル製造におけるより高い成功率をもたらす。

20

【0021】

A．開始剤のみを含むフィルム

本発明の実施態様は、導電性作用電極から電子が放出された時に電気化学的に還元され得、そしてこれによってその後さらに電解重合され得るグラフト化されたまたは化学吸着された種をもたらす、少なくとも一つの開始種を使用する。開始種は、開始種と作用電極の表面とのあいだの結合強度が、プロセスに抵抗性であり得るように（そうでなければ作用電極の表面から物理吸着された種が取り除かれてしまう）選択される。これらのプロセスとしては、これらに限定される訳ではないが、例えば激しい洗浄および種々の溶媒中での超音波処理などが挙げられる。共有結合、および物理吸着よりも強固である他の物理的相互作用（すなわち、 π - π 、イオン性および双極子-双極子相互作用）が選択された開始剤によって形成される。使用され得る開始種の例としては、例えば芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、過硫酸カリウム/H₂SO₄、およびハロゲン化イソブチロニトリル（例えばプロモイソブチロニトリルなど）などの還元的に活性化されるラジカル種が挙げられる。ジアゾニウム塩のカチオンとしては例えば、4-メトキシベンゼンジアゾニウムおよび4-ニトロベンゼンジアゾニウムが挙げられ、そして、アニオンとしては、テトラフルオロボロ酸塩が挙げられる。上記の種は、網羅的なリストを形成しているものではない。ジアゾニウムベースの開始種のアニオンおよびカチオンは、電子が作用電極から放出される電位が適合され得るような様式で合わせられ得る。還元電位に加えて、様々な溶媒中で開始種の溶解度がまた、カチオンおよびアニオンの選択を通じて合わせられ得る。電極表面における開始剤の還元にともない、共有結合が作用電極表面と形成され、そして、析出溶液中に含まれる他のモノマー種、例えばビニル性モノマーなどの電極表面における重合を誘導するであろうラジカルが同時に形成される。本明細書において上述されるように、ビニル性種の還元電位は、一般的に開始種の還元電位より顕著により負である。したがって、本発明の実施形態は、その還元電位が溶媒および作用電極によって必要とされる電気化学的ウィンドウの外側にあるモノマーの電解重合を可能にする。

30

40

【0022】

50

以下の記載において、作用電極は Cu_2S であり、そして、溶媒は、水性溶媒および有機性溶媒を含み得る。しかしながら、本発明の実施形態は、電気伝導性の他の作用電極、例えばリチウムイオンバッテリーのための活性なアノード材料であるものを含むことが留意されるべきである。加えて、これらの実施形態は非水性溶媒へと拡張され得るものであるが、以下に続く記載は、水性析出溶液からのコーティングの電解重合に焦点をあてるであろう。一般的に、作用電極の表面上への開始種の電解重合は、還元的技法を用いた場合、溶液の電気化学的還元電位よりも正である電位で、および作用電極の電気化学的酸化電位よりも負の電位で行われるべきである。したがって、水溶液からの Cu_2S の表面上への開始種の電解重合を検討する際には、種は水の電気化学的還元電位よりも正の電位かつ Cu_2S の酸化電位よりも負の電位で還元されるべきである。 Cu_2S 上における水の電気化学的還元電位は、 pH 依存性である。中性およびわずかに酸性な水溶液に関する指標としては、開始種還元の電位は、 $-1\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ よりも正であるべきである。 Cu_2S の酸化は、およそ $-0.3\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ よりも大きいまたは等しい電位で起こる。同様に指標として、 $-0.3\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ よりも負の還元電位を使用することが有利である。水に可溶であることに加えて、これらの基準を満たすジアゾニウム種の2つの例として、4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸および4-ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸が挙げられる。これらの2つの例が、可能な開始種の全てを示している訳ではない。実際、種が上記の基準を満たすものである限り、任意の開始種が使用可能である。開始種の還元電位および溶解度を合わせることに加えて、開始剤はまた、リチウムイオン伝導性を誘導するように官能化され得る。リチウムイオン伝導性の誘導は、本明細書の以下に詳細に記載される。

10

20

30

40

50

【0023】

様々な開始剤濃度が、化学吸着されるフィルムをもたらす。しかしながら、特に大きな表面積の電極上の完全な被覆を達成するためには、約 $1\text{ mM} \sim 50\text{ mM}$ の範囲が、共形の、損傷のないコーティングをもたらすために溶液中に十分な開始剤分子が存在していることを確実にするであろう。指標として、より低い濃度は、より長い析出時間を必要とするが、より均一なコーティングをもたらすであろう。反対に、より高い濃度は、短い析出時間を必要とするが、事後のアニールを必要とするかもしれない、より均一でないコーティングをもたらすであろう。開始種の作用電極上への電解重合は、自己制御性であり得、これは電解重合される開始種は一般的に電氣的に絶縁体であるのでナノスケールであるフィルム厚さをもたらす。結果として、成長プロセスは、電解重合のために必要である電子がもはや絶縁フィルムを通過できなくなった時に終了する。析出されたフィルムの最終的な厚みは、可変であり、そして、開始種や溶媒に応じるであろう。開始種が適切に還元されていること、電位が溶媒の電気化学的ウィンドウの中にとどまっていること、および、作用電極が電気化学的酸化または還元を通じて損傷されていないこと、を確実なものとするため、開始種を作用電極の表面へと電気化学的にグラフトさせるために、定電位法が有利であるかもしれない。

【0024】

定電位電気化学的析出を使用する場合、開始種の還元に対応する電圧であって、目的に合わせられることができそして開始種に応じる電圧が、システムを通じて電流がもはや流れることができなくなるまで適用される。ゼロ電流は、作用電極の表面が電氣的に絶縁性の、共有結合された開始種によって完全に被覆されたことを示している。開始種の電気化学的還元のあいだ、ガスの発生が時折見受けられる。これを受けて、複数の定電位電解重合サイクルが、生成されたおよび表面上に付着された全てのガスがサイクルのあいだに除去されることを確実にしながら実行され得る。追加で、電気化学的に析出されたフィルムは析出溶媒が浸透し得るため、ゼロである電流は、フィルムがたとえ電氣的に絶縁性であっても得ることが難しい。したがって、0ではない定常状態値へと漸近的に到達する電流が、印加された電位が償却されそして析出が完了しているという指標として使用されるかもしれない。サイクル数および最小電流値は開始種に応じるであろうこと、および、それ

その理想値はそれぞれの種に対して決定されるべきであることが留意されるべきである。水中に溶解された 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を利用し、作用電極として Cu_2Sb を用いる本実施形態の具体的な適用が、本明細書において以下の、実施例 1 に記載されている。

【0025】

開始剤のみのフィルムは抗腐食性および他の目的に対しては適切であるかもしれないが、このように製造されるコーティングは、おそらく作製される薄いコーティング（およそ 10nm ）のため、固体リチウムイオンセルには有用でなく、セルを損傷なしで完成させるためにコーティング表面への直接的な第二の電極の適用に耐えられないこと、結果として内部電氣的短絡をもたらすことが判明した。

10

【0026】

B．開始剤およびモノマー（または複数のモノマー）を使用して作製されるフィルム

本発明の別の実施態様は、上記の項目 A で作製された共有結合された種を、例えばアクリレートまたはメタクリレートなどの少なくとも一つのビニル基またはその誘導体を含む析出溶液中に溶解されているモノマー種の作用電極の表面上での重合を誘導するために使用する。開始種および析出溶液中の任意の追加のポリマー種を含む得られたコーティングもまた、作用電極の表面へと共有結合される。溶媒は、本質的に水性または有機性であり得る。作用電極は、 Cu_2Sb であるが、ここでも、リチウムイオンバッテリーのための活性なアノード材料である材料を含む、任意の電気伝導性材料を含んでいてもよい。作用電極から開始種への電子の注入によって生成されるラジカルは、同様に溶液中に存在するビニル基（またはその誘導体）を含むモノマー種のラジカル重合を誘導する。開始種の還元電位は、所定の電気化学的ウィンドウ内で起こるように合わせられ得る。この還元によって生成されるラジカルは、続いて、所定の電気化学的ウィンドウの外側にあるかもしれない、モノマーの電気化学的還元電位とは独立して、ビニル性基含有のモノマーの重合を誘導し得る。したがって、それらの還元電位が所定の電気化学的ウィンドウの外側にあるためこれらの種の直接的な電解重合は不可能であるが、ビニル性基含有のモノマーを含む、作用電極の表面上に電解重合されたコーティングは、達成され得る。本明細書で記載されるように、水が溶媒として記載されているが、それは電着が行われ得る唯一の溶媒である訳ではない。

20

【0027】

ラジカルにより開始される電解重合に適したビニル基ベースの多くの官能基が存在し、そして、多種多様のコポリマーが複数のモノマーの共電着を通じて可能であるため、本発明の方法技術は、例えば、ガラス転移温度、機械的強度、イオン伝導性および疎水性などのコーティング特性に対する直接的な制御を含む、高度に特異化された特性を有する最終的なコーティングを提供することができる。溶液中の複数のモノマー種が、電解重合されたフィルムの全体的な特性に寄与し得、得られる特性はモノマー濃度を調節することによって到達可能である。モノマー種が電着されたポリマー中に取り込まれるその比は、溶液中の対応するモノマー濃度およびそれらの重合速度に応じる。

30

【0028】

制御可能にコーティング中に誘導され得る上記の特性を有するモノマーはまた、3Dリチウムイオン電気化学的エネルギー貯蔵セルにもまた好適である。このような制御は、リチウムイオンセルの高い性能ならびに正極および負極に対する固体ポリマー電解質の互換性にとって必要である。電着された固体ポリマー電解質にとって、電氣的に絶縁性であることは必要要件である。したがって、そのような固体電解質の作用電極上への電解重合は自己制御プロセスである。自己制御性電解重合プロセスの望ましい特性は、電氣的に十分に絶縁性である固体ポリマーで作用電極の表面全体がコーティングされるまで重合化が継続することである。このことは、作用電極としての複雑な3D構造の、共形の電氣的に絶縁性のコーティングを可能にする。例えば、3D作用電極としては、負極電流コレクタおよびリチウムイオンセルのためのアノード材料を挙げることができ、そして、正極が固体ポリマー電解質の表面上に直接的にコーティングされているようなインターデジット式電

