

(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 I

C O 8 F 212/34 (2006.01)

C O 8 F 212/34

C O 8 F 212/14 (2006.01)

C O 8 F 212/14

C O 8 F 2/48 (2006.01)

C O 8 F 2/48

C O 7 C 311/48 (2006.01)

C O 7 C 311/48 C S P

H O 1 M 10/0565 (2010.01)

H O 1 M 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)
 (22) 出願日 平成27年12月9日 (2015.12.9)
 (65) 公開番号 特開2016-128562 (P2016-128562A)
 (43) 公開日 平成28年7月14日 (2016.7.14)
 審査請求日 平成28年2月3日 (2016.2.3)
 (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)

(73) 特許権者 510010894
 ベレノス・クリーン・パワー・ホールディ
 ング・アーゲー
 スイス国・シイエイチー 2 5 0 2 ・ビエル
 ・ゼーフォーシュタット・6
 (74) 代理人 100064621
 弁理士 山川 政樹
 (74) 代理人 100098394
 弁理士 山川 茂樹
 (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・1 0 0 7 ・ローザンヌ・アヴェ
 ニュ・セシル・4

最終頁に続く

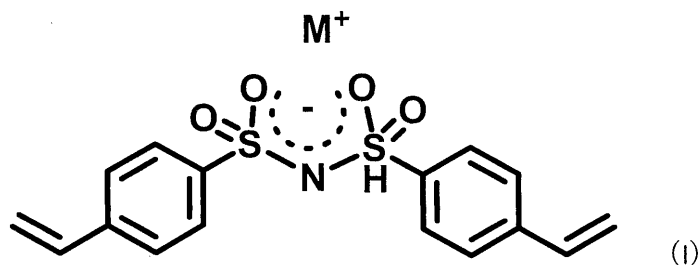
(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスのための単一イオン導電性ポリマーの新規ファミリーの調製のための新規架橋
 剤、及びこのようなポリマー

(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、

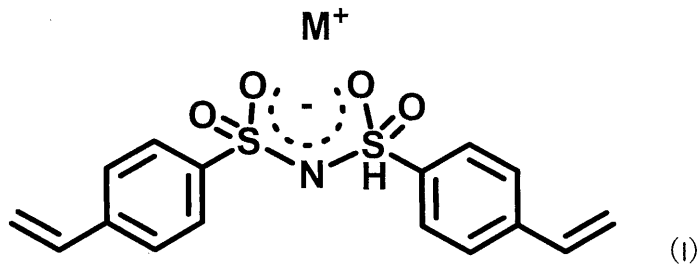
固形導電性ポリマーの製造における架橋モノマーとしての、前記ビス(スチリルスル
 ホニルイミド)塩の使用であって、

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

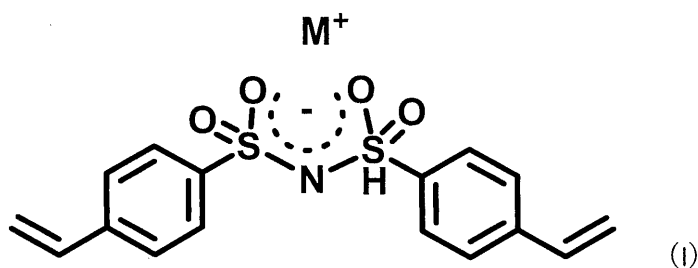
の、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩であって、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である、ビス(スチリルスルホニルイミド)塩を、アルカリ金属ビニルスルホネートモノマー及びラジカル開始剤、並びに任意にアクリレートモノマーとコポリマー化することによる、固形ポリマー電解質の製造における架橋モノマーとしての、前記ビス(スチリルスルホニルイミド)塩の使用であって、
前記ラジカル開始剤は、光開始剤、熱開始剤、若しくは光開始剤及び熱開始剤の組み合わせである、使用。

【請求項3】

架橋モノマーとしての

式(1)
【化3】

20



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。

30

【請求項4】

固形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】

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。

40

【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、スチ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 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

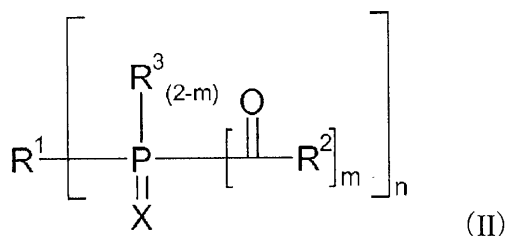
【請求項 10】

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 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 11】

前記光開始剤は、式 (II)

【化 4】



10

のアシ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、

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、

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、

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 価の置換基であり、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 C H₂ 基によって分離され、

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 10 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 12】

n は 1、2、3 又は 4 である、請求項 11 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 13】

20

30

40

50

n は 1 又は 2 である、請求項 1 2 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 4】

R^2 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 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 5】

R^2 は 2, 6 - ジメトキシフェニルである、請求項 1 1 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 6】

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 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

10

【請求項 1 7】

前記光開始剤は前記式 (II) のものであり、

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、 $-(CH_2)_{n1}-NMe_3X'^+$ であり、ここで n_1 は 1 ~ 4 であり、 X' は Cl、Br 若しくは I であり、

