

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6110928号
(P6110928)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 212/34 (2006.01)	C08F 212/34
C08F 212/14 (2006.01)	C08F 212/14
C08F 2/48 (2006.01)	C08F 2/48
C07C 311/48 (2006.01)	C07C 311/48 C S P
H01M 10/0565 (2010.01)	H01M 10/0565

請求項の数 33 外国語出願 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-239939 (P2015-239939)	(73) 特許権者	510010894 ペレノス・クリーン・パワー・ホールディング・アーゲー
(22) 出願日	平成27年12月9日(2015.12.9)		スイス国・シエイイチ-2502・ビエル・ゼーフォーシュタット・6
(65) 公開番号	特開2016-128562 (P2016-128562A)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
(43) 公開日	平成28年7月14日(2016.7.14)	(74) 代理人	100098394 弁理士 山川 茂樹
審査請求日	平成28年2月3日(2016.2.3)	(72) 発明者	ゴンザレス・マルティネス, ホセ・アントニオ スイス国・10007・ローザンヌ・アヴェニュ・セシル・4
(31) 優先権主張番号	14197209.1		
(32) 優先日	平成26年12月10日(2014.12.10)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

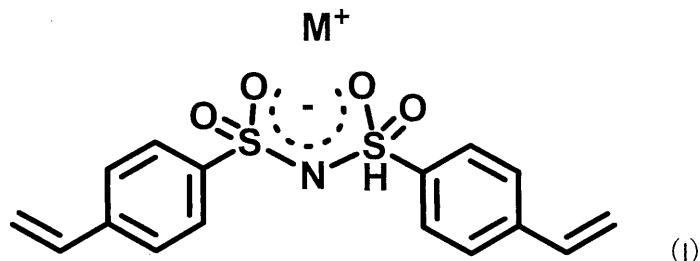
(54) 【発明の名称】電気化学デバイスのための単一イオン導電性ポリマーの新規ファミリーの調製のための新規架橋剤、及びこのようなポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)

【化 1】



10

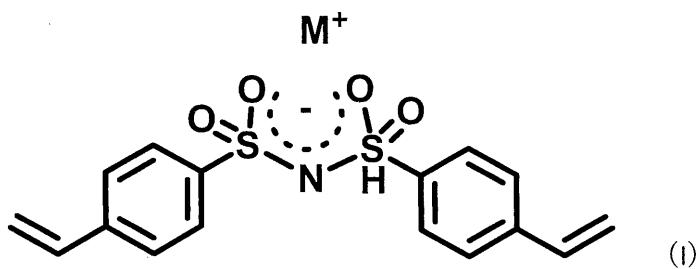
の、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩であって、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩を、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー及びラジカル開始剤、並びに任意にアクリレートモノマーとコポリマー化することによる、
固体導電性ポリマーの製造における架橋モノマーとしての、前記ビス(スチリルスルホニルイミド)塩の使用であって、

前記ラジカル開始剤は、光開始剤、熱開始剤、若しくは光開始剤及び熱開始剤の組み合わせである、使用。

【請求項 2】

20

式(1)
【化2】



10

の、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩であって、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩を、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー及びラジカル開始剤、並びに任意にアクリレートモノマーとコポリマー化することによる、

固体ポリマー電解質の製造における架橋モノマーとしての、前記ビス(スチリルスルホニルイミド)塩の使用であって、

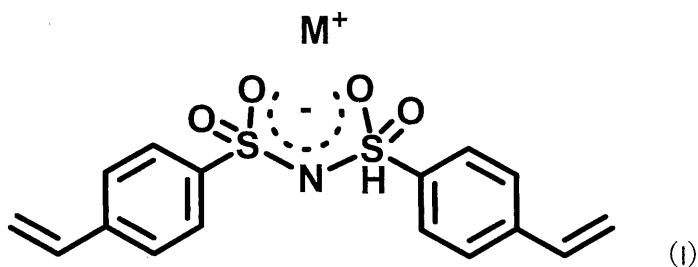
前記ラジカル開始剤は、光開始剤、熱開始剤、若しくは光開始剤及び熱開始剤の組み合わせである、使用。

【請求項3】

架橋モノマーとしての

式(1)
【化3】

20



30

の、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩であって、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩を、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー及びラジカル開始剤、並びに任意にアクリレートモノマーとコポリマー化することによって製造される、固形単一イオン導電性ポリマーであって、

前記ラジカル開始剤は、光開始剤、熱開始剤及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項4】

固体ポリマー電解質である、請求項3に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項5】

アクリレートモノマーを使用する、請求項3に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項6】

40

前記アクリレートモノマーはメタクリレートモノマーである、請求項5に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項7】

前記アクリレートモノマーはメチルメタクリレートである、請求項6に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項8】

前記ビニルスルホネートモノマーは、ステレンスルホン酸塩である、請求項3～7のいずれか1項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項9】

前記ラジカル開始剤は、光開始剤、又は光開始剤と熱開始剤との組み合わせである、請

50

求項3 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 0】

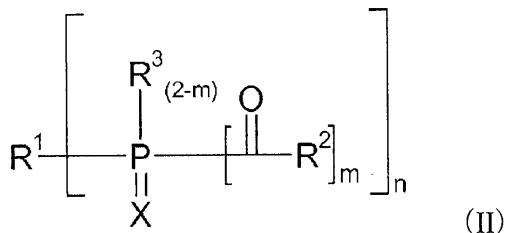
前記ラジカル開始剤は、 - ヒドロキシケトン、ベンゾフェノン、ベンジル誘導体、チオキサントン、アセチルホスファン、アルコキシアミン及びアシリルホスファンオキシドからなる群から選択される光開始剤を含む、請求項3 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 1】

前記光開始剤は、式 (II)

【化 4】

10



のアシリルホスファンオキシド型光開始剤からなるか又は前記アシリルホスファンオキシド型光開始剤を含有し、ここで

n は 1 ~ 6 であり、

20

m は 1 又は 2 であり、

X は酸素又は硫黄であり、

R¹ は - C (R⁴)₃ であり、

n = 1 である場合、

全ての R⁴ は、

H、

芳香族基、

アルケニル基、

脂肪族基

からなる群から互いに独立に選択され、

30

前記脂肪族基は、非分岐又は分岐型であり、未置換であるか、又は次の基のうち 1 つ以上：芳香族基、ヘテロ芳香族基、複素環基、エーテル（ポリエチレングリコール若しくはポリエチレンオキシド）、セレン化物、ヒドロキシル、チオール、ケトン、イミン、カルボン酸誘導体、スルホン、スルホキシド、硫酸塩、スルホニウム、スルフィミン、スルホキシミン、スルホニアミド、アミン、アンモニウム塩、ニトリル、ニトロ、アミジン、カルバミン酸塩、グアニジニウム、ヒドラゾン、ヒドラジド、ヒドラジン、シラン、シロキサン、ポリシロキサン、ホスホニウム、ホスフィン酸塩、ホスフィンオキシド若しくはリン酸基により置換され；

n > 1 である場合、

少なくとも 1 つの R⁴ は上述のリストから選択される 2 ~ 6 倍の置換基であり、ここで前記アルキルはまた、鎖中に上述の基のうちの 1 つ、2 つ又は 3 つ以上を含むことができ、即ち前記脂肪族鎖は、上述の官能基によって 1 回、2 回若しくは 3 回以上割り込まれてよく（若しくは相互に連結されてよく）、又は前記基で 1 回若しくは 2 回以上置換されてよく、ここで前記基は少なくとも 1 つの CH₂ 基によって分離され、

40

R² は、アリール基であり、

R³ は、R¹ に関して上で指定した - C (R⁴)₃ である、請求項1 0 に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 2】

n は 1、2、3 又は 4 である、請求項1 1 に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 3】

50

nは1又は2である、請求項1_2に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項14】

R²は、2,4,6-トリメチルフェニル(メシチル)である、請求項1_1に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項15】

R²は2,6-ジメトキシフェニルである、請求項1_1に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項16】

前記光開始剤は、2つのラジカルを生成するのに適切である、請求項1_0～1_5のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

10

【請求項17】

前記光開始剤は前記式(I)のものであり、

nは1であり、

mは2であり、

XはOであり、

R¹は-C H₂-C H₂(Z)であり、

Zは、-(C H₂)n₁-N M e₃X'+であり、ここでn₁は1～4であり、X'はC 1、Br若しくはIであり、

Zは、エステル-(CO)OR⁶であり

R⁶は、鎖若しくはアルキル鎖内において、1つ以上の-O-により(ポリエチレン基のように)割り込まれること、若しくは-SiR⁷_y(OR⁸)_{3-y}等の1つ以上のシロキシ基を担持し、ここでyは0～3であること、若しくは-N(R⁹)⁴⁺X'-等の1つ以上のアンモニウム塩基を担持すること、を含むアルキルであり、

20

R⁷、R⁸、R⁹は、アルキル基であり、

R²は、メシチル基若しくは2,6-ジメトキシフェニル基であるか、

又は

nは2であり、

mは2であり、

R¹は、-(CO)O-(C H₂-C H₂-O)x-O(C O)-であり、ここでxは1～1000の範囲であり、

30

R²は、メシチル基若しくは2,6-ジメトキシフェニル基である、請求項1_1～1_6のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項18】

n₁は1～3である、請求項1_7に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項19】

R⁷、R⁸、R⁹は、C 1～C 4アルキル基である、請求項1_7に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項20】

