

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535927

(P2017-535927A)

(43) 公表日 平成29年11月30日 (2017. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 4/60 (2006. 01)	HO 1 M 4/60	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0565 (2010. 01)	HO 1 M 10/0565	
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-528917 (P2017-528917)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月30日 (2015. 11. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/053265
 (87) 国際公開番号 W02016/087759
 (87) 国際公開日 平成28年6月9日 (2016. 6. 9)
 (31) 優先権主張番号 1461704
 (32) 優先日 平成26年12月1日 (2014. 12. 1)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

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

(54) 【発明の名称】 有機リチウム電池

(57) 【要約】

本発明は、高エネルギー密度及び高電力密度を有する有機リチウム電池の分野に関する。特に、本発明は、酸化還元有機化合物をベースとする正極と、高濃度のリチウム塩を含む電解質とを含む有機リチウム電池及びその製造方法に関する。

【選択図】 図 3

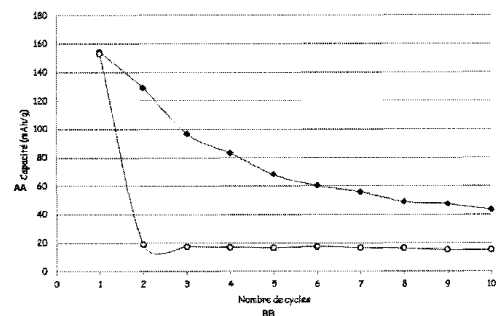


FIG.3

AA: Capacity (mAh/g)
 BB: Number of cycles

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- リチウム金属又はリチウム金属の合金を含む負極、及び、
 - 任意に集電体に支持された正極であって、少なくとも 2 つのカルボニル $C=O$ 官能基、2 つのチオン $C=S$ 官能基若しくは 2 つのイミン $C=N$ 官能基を含む少なくとも 1 つの酸化還元有機構造体と、少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_1 と、少なくとも 1 つの電子伝導性を発現する物質とを含み、前記酸化還元有機構造体が、元素硫黄 S_8 及び少なくとも 1 つの $S-S$ 結合を含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なる正極

を含む有機リチウム電池であって、

さらに、少なくとも 1 つのリチウム塩 L_1 と、 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖若しくは環状ポリエーテルを少なくとも 1 つ含む電解質を含むことを特徴とし、以下のように理解される有機リチウム電池：

* 電解質が液体電解質である場合、前記液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度が、少なくとも 1.6 mol/l であり、該液体電解質で多孔質セパレータが含浸される；そして、
 * 電解質がゲル化ポリマー電解質である場合、それはさらに $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖若しくは環状ポリエーテルに可溶性の少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_2 を含み、前記ゲル化ポリマー電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は O/Li 比を 15 以下とする濃度である (O/Li 比において、「 O 」は、 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルのエーテル単位によって提供される、またそれを含む場合は任意にポリマーバインダー P_2 のエーテル単位によって提供される酸素原子の数を示し、「 Li 」はリチウム塩 L_1 によって提供されるリチウムイオンの数を示すと理解される)。

【請求項 2】

リチウム塩 L_1 が、フッ化リチウム ($LiF O_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($Li T F S I$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ($Li P F_6$)、フルオロホウ酸リチウム ($Li B F_4$)、メタホウ酸リチウム ($Li B O_2$)、過塩素酸リチウム ($Li C l O_4$)、硝酸リチウム ($Li N O_3$)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ($Li F S I$)、リチウムビス(オキサト)ボレート ($Li B (C_2 O_4)_2$ 又は $Li B O B$) 及びそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

正極が、該正極の全重量に対して少なくとも 50 重量%の酸化還元有機構造体を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

正極が、該正極の全重量に対して、1～30 重量%の電子伝導性を発現する物質を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 5】

電子伝導性を発現する物質が、カーボンブラック、spカーボン、アセチレンブラック、炭素繊維及びナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、金属粒子及び繊維、並びに、それらの混合物の 1 つから選択されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 6】

正極が、該正極の全重量に対して、2～30 重量%のポリマーバインダー P_1 を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】

ポリマーバインダー P_1 が、エチレンのコポリマー及びホモポリマー；プロピレンのコポリマー及びホモポリマー；エチレンオキシド、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン若しくはアリルグリシジルエーテルのコポリマー及びホモポリマー並びにそれらの混合物；ハロゲン化ポリマー；ポリアクリレート；ポリアルコール；電子