Z は、エステル $-(CO)OR^6$ であり

R^6 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 $-SiR^7_y(OR^8)_{3-y}$ 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 $-N(R^9)^{4+}X'^-$ 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

R^7 、 R^8 、 R^9 は、アルキル基であり、

R^2 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、

R^1 は、 $-(CO)O-(CH_2-CH_2-O)_x-O(CO)-$ であり、ここで x は 1 ~ 1000 の範囲であり、

30

R^2 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 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 8】

n_1 は 1 ~ 3 である、請求項 1 7 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 1 9】

R^7 、 R^8 、 R^9 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である、請求項 1 7 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 0】

R^2 はメシチル基である、請求項 1 7 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 1】

x は 1 ~ 100 である、請求項 1 7 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

40

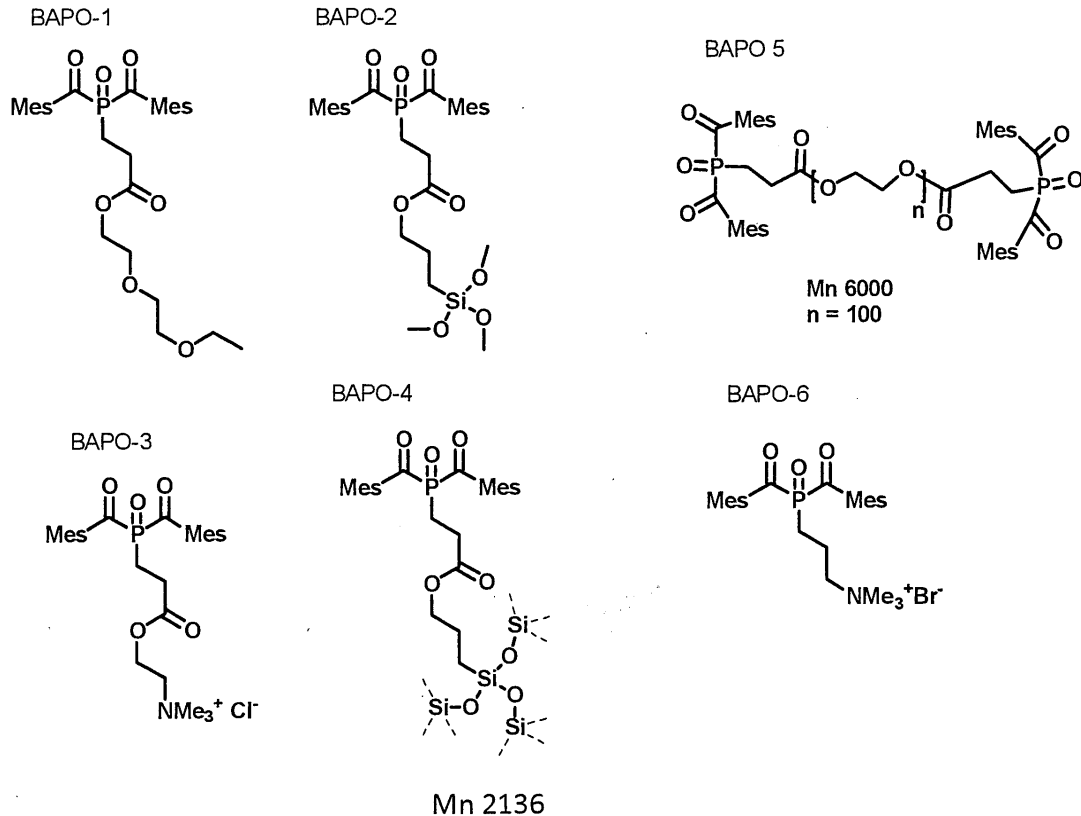
【請求項 2 2】

R^6 はパ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 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 3】

前記光開始剤は、

【化 5】



10

20

のうちの 1 つである、請求項 1 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 4】

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 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 5】

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 に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

30

【請求項 2 6】

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 20 mol % の比率で存在する、請求項 3 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマー。

【請求項 2 7】

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 : 10 : 1 である、請求項 1 1 ~ 2 6 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。

40

【請求項 2 8】

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 1 mol % で存在する、請求項 3 ~ 2 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 2 9】

リチウムイオン又はナトリウムイオン電池の電解質としての、請求項 3 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の固形単一イオン導電性ポリマーの使用。

【請求項 3 0】

請求項 3 ~ 2 8 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電池である電池。

50

【請求項 3 1】

請求項 3 ~ 2 8 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 ~ 2 8 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 ~ 2 8 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 3 0 に記載のバッテリーを製造するための方法。

【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ー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、効率的なバッテリー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（ O_2 ）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こり、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 イオンバッテリーは、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ー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。

【0003】

過去 50 年間、多くのポリマー / リチウム塩系は、 Li - イオンバッテリー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、これがバッテリー操作中、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与する単一イオンポリマーが好ましい。

【0004】

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/展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】

10

【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

20

【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

30

【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., Florjanczyk, Z. & Zygad Monikowska, E. Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte. Electrochim. Acta 2007, 53, 1518

40

【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

50

ications in a PEO-based nanocomposite polymer electrolyte. Electrochim. Acta. 1997, 42, 3513.