R²はメシチル基である、請求項1_7に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項21】

xは1～100である、請求項1_7に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

40

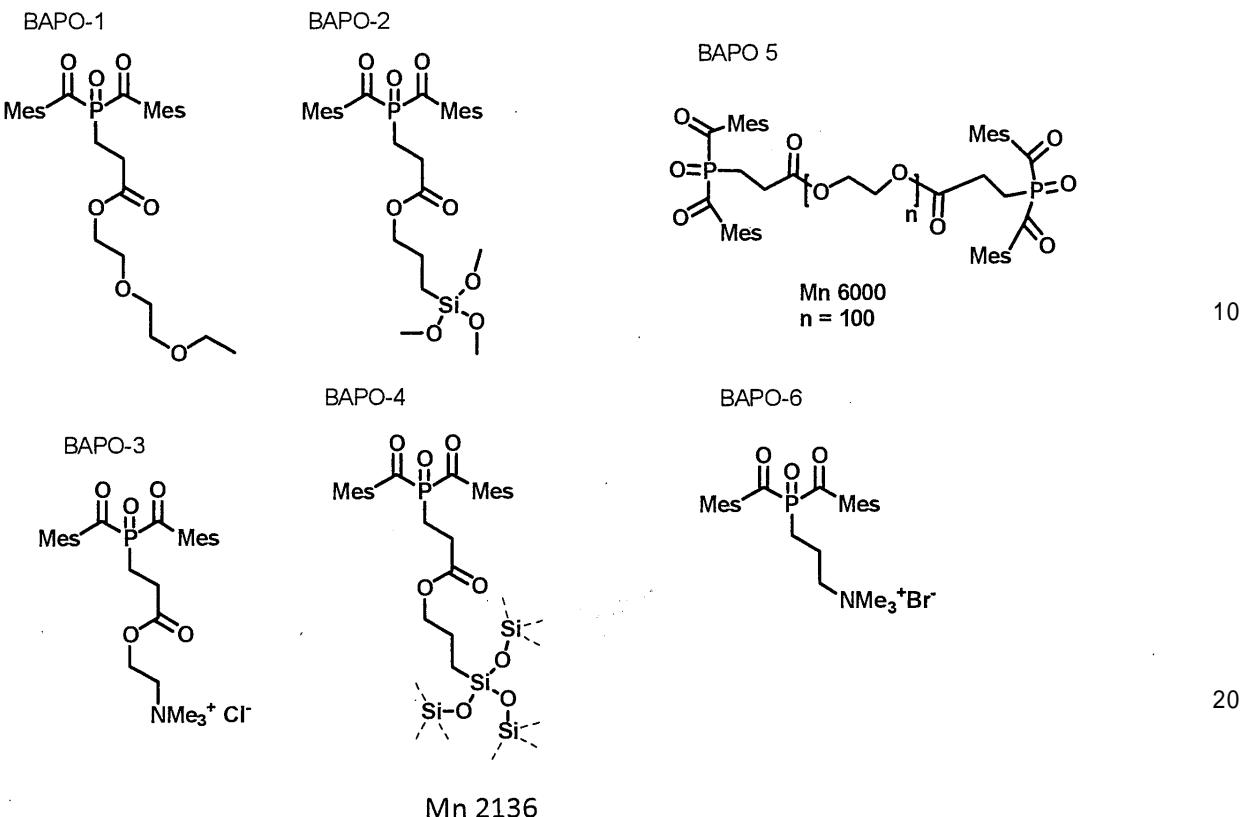
【請求項22】

R⁶はバナデートに結合した1つのシロキシ基を有するアルキルである、請求項1_7に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項23】

前記光開始剤は、

【化5】



のうちの1つである、請求項1_1～2_2のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項24】

アルカリ金属スチリルスルホネート：アクリレートの比率は、約1：0～約1：4である、請求項3_2_3のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項25】

アルカリ金属スチリルスルホネート：アクリレートの比率は、1：1である、請求項2_4に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。 30

【請求項26】

前記架橋モノマーは、アクリレート及びスルホネートモノマーの量に対して最大20m
o 1 %の比率で存在する、請求項3_2_5のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項27】

R¹は、エステル基で置換されたアルキル基であり、アクリレート：アルカリ金属スチリルスルホネート：架橋モノマーの比率は約1：1：0.2であるか、又は

R¹は、アンモニウム塩で置換された脂肪族基であり、アクリレート：アルカリ金属スチリルスルホネート：架橋モノマーの比率は約0：1.0：1である、請求項1_1～2_6のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。 40

【請求項28】

前記光開始剤及び／又は前記熱的に誘導される開始剤は、モノマー全体の約1m o 1 %で存在する、請求項3_2_7のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマー。

【請求項29】

リチウムイオン又はナトリウムイオンバッテリの電解質としての、請求項3_2_8のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマーの使用。

【請求項30】

請求項3_2_8のいずれか1項に記載の固形单一イオン導電性ポリマーを電解質として備える、好ましくはリチウムイオン又はナトリウムイオンバッテリであるバッテリ。 50

【請求項 3 1】

請求項 3 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマーが、正極又は負極物質並びに任意にグラフェン及び / 又は導電性炭素若しくはグラファイトとよく混合されている、正極又は負極。

【請求項 3 2】

請求項 3 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマーが電気活性物質と固定されている、正極。

【請求項 3 3】

活性電極物質及び任意に導電性充填剤で放出性支持体を被覆して正極を形成し、次いで請求項 3 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマーのコーティングで前記正極を被覆する段階を含む、請求項 30 に記載のバッテリを製造するための方法。 10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムイオンバッテリにおける使用に適切な導電性コポリマーの生成における使用に適切な架橋剤、並びにこのようなコポリマーに関する。

【背景技術】**【0002】**

持続可能で長期的な発展のために、完全電気自動車又はハイブリッド車の開発が急務となっている（非特許文献 1）。近い将来の最重要課題は、延長された走行距離（> 300 km）を電気自動車に提供する、安全かつ廉価な、効率的なバッテリ技術を見出すことである。対応するエネルギー密度の向上には、活性電極物質及び電解質の両方のための新規の化学物質の開発が必要である（非特許文献 2、3）。リチウム金属は究極の負極であり、陽性空気（O₂）又は硫黄正極を補完するための、及びこれらの正極の高い比容量を利用するための唯一の選択肢である（非特許文献 4）。それにもかかわらず、液体電解質と接触させてリチウム金属を使用することは、再充電中の不規則な金属リチウム電着物の形成を伴う重要な安全性の問題につながる。この結果、樹枝状結晶の形成が起り、これは爆発の危険に関与する。電気自動車の大規模市場の要件を満たすために、Liイオンバッテリは、可燃性の反応生成物の形成、漏電の可能性及び内部短絡を伴う、熱的不安定性に関連する安全性の問題（非特許文献 5）を改善しなければならない。固体の電解質は、リチウム樹枝状結晶成長を軽減するための完璧な解決策である（非特許文献 6）。リチウム塩が極性ポリマーマトリクスと会合する固形ポリマー電解質（SPE）の使用によって、上述の安全性の問題の殆どを解決することができる。更に、ラミネーション（Li金属、電解質、複合体、正極）、積層及び気密シーリングのようなバッテリ加工に関連する他の利点は、より容易であり、ポリマー電解質と共に費用効果が高いことである。 20 30

【0003】

過去 50 年間、多くのポリマー / リチウム塩系は、Li - イオンバッテリ中の液体電解質の代替物とみなされてきた。適切なポリマー物質の開発に関する難問は、高いイオン導電性及び良好な機械的性質を併せ持つポリマーの設計能力にある（非特許文献 7）。最も広く研究及び使用されている系は、ポリエチレンオキシド（PEO）の非プロトン性ポリマー・マトリクス中で溶解されるフッ素化塩をベースとするものであり、これは、イオン輸送を補助する柔軟な巨大分子構造と共に、塩の解離を可能にするエーテル配位部位を含有する。それにもかかわらず、PEO 結晶性領域が存在することによりイオン輸送が妨害され、非晶相が必要となる（非特許文献 8）。65 以上の高温では、PEO 系ポリマーの殆どは粘稠液となり、寸法安定性を喪失する（非特許文献 9、10、11、12、13、14）。更に、PEO - フッ化塩系において、リチウムイオンの運動は全体的なイオン電流のうちごく一部（1 / 5）を搬送し、これがバッテリ操作中、樹枝状結晶成長に都合がよい強い濃度勾配の形成につながり、電力送達を制限する（非特許文献 15）。このため、Li⁺遊走のみがポリマーのイオン導電性に関する単一イオンポリマーが好ましい。 40

【0004】

10

20

30

40

50

近年、SPEポリマーのイオン導電性及び機械的性質に関する要件を満たすために、異なるタイプのポリマーの混合又は直接的なコポリマー形成が広く使用されてきた。コポリマーアプローチの長所は、新しいポリマー単位を含み得る構成要素の官能化によって剛性／柔軟性としての機械的性質を調節することが可能であることである。異なる機能単位を組み合わせることによって、アルカリ金属に関するリチウム導電性及び電気化学的安定性を改善することができる。コポリマーを可塑剤と組み合わせることによってポリマー鎖の可動性を促進でき、これによってポリマーの密なパッキング及び結晶化を回避できる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Tollefson, J. Car industry: Charging up the future. *Nature* 2008, 456, 436

【非特許文献2】Cheng, F., Liang, J., Tao, Z. & Chen, J. Functional materials for rechargeable batteries. *Adv. Mater.* 2011, 23, 1695

【非特許文献3】Armand, M. & Tarascon, J-M. Building better batteries. *Nature* 2008, 451, 652

【非特許文献4】Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J-M. LiO₂ and Li₂S batteries with high energy storage. *Nature Mater.* 2012, 11, 19

【非特許文献5】Hammami, A., Raymond, N. & Armand, M. Lithium-ion batteries: Runaway risk of forming toxic compounds. *Nature* 2003, 424, 635

【非特許文献6】Murata, K., Izuchi, S. & Yoshihisa, Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 1501

【非特許文献7】Bruce, P. G. & Vincent, C. A. Polymer electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89, 3187

【非特許文献8】Marzantowicz, M., Dygas, J. R., Krok, F., Florjacyk, Z. & Zygałda Monikowska, E. Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 1518

【非特許文献9】Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G. & Giannelis, E. P. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv. Mater.* 1995, 7, 154.

【非特許文献10】Wong, S. & Zax, D. B. What do NMR linewidths tell us? Dynamics of alkali

10

20

30

40

50

i c a t i o n s i n a P E O - b a s e d n a n o c o m p o s i t e p o l y m e r e l e c t r o l y t e . E l e c t r o c h i m . A c t a . 1 9 9 7 , 4 2 , 3 5 1 3 .

【非特許文献11】Bujdak, J., Hackett, E. & Giannelis, E. P. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates: Implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chem. Mater.* 2000, 12, 2168.

【非特許文献12】Capiglia, C., Mustarelli, P., Quattrarone, E., Tomasi, C. & Magistris, A. Effects of nanoscale SiO₂ on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. *Solid State Ion.* 1999, 118, 73.

【非特許文献13】Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. & Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* 1998, 394, 456.