40

50

極であってもよい。固体ポリマー電解質が自己制御式様式で電解重合されるため、得られるフィルムはナノスケールの厚みを有するものであり、リチウムイオンの固体状態での移動長さは、現在の技術水準であるおよそ100ミクロンから1ミクロンより小さい距離へと実質的に低下される。加えて、3D電極の大きな表面面積が固体状態の電解質によって共形でコーティングされるため、活性材料は、全体の高いエネルギー密度を維持しつつ、電極内のリチウムイオンの移動もまたおよそミクロンの距離である特徴的な距離まで減少されるような方法で、リチウムイオンセル中と組み込まれ得る。

【0029】

開始種の還元に対応する電位を用いた定電位電気化学析出が適用されてもよい。項目Aにおいて記載されるように、電極表面からのガス発生が起こるかもしれないので、複数の定電圧パルスが実行されるべきである。ビニル基またはその誘導体を含むモノマーとして規定される、適切なモノマーが開始剤に加えて析出溶液中に含有される場合、作用電極の表面へのガスの付着が増大するかもしれない。ガス形成に加えて、得られる電解重合されたフィルム内への溶媒の透過が、ポリマーの湿潤に起因して起こり得る。ガス形成および溶媒透過のため、析出溶液中の溶媒和された種の電解重合を誘導するために使用される電位は、その電流が漸近的に、最小の、ゼロではない定常状態値に到達するまで一定に保たれているべきである。この最小電流を達成するためのサイクル数および最小電流値は、種および析出溶液中のそれらの対応する濃度に応じるであろうことが留意されるべきである。それぞれに関する理想的な値は、したがって、特定の析出溶液に関して決定されるべきである。

10

20

【0030】

電位が喪失する基準としての、ゼロでない定常状態電流値を使用することに加えて、定電位パルス析出法がまた適用され得る。パルス法は、選択された時間間隔のあいだ、対応する析出電流を有するであろう印加電位を保持することに基づく。これは、パルスの「オン」セグメントと規定される。割り当てられた時間後、システムは、選択された時間のあいだ電極間に電流が流れないような状態に保持され、これはパルスの「オフ」セグメントと規定される。「オン」および「オフ」セグメントの組み合わせが、1つの完結したパルスを構成し、これが所定の回数のパルスのために繰り返される。パルスの「オン」セグメントのあいだに、ラジカルが、作用電極からの開始種への電子の注入によって生成される。「オフ」セグメントのあいだ、ラジカルはもはや継続的には生成されないが、適切なモノマーの重合は、反応が停止されるまでラジカル生長機構を介して継続する。反応は、続くパルスの別の「オン」セグメントのあいだのラジカルの生成を介して再び開始される。

30

【0031】

開始種の適切な濃度が項目Aにおいて記載されているが、適切なモノマー種の濃度はまた、種に特異的である。典型的な濃度は、3桁の大きさにわたる範囲（およそ1mM～約1M）であってもよいが、いくつかのモノマーは、所与の溶媒に許される溶解度限度と同じくらい高い濃度を必要とするかもしれない。実施例2は、Cu₂Sb作用電極を用いた、開始剤として4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を利用するアクリロニトリルおよびメチルアクリレートの水溶液共電解重合を記載している。実施例2は、作用電極の表面上でのビニル性基含有モノマーの電解重合を誘導する開始種的能力を示しており、これはそうでなければ顕著により負である還元電位を必要とするであろう。実施例2はまた、組み合わせられた場合に上記に挙げた所望の特性を示す複数のモノマーを共電解重合する能力を示している。アクリロニトリルの組み込みは、作用電極の表面に接着する高度に均一な薄いフィルムであって、電気的に絶縁性でありおよびリチウム塩を溶解することのできるフィルムを確実なものとする。しかしながら、フィルムはリチウムイオンの挿入および抽出を伴う必要不可欠な電極の伸長および収縮に柔軟に対応する能力に欠けている。ポリマーの柔軟性は、イオン伝導を改善し、そして、アクリロニトリルの、例えばメチルアクリレートなどのフレキシブルなモノマーとの共重合は、柔軟性を改善し、そして、より低いガラス転移温度を通じて、より高いサイクル安定性およびイオン伝導性を可能にする。

40

50

【 0 0 3 2 】

C. リチウムイオン塩を含むフィルム

本実施形態において、少なくとも一つのビニル基から誘導される基を含むモノマー種の一つが、カチオンとして Li^+ を含むイオン性種である。モノマー塩のアニオン部分は、追加の連結基を介してビニル性基と共有結合されている。イオン性種を組み込む固体ポリマーコーティングは、特定のコーティングのために必要である必須の特性を組み込むように適合され得る。特定化は、リチウムイオンセルのための固体ポリマー電解質のリチウムイオン伝導性を向上させることに焦点をあてている。アニオン基の組み入れに適した多くのビニル基ベースの官能基、例えばスルホン酸塩およびカルボキシ基など、ならびに、アニオンをビニル基ベースの基へと結合することのできるさまざまな長さをもつ種々の連結基がある。したがって、イオン性種はまた、正極および負極から移動されるリチウムイオンのための媒体として機能すると同時に、リチウムイオンセル中の負極および正極を電氣的に分離する媒体としても機能して、固体ポリマー電解質を電解重合するために必要な特性を提供することができる。繰り返しのユニットの数に応じてその長さが変えられ得る連結基としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンオキシド、および、アルカン、ならびに、それらのフッ化物バージョンなどが挙げられる。このリストは網羅的なものでないことに留意されるべきであるが、連結基の選択は、析出溶媒に不溶であるイオン性モノマーを結果としてもたらしめべきではなく、リチウムイオンの自由な動きを可能にするために効果的な長さを有しているべきである。これらの基準を満たす連結基の長さは、構造に応じて変わるであろう。例えば、ポリプロピレングリコールなどの連結基のための繰り返しユニットの理想的な数は、およそ 7 ~ 13 の範囲であるべきである。繰り返しユニットの数の変化は、電解重合されたフィルムの機械的強度およびイオン伝導性の両方に対するある程度の制御を可能にする。加えて、この様式によって電解重合された結果的に得られる固体ポリマー電解質は、アニオン基がポリマー骨格内に結合されており、そして外部電場に付された際に移動できないため、シングルイオン伝導体である。シングルイオン伝導体は、アニオンがポリマー骨格に結合されていない固体ポリマー電解質と比較して、向上されたりリチウムイオン伝導度およびより高い輸率を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

非イオン性のモノマーおよび開始種のための、可能な濃度範囲および理想的な濃度範囲が、本願明細書の項目 A および B でそれぞれ規定される。濃度はまた、イオン性モノマー種について、約 1 mM より小さい濃度から約 1 M より大きい濃度まで変わり得る。電解重合の条件に関して、項目 B で記載される方法はまた、本願発明の実施形態にも適用され得る。開始種の還元に対応する電位を用いる定電位電気化学的析出方法が本願発明の実施形態において使用されてもよい。複数の定電位サイクルが、開始種の電気化学的還元起因し得る、および、析出溶液に含有される追加のモノマー種の電解重合を空間的に阻害し得る、そしてピンホールまたは他のそのような欠陥を含む不均一な固体ポリマー電解質を結果として生じる、作用電極表面におけるガスの蓄積を妨げるように実行されてもよい。得られる固体ポリマー電解質を通る溶媒の透過もまたこの実施形態において考慮される。溶媒和された種の電解重合を誘導するために使用される電位は、したがって、析出溶液の組成物に応じた値である、電流が漸近的にゼロではない定常状態値に到達するまで一定に保たれる。定電位サイクルの数および最小電流値は、析出溶液組成物に応じるであろう。

【 0 0 3 4 】

上述される電気化学的析出方法に加えて、本明細書中の上述される定電位パルス析出法が行われてもよい。ラジカルは、どちらの方法においても、電位が印加されているあいだの作用電極からの開始種への電子の注入に起因してセルを通る正味電流によって生じる。正味電流がパルスの「オフ」セグメントのあいだゼロである場合、ラジカルはもはや生成されない。しかしながら、ビニル性基含有基の重合は、反応が停止されるまでラジカル生長機構を介して継続し、その後のパルスのあいだで電圧が再び作用電極に印加されるときに、再び開始される。それぞれの電気化学的方法に関連する優位点および不利益点が存在

し、それらは析出溶液中に含有される種に特異的であろう。作用電極として Cu_2Sb を用いた、ポリアクリロニトリル、メチルアクリレート、およびスルホプロピルアクリレート塩の共電解重合を開始するために4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボウ酸を使用する本発明の実施形態の具体的な適用が実施例3に記載されている。