【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., Quartarone, 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., Rooks, 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、現在まで、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単一イオン固形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、単一イオン固形コポリマー電解質の生成における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装するために、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(1)の化合物であることを特徴する:

【0009】

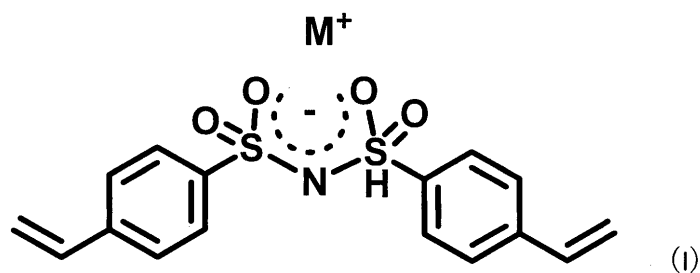
10

20

30

40

【化 1】



10

【 0 0 1 0 】

式中、 M^+ は、 Li^+ 又は Na^+ である。

【 0 0 1 1 】

現在好ましい塩はリチウム塩である。

【 0 0 1 2 】

この架橋剤は、単一イオン導電性ポリマー（（単一イオン）導電性（コ）ポリマー若しくは（単一イオン）導体（コ）ポリマーとも呼ばれ、又はバッテリーへの適用のために使用される場合、（単一イオン）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。

【 0 0 1 3 】

20

単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。

【 0 0 1 4 】

適切な光開始剤としては、 α -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。

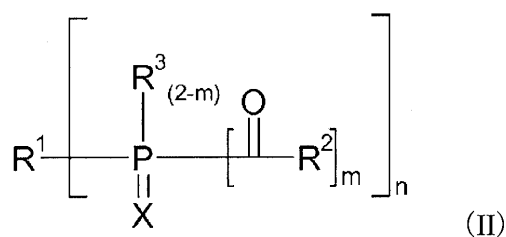
30

【 0 0 1 5 】

アシ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：

【 0 0 1 6 】

【化 2】



40

【 0 0 1 7 】

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、スルホキシイミン、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（BAPPO）である。このようなBAPPOは、例えば、 α - 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BAPPO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、 $-(CH_2)_{n_1}-NMe_3X'^+$ （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 $-SiR^7_y(OR^8)_{3-y}$ （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、 $-(CO)O-(CH_2-CH_2-O)_x-O(CO)-$ (式中、 x は、1～1000、好ましくは1～1000の範囲であり、最も好ましくは x は約100である)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る。

【0020】

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

【0021】

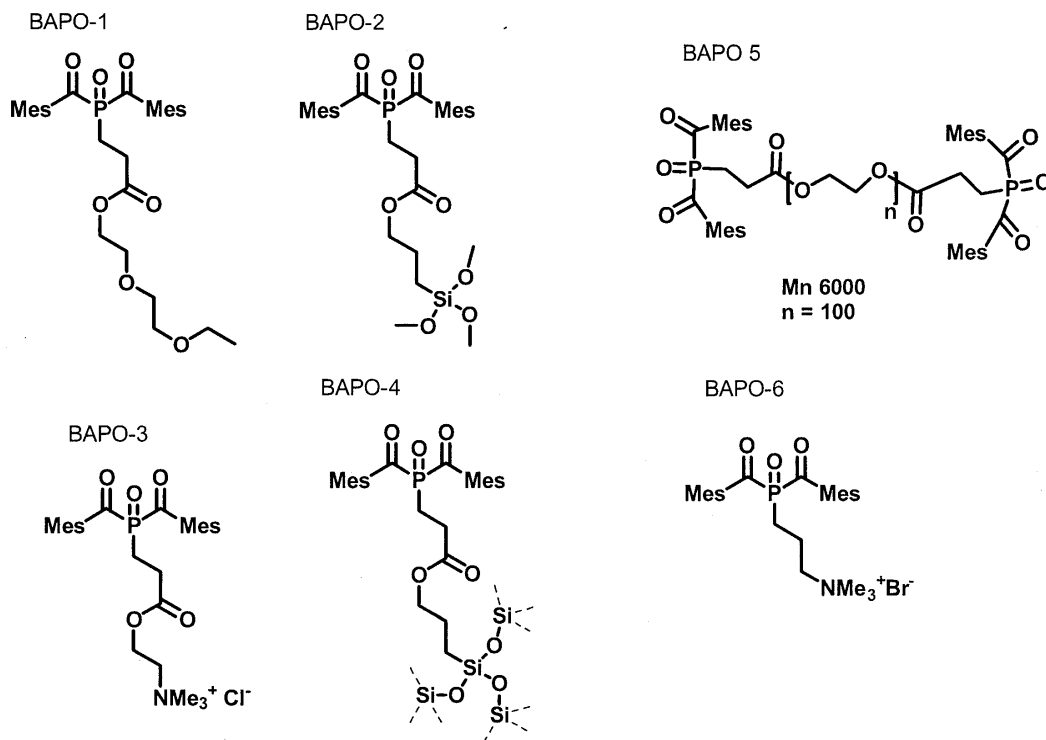
BAPO光開始剤(BAPO-1並びに誘導体BAPO-2、BAPO-3、BAPO-4、BAPO-5及びBAPO-6)の合成は、特許PCT/EP2013/070378(国際公開第2014/053455号)、国際公開第2006/056541号、国際公開第2011/003772号を通じて利用可能である。