10

20

30

40

50

伝導性ポリマー；カチオン型のポリマー；並びにそれらの混合物の１つから選択されることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の電池。

【請求項８】

ポリマーバインダー P_2 が、ポリオレフィン、いくつかのエーテル単位を含むポリマー、ハロゲン化ポリマー、アニオン型の非電子伝導性ポリマー、ポリアクリレート、エラストマー及びそれらの混合物の１つから選択されることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の電池。

【請求項９】

ゲル化ポリマー電解質が、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、４０～８０重量％のポリマーバインダー P_2 を含むことを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の電池。

10

【請求項１０】

ポリマーバインダー P_2 が、ポリマー P_{2-A} とポリマー P_{2-B} との混合物であり、前記ポリマー P_{2-A} がゲル化ポリマー電解質中で高濃度に存在するリチウム塩 L_1 を溶解することを可能にし、前記ポリマー P_{2-B} が前記ゲル化ポリマー電解質の機械的強度の提供を可能にすることを特徴とする請求項１～９のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１１】

ポリマー P_{2-A} がいくつかのエーテル単位を含むポリマーであり、ポリマー P_{2-B} がハロゲン化ポリマーであることを特徴とする請求項１０に記載の電池。

【請求項１２】

ゲル化ポリマー電解質の O/Li 比が、３～１０の範囲であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか一項に記載の電池。

20

【請求項１３】

ゲル化ポリマー電解質が、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、１～３５重量％の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含むことを特徴とする請求項１～１２のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１４】

液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度が、１．８～６モル／ｌの範囲であることを特徴とする請求項１～１３のいずれか一項に記載の電池。

【請求項１５】

請求項１～１４のいずれか一項に記載の有機リチウム電池の製造方法であって、以下の工程を含むことを特徴とする方法：

30

A) 請求項１～１４のいずれか一項に定義される液体電解質又はゲル化ポリマー電解質の調製工程；

該方法は、さらに以下の手順 B １又は B ２の一方又は他方を含む：

B １) 請求項１～１４のいずれか一項に定義される正極、負極、及び、工程 A) で調製したゲル化ポリマー電解質を組み立てる工程；又は、

B ２ - i) 請求項１～１４のいずれか一項に定義される正極、負極及び多孔質セパレータを組み立てる工程、及び、

B ２ - ii) 工程 A) で調製した液体電解質を用いて、工程 B ２ - i) で得られた組み立て品を含浸する工程。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、高エネルギー密度及び高電力密度を有する有機リチウム電池の分野に関する。特に、本発明は、酸化還元有機化合物をベースとする正極と、高濃度のリチウム塩を含む電解質とを含む有機リチウム電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

リチウム電池は、特に携帯電話、モバイルコンピュータ及び軽量機器などの携帯用装置

50

又は2輪の輸送手段(自転車、原動機付自転車)若しくは四輪の輸送手段(電気自動車若しくはハイブリッド自動車)などの比較的重い装置を含む多数の装置において不可欠な構成要素となっている。それらはまた、固定エネルギー貯蔵の分野における用途についても広く研究されている。

【0003】

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

10

20

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

歴史的な理由からだけでなく、電気化学的性能の理由からも、現在商業化されている技術は、主にCo、Mn、Ni又はFeなどの遷移金属をベースにした無機電極材料の実質的に排他的な使用に基づいている。しかしながら、これらの無機電極材料(例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ など)は、電池の爆発の危険性、その高い毒性、そのリサイクルの難しさ、その高コスト及び/又はその低い比容量などの多くの欠点を示す。さらに、これらの無機材料は、通常、地質学的(すなわち、再生不可能な)起源の資源から調製され、そのプロセスにおいてエネルギーを消費する。電池生産量の見通し(リチウムイオン技術では年間数十億ユニット)を考慮すると、長期的にはこれらの無機電極材料がもはや大量に入手できなくなるリスクがある。さらに、既存の技術はいずれも要求を完全に満たしておらず、一方、新しい環境基準が欧州レベルで現れている。<http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/>, directive 2006/66/ECを参照)

30

40

【0007】

こうした中、正極活物質として、酸化還元有機構造体、すなわち特に電子を電極と交換して同時にリチウムイオンと組み合わせることによって1つ以上の可逆的酸化/還元反応を行うことができる有機構造体(例えば、ニトロキシド誘導体、ポリ芳香族化合物)を含む有機リチウム電池の開発により、いくつかの可能性が期待される。まず、第一に、該酸化還元有機構造体は、化学元素(特に、C、H、N、O、S)を含むという利点を示す。