【0035】

D．リチウムイオン溶媒和基を有するフィルム

本実施形態は、本明細書中の項目Bにおいて記載されている実施形態の変形であり、少なくとも一つのビニル基ベースの基およびリチウムイオン塩を溶媒和する官能基の繰り返しユニットを含む析出溶液を含む。リチウムイオンの組み入れは、正に荷電したリチウムイオンの、繰り返しユニット中に含まれる電気陰性の原子に関連する負の双極子モーメントへの弱い結合を介している。酸素は電気陰性の原子であり、繰り返しユニットの例としては例えば、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドなどが挙げられる。本実施形態と項目Cにおいて記載される実施形態との違いは、リチウム塩のアニオンがポリマー骨格に結合されていないことである。リチウムイオンを組み入れるために、そしてそれによって、リチウムイオン伝導性を導くために、固体ポリマー電解質は適切なリチウム塩、例えば過塩素酸リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどを、適切な濃度で含む溶液の中にその後浸される。溶液は、mMの桁の大きさである濃度から所与の溶媒中での塩の溶解度限度までの様々な濃度をもつ、本質的に水性または有機性の溶液である。溶液は、電解重合された固体ポリマー電解質によって溶媒和され得るリチウム塩を含み、そして、その完全性を危うくし得るようなピンホールまたは他のそのような欠陥を引き起こしてはならず、そうでなければ、記載されている電解重合された固体ポリマー電解質の必要とされる特性を損なわせてしまう。リチウムイオンを溶媒和し得る負の電荷をもつ原子を有する官能基の組み入れを介して、得られる固体ポリマーコーティングのリチウムイオン伝導性が増加される。他の望ましい固体ポリマー電解質の特性がまた、事後の浸漬方法を用いることによってコーティング中に導入され得る。

【0036】

同様に、本発明の先の実施形態において使用される他のモノマーに関し、本実施形態において記載されるビニル性種の濃度は、約1mMより小さい濃度から約1Mより大きい濃度まで変わり得る。電解重合の条件に関して、第2および第3の実施形態で記載される方法がまた、ここで記載される実施形態にも適用され得る。開始種の還元に対応する電圧を用いる定電位電気化学的析出方法が本実施形態において使用されてもよい。複数の定電位サイクルが、再び、電極表面上のガスの蓄積を防止するために使用され得る。加えて、項目Cおよび本項目Dで記載される実施形態は、カチオンとして Li^+ と結合されたアニオンとを有するイオン性ビニル性種、および、リチウムイオン塩をその後溶媒和することのできる負に帯電した原子を有するビニル性種を含む固体ポリマー電解質を得るために合わせられてもよい。本明細書中の実施例4は、そのような固体ポリマー電解質の電解重合のための特徴的な定電位電流プロファイルに記載している。

【0037】

E．官能性固体ポリマー電解質

Cu_2Sb の表面上に直接的に固体ポリマー電解質を電解重合させるために上記の教示を用いて機能的な固体リチウムイオンセルをもたらすシステム、またはそれらの組合せが以下に記載される。本発明の第一の実施形態は、有望な固体ポリマー電解質をもたらす、モノマーおよびオリゴマーの電解重合のための新規な開始剤の開発に関する。本研究は、開始剤としての、例えばプロモイソブチロニトリル(BrIBN)などのハロゲン化有機物およびジアゾニウム種に着目している。BrIBNの還元電位は、約 -1.0V vs S S C E であり、ジアゾニウム種では約 -0.65V vs S S C E である。これらの還元電位は、対象とする溶媒、この場合は水、の電気化学的電位ウィンドウ内にあるので重要である。析出された固体ポリマー電解質フィルムは、以下のコーティング特性を用いて特徴づけられた。すなわち、イオン伝導性、ならびに、フィルム厚さ、ロバスト性、均一性および被覆率。BrIBNにより開始された固体ポリマー電解質フィルムに関して

、一時間の析出が 16 ± 6 ミクロンの範囲にあるフィルム厚さをもたらし、そして、表面は典型的には波打っていた。フィルムの乾燥にともない、または激しい洗浄のあいだ、フィルムにはしばしば電極表面からの剥離または離層が認められる。これは、BrIBN開始剤が、およびしたがってフィルムが、電極表面に化学的に結合またはグラフト化することが知られていないという事実に起因していた。BrIBNからの析出されたフィルムはまた、室温(RT)において、 $6 \pm 3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ という非常に低いイオン伝導性しか示さなかった。BrIBNシステムは機能的な固体ポリマー電解質をもたらしたが、開始剤としては、BrIBNシステムに関連する低いイオン伝導性および表面結合の欠如のためジアゾニウム種に焦点があてられた。

【0038】

開始剤としてジアゾニウム塩を用いて析出されたフィルムは、BrIBNで開始されたフィルムと比較した場合に改善された特性を示した。フィルムは、開始剤を除き、類似の析出溶液から析出された。開始剤の濃度におけるほぼ一桁の大きさの減少に加えて、析出時間もまた、ハロゲン化有機物を用いた1時間に対して、同様の厚さの固体ポリマー電解質コーティングを依然として生成しつつ、5分まで顕著に短縮された。析出時間は、指標であり、そして、一般的により短い時間は、より薄いフィルムを与え、より長い時間はより厚いフィルムを与える。ジアゾニウム開始剤を用いて電解重合された固体ポリマー電解質コーティングはまた、剥離および離層に対して向上された抵抗性を示した。しかしながら、剥離および離層は、 $10 \mu\text{m}$ およびそれより大きい大きさであるコーティング厚さにおいて観察されることに留意するべきである。フィルムは均一(第二の電極が適用される際に内部短絡が見られないように電極全体をコーティングしていると定義される)であり、非常に滑らかな表面を有しており、そして、より高いイオン伝導性($6 \pm 2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$)を示した。ジアゾニウム塩を用いて電解重合を開始することの別の利点は、ジアゾニウム開始剤の構造が、ジアゾニウム開始剤の還元電位を調整することができるに加えて、イオン伝導性およびイオンの移動数の増大のため、構造を修飾することを介したある程度のチューナビリティを有していることである。

【0039】

PEG尾部長、ベンゼン環の位置、および尾部または環上への官能基の付加などの構造的特徴に関して開始剤を調整すること、例えば開始剤上に選択された長さを有するPEG尾部を組み入れることは、リチウム溶媒和性のPEG基の量を調整することを可能とし、これは、他のコーティング特性に加えて、イオン伝導度に有益な変化をもち得る。

【0040】

本発明の本実施形態の詳細がここで参照され、その例が添付の図面に示される。図面は本発明の具体的な実施形態を記載する目的のために示されており、そして、本発明をそれ限定する意図はないことが理解されるであろう。始めに本明細書の図1が参照されるが、ハロゲン化有機物(PEGなし)開始剤およびp-PEG₄₀₀ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸開始剤を用いた、かつ同じモノマーおよびモノマー濃度を用いた固体ポリマー電解質コーティングの構造が示されている。PEGベースの開始剤無しでは、イオン伝導度は25において $6 \pm 3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、一方、PEGベースの開始剤の伝導度は25において $6 \pm 2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ である。

【0041】

PEGベースであってもそうでなくとも、尾部の位置はまた、ベンゼン環上のジアゾニウム基に対するメタ、パラ、およびオルトのあいだでも変わり得る。上記の基の位置が以下を決定するためにさらに調べられた。(1)尾部の位置が、フィルムの接着性およびまた得られる固体ポリマー電解質コーティングの厚さに影響を与える、開始剤のグラフト化能力を変化させるのかどうか。(2)リチウム溶媒和PEG尾部が電極表面へのリチウムカチオンの移動を助けるのかどうか。電極表面へのリチウムの移動を尾部が助けるその程度は、ベンゼン環上の尾部の位置に応じるはずである。PEG尾部がオルト位にある場合、尾部は直接隣接しているはずであり、そしてこれゆえ、電極表面の方向へと向いているはずであり、これによって、電極表面におけるリチウムカチオンのより良好な移動が可能

となる。さらに、オルト位の尾部は、パラ位およびメタ位と比較した場合に、表面においてさらなる開始剤の反応から立体的に遮蔽されている。これは、固体ポリマー電解質コーティングのグラフト密度における減少をもたらす得、これによって、フィルムの接着が低下するかもしれない。ならびに(3)開始剤の還元電位が調整され得るか。

【0042】

オルト位に位置されている尾部は、その長さに係らず、あまりグラフト化されていない固体ポリマー電解質コーティングを与え、乾燥またはそのような他の後処理のあいだに離層されるフィルムをもたらすことが判明した。メタ位に尾部がある場合、開始剤は作用したとしても不十分にしか作用せず、そして、フィルムは全く観察されず、一方、パラ位に尾部がある場合、フィルムは電極表面により良好に接着し、かつ、オルト型の開始剤において観察された離層問題の大部分は低減されたが完全には解消されなかった。理論的には、ジアゾニウムベースの開始剤が共開始剤システムにおいて共に混合され得、これは電極表面への良好なグラフト化および電極表面における良好なリチウム移動を可能にするかもしれない。本実施形態はしたがって、これらに限定される訳ではないが、例えば、開始剤を調整する方法として、一またはそれ以上の開始剤を混合することを含む。上記の変更は、ジアゾニウム種の還元電位において顕著な変化をもたらさなかった。

【0043】

ジアゾニウム塩構造における別の変更としては例えば、分子への官能基の付加が挙げられる。尾部の末端へのアニオン基の付加が、ここで記載されるが、本発明はこれに限定されるべきではない。官能基はまた、ベンゼン環上または尾部上の任意の位置へと組み入れられることができ、そして、本教示は、尾部の末端以外の位置における他の官能基も包含する。他の可能な官能基としては、これらに限定される訳ではないが、例えば、芳香族および脂肪族炭化水素、カチオン、アミン、チオール、アルコール、およびジアゾニウム塩が挙げられる。尾部上への官能基の算入は、例えば、セバレータ材料のイオン伝導性およびイオン移動数の増加を含む。尾部上への固定アニオン部位の組み入れによって、リチウムカチオンは、電極表面により接近され、これはセバレータのイオン伝導性を増大させ得る。第二に、固定されたアニオン部位は、リチウムカチオンのみが移動できるため移動数を増大させるであろう。調べられたジアゾニウムベースの様々な構造の例の図が図1に示されている。