【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、 M_n 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等であるポリシロキサンマクロ分子(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、 $M_n 6000$)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

ートモノマーと共に使用してコポリマー（ＣＰ）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（ＴＢＰ）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（ＤＢＰ）とも呼ばれる。リチウムイオンバッテリーの場合、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ーの場合はナトリウムである。

【００２５】

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、非フッ素化単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。

10

【００２６】

ＢＡＰＯ-１～ＢＡＰＯ-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、 $60 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲の、即ち単一イオンポリマー電解質の従来技術より１桁優れた、単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., Gimes, D. Maria, S., Bertin, D., Armand, M. Phan, T., Meziani, R. Block copolymer including a polyanion based on a TFSI anion monomers: A battery electrolyte. WO2013034848）。

20

【００２７】

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単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（ＴＢＰ）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単なる推測である。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。

30

【００２８】

ＴＢＰ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（ＤＢＰ）と呼ばれる。

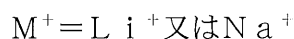
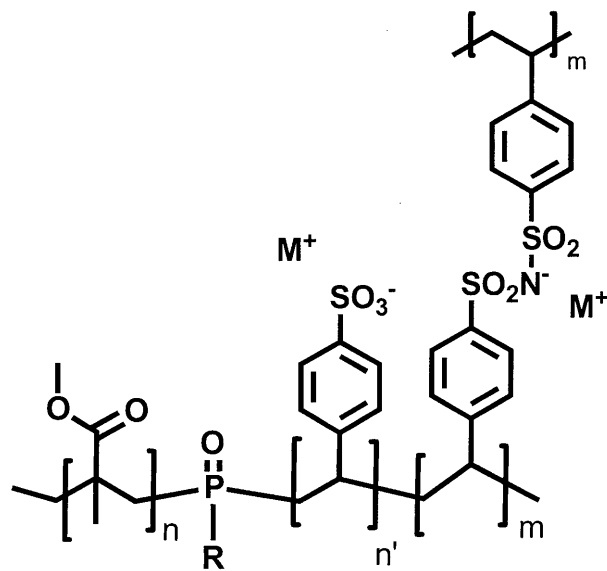
【００２９】

このコポリマー（ＴＢＰ）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ＢＡＰＯ等の光開始剤）により適切に形成される。ＢＡＰＯ１～６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。

40

【００３０】

【化 4】



10

【 0 0 3 1 】

ポリマーCP-1 又は TBP-1 : $R = -CH_2CH_2CO(OCH_2CH_2)_2OCH_2CH_3$ 20

ポリマーCP-2 又は TBP-2 : $R = -CH_2CH_2CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)$

3
ポリマーCP-3 又は TBP-3 : $R = -CH_2CH_2CO_2(CH_2)_2NMe_3^+Br^-$

ポリマーCP-4 又は TBP-4 : $R = -CH_2CH_2CO_2(CH_2)_3SiO_3-$

ポリマーCP-5 又は TBP-5 : $R = -CH_2CH_2CO(OCH_2CH_2)_nO_2COCH_2CH_2-$

ポリマーCP-6 又は DBP-6 ($n = 0$) : $R = -CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3Br$

【 0 0 3 2 】

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。スルホン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 20 mol % の比率で存在し得、好ましくは約 10 mol % の量で存在する。

【 0 0 3 3 】

具体的実施形態では、特に BAPO-1 ~ BAPO-5 のような R^1 中にエステル基を含む BAPO 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(スチレンスルホン)イミドの比率は、約 1 : 1 : 0.2 である。

40

【 0 0 3 4 】

BAPO-6 のような他の BAPO 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(スチレンスルホン)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、 $60 \sim 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$)。BAPO-1~-5を用いたポリマー化の結果は、 $80 \sim 200 nm$ 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に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ぞれに応じて、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 $LiFePO_4$ 若しくは $Li_xH_yV_3O_8$ 、この式において $2 < x + y < 6.8$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0.5 < y < 6$)又は欧州特許第2755259(A1)号「Self-assembled composite of graphene oxide and $H_4V_3O_8$ 」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ーのようなアルカリ金属イオンバッテリーに関する。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ーセルを設計する場合に更なる利点をもたらされる。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。

【0050】

30

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イオンバッテリー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用いて製造されるバッテリーである。このようなバッテリーは、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BAPPO - 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 ^{31}P NMRを示す。

【図3】図3は、BAPPO - バナデートポリマー化により生じた $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ 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を用いずに調製) 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。

10

【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BAPPO - 1、BAPPO - 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。

20

【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、固形ポリマー電解質 (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 - イオンバッテリー又はNa - イオンバッテリー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 (BAPPO) 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ーの固形ポリマー電解質として使用できる。