50

該化学元素は、再生可能な資源から得られる可能性がある。すなわち該再生可能な資源は、比較的豊富に該化学元素を提供する。次に、これらは比較的穏やかな温度で簡単な燃焼によってかなり容易に破壊される。さらに、それらの電気化学的特性（イオン及び電子伝導特性、酸化電位の値、比容量）は、適切な官能化（例えば、酸化還元中心に近い求引基の取り込み）によって調節することができる。最後に、該酸化還元有機構造体は通常 $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 程度の相対密度を有する。これらは無機電極材料よりも軽いので、結果としてリチウム電池の重量が減少する。

【0008】

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

10

【0009】

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

【0010】

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

20

30

【0011】

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

40

【0012】

またインジゴチン又は2 - (1, 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - 1, 2 - ジヒドロ - 3 H - インドール - 3 - オンとしても知られているイン

50

ジゴ染料などのインドリン - 3 - オンがベースの他の酸化還元有機構造体も提案されている。特に、非特許文献 2 は、リチウム金属のシートからなる負極；活物質としてインジゴチンを含む電極材料を担持するアルミニウムからなる集電体、電子伝導性を発現する物質としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンからなる正極；プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合物中の 1 mol/l 溶液としてのリチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF_6) からなる液体電解質；並びに前記液体電解質で含浸したセパレータを含む有機リチウム電池を記載している。ここでもまた、約 10 サイクル後に比容量が 200 mAh/g から 20 mAh/g に低下し、サイクル安定性が低いことが明らかになった。

【0013】

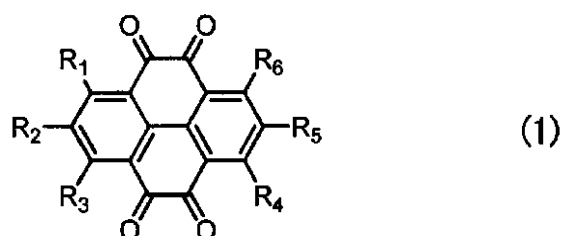
10

電解質中での活物質の溶解を回避するために、特許文献 2 には、リチウム金属のシートからなる負極；下記一般式 (1) に対応するピレン - 4, 5, 9, 10 - テトラオン型の酸化還元有機構造体を含む電極材料を担持するアルミニウムからなる集電体、電子伝導性を発現する物質としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンからなる正極；エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物中の 1 mol/l 溶液としてのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) からなる液体電解質；並びに前記液体電解質で含浸したポリエチレンからなる多孔質セパレータを含む有機リチウム電池の製造が記載されている。

【0014】

20

【化 1】



【0015】

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

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献 1】特開昭 56 - 86466 号公報

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 2546907 号明細書

【非特許文献】

【0017】

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

40

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

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

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 9 】

これらの目的は、以下に記載する本発明によって達成される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

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

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

【 図 3 】 実施例 2 で作製した電池 B - 4 及び電池 B - 5 の比容量をサイクル数の関数として示す図である。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

従って、本発明の第 1 の対象は、以下を含む有機リチウム電池であり：

- リチウム金属又はリチウム金属の合金を含む負極；
- 任意に集電体に支持された正極（前記正極は、少なくとも 2 つのカルボニル $C=O$ 官能基、2 つのチオン $C=S$ 官能基若しくは 2 つのイミン $C=N$ 官能基を含む 1 つ以上の酸化還元有機構造体と、少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_1 と、電子伝導性を発現する少なくとも 1 つの物質とを含み、前記酸化還元有機構造体は、元素硫黄 S_8 及び少なくとも 1 つの $S-S$ 結合を含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なる）

20

前記有機リチウム電池は、少なくとも 1 つのリチウム塩 L_1 と、約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖若しくは環状ポリエーテルを少なくとも 1 つ含む電解質をさらに含むことを特徴とし、以下のように理解される：

* 電解質が液体電解質である場合、前記液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は、少なくとも約 1.6 mol/l であり、該液体電解質で多孔質セパレータが含浸される；そして、

* 電解質がゲル化ポリマー電解質である場合、それはさらに約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖若しくは環状ポリエーテルに可溶性の少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_2 を含み、前記ゲル化ポリマー電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は O/Li 比を約 15 以下とする濃度である（ O/Li 比において、「 O 」は、約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルのエーテル単位によって提供され、またそれを含む場合は任意にポリマーバインダー P_2 のエーテル単位によって提供される酸素原子の数を示し、「 Li 」はリチウム塩 L_1 によって提供されるリチウムイオンの数を示すと理解される）。