【0044】

開始剤としてジアゾニウム塩を使用することの利点は、多くあるが、しかしそこにはまたいくつかの技術的ハードルも存在する。上述したように、望ましくない割合の固体ポリマー電解質コーティングが $10\mu\text{m}$ の厚さより大きい厚さをもち、 Cu_2Sb 表面から離層する傾向があった。克服すべき第二の困難性は、ジアゾニウム種への電子の供与を介して酸化され得る表面に暴露された場合にジアゾニウム塩が起こし得る自家重合であった。自家重合は、いったん Cu_2Sb ベースの作用電極が電解重合溶液中に浸されれば、ジアゾニウム種の構造にもとづき様々な程度および速度で観察され、そして電位が印加されることがなくとも起こり、したがって、電解重合技術が供給するある程度の制御を排除する。制御されていない反応は、望ましくない厚さ、すなわち $10\mu\text{m}$ よりも大きい厚さである固体ポリマー電解質コーティングをもたらす、これらは容易に離層した。還元電位をシフトさせるであろう開始剤への構造的変化を介して自家重合の制御をすることは成功しなかった。自家重合の量または速度は変化した、けっして安全には取り除かれなかった。自家重合を回避するための方法が以下に記載される。

【0045】

F. モノマーの向上

本発明の実施形態は、室温での高いイオン伝導度およびイオン移動数を有する強固なフィルムを与える、上記の開始剤を使用した新規の共重合の一連の開発に関する。第一ステップはポリマーフィルムの安定性を増大させ、および、固体ポリマー電解質コーティング内の、結晶度または構造規則性の程度を最小化するための架橋剤の組み入れであった。これは、結晶度の程度が該固体ポリマー電解質の測定されるイオン伝導度に反比例すること

が知られているため重要である。以下に記載される実施例において、架橋剤はポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（PEGDA）であるが、任意の架橋剤が上記の基準を満たすものと十分に想定される。PEGDAは、それがPEG含有の架橋剤でありそしてPEGは良好なリチウム溶媒和繰り返しユニットであるため、本教示において使用される。追加で、架橋はまた、同時に固体ポリマー電解質コーティングを通じた内部短絡の発生を最小限にしながら、リチウムイオンセルを完成させるための第二の電極の追加を容易にする化学的および機械的安定性を増大させる。

【0046】

架橋剤なしのアクリル酸ベースの共重合を、PEGDA（ $M_n = 700$ ）を用いたアクリル酸の共重合と比較したところ、架橋剤の組み込みが有利であることが示された。第二の、架橋性でないモノマー、例えばポリ（エチレングリコール）メチルエーテルアクリレート（PEGMEA、 $M_n = 480 \text{ g/mol}$ ）などを組み入れることは、望ましい機械的特性および化学的抵抗性を提供せず、また得られる固体ポリマー電解質コーティングの結晶度も低下させなかった。これは、電解重合溶液中における架橋剤の欠如に起因するものであった。PEGDAを電解重合溶液中に、そしてそれゆえ、フィルムに組み入れることにより、化学的抵抗性が上昇し、そして、機能的固体ポリマー電解質コーティングが観察された。化学的抵抗性の程度は、作用電極、ここでは Cu_2Sb の表面から固体ポリマー電解質コーティングを再び溶解させようとする試みが種々の溶媒において、音波処理化によってですら、成功しなかったような程度であった。

【0047】

リチウムイオンモノマー塩の組み入れはまた、上述の電解重合された固体ポリマー電解質コーティングのイオン伝導度において有利な効果をもたらした。固体ポリマー電解質セパレータ材料におけるよくある欠点は、目的とするイオン、ここではリチウムカチオンの移動に寄与し得る観測されるイオン伝導度の割合として規定される、低い移動数である。低い移動数では、イオン伝導度の大部分が、電気化学的にエネルギーを貯蔵する反応に寄与することのないアニオンまたはそのような他の種の移動に寄与し得る。典型的な固体ポリマー電解質ベースのセパレータは、移動数 $0.1 \sim 0.3$ を有しており、これは観察される伝導性の $10 \sim 30\%$ のみが電解質を通るリチウムカチオンの動きに起因していることを意味している。上記の実施形態で記載されるように、ポリマーマトリックス中に固定されるアニオン性モノマーを組み込むことによって、 0.5 より大きい移動数が上述の電解重合された固体ポリマー電解質コーティング中で示された。

【0048】

G．電解重合セルおよび電気化学的方法

本明細書中において上で記載されるように、ジアゾニウムベースの開始剤を用いた際の観察される厄介な問題は自家重合である。自家重合プロセスは、より制御しにくく、そしてまた作用電極の表面での望ましくない化学的变化をひき起こす。先行技術はこの現象を詳細に記載しているが、先行技術が着目している点は、自家重合プロセスをいかに生産的に利用するかであり、必ずしもいかにそれを克服または回避するかではない。ジアゾニウム塩は水溶液中で分解し、そして、その分解速度は、溶液のpHに応じる。この分解は、作用電極の金属性種が電子をジアゾニウム種へと供給し、そしてこれによって還元が開始される電気化学的還元反応を介して金属性表面によって触媒され得る。 Cu_2Sb が電子を供給することのできる遷移金属、すなわち銅を含んでいるため、自家重合反応は Cu_2Sb 電極を電解重合析出バスに浸した際に観察される。 Cu_2Sb は本明細書を通じて記載されているように作用電極材料であるが、他の金属性表面もまたジアゾニウム種の自家重合を引き起こすことがよく知られている。自家重合は、基板への不十分なフィルム接着を引き起こし、これは離層を増加させる。電極表面と固体ポリマー電解質とのあいだの強固な結合の欠如により、析出溶液は電極表面へと移動され続け、この結果より強固ではない厚いフィルムをもたらす。より厚い固体ポリマー電解質コーティングの接着強度における減少との組み合わせは、第二の電極の適用に関連する成功率の低下をもたらす。先に記載されているように、これは、電解重合された固体ポリマー電解質を介する内部短絡に起

因するものである。記載されるような電解重合析出方法は、その時点でおおよそ65%の機能的固体リチウムイオンセルをもたらす。

【0049】

目的とする作用電極の表面上への制御されていない自家重合を防ぐために、電気化学的セルおよび電気化学的方法に変更が加えられた。これらの変更の背後にある原則は、目的とする作用電極に電解重合析出溶液に接触させる前に電位が印加されることを確実にすることであり、これにより、還元および残りの重合プロセスを促進するためのジアゾニウム種へと供給されるいかなる電子も、作用電極表面上の金属性種の酸化を介してではなく、電流の外部供給源によって提供される。これを達成するために、目的の作用電極と直接的な電氣的接触にある導電性材料が、目的の作用電極が浸される前に電解重合析出溶液中へと浸される。その後電位が、作用電極に、それらが直接的な電氣的接触にあるため代理として電解重合溶液中に浸されている導電性材料に、印加される。電位が印加された後、目的の作用電極はその後、電解重合溶液中に浸される。目的とする作用電極よりも先に析出溶液中に浸されているこの導電性材料において設定される制約条件は、それが電気伝導性でなければならないことである。理想的には、この材料は、上述のような自家重合効果を引き起こさない。これは、例えばプラチナまたはガラス状炭素などの不活性材料を通じて達成され得るかもしれない。しかしながら、例えば銅のような反応性材料もまた、析出構成要素が消費されるであろうという知識とともに利用され得るであろう。しかしながら、この消費は、導電性材料を例えば小さな直径のワイヤなどの顕著に小さい表面面積である形状をもつようにさせることによって最小限にされ得る。上に記載の場合、これは、目的とする作用電極表面が電解重合析出溶液中への浸漬の前およびそのあいだに電位を印加されており、そしてそれゆえ自家重合が起こり得ない場合であるが、フィルム厚さは50%以上減少した。さらに、全ての剥離/離層問題は、この析出方法を用いることで排除された。最終的にカソードスラリーの融合が90%より多いサンプルで成功した。これは、ポリマーコーティングと作用電極の表面とのあいだのより強固な結合、および、目的の作用電極のどれもが自家重合プロセスのあいだに消費されなかったという事実起因し得る。

【0050】

固体電解質が電極材料を共形でコーティングすることが示された時点で、補足の電極がリチウムイオン電気化学的エネルギー貯蔵セルを完成させるために組み込まれる。本明細書中に記載される本発明の最後の実施形態は、損傷を引き起こすことなく、正極が電解重合された固体ポリマー電解質の表面に適用されることを可能にする水溶液ベースのスラリー組成物である。上述されるように、損傷は、電氣的に絶縁性であるが、イオン伝導性であるポリマー電解質中の欠陥またはピンホールとして規定される。実施形態は、水が固体ポリマー電解質への損傷を引き起こさない溶媒として特定されたため水溶液ベースのスラリーを使用している。電気化学的に活性であり、および、リチウムイオンの取り込みおよび放出を通じて電荷を貯蔵することのできる物質として規定されるカソード材料が微粒子形状でスラリーへと添加される。このようなカソード材料の例としては、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、および $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ などが挙げられる。カソード材料に加えて、水に可溶であり、そしてまた電極内でのリチウムイオンの移動を容易にすることを誘導し得るポリマーバインダーがまた、スラリー中に組み入れられる。使用可能な水に可溶なポリマーは例えば、種々の分子量であるポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリプロピレンオキシドならびにアルコールベースのポリマーおよびコポリマーなどである。このリストは網羅的なものではなく、満たされるべき基準は、ポリマーが水に可溶でありそして正極の構造内で固体状態のリチウムイオンを輸送することを誘導し得ることであることが留意されるべきである。水に可溶なポリマー中でリチウムイオンの運搬を誘導するために、リチウム含有塩が添加され得る。リチウムイオン運搬を誘導するために使用され得る塩のいくつかの例としては、過塩素酸リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどが挙げられる。塩の濃度は、繰り返しユニットの分子量を用いた場合で、おおよそ0.125モル分率であるべきである。リチウムイオン塩に加えて、リチウムイオン伝導性ガラスセラミック

ス（LIC-GC）がまた微粒子の形状で、電極全体のリチウムイオン伝導性を向上させるためにスラリーに添加されてもよい。指標として、重量パーセントを単位としてそれぞれの構成物の濃度が表1に示されている。