30

【0056】

40

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 度で2日間、真空下で乾燥させた。

【0057】

Alrich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。

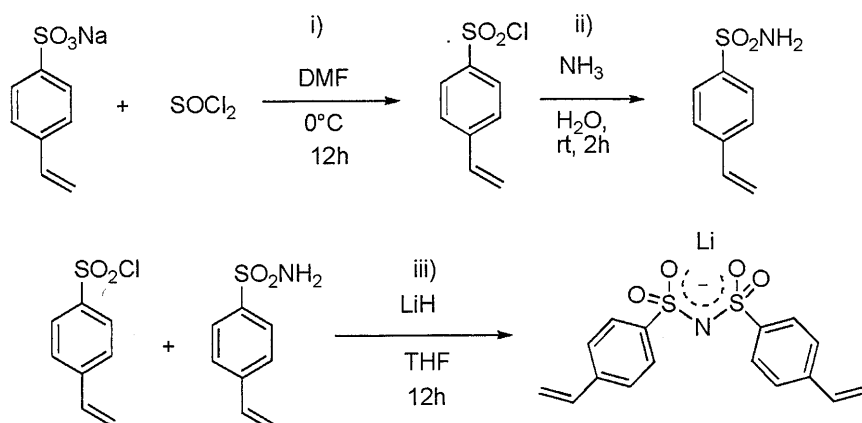
【0058】

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】



10

【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)(58 mL)中の4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(7.2 g、35 mmol、1当量)の溶液を0℃に冷却した後、塩化チオニル(34.4 g、21 mL、289 mmol、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時間撹拌した後、混合物を-4℃で一晩置き、次いで氷水(100 mL)に注ぎ、ジエチルエーテル(3×50 mL)で抽出した。溶液を減圧下で濃縮し、帯黄色油状物質(4.4 g、66%)を得た。¹H-NMR(500.2 MHz, CDCl₃) = 7.92(d, J = 8.0 Hz, 2H, CHAr), 7.56(d, J = 7.5 Hz, 2H, CHAr), 6.81(m, 1H, CHolef), 5.92(d, J = 17.5 Hz, 1H, CHolef), 5.47(d, J = 11.0 Hz, 1H, CHolef) ppm.

20

¹³C{¹H}NMR(75.5 MHz, CDCl₃): = 144.9(CH₂=CH-C), 142.9(CSO₂Cl), 135.0(CH₂=CH), 127.6(CHAr), 127.2(CHAr), 119.5(CH₂) ppm.

30

【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(2 g、9.87 mmol、1当量)をアンモニア水溶液(100 mL、(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、白色固形物としてスルホンアミドを得た(1.11 g、62%)。

Mp: 141℃.

¹H-NMR(500.2 MHz, CDCl₃): = 7.95(d, J = 8.0 Hz, 2H, CHAr), 7.58(d, J = 8.5 Hz, 2H, CHAr), 6.75(m, 1H, CHolef), 5.94(d, J = 17.5 Hz, 1H, CHolef), 5.50(d, J = 11.0 Hz, 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(5 mL)中の4-ビニルベンゼンスルホニルクロリド(323 mg、1.6 mmol、1当量)、4-ビニルベンゼンスルホニルアミド(293 mg、1.6 mmol、1当量)、LiH(77 mg、3.2 mmol、2当量)の混合物をAr下で12時間、室温で撹拌し、次いで濃縮し、エーテルで洗浄して、白色固形物を得た。固形物をMeOHから再結晶化して、0.4 g、71%収率を得た。

50

Mp : > 250 dec.

^1H -NMR (500.2 MHz, D_2O) : = 7.61 (m, 4H, CHAr), 7.46 (m, 4H, CHAr), 6.76 (m, 2H, CHolef), 5.91 (d, J = 17.5 Hz, 2H, CHolef), 5.36 (d, J = 11.0 Hz, 2H, CHolef).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, D_2O) : = 141.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}$), 138.9 (CSO_2N), 135.4 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 126.7 (CHAr), 125.8 (CHAr), 116.4 (CH_2) ppm.

^7Li -MAS NMR = 0 ppm

ATR IR : $^{-1}(\text{cm}^{-1})$ = 1626w, 1494m, 1424m, 1200s, 1137m, 1093s, 989s, 904m, 839s, 743m.

E A 計算値 : C 54.0%、H 4.0% ; 実測値 C 53.4%、H 4.1%

【0063】

3) ビス(アシル)ホスファンオキシド(BAPO)光開始剤の合成

様々なBAPOの一般合成は、PCT/EP2013/070378(国際公開第2014/053455号)、国際公開第2011/003772号、国際公開第2006/056541号に記載される。BAPO-1に関しては国際公開第2014/053455号の実施例23、BAPO-2に関しては国際公開第2014/053455号の実施例12a、BAPO-3に関しては国際公開第2014/053455号の実施例27を参照のこと。BAPO-4は、BAPO-2及び国際公開第2011/003772号の実施例34に記載のプロトコルを用いて調製し、BAPO-5は、国際公開第2014/053455号の実施例23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Mn6000を用いて調製した。

【0064】

BAPO-6は水溶性であり、合成は、国際公開第2006/056541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 $\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2] \times \text{DME}$ のアルキル化(段階d)のためにエタノール中の3-ブ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。

【0065】

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(BAPO)光開始剤の合成及びMMA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(BAPO-2)をリチウムオキソヒドロキシドバナデート $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ (式中、 $2 < x + y < 6.8$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0.5 < y < 6$)(米国特許第20130157138A1号に記載)に連結させた(図1)。