【非特許文献14】Forsyth, M. et al. The effect of nano-particle TiO₂ fillers on structure and transport in polymer electrolytes. *Solid State Ion.* 2002, 147, 203

【非特許文献15】Aryanfar, A., Brooks, P., Merinov, B. V., Goddard, W. A., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R., J. *Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1721

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、今まで、機械的な及び導電性に関する要求を満たす、満足できる導電性ポリマーが提供されたことはない。従って、本発明の目標は、導電性及び/又は機械的性質が改善されたモノマー、モノマー組成物及び单一イオン固体コポリマー電解質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

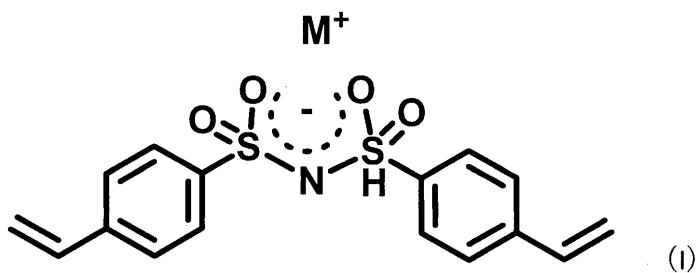
故に、本発明の全般的目的は、单一イオン固体コポリマー電解質の生成におけるコモノマーとして適切な架橋剤を提供することである。

【0008】

本発明の上述の目的及び、記載が進むにつれてより容易に明らかになるであろう更なる目的を実現するために、架橋剤は、それがビス(スチリルスルホニルイミド)アルカリ金属塩、即ち以下の式(I)の化合物であることを特徴する:

【0009】

【化1】



10

【0010】

式中、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である。

【0011】

現在好ましい塩はリチウム塩である。

【0012】

この架橋剤は、単一イオン導電性ポリマー（（单一イオン）導電性（コ）ポリマー若しくは（单一イオン）導体（コ）ポリマーとも呼ばれ、又はバッテリへの適用のために使用される場合、（单一イオン）導電性（固形）電解質若しくは単に固形電解質とも呼ばれる）の調製における使用に特に適切である。

【0013】

单一イオン固形コポリマー電解質の生成において、あらゆるラジカル開始剤、即ち熱活性化、UV活性化ラジカル開始剤、熱活性化ラジカル開始剤とUV活性化ラジカル開始剤との混合物を使用してよい。このような熱活性化及び/又はUV活性化開始剤は、1つ又は好ましくは2つのラジカルを形成可能である。

20

【0014】

適切な光開始剤としては、-ヒドロキシケトン、ベンゾフェノン、ベンジル誘導体、チオキサントン、アセチルホスファン又は特にアシリルホスファンオキシドが挙げられる。アセチルホスファン、特にアセチルホスファンオキシドにより、より深い物質深度でより速い硬化速度が得られる。現在好ましいのは、例えば国際公開第2006/056541号、国際公開第2011/003772号、国際公開第2014/053455号に記載されているような、アセチルホスファン型又はアシリルホスファンオキシド型の光開始剤である。これらの文書は、その全体が参照により本明細書中に援用される。

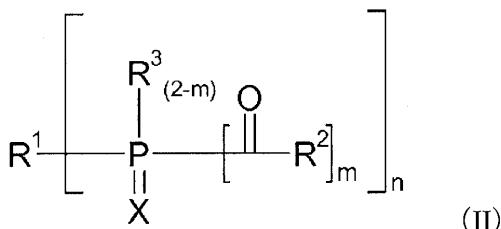
30

【0015】

アシリルホスファンオキシド型光開始剤の一般構造は、下記式(II)により表される：

【0016】

【化2】



40

【0017】

このような光開始剤において：

n は、1~6であり、好ましくは n は1、2、3又は4に等しく、より好ましくは1又は2であり、

m は1又は2であり、

Xは酸素又は硫黄であり、

50

R^1 は $-C(R^4)_3$ であり、

$n = 1$ である場合、

全ての R^4 は、

H、

芳香族基、

アルケニル基、

脂肪族基

からなる群から互いに独立に選択され、ここで脂肪族基は、非分岐又は分岐型であり、未置換であるか、又は次の基のうち1つ以上：芳香族基、ヘテロ芳香族基、複素環基、エーテル（ポリエチレングリコール若しくはポリエチレンオキシド）、セレン化物、ヒドロキシル、チオール、ケトン、イミン、カルボン酸誘導体、スルホン、スルホキシド、硫酸塩、スルホニウム、スルフィミン、スルホキシミン、スルホンアミド、アミン、アンモニウム塩、ニトリル、ニトロ、アミジン、カルバミン酸塩、グアニジニウム、ヒドラゾン、ヒドラジド、ヒドラジン、シラン、シロキサン、ポリシロキサン、ホスホニウム、ホスフィン酸塩、ホスフィンオキシド若しくはリン酸基により置換され；

$n > 1$ である場合、特に n が2～6、好ましくは n が2、3又は4である場合、

少なくとも1つの R^4 は上記のリストから選択される2～6価の置換基であり、ここで上述のアルキルはまた、鎖中に上述の基のうちの1つ、2つ又は3つ以上を含むことができ、即ちこの脂肪族鎖は、既に述べた官能基によって1回、2回若しくは3回以上割り込まれてよく（若しくは相互に連結されてよく）、又はこのような基で1回若しくは2回以上置換されてよく、ここで上記基は非連続的であり、即ち少なくとも1つの CH_2 基によって分離され、

R^2 は、アリール基、好ましくは2，4，6-トリメチルフェニル（メシチル）又は2，6-ジメトキシフェニルであり、

R^3 は、 R^1 に関して上記で指定した $-C(R^4)_3$ である。

【0018】

このような光開始剤は、同じクラスの光開始剤と組み合わせて、及び／又は1つ若しくは複数の他のクラスの光開始剤と組み合わせて使用できる。好ましい開始剤は、ビス（アシル）ホスファンオキシド（BAPD）である。このようなBAPDは、例えば、-ヒドロキシケトン、ベンゾフェノン、ベンジル誘導体、チオキサントン又は他のアシルホスファンオキシド等のBAPDの硬化特性を補完できる開始剤と共に使用できる。

【0019】

現在好ましい実施形態では、ラジカル開始剤は、2つのラジカルを生成するのに適切な光開始剤、特に上記式（II）の光開始剤であり：ここで、

n は1であり、

m は2であり、

X はOであり、

R^1 は $-CH_2-CH_2(Z)$ であり、

Z は、 $- (CH_2)_{n_1} - NMe_3 X^{+}$ （式中、 n_1 は1～4、より好ましくは1～3であり、 X^{+} はCl、Br又はI、好ましくはBrである）であり、

Z は、エステル $-(CO)OR^6$ であり、ここで

R^6 は、その鎖又はそのアルキル鎖内において、1つ以上の-O-により（ポリエチレン基のように）割り込まれること、又は $-SiR^{7y}(OR^8)_{3-y}$ （式中、 y は0～3である）等の1つ以上のシロキシ基を担持すること、又は $-N(R^9)^{4+}X^{-}$ （ X^{-} は上記で定義されるとおりである）等の1つ以上のアンモニウム塩基を担持すること、を含むアルキルであり、式中、

R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^2 は、メシチル基又は2，6-ジメトキシフェニル基、より好ましくはメシチル基であり、

n は2であり、

10

20

30

40

50

m は 2 であり、

R^1 は、 - (CO)O - (CH₂ - CH₂ - O)_x - O(CO) - (式中、 x は、 1 ~ 10
0 0、 好ましくは 1 ~ 100 の範囲であり、 最も好ましくは x は約 100 である) あり

、 R^2 は、 メシチル基又は 2, 6 - ジメトキシフェニル基、 より好ましくは メシチル基で
ある。

【0020】

これらの光開始剤は更に、 BAPO (ビス(アシリル)ホスファンオキシドの略) と呼ば
れる。

【0021】

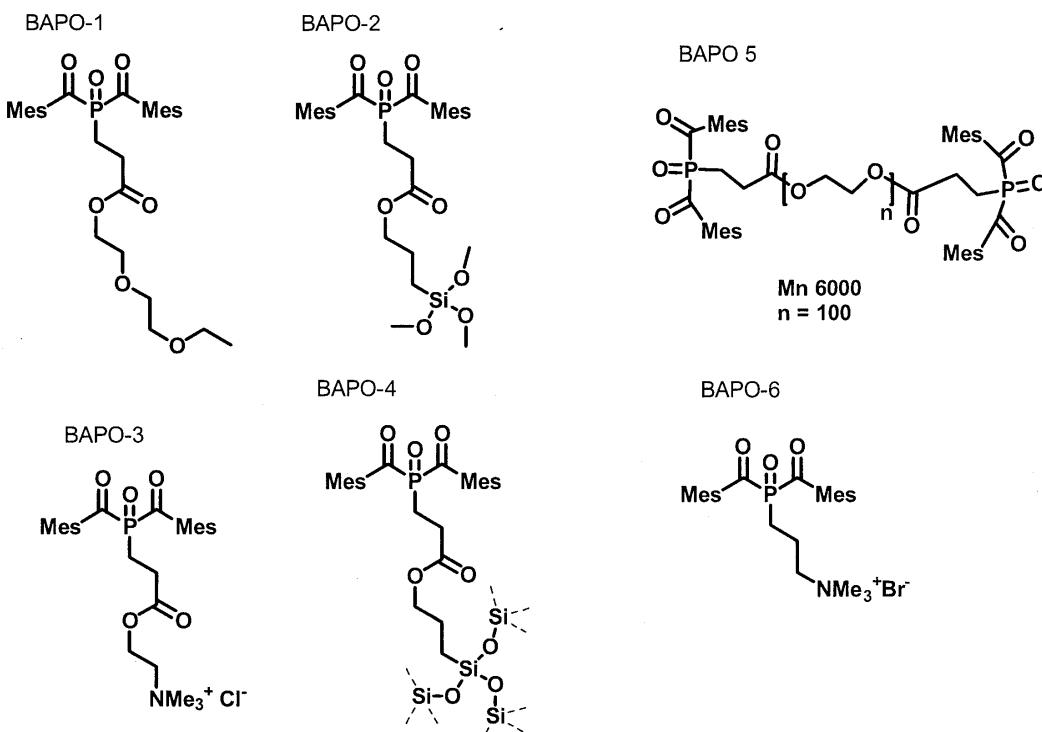
BAPO 光開始剤 (BAPO-1 並びに誘導体 BAPO-2、 BAPO-3、 BAPO-4、 BAPO-5 及び BAPO-6) の合成は、 特許 PCT/EP2013/070378 (国際公開第 2014/053455 号)、 国際公開第 2006/056541 号、 国際公開第 2011/003772 号を通じて利用可能である。

【0022】

既に上述したように、 本発明内で使用される現在好ましい光開始剤は、 R^1 が小型の官
能基であること (BAPO-1、 BAPO-3、 BAPO-6) 又はグラフトポリマーで
あること (BAPO-4、 BAPO-5) のいずれかを含む。 BAPO-4 は、 Mn が最
大約 2400、 例えば本明細書中で使用される BAPO-4 の場合は 2136 等であるポ
リシリコサンマクロ分子 (例えば BAPO-2 をポリマー化することにより入手可能) で
官能化された光開始剤である。 BAPO-5 は、 各末端の ($n = 2$) リン原子において結合
されるポリエチレンオキシド (PEO、 Mn 6000) で官能化される。 BAPO の性
質は、 付着する側鎖だけでなく、 そのポリマー化活性によっても、 最終的なポリマーに影
響を及ぼし得、 これにより異なる機械的及び導電特性を有するポリマーが得られる。 次の
式において、 Mes はそれぞれメシチレン又は 1, 3, 5 - トリメチルベンゼンである。

【0023】

【化3】



【0024】

選択された 1 つ又は複数のラジカル開始剤に応じて、 本発明の架橋剤をビニルスルホネ
ートモノマー、 好ましくはスチレンスルホネートモノマーと共に、 単独で、 又はアクリレ

10

20

30

40

50

ートモノマーと共に使用してコポリマー(C P)を形成でき、これはアクリレートモノマーが添加される場合にはトリ - ブロックコポリマー(T B P)とも呼ばれ、又はアクリレートが存在しない場合にはジブロックコポリマー(D B P)とも呼ばれる。リチウムイオンバッテリの場合、好ましいアルカリ金属はリチウムであり、ナトリウムバッテリの場合はナトリウムである。

【 0 0 2 5 】

上述のもののような架橋剤及び適切なラジカル開始剤を使用して、任意に、好ましくはアルキルアクリレート等のメタクリレート、例えばメチルメタクリレートといったアクリレートを更なるコモノマーとして使用して、非フッ素化單一イオンコポリマー電解質を調製できる。更なるコモノマーとして、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー、好ましくはアルカリ金属がナトリウム又はリチウムであるアルカリ金属スチレンスルホネートモノマーが使用される。