【0051】

【表1】

表 1

活性材料	50～93質量%
水可溶性ポリマーバインダー	5～30質量%
リチウムイオン塩	1～12質量%
導電性セラミック	1～8質量%
導電性グラファイト	1～8質量%
酸	0.1～1質量%

本実施形態の特定の適用が実施例5に示されている。

【0052】

本発明を一般的に記載してきたが、以下の実施例により詳細が提供される。

【0053】

実施例 1

電解重合をさらに促進するために作用電極の表面に化学的に結合し得る開始剤種の使用を示すために、負極のリチウム挿入材料として知られているアンチモン化銅（ Cu_2Sb ）が、公知の方法にしたがって、銅箔基板上に電気化学的に析出された。電着された Cu_2Sb からなる基板はその後、5容量%の HNO_3 洗液中におよそ5秒、表面酸化物を除去するために入れられた。続いて、それは、0.1M 硫酸、0.1M LiClO_4 （支持電解質として作用する）、および0.005M 4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボロ酸からなる析出水溶液中に浸された。溶存酸素（g）は、析出に先立って水溶液を窒素（g）でバブリングすることにより除去された。ジアゾニウム種は、-0.65（vs. Ag/AgCl ）である析出電位を印加することにより電解重合される。3回の300秒定電位パルスが析出基板へと連続して印加された。これらの定電位パルスにより得られる電流プロファイルが図2に示されている。図によって示されているように、電流の大きさは、与えられたパルスの時間に応じて減少する。加えて、初期の電流は、パルス数に応じて減少する。これは、導電性の Cu_2Sb 表面が還元された4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボロ酸種からなる絶縁性の層でコーティングされているために起こる。

【0054】

Cu_2Sb の表面へと化学的に結合されているジアゾニウム種の存在を確認するため、電極のX線光電子分光（XPS）分析が行われた。この方法は、XPSが表面敏感である方法であるためこの分析に比類なく適している。したがって、もしジアゾニウムベースのコーティングが存在していれば、X線の衝撃に起因するコーティングされたサンプルから生成される光電子は、コーティングされていないサンプルと比較した場合に異なる挙動を示すであろう。予備的なXPSデータは、完全に還元されたジアゾニウム種からなるフィルムは Cu_2Sb 基板の表面上では得られないことを示唆している。還元されたジアゾニウム種をもたらすであろうメカニズムは、作用電極からの電子の注入に起因する還元にあたり、ジアゾニウム分子が、ジアゾニウム種1モルあたり1モルの窒素ガスを放出することを必要とする。このプロセスは、フェニル環におけるメトキシ基に対してパラ位にある炭素位置での金属-炭素結合をもたらすであろう。このメカニズムに基づき、XPSデータにおいては目に見える窒素は存在しないはずである。しかしながら、初めの調査スキャンでは、窒素が観察された。さらなる研究により、図3Aに示されるように、複数のピー

クが、N 1 s 電子に関連する結合エネルギー範囲の高分解度スキャンを用いて波形分離処理された。より低い結合エネルギーのピークは作用電極、すなわち Cu_2Sb の表面に結合している窒素に関連する。このピークは、一分間のスパッタリングの後、他のピークが完全に消滅するかまたは強度が顕著に低下する中、依然として観察される。これは、基板の表面への強固な結合を有する種がより遅い速度でスパッタされることと一致している。基板が析出溶液に浸された後、作用電極に電位が印加される前に、ジアゾニウム種が窒素架橋で結合を形成するように表面と反応している可能性がある。

【0055】

窒素架橋に加えて、 Cu_2Sb の表面への炭素結合の証拠もまた存在する。これは、図 3 B に示されている、C 1 s 電子に関連する結合エネルギー範囲の高分解度スペクトル中に図示されている。9 分間のスパッタリングの後で、炭素は依然としてスペクトル中に見られる。これは、1 分というオーダーの時間でのスパッタリングによって Cu_2Sb の表面に物理吸着されている有益な炭素が除去される露出した Cu_2Sb 電極とは対照的である。表面からの炭素の除去に関連する困難性は、強固な金属 - 炭素結合の証拠である。加えて、表面へのこの化学的結合は、窒素がジアゾニウム種から開裂されてメトキシ基に対してパラ位の炭素が表面へと結合することを可能にするという上記で提示されたメカニズムに沿うものである。 Cu_2Sb 表面からのガスの放出、これもまたグラフト化メカニズムに一致するものであるが、これもジアゾニウム種の電着のあいだに観察される。

【0056】

実施例 2

ラジカル重合およびその後の溶液中での追加のモノマー種のグラフト化を誘導するための、項目 A で記載される共有結合された種の使用において、サイクリックボルタンメトリーが 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボロ酸、アクリロニトリル、およびメチルアクリレートの還元的重合電位を明らかにするために行われる。このデータを用いて、種の共重合がジアゾニウム種を還元するが、アクリロニトリルまたはメチルアクリレートモノマーを直接還元はしない電位で、 Cu_2Sb の表面上で行われる。析出されたフィルムのその後の分析により、溶液中への 3 つの全ての種の取り込みが示され、したがってこれは、上記の実施形態を示している。

【0057】

3 つの種のそれぞれが還元される電位を定量化するために、サイクリックボルタモグラム (CV) が、支持電解質として 0.1 M の過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) を含む無水テトラヒドロフラン (THF) を用いて、0.1 ppm より低い O_2 (g) および H_2O レベルである N_2 (g) グローブボックス中で収集された。作用電極は、表面積がおよそ 0.071 cm^2 であるガラス状炭素ディスクであった。このシステムは、関連する還元がそこで起こる電圧を示している、十分に広い電気化学的ウィンドウを提供するために選択された。0.01 M $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ 非水性参照電極がこれらの測定において用いられ、フェロシン / フェロセニウム対の可逆的な電気化学が内部標準として使用された。

【0058】

0.05 V / s のスキャン速度が、それぞれ 1.5 および -3 (vs. Ag / Ag^+) の正および負の限界電位で、それぞれの CV において使用された。図 4 は、電解質溶液 (バックグラウンド)、5 mM メチルアクリレートを含む電解質溶液、および 5 mM アクリロニトリルを含む電解質溶液の CV を示している。バックグラウンドの CV は、CV でスキャンされた電位において溶媒または支持電解質に起因して起こる顕著な電気化学的活性はないことを示している。しかしながら、メチルアクリレートおよびアクリロニトリル溶液は、それぞれ、およそ -2.1 および -1.9 (vs. Ag / Ag^+) で電気化学的還元が起こる。実施形態に詳細に示されているように、これらの電位は、 Cu_2Sb の表面上で、水性の析出溶液からメチルアクリレートおよびアクリロニトリルを直接電解重合するためには負であり過ぎる。好ましい範囲内にある電位においてこれら 2 つのモノマーの重合を促進させるためには、4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボロ酸

10

20

30

40

50

酸、すなわち、実施例 1 において Cu_2S の表面に化学的に結合することが示されている種、が使用される。図 5 は、電解溶液および 5 mM の 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボウ酸を含む電解溶液の CV を示す。図にプロットされているデータに基づけば、ジアゾニウム種がおよそ - 0.5 V (vs. Ag / AgCl) で電気化学的還元を受けていることは明らかであり、これは、 Cu_2S 基板の表面上で電解重合が起こる際の受容可能な電位範囲内にある。

【0059】

メチルアクリレートおよびアクリロニトリルの共重合が、 Cu_2S の表面上で開始剤種を介して、モノマーの直接的な還元に関連しない電位で起こり得ることを示すために、赤外線反射 (IR) が使用されるであろう。反射 IR は、それが一または複数のモノマーを含む溶液からの電解重合の際に形成されるポリマーまたはコポリマーの存在または非存在を同定し得る優れた手法であるために選択された。IR 分光法は、フィルム中の構成成分を同定するために使用され得る活性な振動モードを測定する。メチルアクリレートおよびアクリロニトリルに関連する成分が IR 活性であるため、特徴的な吸収がフィルム中でのそれぞれの構成成分の存在を確認するために使用され得、そしてそれによって、共電解重合が示される。

【0060】

サンプルを調製するために、電着された Cu_2S からなる基板が、5 容量 % の HNO_3 洗液中に、およそ 5 秒、表面酸化物を除去するために入れられる。これが続いて、0.1 M 硫酸、0.1 M LiClO_4 (支持電解質として作用する)、および 0.005 M 4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボウ酸からなる析出水溶液中に浸される。溶存酸素 (g) は、水溶液を窒素 (g) でバブリングすることにより除去された。0.4 M のアクリロニトリルがその後析出溶液に添加され、そして、モノマーの完全な溶解を確実なものとするように十分に攪拌された。0.3 M のメチルアクリレートがその後添加され、同じように十分に攪拌された。共重合が 5 回の 100 秒定電位パルスで - 0.65 V (vs. Ag / AgCl) の電位を印加することによって誘導される。4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボウ酸の還元のあいだに形成されるガスのバブルは、それぞれのパルスのあいだに析出基板表面から、ガスが完全に除去されるまで基板を溶液から出しそしてその後再度溶液につけることによって、除去された。これらの定電位パルスによって得られた電流プロファイルが図 6 に示されている。図によって示されるように、電流の大きさは、与えられるパルスの時間に応じて低下する。加えて、初期の電流はパルス数に応じて低下する。これは、伝導性の Cu_2S 表面がコポリマーからなる絶縁層によってコーティングされてきているために起こっている。電流応答は、ジアゾニウムベースの種の析出において観察されるものと同様であるが、フィルムは、実施例 1 に記載されるフィルムと比較した場合に視覚的にはるかに厚いことにも留意されるべきであろう。5 回のパルス終了後、サンプルはおよそ - 25 mmHg で一時間 100 で真空状態に置かれた。100 で一時間の後、サンプルはそれらが真空状態から出される前に室温まで冷却された。このプロセスは、最終的な共重合ポリマーフィルムが完成するまで繰り返された。