【0066】

バナデートに対するBAPOの連結は、還流冷却器に接続された100mLシュレンク管中でアルゴン雰囲気で行った。THF(30mL)中の $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ (1g)の懸濁液にBAPO-2(0.05g、0.087mmol)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、固形物をろ過し、洗浄し、THF(20mL)中で1分間、2回超音波処理した。得られた帯緑色固形物を50で24時間真空下で乾燥させて、0.95gを得た。分光的に(MAS NMR)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(^{31}P NMR)(図2)。

【0067】

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PMMAの合成

アルゴン雰囲気において、100mLシュレンク管中でMMAの光開始ポリマー化を行った。THF(30mL)中の連結光開始剤(0.95g)懸濁液を調製し、MMA(0.78g、7.8mmol)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UVランプで混合物の照射を行い、ゲル状物質を得た。帯緑色固形物を50mLのTHF中で懸濁し、超音波処理し、ろ過した

ポリマー T B P - 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 B A P O - 6 を添加したという事実を除き、T B P - 1 に関する手順に従った。

【 0 0 7 5 】

7) T B P の懸濁液からの S P E 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 ~ 500 μ m 円形グロブ (g r o v e) を有するテフロン (登録商標) プレート内で T B P 懸濁液をキャストすることによって調製した。これらの円形グロブ (g r o v e) は、導電性及びバッテリー試験のために必要とされる電解質フィルムのサイズ (0.15 及び 1.7 mm) を有していた。最初にポリマーを A r 下で室温で 24 時間乾燥させ ; 次いで A r 下で 50 $^{\circ}$ C で 4 日間、そして最終的に 50 $^{\circ}$ C で 24 時間、真空下で乾燥させた。この加工の結果、200 ~ 700 μ m の均一な自立フィルムが得られ、使用前にこれをグロブボックス中で 2 日間保管した。

【 0 0 7 6 】

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

8 a) 使用した方法

N M R

M A S N M R 実験は、B r u k e r A v a n c e 4 0 0 M H z 9 . 4 T 分光計を用いて行った。1 . 0 s 高周波パルス、2 . 0 s の繰り返し時間、過渡電流数 6 0 0 、回転速度 7 . 0 k H z を用いて、1 5 5 . 5 0 M H z で 7 L i M A S N M R スペクトルを記録した。

【 0 0 7 7 】

X R D

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 C u K α 1 放射 (40 k V 、 35 mA で動作) を備えた S T O E S t a d i P 回折計上で得た。

【 0 0 7 8 】

S E M

走査電子顕微鏡法 (S E M) は、1 k V で動作させた Z e i s s G e m i n i 1 5 3 0 上で行った。

【 0 0 7 9 】

T E M

透過電子顕微鏡法 (T E M) は、およそ 2 オングストロームの最大点分解能を有する 300 k V で動作させた C M 3 0 S T (F E I ; L a B 6 正極) 及び T e c n a i F 3 0 顕微鏡上で実施した。

【 0 0 8 0 】

イオン導電性

50 mV の励起振幅を用いて、500 k H z ~ 1 H z の周波数範囲でインピーダンス測定を行った (V M P 3 , B i o l o g i c S A S (フランス)) 。直径 1.7 mm 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 . 8 c m 2) 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 (σ) を計算する。この方法は、様々な温度での S P E のイオン導電性を測定するために広く記載されている (M u r a t a , K . , I z u c h i , S . & Y o s h i h i s a , Y . A n o v e r v i e w o f t h e r e s e a r c h a n d d e v e l o p m e n t o f s o l i d p o l y m e r e l e c t r o l y t e b a t t e r i e s . E l e c t r o c h i m . A c t a 2 0 0 0 , 4 5 , 1 5 0 1) 。

【 0 0 8 1 】

【数 1】

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

等式 1

【0082】

8b. トリ - ブロックコポリマー TBP - 1 の特性決定

⁷Li MAS NMR = - 0.5 ppm

ATR IR: (cm⁻¹) = 2350w, 1724s, 1456m, 1248s, 1149s, 1085s, 1030s, 985m, 948m, 892m, 758m, 638s
EA C52.8%, H4.0%, N0.7%

【0083】

TBP1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 2 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えることができる (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 (9mM) を含有するポリマー懸濁液のゼータサイズ測定は、41nm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変のままであり、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。TBP1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 O 光開始剤を用いて調製した同等のポリマー (TBP2、TBP3、TBP4、TBP5、DBP6) 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 O (BAP O - 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、不変であった (最大 3 週間)。

【0087】

9) TBP - 1 を用いた複合体正極の調製

9a) 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, A1 ees (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

、 2×10 分間) 中でグラファイト (SFG6 又は KS6、Timcal (スイス)) と混合した。次いで、 0.16 g/ml の濃度でポリマー TBP-1 の水性懸濁液を添加した。固形物含量に応じて、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% 前後の最適な固形物含量を使用した。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ブチル ($> 99.0\%$, 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】

【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= (LFP 又は $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$)	74	55	46	43
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】

標準的なアルミ箔 ($15 \mu\text{m}$) 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、最後に真空中で 50°C で少なくとも 24 時間乾燥させ、厚さ $40 \sim 100 \mu\text{m}$ 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】