【 0 0 2 6 】

B A P O - 1 ~ B A P O - 5 のうち 1 つを用いて調製される、メタクリレート、リンカー、スチレンリチウムスルホネートモノマーのコポリマーは、190 を上回る温度まで熱的に安定であり、60 で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲の、即ち單一イオンポリマー電解質の従来技術より 1 衍優れた、單一イオン導電性をもたらすことが分かった (Bonnet

J . P . , Bouchet , R . , Aboulaich , A . , Gigm es , D . Maria , S . , Bertin , D . , Armand , M . Phan , T . , Meziani , R . Block copolymer including a polyanion based on a TFSI an ion monomers : A battery electrolyte . WO 2013034848)。

【 0 0 2 7 】

既に上述したように、(メタ)アクリレートを含む非フッ素化單一イオン導電性コポリマー電解質は、トリ - ブロックポリマー(T B P)とも呼ばれるが、これらの実際の構造は、溶解性がないために決定できない。従って、本発明のコポリマー電解質がトリ - ブロックコポリマーであり得るということは、メタクリレートのようなアクリレートが高速ホモポリマー化について知られているという事実並びに得られるポリマーの固体含量及び単離収率に基づく单なる推測である。それにも関わらず、本発明は、この推測又はこの用語によって何ら限定されない。

【 0 0 2 8 】

T B P と同様に、ビニルスルホネートモノマー及び架橋剤のコポリマーは、モル比が異なるが故に少なくともポリビニルスルホネートのブロックが存在することから、ジ - ブロック(コ)ポリマー(D B P)と呼ばれる。

【 0 0 2 9 】

このコポリマー(T B P)は、水性媒体中での、アクリレート、好ましくはメタクリレート、特にメチルメタクリレートと、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー、好ましくはスチレンリチウムスルホネートのようなスチレンスルホネートと、二官能性ビニルモノマーリンカー、即ちリチウム(ビス(スチレンスルホニル)イミド)のようなアルカリ金属(ビス(スチレンスルホニル)イミド)との、促進されたポリマー化によって、ラジカル開始剤(特に B A P O 等の光開始剤)により適切に形成される。B A P O 1 ~ 6 のうちの 1 つ及び好ましいモノマーを使用することにより得られる、結果として生じるトリ - ブロック又はジ - ブロックコポリマーの一般構造を以下に示す。

【 0 0 3 0 】

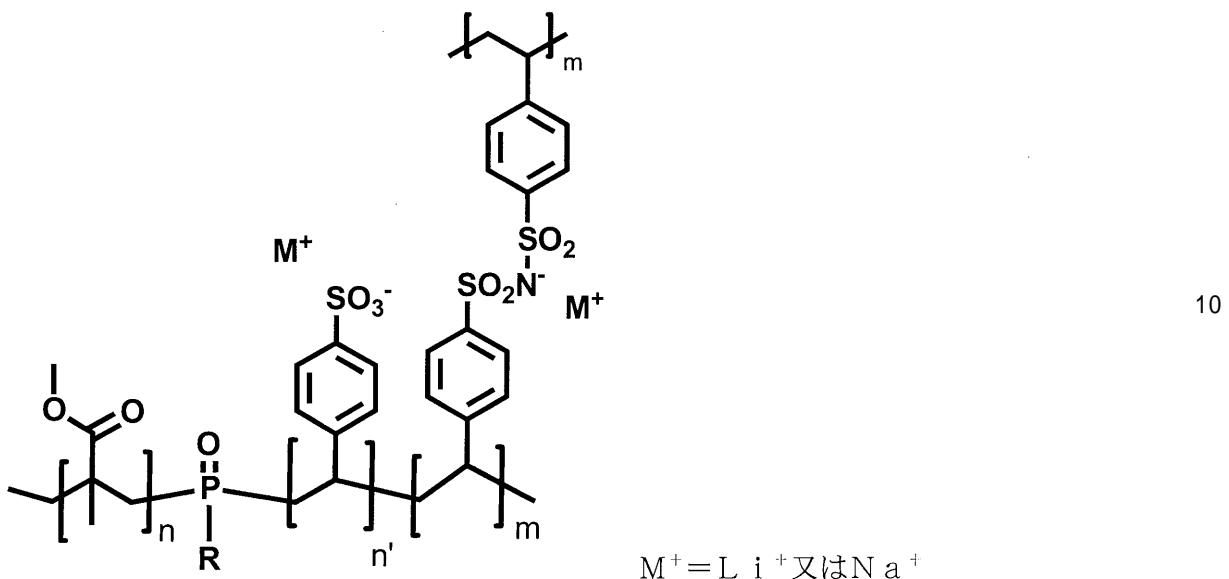
10

20

30

40

【化4】



【0031】

ポリマー-C P - 1 又は T B P - 1 : R = - CH₂CH₂CO(OCH₂CH₂)₂OCH₂CH₃ 20

ポリマー-C P - 2 又は T B P - 2 : R = - CH₂CH₂CO₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

³

ポリマー-C P - 3 又は T B P - 3 : R = - CH₂CH₂CO₂(CH₂)₂NMe₃⁺Br⁻

ポリマー-C P - 4 又は T B P - 4 : R = - CH₂CH₂CO₂(CH₂)₃SiO₃⁻

ポリマー-C P - 5 又は T B P - 5 : R = - CH₂CH₂CO(OCH₂CH₂)_nO₂COC_{H₂CH₂}-

ポリマー-C P - 6 又は D B P - 6 (n = 0) : R = - CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₃Br

【0032】

30

所望の特性に応じて、モノマー比をある一定の範囲内で変動させることができる。スルホニル基が導電性のために必要である一方、ある一定の実施形態では、使用される光開始剤に応じて、機械的安定性のために(メタ)アクリレートが必要である。これらの要件を考慮すると、ビニルスルホネートモノマーとアクリレートモノマーとの比率は、1:0~1:4となる。架橋モノマーは、他のモノマー、即ちアクリレートモノマー及びビニルスルホネートモノマーの量に対して最大20mol%の比率で存在し得、好ましくは約10mol%の量で存在する。

【0033】

具体的な実施形態では、特にB A P O - 1 ~ B A P O - 5 のようなR¹中にエステル基を含むB A P Oを使用する場合、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー：アクリレートモノマーの比率を、約1:4~約4:1で変動させることができ(又は逆にアクリレートモノマー：アルカリ金属スルホネートビニルモノマーを約4:1~約1:4で変動させることができ)、約1:1の比率が現在のところ好ましい。従って、現在好ましい実施形態では、スルホン酸基に対する(メタ)アクリル酸基のモル比は約1であり、好ましくは(メタ)アクリレート：ビニルスルホネート：ビス(スチレンスルホニル)イミドの比率は、約1:1:0.2である。

40

【0034】

B A P O - 6 のような他のB A P Oの場合、アクリレートが必要とされない場合がある。このようなポリマーの場合、ビニルスルホネート：(ビス(スチレンスルホニル)イミドの比率は10:2~10:0.5で変動させることができ、10:1が好ましい。

50

【0035】

ラジカル開始剤の最適量は濃度系列によって容易に決定できる。しかし、光開始剤及び／又は熱的に誘導される開始剤は通常、モノマー全体、即ち(メタ)アクリレート及びビニルスルホネート及びビス(スチレンスルホニル)イミドの約1mol%で存在する。

【0036】

最終架橋ポリマーネットワーク構造は、この陰イオン構造とM⁺の弱い相互作用を促進し、高い解離レベルと、マトリクスを通じたアルカリ金属イオンの動きとをもたらす(Liの場合、60で10⁻⁴S cm⁻¹)。BAPO-1～-5を用いたポリマー化の結果は、80～200nmサイズのポリマー粒子のエマルションとなる。BAPO-6を用いたポリマー化の結果は、水溶性イオン導電性ポリマーとなる。

10

【0037】

反応中、最終エマルションの粒径及び安定性に関する効果的な制御を可能にするアルカリ金属含有界面活性剤(例えばドデシル硫酸リチウム)を添加してよく、粒径分布が数週間にわたり安定となる。

【0038】

金属酸化物等の無機物質に連結されたビス(アシル)ホスファンオキシド(図1参照)。単一イオン導電性ポリマーの調製においてこのような連結開始剤を用いる目的は、リチウムイオン又はナトリウムイオン活性物質とLi-イオン又はNa-イオン導体ポリマーとの間の緊密な接触を達成することである。概念の実証として、有機溶媒中でバナデートと連結されるBAPOを用いたMMA(メチルメタクリレート)のポリマー化について以下に記載する。

20

【0039】

BAPO-2等のシロキサン基含有BAPOは、THFのような適切な有機溶媒中で試薬を同時懸濁し、アルゴン中で4時間等、不活性ガス中で適切な時間にわたり還流させることによって、バナデートのような電子的活性物質等の物質に固定できる。

【0040】

本発明はまた、SPEエマルションの加工をSPE自立フィルムの状態で終了できるようとする乾燥工程にも関する。電気化学セルは、このSPE自立フィルムを負極と正極との間に置くことにより形成でき、このSPE自立フィルムはセパレータとして機能する。本発明はまた、電極上でキャストされる溶液によるSPEの直接堆積も包含する。

30

【0041】

可塑剤を添加することも本発明の範囲内である。添加の時点及び量又は比率それに応じて、ポリマーフィルムの特性を変動させることができる。一般に、SPEセパレータ中で、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEG)等の可塑剤を最小で5wt%、最大で20wt%使用してよい。

【0042】

更なる態様において、本発明は、SPEフィルムが、金属リチウム製の負電極と、導電性炭素添加物及び上記のSPEと正極活性物質(例えばLiFePO₄若しくはLi_xH_yV₃O₈、この式において2<x+y<6.8、0<x<4、0.5<y<6)又は欧洲特許第2755259(A1)号「Self-assembled composite of graphene oxide and H4V3O8」に記載されているような複合体バナデート/グラフェン物質)を混合することにより調製された正電極とを分離する、リチウムイオンバッテリのようなアルカリ金属イオンバッテリに関する。この構成において、SPEは2つの役割、即ちセパレータとして及び電解質としての役割を果たす。

40

【0043】

このような実施形態では、正極物質及び導電性炭素との混合のために使用されるSPEは、機械的強度は低いものの導電性が高いものであってよく、自立フィルムは、導電性は更に低いものの機械的安定性が改善されているものであってよい。

【0044】

別の実施形態では、SPEエマルションを任意に、ヒュームドシリカ、酸化チタン、酸

50

化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ホウ素等のような無機充填剤と混合できる。このような無機ナノサイズ充填剤は特に、自立SPEフィルムの機械的特性を改善するために使用される。

【0045】

別の方法において、活性正極物質及び導電性炭素をモノマー及び開始剤で被覆するか若しくはこれらと混合し、次いでポリマー化を開始させるか、又は代替的方法において、開始剤を活性正極物質に付着させ、次いでポリマー化開始前にモノマーと組み合わせる。多孔性正極物質及び導電性炭素層へのモノマーの拡散により、光開始剤の代わりに熱活性化開始剤を使用することが有利であり得る。またこの実施形態では、(更なる)セパレータとしてのSPE自立フィルムの適用が必要となり得る。