【0061】

アクリロニトリルおよびメチルアクリレートの存在を確認するために、反射 IR スペクトルが上述の方法を用いて調製されたサンプルから収集された。図 7 は、 Cu_2S 基板の表面上へ電解重合されたメチルアクリレート - アクリロニトリルコポリマーの 10 μm スポットの、代表的な反射 IR スペクトルを示している。それぞれのモノマーに特徴的な IR ピークが最終的なポリマー中で見られ得る。2241 cm^{-1} におけるピークは、ニトリル基に特徴的であり、そしてしたがって、アクリロニトリルが電解重合されたフィルム中に組み込まれている証拠である。加えて、1731 cm^{-1} におけるピークは、エステルカルボニルに特徴的であり、これはメチルアクリレートを示している。これら 2 つのピークはしたがって、最終的な電着されたフィルムが両方のモノマー構成成分を含んでいることを示している。本データは、開始剤種の、直接的な電解重合に必要とされるものよりも

より正である電位での溶液中における複数の種の還元的電解重合を誘導する能力を裏付けるものである。

【0062】

実施例 3

カチオンとして Li^+ と連結基を介してビニル性基へと結合されているアニオンとを含むイオン性モノマーを組み入れることによってイオン伝導性が誘導されることを示すために、アクリロニトリル、メチルアクリレート、およびスルホプロピルアクリレート塩の共重合が、4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を用いて実施例 2 で記載されるものと同様に行われた。イオン伝導性を誘導する種、スルホプロピルアクリレート塩の濃度が変化され、そして、イオン電導度が電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を用いて測定された。サンプルを調製するために、電着された Cu_2Sb からなる基板が 5 容量 % の HNO_3 洗液中におよそ 5 秒、表面酸化物を除去するために入れられた。続いて、それは、0.1 M 硫酸、0.1 M LiClO_4 (支持電解質として作用する)、および 0.005 M 4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸からなる析出水溶液中に浸された。溶存酸素 (g) は、水溶液を窒素 (g) でバブリングすることにより除去された。0.4 M のアクリロニトリルがその後析出のために添加され、そして、モノマーの完全な溶解を確実なものとするように十分に攪拌された。0.3 M のメチルアクリレートがその後添加され、同じように十分に攪拌された。スルホプロピルアクリレート塩がその後、析出溶液へと添加された。スルホプロピルアクリレート塩の濃度が変化され、そして、それぞれの共電解重合析出溶液のための塩濃度が表 2 に示されている。

【0063】

共電解重合は、10 回の 100 秒定電位パルスで -0.65 V (vs. Ag/AgCl) の電位を印加することによって誘導される。4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸の還元のあいだに形成されるガスのバブルは、それぞれのパルスのあいだに析出基板表面から、ガスが完全に除去されるまで基板を溶液から出しそしてその後再度溶液につけることによって、除去された。10 回の電解重合パルスの終了後、サンプルはおよそ -25 mmHg で一時間 100 で真空オープン中に置かれた。100 で一時間の後、サンプルはそれらが真空状態から出される前に室温まで冷却された。このプロセスは、最終的な共重合ポリマーフィルムが完成するまで繰り返された。析出溶液中にスルホプロピルアクリレート塩を含んでまたは含まないで、これらの定電位パルスによって得られた電流プロファイルが図 8 に示されている。図によって示されるように、電流の大きさは、与えられるパルスの時間に依りて低下する。加えて、初期の電流はパルス数に依りて低下する。これは、導電性の Cu_2Sb 表面がコポリマーからなる絶縁層によってコーティングされてきているために起こっている。電流応答は、実施例 2 において記載されるポリマーフィルムの電着において観察されるものと同様である。加えて、フィルムの外観は、実施例 2 に記載されるものと同様である。

【0064】

【表 2】

表2:アクリロニトリル(0.4M)、メチルアクリレート(0.3M)、およびスルホプロピルアクリレート塩の共電解重合

サンプル #	スルホプロピルアクリレート塩 M	イオン伝導度 S/cm
PAN-MA-1	0	BDL
PAN-MA-2	0.001	BDL
PAN-MA-3	0.002	BDL
PAN-MA-4	0.011	BDL
PAN-MA-5	0.016	1×10^{-10}
PAN-MA-6	0.022	1×10^{-9}
PAN-MA-7	0.043	4×10^{-8}

【 0 0 6 5 】

電解重合されたフィルムのイオン伝導度におけるスルホプロピルアクリレート塩の効果
を定量化するために、濃度が 0 M ~ 0 . 0 4 3 M まで変化された。0 M のスルホプロピル
アクリレート塩を含むサンプルに特徴的な E I S スペクトルが図 9 に示されている。図に
示されるように、フィルムはイオン伝導性でなく、そして、より誘電体のような挙動を示
す。フィルムの誘電性挙動は図 9 に示されている特徴的なキャパシタ応答をもたらす。し
かしながら、ひとたびスルホプロピルアクリレート塩の濃度が増加されると、イオン伝導
度における顕著な増加が観察される。これは、析出溶液が 0 . 0 4 3 M のスルホプロピル
アクリレート塩を含んでいた電解重合されたコーティングからの、図 1 0 に示されている
特徴的な E I S スペクトルにおいて、明確に示されている。高周波数インターセプトに基
づき、共電解重合されたフィルムの計算されたイオン伝導度は、 $4 \times 10^{-8} \text{ S / cm}$ であ
る。得られたフィルムのイオン伝導度における、析出におけるスルホプロピルアクリレ
ート塩の濃度の影響が、表 2 に定量化されている。表 2 で示されるように、スルホプロピル
アクリレート塩濃度が高くなるにつれて、測定されたイオン伝導度も大きくなった。

10

【 0 0 6 6 】

実施例 4

少なくとも一つのビニル性基を含み、電気陰性の構成要素を含む繰り返しユニットを介
してリチウムイオン塩を溶媒和する能力を有するモノマーを組み入れることによりイオン
伝導性が誘導されることを示すために、アクリロニトリル、メチルアクリレート、および
ポリ（エチレン）グリコールメチルエーテルメタクリレートの共重合が、開始剤として 4
- メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸を使用して実施例 2 で記載される
方法と同様の方法で行われた。モノマー中へのエチレンオキシド繰り返しユニットの組み
入れは、リチウムイオン伝導性を誘導するために効果的な方法である。エチレンオキシド
ユニットは、電気陰性である酸素原子のため、例えば過塩素酸リチウムまたはトリフルオ
ロメタンスルホン酸リチウムリチウム塩などのリチウム塩を効果的に溶媒和することがで
きる。加えて、一般的に室温より低いガラス転移温度（ T_g ）とともに、繰り返しユニット
の柔軟性が、電極間におけるリチウムイオンの移動を可能にする。本明細書中上述され
るように、エチレンオキシドユニットの数の変化が、電解重合された固体ポリマー電解質
の物理的特性に対してある程度の制御を可能にし得る。リチウムイオンが複数の電気陰性
原子に組み合わされているため、組み入れられているモノマー 1 モルあたりの Li^+ のモ
ル数は、電着されたフィルム中の繰り返しユニットの数に依るであろう。例えば、リチ
ウムイオンがフィルム中に溶媒和されていることを確実にするために、 Li^+ に対する酸
素の原子数比はおよそ 6 対 1 であるべきである。

20

30

【 0 0 6 7 】

サンプルを調製するために、電着された Cu_2Sb からなる基板が、5 容量 % の HNO_3
洗液中に、およそ 5 秒、表面酸化物を除去するために入れられる。これが続いて、0 . 1
M 硫酸、0 . 1 M LiClO_4 （支持電解質として作用する）、および 0 . 0 0 5 M
4 - メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸からなる析出水溶液中に浸さ
れる。溶存酸素（g）は、水溶液を窒素（g）でバブリングすることにより除去された。
0 . 4 M のアクリロニトリルがその後析出溶液に添加され、そして、モノマーの完全な溶
解を確実にものとするように十分に攪拌された。0 . 3 M のメチルアクリレートがその後
添加され、同じように十分に攪拌された。最終的に、ポリ（エチレン）グリコールメチル
エーテルメタクリレートが析出溶液へ添加された。ポリ（エチレン）グリコールメチルエ
ーテルメタクリレートの濃度は、変化され、そして、それぞれの共電解重合析出溶液のた
めの塩濃度が表 3 に示されている。

40

【 0 0 6 8 】

【表 3】

表3:アクリロニトリル(0.4M)、メチルアクリレート(0.3M)、および
ポリ(エチレン)グリコールメチルエーテルメタクリレートの共電解重合

サンプル #	ポリ(エチレン)グリコールメチルエーテルメタクリレート(M)
PAN-MA-PEGMEMA-1	0
PAN-MA- PEGMEMA-2	0.025
PAN-MA- PEGMEMA -3	0.050

10

【0069】

共電解重合が、6回の100秒定電位パルスで $-0.65\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ の電位を印加することによって誘導される。4-メトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボウ酸の還元のあいだに形成されるガスのバブルは、それぞれのパルスのあいだに析出基板表面から、ガスが完全に除去れるまで基板を溶液から出しそしてその後再度溶液につけることによって、除去された。電解重合パルスの終了後、サンプルはおよそ -25 mmHg で一時間100で真空中に置かれた。100で一時間の後、サンプルはそれらが真空状態から出される前に室温まで冷却された。このプロセスは、最終的な共重合フィルムが完成するまで繰り返された。析出溶液中にポリ(エチレン)グリコールメチルエーテルメタクリレートを含んでまたは含まないで、これらの定電位パルスによって得られた電流プロファイルが図11に示されている。リチウムイオン伝導性を誘導するために、サンプルは、2時間~12時間の範囲の時間、 1 M LiClO_4 からなる電解質溶液中に浸された。