9b) 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。

【0091】

被覆正極の組成は、88% (LFP)、6% (KS6)、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 TBP1 の懸濁液 ($30\% \text{ wt}$) 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 $100 \mu\text{m}$ であり、積載量 17.6 mg ポリマー / cm^2 の正極フィルムを含有する。

【0092】

10) バッテリー構成

標準的なコイン電池（CR2025，Renata（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13mmのディスクを複合体正極フィルムから切り出した。

【0093】

1段階経路により調製した複合体の場合（L1～L2、V1～V2）、自立SPEフィルムTBP1からのSPEディスク（直径17mm）を負極と正極との間に置いた。乾燥Ar雰囲気中で試験セルを組み立てた（ $< 0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ； $< 0.1 \text{ ppm O}_2$ ）。定電流実験のために20～25mA/g（活性物質に基づく）の電流を使用した。LFP窓電位は3.0～3.9Vであり、バナジウムの場合は1.6～4.2Vであった。

【0094】

10a) LFP - 複合体の電気化学的性能（1段階合成）

正極L1（図10）は、理論値に近い容量を示し（60での最初のサイクルで152Ah/kg）、20mA/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70に上昇させた。この温度において、容量はまず167Ah/kgに上昇する。20サイクル後、144Ah/kgが測定された。

【0095】

10b) LFP - 複合体の電気化学的性能（2段階合成）

図11において、複合体L3（SPEを滴下してキャストした場合、8b参照）を20mA/gの電流で3.0～3.9Vの範囲で70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100%に近くなった。C/8率において、バッテリーの性能は、20回目のサイクル後、依然として160mA/gよりも高い容量を達成した。

【0096】

10c) バナデート - 複合体の電気化学的性能（1段階合成）

図12は、70で正極V1、V2を用いた、バッテリーの最初のサイクルに関する、電位 $v \text{ s Li}^+/\text{Li}$ （V）対比電荷（Ah/Kg）を示す。図13では、23回目までの、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V1は、最初のサイクルで理論値に近い398Ah/kgの容量を示し、23回目のサイクル後、これは148Ah/Kgに低下した。正極複合体V2は、最初のサイクルで最大419Ah/kgの容量を達成し、23回目のサイクル後、これは150Ah/Kgまでゆっくりと低下した。意外なことに、V2（炭素添加剤としてSuper Pのみ）と比較した場合、複合体V2（Super P及びグラファイト）のクーロン効率が改善した。

【0097】

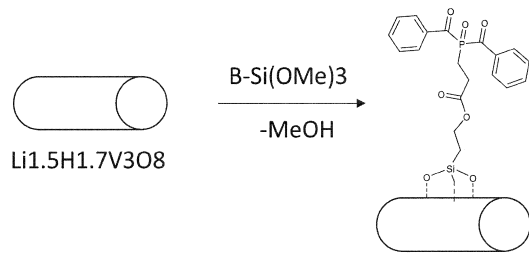
本発明の現在好ましい実施形態を示し、説明したが、本発明がこれらに限定されず、以下の特許請求の範囲内で様々に具現化及び実施され得ることは、明瞭に理解されるはずである。