10

【0046】

2段階法を使用すること、即ち、十分に安定な正極を得ることが必要な場合、最初に通常の結合剤又はSPEを用いて正極を作製し、次いでSPE層でこの正極を被覆することも可能である。SPE層と正極層との緊密な接触により、SPE層の安定性は、別個に作製した後に適用した自立層と比較して改善されている。

【0047】

モノマー及び充填剤の組成を変化させることによって、コポリマーの特性を変動させることができ、導電性及び機械的性質に関する具体的なニーズにかなりの程度まで適応させることができる。上述のように、SPEの組み合わせ、例えば導電性が高く、機械的強度に乏しい1つの層と、導電性がより低い自立フィルムとの組み合わせを使用することも可能であり、好ましいことが多い。

20

【0048】

SPE層又は自立フィルムを使用することの利点は、樹枝状結晶形成の防止力が改善されることである。

【0049】

SPE導電性ポリマー及び活性正極物質からなる複合体フィルムは、電極とSPE-セパレータとの間の最適な界面を確実にするように設計され、これにより完全なバッテリセルを設計する場合に更なる利点がもたらされる。層間の良好な機械的接触以外に、電解質ポリマーは、電極の内側の局所的なイオン導電性も増強できる。

30

【0050】

本発明のSPEは、正極物質と混合できるだけでなく、負極物質とも混合できる。上述の内容はこれらそれぞれに当てはまる。それにもかかわらず、非常に好ましい負極は、現在のところ、金属リチウム又はナトリウムである。

【0051】

リチウムに関する電気化学安定性及び電気化学的実現可能性は、リン酸鉄リチウム(LFP)等の標準的な正極物質、又は例えば欧州特許第2755259A1号に記載されているような次世代のLiイオンバッテリのための非常に魅力的な正極物質であるバナジウム酸リチウム等の新規活性物質を用いて示されている。トリ-ブロックポリマー性単一イオン導体(TBPとして示される)は、水中で光開始剤によりトリガされるラジカルポリマー化によって適切に合成できる。

40

【0052】

従って、具体的なリンカー及びそれを用いて製造される固形導電性ポリマー以外に、本発明の他の態様は、活性電極物質、SPE並びに場合によってはグラフェン、グラファイト、導電性炭素及びこれらの組み合わせのような導電性充填剤を含む電極、並びに電解質として本発明のSPEを、好ましくは金属負極と組み合わせて用いて製造されるバッテリである。このようなバッテリは、活性電極物質及び任意に導電性充填剤でアルミ箔等の放出性支持体を被覆して正極を形成し、次いで本発明の固形導電性ポリマーのコーティングで正極を被覆する段階を含む方法によって製造できる。

【0053】

次の本発明の詳細な説明を考慮すると、本発明がよりよく理解され、上述のもの以外の

50

目的が明らかとなろう。この説明は付属の図面を参照する。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、光開始剤BAP-O-バナデートの合成を示す。

【図2】図2は、バナデートに連結された光開始剤の³¹P-NMRを示す。

【図3】図3は、BAP-O-バナデートポリマー化により生じたLi_xH_yV₃O₈繊維を埋め込むPMMAのSEM画像を示す。

【図4】図4は、フィルムポリマーTBP-1-1a(LiDSを用いて調製)及び1b(9mM LiDSを用いて調製)のXRDパターンを示す。

【図5】図5は、水中でのポリマーTBP-1の粒径分布を示す。

【図6】図6は、TBP-1に関するTGA(「A」)及びDSC(「B」)曲線を示す。

【図7】図7は、それぞれ光開始剤としてBAP-O-1、BAP-O-6を用いて調製されたトリ-ブロックポリマー(TBP-1~TBP-5、DBP-6)に関する導電性(対数的にプロット)の温度依存性を示す。

【図8】図8は、押圧前後のLFP複合体正極フィルム(L1、L2)のSEM画像を示す。

【図9】図9は、バナデート複合体正極フィルム(V1)のSEM画像を示す。

【図10】図10は、20mA/gの電流で60及び70での、ポリマーTBP-1aを用いた複合体L1のサイクル寿命(C/8)を示す。

【図11】図11は、複合体L3に関する比電荷対サイクルを示す。

【図12】図12は、複合体V1、V2に関する電位対比電荷を示す。

【図13】図13は、複合体V1、V2に関する比電荷対サイクルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0055】

上述のように、本発明は、非フッ素化及び非PEOベース単一イオン導電性コポリマーの合成において適切な架橋剤に関する。このようなコポリマーは、固体ポリマー電解質(SPE)としての使用のための安全性及びコストの要件を満たす。これらは、安全性及び引火特性が改善されているため、Li-イオンバッテリ又はNa-イオンバッテリの標準的な液体電解質に対する有望な代替物である。本出願に記載のコポリマーは、リチウムポリスルホニルスチレン(LiPSS)等のアルカリ金属ポリスルホニルスチレンのようなアルカリ金属ポリビニルスルホニルで官能化され、本発明のリンカー、即ちアルカリ金属(Li等)ビス(スチレンスルホニル)イミド(LiBSSIのようなMBSSI)モノマーを用いて架橋された、ポリビニルスルホネート又はポリアクリレート、特にポリメチルメタクリレート(PMMA)等のメタクリレートである。本発明のコポリマーは、ラジカルポリマー化、特にラジカル光ポリマー化、好ましくは光開始剤として官能化ビス(アシル)ホスファンオキシド(BAP-O)を用いた光ポリマー化によって調製できる。このようなコポリマーは、リチウムイオン又はナトリウムイオンバッテリの固体ポリマー電解質として使用できる。

【0056】

実験セクション

1) 市販出発物質

Tosoh Europe B.V. (オランダ)からリチウムスチレンスルホネート(>94%)を購入し、ビス(2メトキシエチル)エーテル(DME)からの再結晶化によって使用前に精製し、100で2日間、真空下で乾燥させた。

【0057】

Adrichからメチルメタクリレート(MMA)(>99%)を購入し、使用前に蒸留した。テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEG)を蒸留によって精製し、分子篩上で保管した。

【0058】

10

20

30

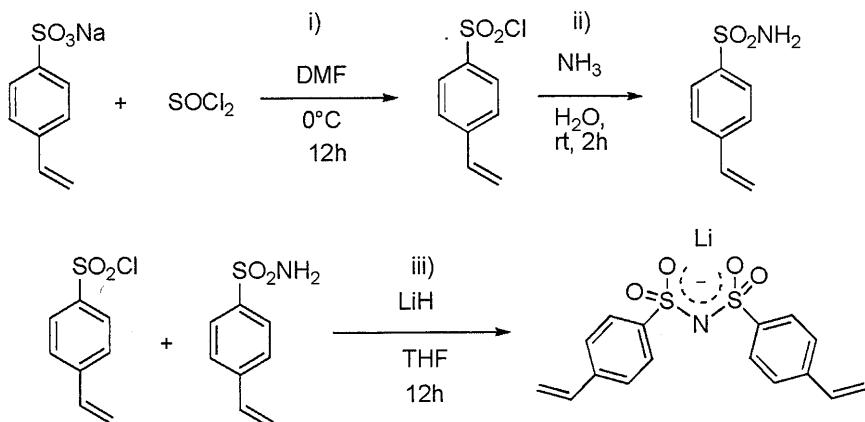
40

50

2) 架橋剤の合成：ビス(スチリルスルホニルイミド)リチウム塩

【0059】

【化5】



【0060】

i) 4 - ビニルベンゼンスルホニルクロリド

ジメチルホルムアミド(DMF)(58mL)中の4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(7.2g、35mmol、1当量)の溶液を0℃に冷却した後、塩化チオニル(34.4g、21mL、289mmol、8.3当量)を滴下して添加した。塩化チオニルは、脱気したが精製せずに使用した。12時間攪拌した後、混合物を-40℃で一晩置き、次いで氷水(100mL)に注ぎ、ジエチルエーテル(3×50mL)で抽出した。溶液を減圧下で濃縮し、帶黄色油状物質(4.4g、66%)を得た。¹H-NMR(500.2MHz, CDCl₃) = 7.92(d, J=8.0Hz, 2H, CHAR), 7.56(d, J=7.5Hz, 2H, CHAR), 6.81(m, 1H, CHolef), 5.92(d, J=17.5Hz, 1H, CHolef), 5.47(d, J=11.0Hz, 1H, CHolef) ppm.
¹³C{¹H} NMR(75.5MHz, CDCl₃): δ = 144.9(CH₂=CH-C), 142.9(CSO₂Cl), 135.0(CH₂=CH), 127.6(CHAR), 127.2(CHAR), 119.5(CH₂) ppm.

20

【0061】

ii) 4 - ビニルベンゼンスルホニルアミド

4 - ビニルベンゼンスルホニルクロリド(2g、9.87mmol、1当量)をアンモニア水溶液(100mL、(25%NH₃))と2時間反応させ、次いでエーテルで抽出し、MgSO₄上で乾燥させ、濃縮して、白色固体としてスルホンアミドを得た(1.11g、62%)。

Mp: 141°.

¹H-NMR(500.2MHz, CDCl₃): δ = 7.95(d, J=8.0Hz, 2H, CHAR), 7.58(d, J=8.5Hz, 2H, CHAR), 6.75(m, 1H, CHolef), 5.94(d, J=17.5Hz, 1H, CHolef), 5.50(d, J=11.0Hz, 1H, CHolef), 3.08(s, 2H, NH₂) ppm.

40

【0062】

iii) ビス(スチリルスルホニルイミド)リチウム塩

THF(5mL)中の4 - ビニルベンゼンスルホニルクロリド(323mg、1.6mmol、1当量)、4 - ビニルベンゼンスルホニルアミド(293mg、1.6mmol、1当量)、LiH(77mg、3.2mmol、2当量)の混合物をAr下で12時間、室温で攪拌し、次いで濃縮し、エーテルで洗浄して、白色固体を得た。固体物をMeOHから再結晶化して、0.4g、71%収率を得た。

10

20

30

40

50

M p : > 2 5 0 d e c .

¹H - N M R (5 0 0 . 2 M H z , D₂O) : = 7 . 6 1 (m , 4 H , C H A r) , 7 . 4 6 (m , 4 H , C H A r) , 6 . 7 6 (m , 2 H , C H o l e f) , 5 . 9 1 (d , J = 1 7 . 5 H z , 2 H , C H o l e f) , 5 . 3 6 (d , J = 1 1 . 0 H z , 2 H , C H o l e f) .

¹³C - N M R (7 5 . 5 M H z , D₂O) : = 1 4 1 . 9 (C H₂ = C H - C) , 1 3 8 . 9 (C S O₂N) , 1 3 5 . 4 (C H₂ = C H) , 1 2 6 . 7 (C H A r) , 1 2 5 . 8 (C H A r) , 1 1 6 . 4 (C H₂) p p m .