20

【0070】

実施例 5

機能的な電着固体ポリマー電解質の製造に関連する本発明に含まれる実施形態の実現を示すために、リチウム挿入陰極材料であることが知られているアンチモン化銅(Cu_2Sb)が公知の方法にしたがって、銅箔基板上へと電気化学的に析出された。実施例2および3で記載されているサンプルがその後調製された。そして、フィルムの完全性が定量化された。正極が、およそ24.4重量%の LiCoO_2 、6.2重量%の炭素、17.4重量%の、平均分子量が3350Daであるポリ(エチレン)グリコール、5.2重量%の LiClO_4 、および45.8重量%の水からなる水性スラリーを用いてコーティングすることによって電解重合されたポリマーへと直接適用された。スラリーがまだ湿潤状態であるうちに、アルミニウムメッシュが、乾燥された際に正極電流コレクタとして作用するためにサンプルの上に配置された。いったん水が蒸発されると、サンプルは、1.5~2時間、およそ100で真空オープン中でさらに乾燥された。サンプルはその後、アルゴン雰囲気下ポリカーボネートセル中に置かれそして密封された。アルゴンは、それが不活性であり、そして電気化学的リチオ化および脱リチオ化反応のあいだにいかなる構成成分とも反応しないであろうため、使用された。

30

【0071】

リチウムイオン移動を可能とするために、セルは、およそ60でオープン中に置かれた。セルの温度が定常状態に到達した後、およそ130mVの初期のセル電圧から3.5Vまでセルを充電するために、 $14\text{ }\mu\text{A}$ の電流がセルへと印加された。いったん電圧が3.5Vに到達したならば、電圧がおよそ0Vの値に低下するまで電流の極性が $-1\text{ }\mu\text{A}$ へと反転された。図12は、上記のセルの充電および放電の特徴的なサイクルを示しており、そして、上述のように、水性スラリーベースの LiCoO_2 カソードを用いて、固体電解質としてPAN-MAの電着層を備えた電着された Cu_2Sb を示している。帯電セグメントから、セロ電流の状態である開放回路電位(OCV)を記録するまでへの転移の際の電位における大きな落ち込みは、カソードスラリーとアルミニウムメッシュ電流コレクタとのあいだの大きなインピーダンス接触によるものである。スルホプロピルアクリレー

40

50

ト塩を含む電解重合されたフィルムの向上された性能を示すために、実施例 3 で記載されているサンプルが調製され、そして上述されるようにカーボネートセル中に配置された。

【 0 0 7 2 】

セルの性能はさらに、固体電解質を介してリチウムイオン移動を向上させることにより理想化され得る。これは、柔軟なリチウムイオンホスト、この場合スルホン酸基、をアクリロニトリル - メチルアクリレート固体ポリマー電解質の骨格中に組み入れることによって達成される。スルホン酸基がポリマー中に組み込まれ、そして、セルが上述されるように組み立てられる場合、セル全体としての容量における測定可能な増大が観察される。図 1 3 は、スルホン酸塩で修飾された固体電解質セルの充電および放電の特徴的なデータを示している。帯電 O C P のあいだに大きな落ち込みが依然として見られるが、スルホン化

10

20

【 0 0 7 3 】

本発明の前述の記載は、例示および説明を目的として提示されているものであり、網羅的であることまたは開示されているそのものの形態に発明を限定することを意図するものではなく、そして、明らかに、多くの修飾および変更が上記の教示に照らして可能である。実施形態は、当業者らに、様々な実施形態で、および想定される個別の使用に適合するように様々な修飾を伴って、本発明を最も良好に使用することを可能にするように、本発明の原則およびその実際の適用を最も良く説明するために選択され、および記載された。本発明の範囲が本明細書に添付のクレームによって規定されるように意図されている。

【 図 1 】

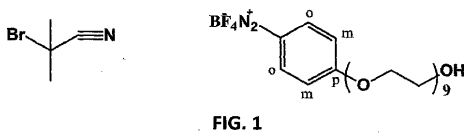
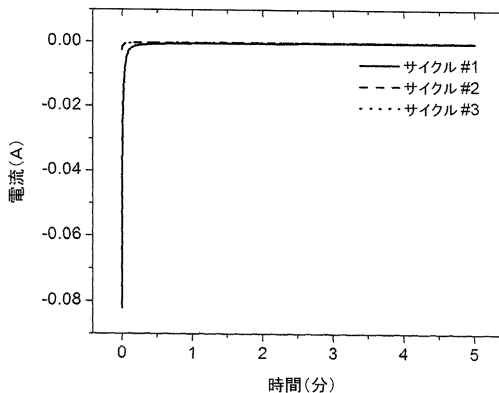
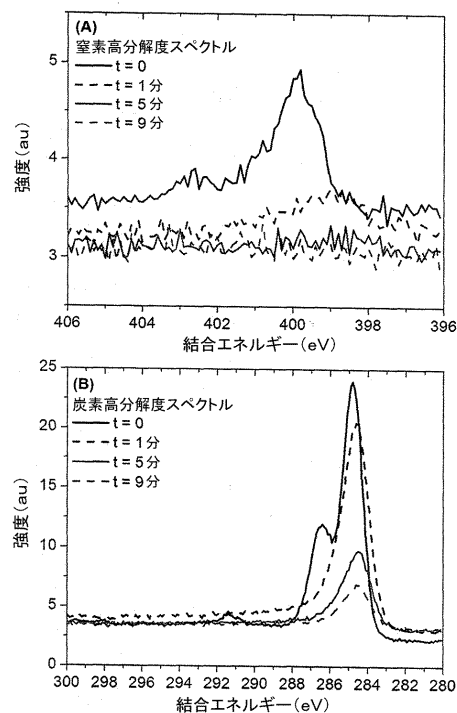