10

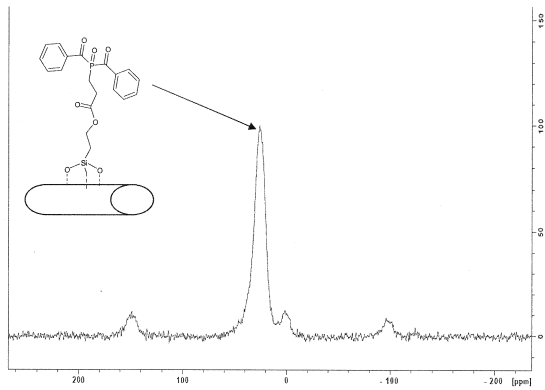
20

30

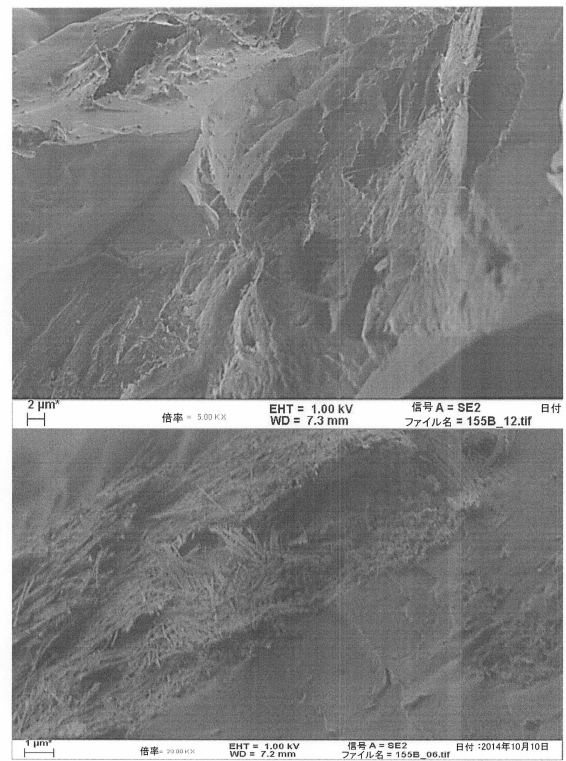
【図 1】



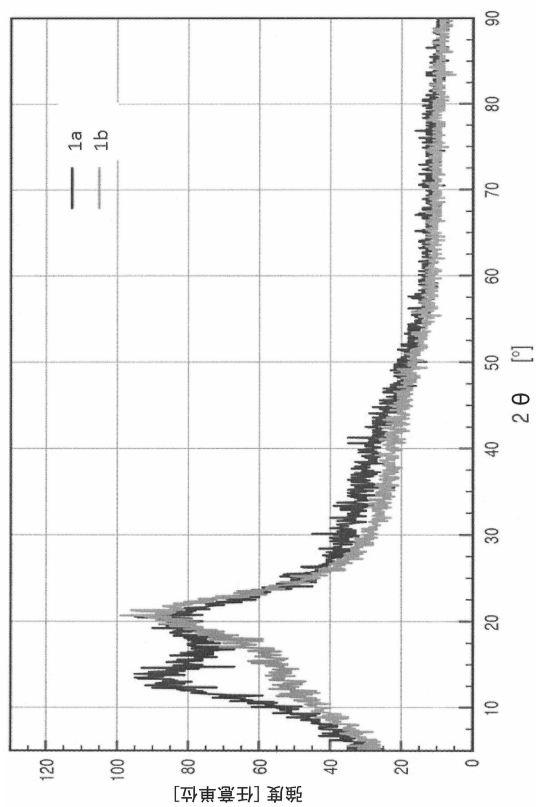
【図 2】



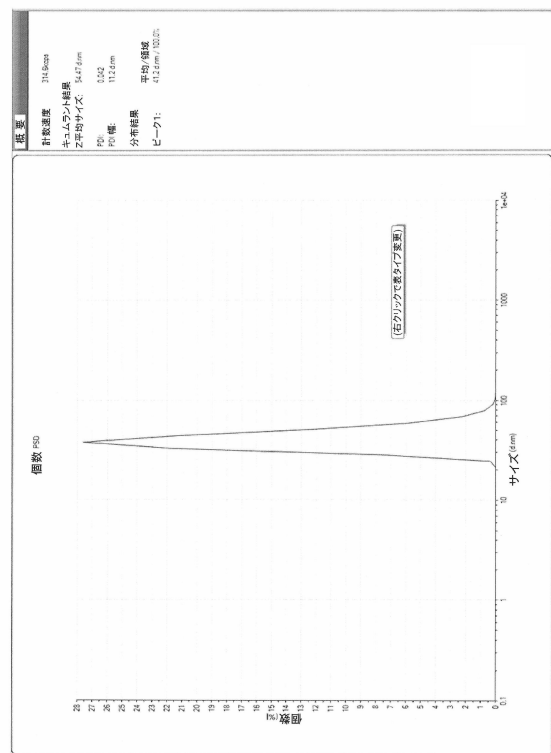
【図 3】



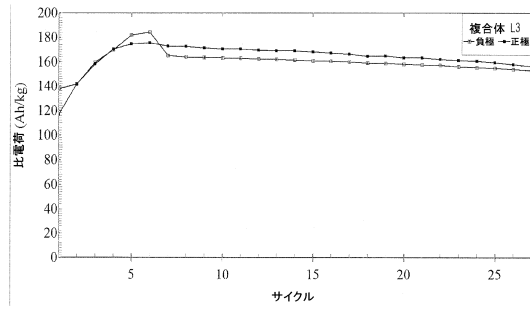
【図 4】



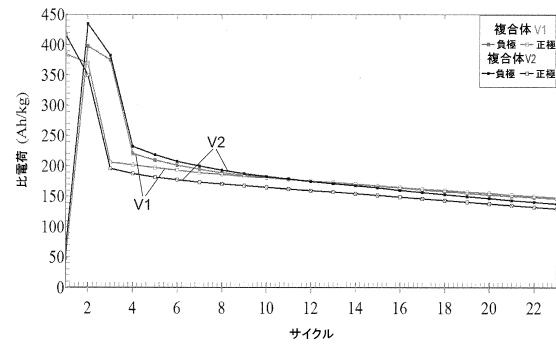
【図 5】



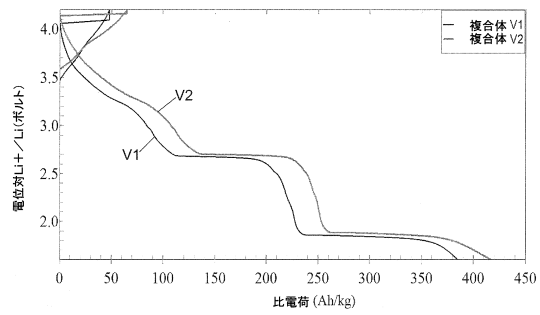
【図 1 1】



【図 1 3】



【図 1 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 10/054 (2010.01)	H 0 1 M 10/054	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M 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・レーテルシュトラッセ・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ッセ・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 0 8 F	2 1 2 / 3 4
C 0 7 C	3 1 1 / 4 8
C 0 8 F	2 / 4 8
C 0 8 F	2 1 2 / 1 4
H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 1 3 9
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 4
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 5