⁷L i - M A S N M R = 0 p p m

A T R I R : ⁻¹(c m ⁻¹) = 1 6 2 6 w , 1 4 9 4 m , 1 4 2 4 m , 1 2 0 0 s , 1 1 3 7 m , 1 0 9 3 s , 9 8 9 s , 9 0 4 m , 8 3 9 s , 7 4 3 m .

E A 計算値 : C 5 4 . 0 % 、 H 4 . 0 % ; 実測値 C 5 3 . 4 % 、 H 4 . 1 %

【 0 0 6 3 】

3) ビス (アシル) ホスファンオキシド (B A P O) 光開始剤の合成

様々な B A P O の一般合成は、 P C T / E P 2 0 1 3 / 0 7 0 3 7 8 (国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 3 4 5 5 号) 、国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 3 7 7 2 号、国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 6 5 4 1 号に記載される。 B A P O - 1 に関しては国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 3 4 5 5 号の実施例 2 3 、 B A P O - 2 に関しては国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 3 4 5 5 号の実施例 1 2 a 、 B A P O - 3 に関しては国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 3 4 5 5 号の実施例 2 7 を参考のこと。 B A P O - 4 は、 B A P O - 2 及び国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 3 7 7 2 号の実施例 3 4 に記載のプロトコールを用いて調製し、 B A P O - 5 は、国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 3 4 5 5 号の実施例 2 3 に従い、出発物質としてポリエチレングリコールジアクリレート Mn 6 0 0 0 を用いて調製した。

【 0 0 6 4 】

B A P O - 6 は水溶性であり、合成は、国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 6 5 4 1 号の実施例 1 に関して記載されているように、ビスエノラート Na [P (C O M e s) 2] × D M E } のアルキル化 (段階 d) のためにエタノール中の 3 - プロモプロピルトリメチル臭化アンモニウムを用いて、実施した。

【 0 0 6 5 】

4) バナデートに連結されたビス (アシル) ホスファンオキシド (B A P O) 光開始剤の合成及びM M A のポリマー化

シロキサン基で官能化されているビス (アシル) ホスファンオキシド (B A P O - 2) をリチウムオキソヒドロキシドバナデート L i_xH_yV₃O₈ (式中、 2 < x + y < 6 . 8 、 0 < x < 4 、 0 . 5 < y < 6) (米国特許第 2 0 1 3 0 1 5 7 1 3 8 A 1 号に記載) に連結させた (図 1) 。

【 0 0 6 6 】

バナデートに対する B A P O の連結は、還流冷却器に接続された 1 0 0 m L シュレンク管中でアルゴン雰囲気下で行った。 T H F (3 0 m L) 中の L i_xH_yV₃O₈ (1 g) の懸濁液に B A P O - 2 (0 . 0 5 g 、 0 . 0 8 7 m m o l) を添加し、混合物を 4 時間還流させた。混合物を冷却した後、固体物をろ過し、洗浄し、 T H F (2 0 m L) 中で 1 分間、 2 回超音波処理した。得られた帶緑色固体物を 5 0 ℃ で 2 4 時間真空下で乾燥させて、 0 . 9 5 g を得た。分光的に (M A S N M R) 物質の分析を行って、物質中のビス (アシル) ホスファン) オキシド光活性基の存在を確認した (³¹P N M R) (図 2) 。

【 0 0 6 7 】

5) バナデート連結光開始剤を用いたラジカルポリマー化による P M M A の合成

アルゴン雰囲気下において、 1 0 0 m L シュレンク中で M M A の光開始ポリマー化を行った。 T H F (3 0 m L) 中の連結光開始剤 (0 . 9 5 g) 懸濁液を調製し、 M M A (0 . 7 8 g 、 7 . 8 m m o l) をこの懸濁液に添加した。照射前に混合物を 5 分間激しく攪拌した。室温で 1 時間、激しく攪拌しながら、水銀 U V ランプで混合物の照射を行い、ゲル状物質を得た。帶緑色固体物を 5 0 m L の T H F 中で懸濁し、超音波処理し、ろ過した

。試料を真空下で乾燥させて、0.87 g の帶緑色固形物を得た。この固形物の組織形態をSEM分析によって調査した(図3)。

【0068】

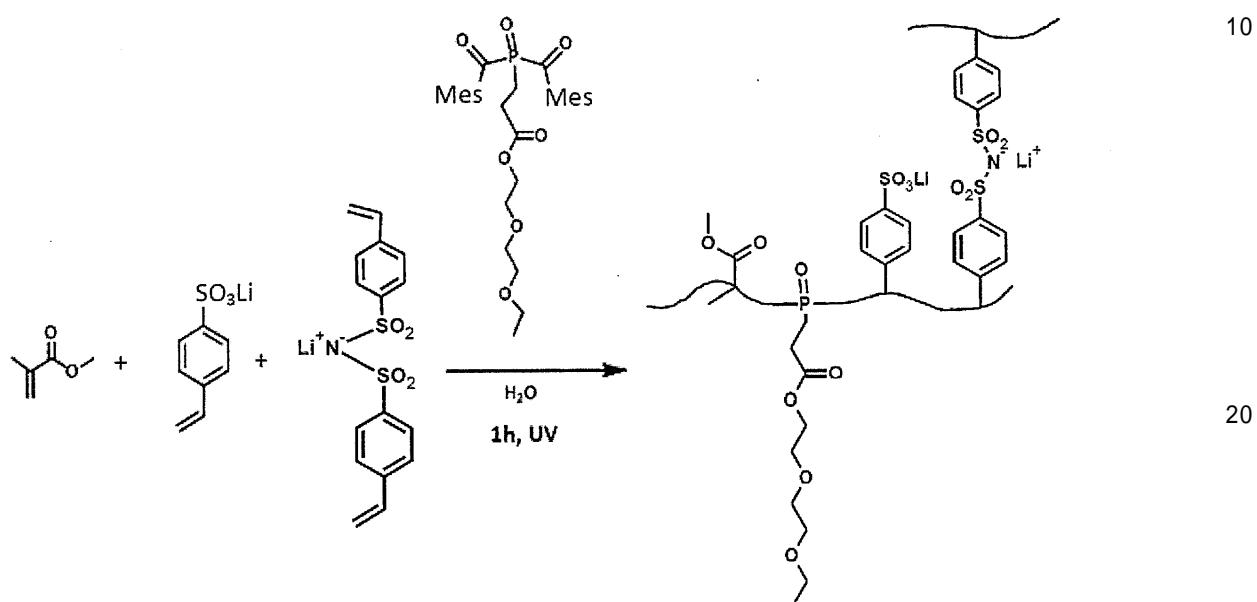
6) コポリマーの合成(CP-1 ~ CP-6)

6a) トリ-ブロックコポリマーの合成(TBP-1 ~ TBP-5)

TBP-1の合成のための反応経路:

【0069】

【化6】



【0070】

ポリマーTBP-1(1b)の合成は、アルゴン雰囲気下で100mLシュレンク管中で行った。反応器にリチウムスルホネートスチレン(4mmol、760mg)、リチウムビス(スチレンスルホニル)イミド(0.8mmol、284mg)、蒸留水(30mL)を入れた。DME(ジメトキシエタン)(5mL)中に溶解させた、新しく蒸留したメチルメタクリレート(MMA)(4mmol、400mg、430 μ L)及び光開始剤BAP0-1($R = CH_2CH_2CO(OCH_2CH_2)_2OEt$)(0.08mmol、42mg)を、アルゴン雰囲気下でゆっくりと攪拌混合物に添加した。反応混合物にドデシル硫酸リチウム(9mM)を添加した。エマルションから20分間酸素除去し、その後、激しい攪拌(1200rpm)を維持しながら、22にて中圧水銀UVランプ(254nm)で1時間照射して、白色懸濁液を得た。

【0071】

溶媒を真空下(40、20mbar)で除去することによって、ポリマーを単離した。得られた白色の粘性残渣をイソプロパノール(2×5mL)及びテトラヒドロフラン(2×5mL)で洗浄した。回収したポリマーを真空下で一晩(25、0.1mbar)乾燥させて、945mg(71%収率)を得た。

【0072】

蒸留水及び5%(w/w)テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEG)を添加することによって、ポリマーの安定な懸濁液を調製した。可塑剤としてTEGを添加して、ポリマーの高密度パッキングを回避した。

【0073】

TBP-2 ~ TBP-5の合成を同様に行った。

【0074】

6b) ポリマーDBP-6の合成

ポリマー-TBP-6の場合、リチウムスチリルスルホネートと架橋剤との優先的な比率は10:1の比率であり、アクリレート又はメタクリレートは使用しない。このような変更及びモノマーを含有する水溶液にBAP0-6を添加したという事実を除き、TBP-1に関する手順に従った。

【0075】

7) TBPの懸濁液からのSPEの自立フィルムの調製

ポリマー電解質の自立フィルムは、300~500μm円形グローブ(grove)を有するテフロン(登録商標)プレート内でTBP懸濁液をキャストすることによって調製した。これらの円形グローブ(grove)は、導電性及びバッテリ試験のために必要とされる電解質フィルムのサイズ(015及び17mm)を有していた。最初にポリマーをAr下で室温で24時間乾燥させ；次いでAr下で50℃で4日間、そして最終的に50℃で24時間、真空下で乾燥させた。この加工の結果、200~700μmの均一な自立フィルムが得られ、使用前にこれをグローブボックス中で2日間保管した。

10

【0076】

8) トリ-ブロックコポリマー(TBP)の特性決定(自立フィルムとして加工後)

8a) 使用した方法

NMR

MAS NMR実験は、Bruker Avance 400MHz 9.4T分光計を用いて行った。1.0s高周波パルス、2.0sの繰り返し時間、過渡電流数600、回転速度7.0kHzを用いて、155.50MHzで⁷Li MAS NMRスペクトルを記録した。

20

【0077】

XRD

粉末X線回折パターンは、ゲルマニウムモノクロメーター及びCuKα1放射(40kV、35mAで動作)を備えたSTOE Stadi P回折計上で得た。

【0078】

SEM

走査電子顕微鏡法(SEM)は、1kVで動作させたZeiss Gemini 1530上で行った。

【0079】

TEM

透過電子顕微鏡法(TEM)は、およそ2オングストロームの最大点分解能を有する300kVで動作させたCM30ST(FEI; LaB6正極)及びTecnai F30顕微鏡上で実施した。

30

【0080】

イオン導電性

50mVの励起振幅を用いて、500kHz~1Hzの周波数範囲でインピーダンス測定を行った(VMP3, Biologic SAS(フランス))。直径17mmの円盤を電解質フィルムから切り出し、試料を2枚の円形のステンレス鋼ディスク(1.8cm²)間に置き、空気及び湿気防止のために耐熱性テープで密封した。電解質アークと界面アークの始端との間のナイキストプロット中で最小のものを選択して、得られた線から体抵抗(R)を計算した。次いで、ポリマーの体抵抗Rを使用して、等式1(式中、dは試料の厚さであり、Aは鋼鉄ディスク間で測定された試料面積である)に従い導電性()を計算する。この方法は、様々な温度でのSPEのイオン導電性を測定するために広く記載されている(Murata, K., Izuchi, S. & Yoshihisa, Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. Electrochim. Acta 2000, 45, 1501)。