FIG. 1

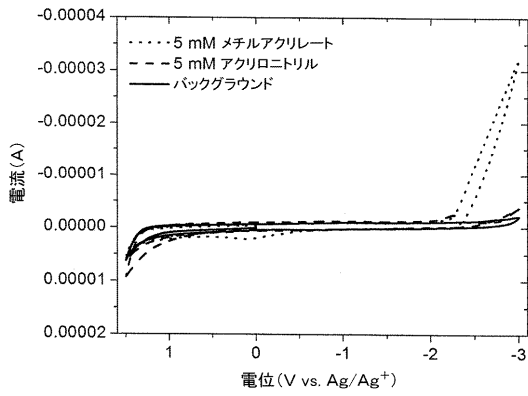
【 図 2 】



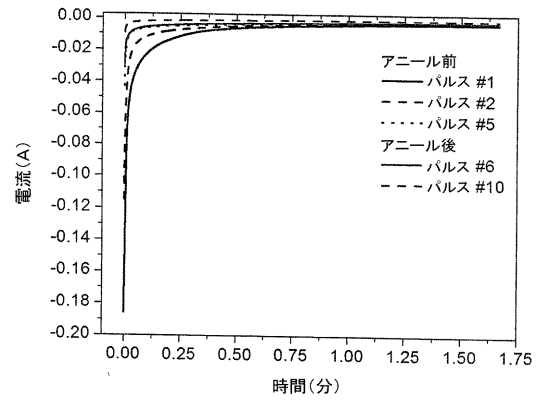
【 図 3 】



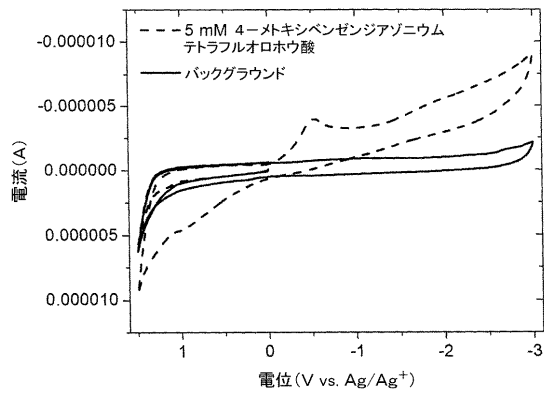
【図 4】



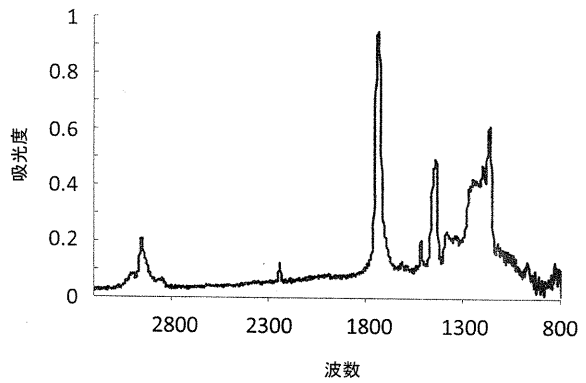
【図 6】



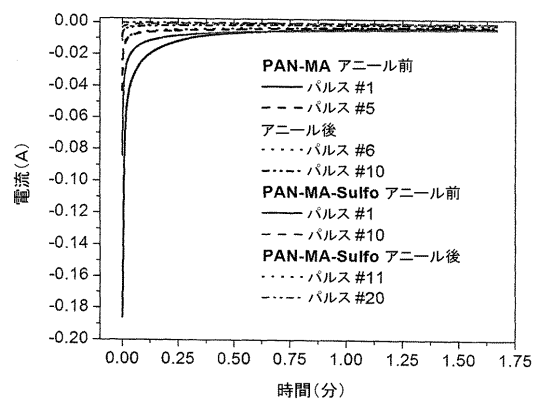
【図 5】



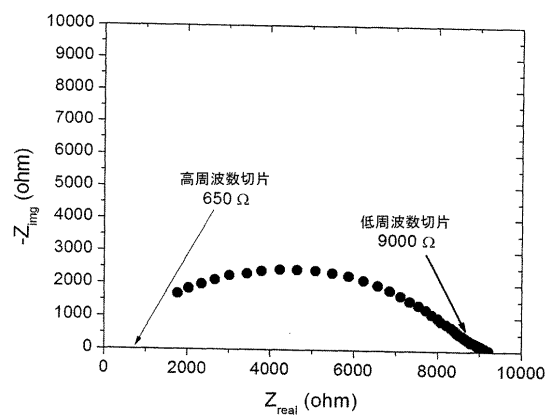
【図 7】



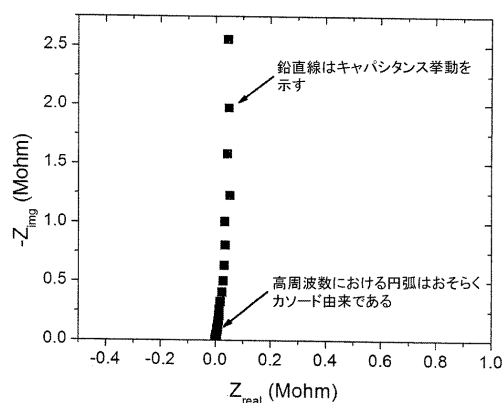
【図 8】



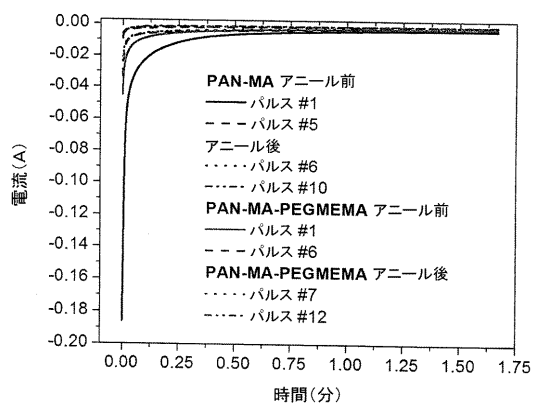
【図 10】



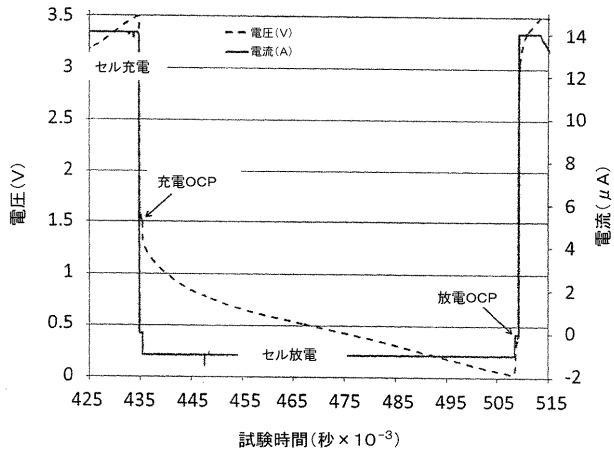
【図 9】



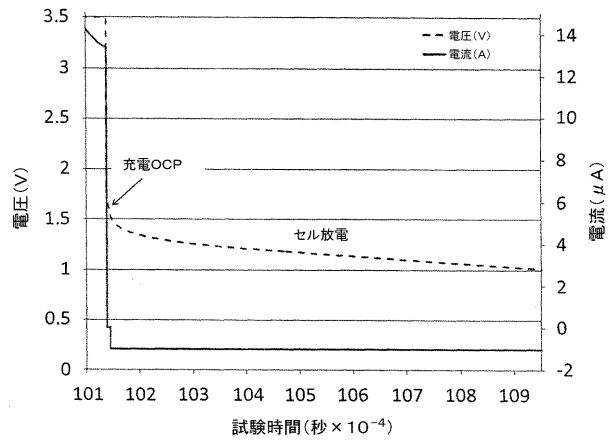
【図 11】



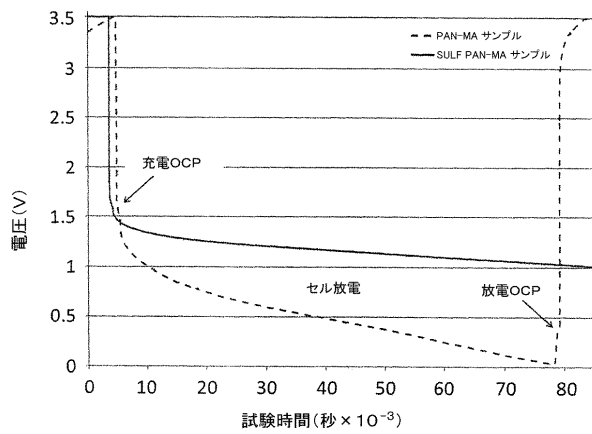
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US13/65974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C25D 13/04, 13/08; H01M 2/16 (2014.01)

USPC - 427/487; 429/145, 249

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)

IPC(8): C25D 13/04, 13/08; H01M 2/14, 2/16, 10/0525, 10/058 (2014.01)

USPC: 427/487; 429/145, 231.95, 246, 247, 249

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)

MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); ProQuest; Google Scholar; American Chemical Society; electrochemical, deposit, ion conducting, electric insulator, solution, polymerization, Johnson, Prieto, Rawls, Bates, Elliott, Freund, Colorado

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/0124832 A1 (DENIAU, G et al.) 29 May 2008; figure 10; paragraphs [0006]-[0007], [0009]-[0010], [0024], [0026]-[0027], [0029], [0045], [0049]-[0050], [0053], [0055], [0063]-[0064], [0080], [0085]-[0086], [0114]	1-62
Y	US 2007/0212603 A1 (NATHAN, M et al.) 13 September 2007; paragraphs [0020], [0022], [0036], [0041]-[0042], [0053]-[0054], [0077]	1-62
Y	US 2012/0073971 A1 (PRIETO, AL et al.) 29 March 2012; figure 3; paragraphs [0015], [0033], [0040]	6-11, 22-26, 37-62
Y	US 6,986,967 B2 (BARTON, KD et al.) 17 January 2006; column 7, lines 30-32; column 8, lines 14-54	12-18, 42-47
Y	US 8,231,710 B2 (KASE, A et al.) 31 July 2012; column 2, lines 56-60; column 11, lines 9-12; column 17, lines 2-15	19-21, 48-50
Y	US 2008/0241705 A1 (WAKITA, S et al.) 02 October 2008; paragraphs [0010], [0052], [0065], [0078], [0090]	27-34, 37-62
Y	US 8,119,542 B2 (MEVELLEC, V et al.) 21 February 2012; column 16, lines 50-55	9, 39
Y	EP 0 542 836 B1 (DRULINER, JD et al.) 29 November 1995; claim 17	22-23, 51-52
Y	US 7,361,431 B2 (KIM, M et al.) 22 April 2008; column 8, line 58 to column 9, line 5	30, 33, 58
Y	US 7,858,379 B2 (VAIDYA, B) 28 December 2010; column 8, line 55 to column 9, line 16	35, 62

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* 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

04 February 2014 (04.02.2014)

Date of mailing of the international search report

21 FEB 2014

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Shane Thomas

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

~~US/2013/085974 A1, 02.2014~~
International application No.
PCT/US13/85974

C (Continuation): DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 1994/29873 A2 (MILLS, RL) 22 December 1994; page 139, lines 25-26	35, 62
A	US 2012/0042953 A1 (NISHIMURA, K et al.) 23 February 2012; entire document	1-62
A	US 6,589,299 B2 (MISSLING, JJ et al.) 08 July 2003; entire document	1-62

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 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	P
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
C 2 5 D 13/08 (2006.01)	C 2 5 D 13/08	
C 2 5 D 13/10 (2006.01)	C 2 5 D 13/10	B
C 2 5 D 13/22 (2006.01)	C 2 5 D 13/22	3 0 4 B

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,LT,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

- (71)出願人 315016044
 ジョンソン、デレク シー
 アメリカ合衆国、8 0 5 3 4 コロラド州、フォート コリnz、マラード ドライブ 1 4 4 7
- (71)出願人 315016055
 プリエト、エイミー エル
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 6 コロラド州、フォート コリnz、ルックアウト レーン 4 2 2 7
- (71)出願人 315016077
 ロールズ、マシュー
 アメリカ合衆国、8 0 0 1 6 コロラド州、オーロラ、サウス エルク ウェイ 4 7 8 6
- (71)出願人 315016088
 ベイツ、ダニエル ジェイ
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 4 コロラド州、フォート コリnz、マシューズ ストリート 6 4 1
- (71)出願人 315016099
 エリオット、シー マイケル
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 4 コロラド州、フォート コリnz、ウェッドビー ストリート 5 2 5
- (74)代理人 110001896
 特許業務法人朝日奈特許事務所
- (72)発明者 ジョンソン、デレク シー
 アメリカ合衆国、8 0 5 3 4 コロラド州、フォート コリnz、マラード ドライブ 1 4 4 7
- (72)発明者 プリエト、エイミー エル
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 6 コロラド州、フォート コリnz、ルックアウト レーン 4 2 2 7
- (72)発明者 ロールズ、マシュー
 アメリカ合衆国、8 0 0 1 6 コロラド州、オーロラ、サウス エルク ウェイ 4 7 8 6
- (72)発明者 ベイツ、ダニエル ジェイ
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 4 コロラド州、フォート コリnz、マシューズ ストリート 6 4 1
- (72)発明者 エリオット、シー マイケル
 アメリカ合衆国、8 0 5 2 4 コロラド州、フォート コリnz、ウェッドビー ストリート 5

2 5

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB01 BB09 BB12 BB13 BB20 CC04 EE02 EE05 EE06
EE15 EE17 EE28 EE39
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AL06 AL11 AM07 AM12
AM16 BJ13 CJ02 CJ08 CJ16 CJ22 CJ23 DJ04 DJ08 DJ13
EJ12 EJ14 HJ18
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 AA19 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07
CB11 DA09 DA11 DA13 DA19 EA23 EA28 FA02 FA04 FA13
GA02 GA10 GA18 GA22 GA23 GA28 HA18