40

【0081】

50

【数1】

$$\sigma = \frac{d}{A * R}$$

等式1

【0082】

8 b . トリ - ブロックコポリマー TBP - 1 の特性決定

¹⁰
⁷L i MAS NMR = - 0 . 5 ppmATR IR : (cm⁻¹) = 2350w, 1724s, 1456m, 1248s, 1149s, 1085s, 1030s, 985m, 948m, 892m, 758m, 638s
EA C 52 . 8 %, H 4 . 0 %, N 0 . 7 %

【0083】

TBP 1 に関して、XRD回折を用いて、界面活性剤(LiDS)の添加とは独立に、明らかな結晶性は見出されなかった。10° ~ 25° の範囲の非常に広範な信号のみが検出され、このことから、ポリマーが、規則正しい鎖を有する領域を含有することが示唆されたが、信号幅から、これらの規則領域は非常に小さいか又は明瞭ではないと言うことができる(図4)。

【0084】

一方で、LiDSの添加はポリマー粒径及び分布に対する影響を有していた。LiDSを用いずに調製したポリマーは、安定性が乏しく、数時間後に粒子沈殿が起こった。LiDS(9 mM)を含有するポリマー懸濁液のゼータサイズ測定は、41 nm前後の狭い粒径分布を示した(図5)。サイズ分布は2週間の経時変化後に不变のままであり、これを複合体フィルムの調製のために使用した。

【0085】

ポリマーの熱安定性を熱重量分析(TGA)によって評価した。TBP 1 は、190まで熱的に安定であり、質量損失は無視できる程度(1%)であった。290では7.6%に質量損失が上昇した。示差走査熱量測定(DSC)を用いてポリマーの融解挙動を定量し、図6に、ポリマー1aに関する代表的な曲線を示す。これは290の吸熱ピークを示す。

【0086】

図7は、TBP - 1 及び上記の様々なBAP光開始剤を用いて調製した同等のポリマー(TBP 2、TBP 3、TBP 4、TBP 5、DBP 6)に関する導電性対温度の逆数(T^{-1})を示す。導電性の線形上昇は、測定した温度範囲を通じて導電機序が同じままであったことを示す。ポリマー性シロキサン含有BAP(BAP - 4)を用いて得られたポリマーの場合は、60で0.14 mS/cmの最大導電性に到達した。しかし、この試料は、対数導電性対 T^{-1} のプロット上での線形上昇からの逸脱を示した。これは、より高温での導電機序の変化又は第二の導電過程の影響を示す。乾燥アルゴン雰囲気中で新たに切り出したリチウム上にフィルムを置くことによって、リチウムに対するポリマーフィルムの化学的安定性を試験した。界面ポリマー/Liは、規則的な時間間隔でポリマーフィルムを持ち上げた後、不变であった(最大3週間)。

【0087】

9) TBP - 1 を用いた複合体正極の調製

9 a) 1段階SPE / AM複合体調製

第一段階において、正極活性物質(AM)、炭素被覆リン酸鉄リチウム(LFP)(2 μm、A1100, A1ees(台湾))又はリチウムオキソヒドロキシドバナデートLi_xH_yV₃O₈(式中、2 < x + y < 6 . 8、0 < x < 4、0 . 5 < y < 6)(米国特許第20130157138 A1号に記載)のいずれかをカーボンブラック導電性添加物(Super - P、Timcal)と予め混合し、あるいはメノウボールミル(300 rpm

10

20

30

40

50

、 2×10 分間) 中でグラファイト(SFG6 又は K S 6、Timcal(スイス))とも混合した。次いで、 $0.16\text{ g}/\text{mL}$ の濃度でポリマー-TBP-1 の水性懸濁液を添加した。固体物含量に応じて、スラリーの適切な粘性に到達するまで、脱イオン水を更にいくらか添加した。LFP、バナデート複合体(L1 ~ L2 及び V1 ~ V2) それぞれの調製のために 18%、35% 前後の最適な固体物含量を使用した。ボール粉碎中の強い泡立ち及び正極フィルムにおいて結果的に生じる穴を防ぐために、消泡剤として最小量のリン酸トリプチル(>99.0%, Fluka Chemie AG, Buchs(スイス)) を添加した。 2×30 分間(300 rpm 、逆回転方向) ボール粉碎を行った後、均一なスラリーを得た。様々な複合体組成物の重量パーセントを表1 で示す。

【0088】

10

【表1】

	LFP 複合体 L1(%)	LFP 複合体 L2(%)	$\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ V1(%)	$\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ V2(%)
AM=	74	55	46	43
(LFP 又は $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$)				
グラファイト (SFG6)	10	10	15	0
Super P	5	5	11	29
ポリマー-TBP-1	11	30	27	27

表1. 様々な比率のLFP 又は $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ 複合体

【0089】

30

標準的なアルミ箔($15\text{ }\mu\text{m}$)上でドクターブレード処理を行うことによって、スラリーをキャストした。フィルムを1時間にわたり室温で気流を用いて乾燥させ、次いでアルゴン雰囲気下で 50°C で12時間、最後に真空下で 50°C で少なくとも24時間乾燥させ、厚さ $40\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥フィルムを得た。フィルムを押圧して(15トン、5分間)、フィルム中の空隙を減少させ、粒子間の接触を改善した。図9にLFPベースのフィルムの微細構造を示し、図10にバナデートベースのフィルムの対応する微細構造を示す。

【0090】

9 b) 被覆及び浸透による2段階SPE / AM複合体調製

SPE / AM複合体を調製するための代替的方法として、LFPベースの正極を最初にアルミ箔上にバー塗布し、次いで正極上にSPE - 溶液を滴下してキャストした。

40

【0091】

被覆正極の組成は、88%(LFP)、6%(K S 6)、4%(Super P) であった。アルミ箔への接着を確実にするために、結合剤として2%のナトリウムメチルセルロース(Na-CMC)を使用した。次いで、水中のTBP-1の懸濁液(30%wt)をLFP - 正極上に滴下してキャストした。複合体正極を最初にAr下で室温で24時間乾燥させ、次いでAr下で 50°C で24時間、最後に真空(10 mbar)下で 50°C で24時間乾燥させた。得られた正極複合体(複合体L3)は厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、積載量 $17.6\text{ mg}/\text{cm}^2$ ポリマー/ cm^2 の正極フィルムを含有する。

【0092】

10) バッテリ構成

50

標準的なコイン電池（C R 2 0 2 5 , R e n a t a (スイス)）において電気化学性能を試験した。負極としてリチウム金属ディスクを使用した。その後、直径 1 3 mm のディスクを複合体正極フィルムから切り出した。

【 0 0 9 3 】

1段階経路により調製した複合体の場合（L 1 ~ L 2、V 1 ~ V 2）、自立S P E フィルムT B P 1からのS P E ディスク（直径 1 7 mm）を負極と正極との間に置いた。乾燥 A r 霧囲気中で試験セルを組み立てた（< 0 . 1 p p m H₂O；< 0 . 1 p p m O₂）。定電流実験のために 2 0 ~ 2 5 mA / g（活性物質に基づく）の電流を使用した。L F P 窓電位は 3 . 0 ~ 3 . 9 V であり、バナジウムの場合は 1 . 6 ~ 4 . 2 V であった。

【 0 0 9 4 】

1 0 a) L F P - 複合体の電気化学的性能（1段階合成）

正極 L 1（図 1 0）は、理論値に近い容量を示し（6 0 での最初のサイクルで 1 5 2 A h / k g）、2 0 mA / g（C / 8）の電流で循環させた場合、この温度で測定した 5 サイクルについては安定であった。この 5 サイクルの後、セルを長期測定用の別の測定デバイスに移し、温度を 7 0 に上昇させた。この温度において、容量はまず 1 6 7 A h / k g に上昇する。2 0 サイクル後、1 4 4 A h / k g が測定された。

【 0 0 9 5 】

1 0 b) L F P - 複合体の電気化学的性能（2段階合成）

図 1 1において、複合体 L 3（S P E を滴下してキャストした場合、8 b 参照）を 2 0 mA / g の電流で 3 . 0 ~ 3 . 9 V の範囲で 7 0 で定電流的にサイクルに供した。最初の 6 サイクルにおいて、僅かな過剰容量が認められ、7 回目のサイクルから、再充電効率が 1 0 0 % に近くなった。C / 8 率において、バッテリの性能は、2 0 回目のサイクル後、依然として 1 6 0 mA / g よりも高い容量を達成した。

【 0 0 9 6 】

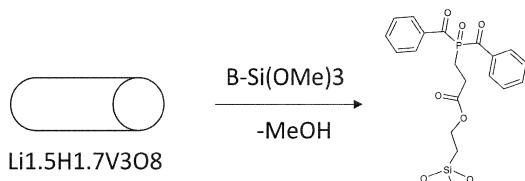
1 0 c) バナデート - 複合体の電気化学的性能（1段階合成）

図 1 2 は、7 0 で正極 V 1、V 2 を用いた、バッテリの最初のサイクルに関する、電位 v s L i⁺ / L i (V) 対比電荷 (A h / K g) を示す。図 1 3 では、2 3 回目のサイクルまでの、両複合体に関するサイクル数に応じた容量を示す。正極複合体 V 1 は、最初のサイクルで理論値に近い 3 9 8 A h / k g の容量を示し、2 3 回目のサイクル後、これは 1 4 8 A h / K g に低下した。正極複合体 V 2 は、最初のサイクルで最大 4 1 9 A h / k g の容量を達成し、2 3 回目のサイクル後、これは 1 5 0 A h / K g までゆっくりと低下した。意外なことに、V 2（炭素添加剤として S u p e r P のみ）と比較した場合、複合体 V 2（S u p e r P 及びグラファイト）のクーロン効率が改善した。

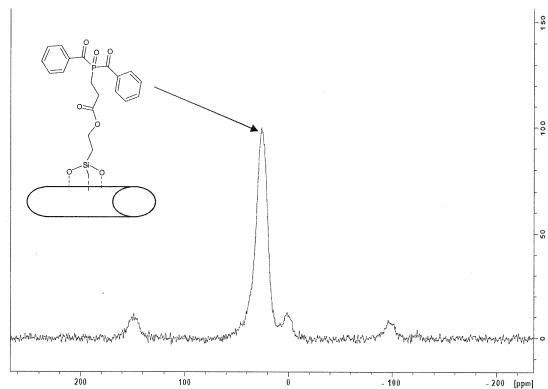
【 0 0 9 7 】

本発明の現在好ましい実施形態を示し、説明したが、本発明がこれらに限定されず、以下の特許請求の範囲内で様々に具現化及び実施され得ることは、明瞭に理解されるはずである。

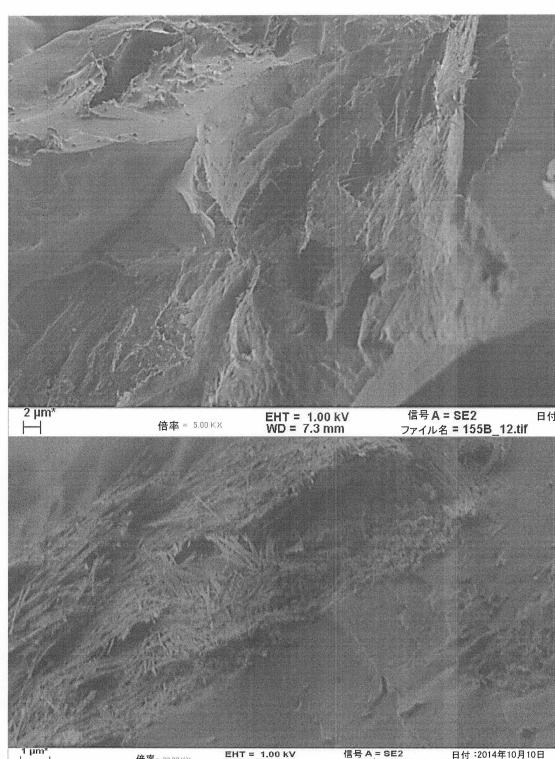
【図1】



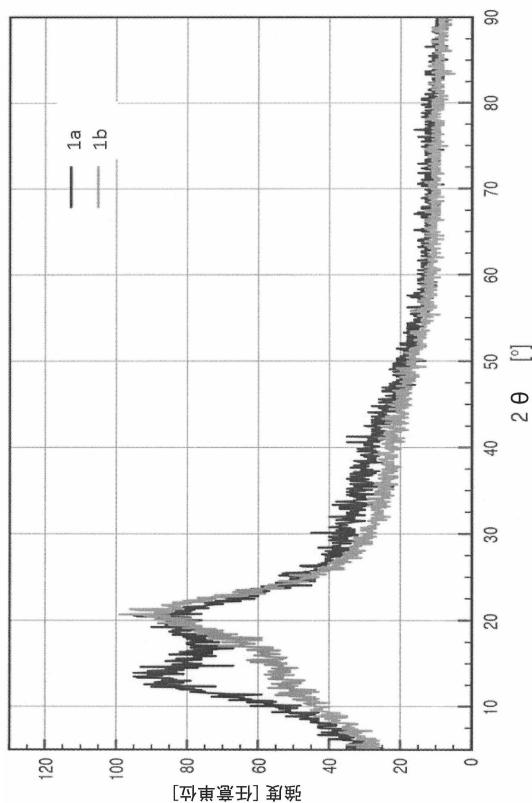
【 図 2 】



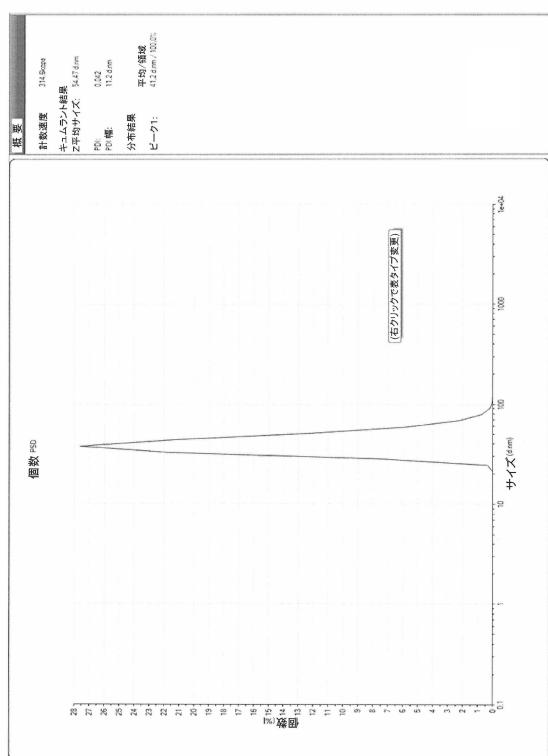
【図3】



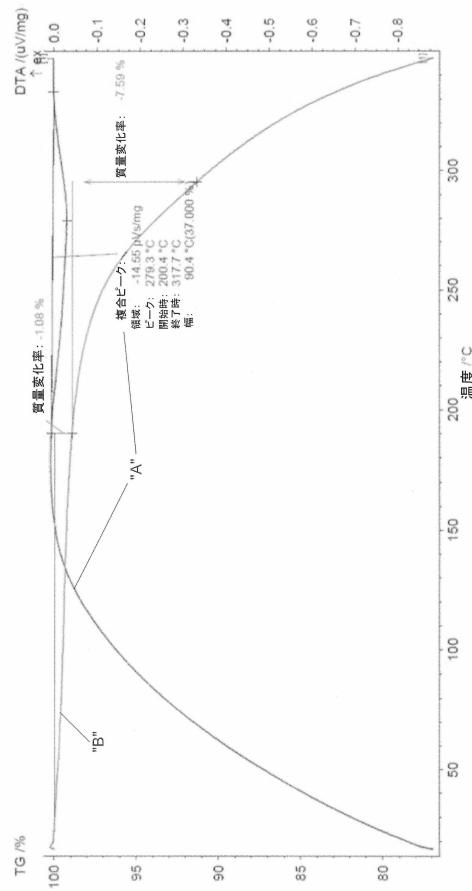
【 図 4 】



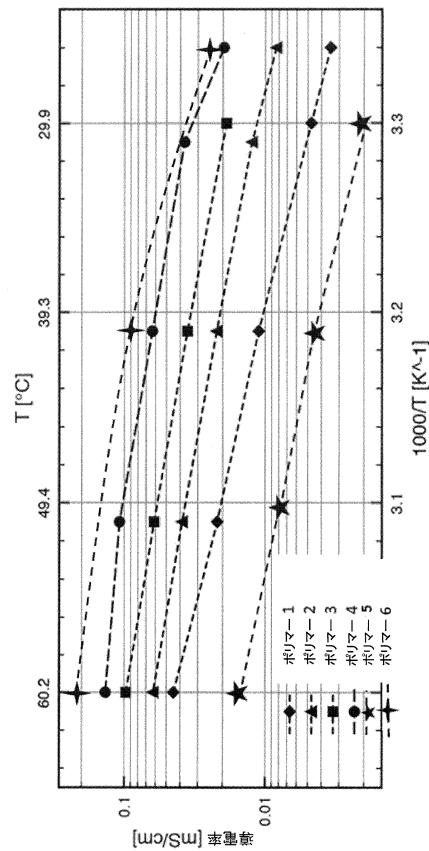
【 四 5 】



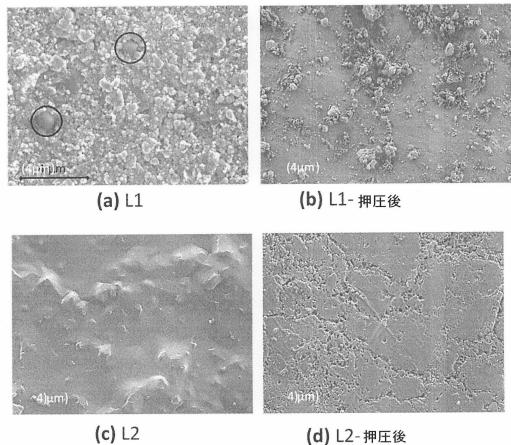
【図6】



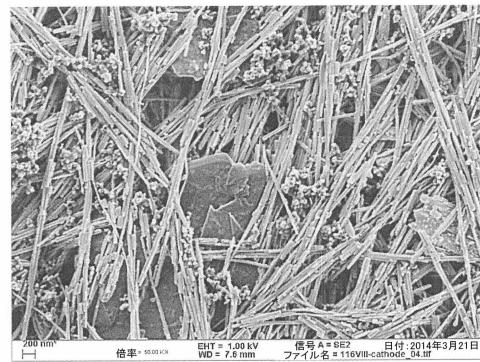
【図7】



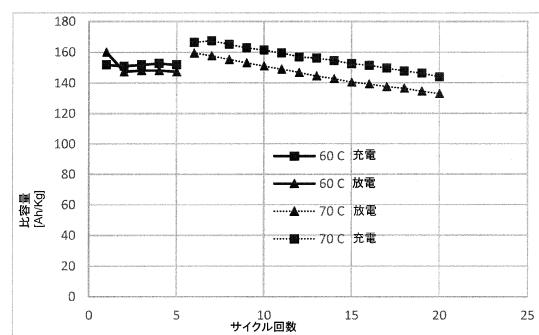
【図8】



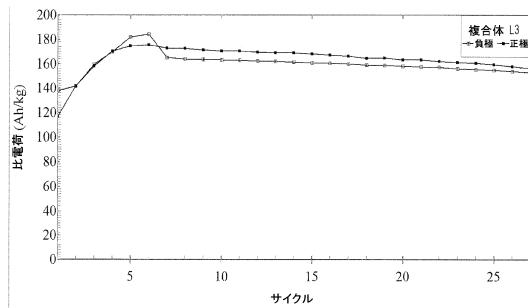
【図9】



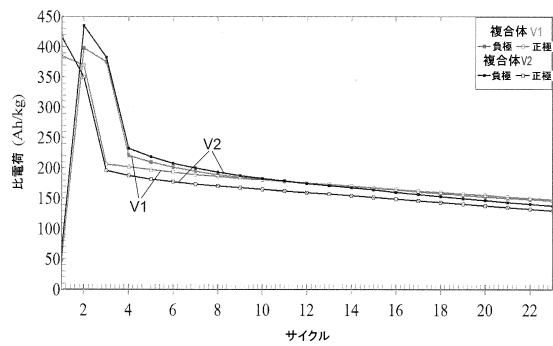
【図10】



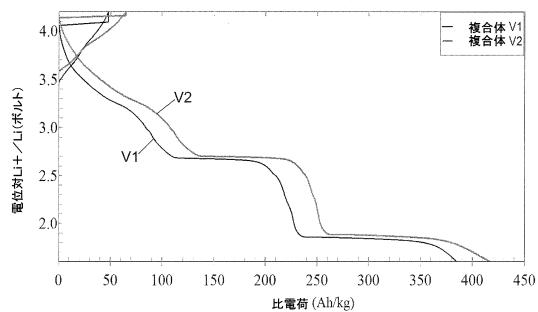
【図 1 1】



【図 1 3】



【図 1 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 10/052 (2010.01)	H 01M 10/052
H 01M 10/054 (2010.01)	H 01M 10/054
H 01M 4/13 (2010.01)	H 01M 4/13
H 01M 4/139 (2010.01)	H 01M 4/139

(72)発明者 トリンカード・ロドリゲス - ピック , モニカ
スイス国・8006・チューリッヒ・レーテルシュトラーセ・14

(72)発明者 グリュッツマハー , ハンスヨルク・フリードリヒ
スイス国・8157・ディールスドルフ・レープベルクシュトラーセ・1ディー

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2013-105676(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F 212 / 34
C 07 C 311 / 48
C 08 F 2 / 48
C 08 F 212 / 14
H 01 M 4 / 13
H 01 M 4 / 139
H 01 M 10 / 052
H 01 M 10 / 054
H 01 M 10 / 0565