30

【 0 0 2 2 】

すなわち、本特許出願の発明者らは、有機リチウム電池の電解質において、約 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下の分子量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルの存在と組み合わせ高濃度のリチウム塩を使用することは、特に多数のサイクルにわたる放電中の比容量の安定性の点で、前記電池の電気化学的性能を著しく改善できることを見出した。このことは、従来の電解質中のリチウム塩の濃度の増加が一般的にイオン伝導度の低下、粘度の増加及びリチウムイオンの移動性の低下を伴い、比容量の減少と使用可能な電流率（ $current\ rate$ ）に関して制限をもたらすという点で、全く驚くべきことである。

40

【 0 0 2 3 】

このような電解質を使用する効果として、その電池の正極の酸化還元有機構造体の溶解及び拡散が大きく抑えられる。

【 0 0 2 4 】

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

【 0 0 2 5 】

該液体直鎖又は環状ポリエーテルは、好ましくは、約 $2000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下、よ

50

り好ましくは約 $600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルである。

【0026】

液体ポリエーテルは、好ましくは直鎖である。

【0027】

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

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

* 式 $\text{R} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_p - \text{O} - \text{R}'$ (式中、 p は 1 ~ 13 であり、 R 及び R' は、同一又は異なって、1 ~ 20 個の炭素原子含むことができる直鎖、分岐状又は環状アルキル基である) のグリコールエステル；

* 式 $\text{R}^1 - [\text{CH}_2 - \text{O}]_q - \text{R}^{1'}$ (式中、 q は 1 ~ 13 であり、 R^1 及び $\text{R}^{1'}$ は、同一又は異なって、1 ~ 20 個の炭素原子及び任意にヘテロ原子を含むことができる直鎖、分岐状又は環状アルキル基である) のエーテル；

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

* それらの混合物の 1 つ。

【0028】

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

【0029】

好ましい実施形態では、該液体直鎖又は環状ポリエーテルは、式 $\text{CH}_3\text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_4 - \text{OCH}_3$ (すなわち R 及び $\text{R}' = \text{CH}_3$ 且つ $p = 4$) のテトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) 又は式 $\text{H} - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_4 - \text{OH}$ (すなわち、 $m = 4$) のテトラエチレングリコール (TEG) である。

【0030】

リチウム塩 L_1 は、フッ化リチウム (LiF O_3)、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル)イミド (LiTFSI)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、フルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、メタホウ酸リチウム (LiBO_2)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、硝酸リチウム (LiNO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウムビス(オキサト)ボレート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 又は LiBOB) 及びそれらの混合物から選択することができる。

【0031】

LiTFSI が好ましいリチウム塩 L_1 である。

【0032】

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

【0033】

該電解質は、炭酸塩型の有機溶媒を含まないことが好ましい。後者はリチウム電極の存在下では長期的に不安定であり、リチウム発泡体の形成によって後者は消費される。

【0034】

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

【0035】

多孔質セパレータの選択は限定されるものではなく、後者は当業者に周知である。

【0036】

該多孔質セパレータは、電子を伝導しない多孔質材料で作製することができ、通常、ポリオレフィン (例えばポリエチレン) をベースとするポリマー材料又は繊維 (例えば、ガ

10

20

30

40

50

ラス繊維若しくは木材繊維)から作製される。

【0037】

この第1の選択的形態では、液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は、約1.6～8モル/l、好ましくは約1.8～6モル/l、より好ましくは約2.1～5モル/lの範囲である。

【0038】

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

【0039】

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

10

【0040】

該液体電解質は、好ましくは、TEGDME中で4.5mol/lのLiTFSIを含む溶液である。

【0041】

第2の選択的形態では、電解質はゲル化ポリマー電解質である。

【0042】

該ゲル化ポリマー電解質のO/Li比は、約2～15、好ましくは約3～10、より好ましくは約4～8の範囲とすることができる。

【0043】

20

該ゲル化ポリマー電解質のポリマーバインダー P_2 は、液体ポリエーテルに可溶でなければならない。

【0044】

該ポリマーバインダー P_2 は、該ゲル化ポリマー電解質中に存在するリチウム塩 L_1 を高濃度で溶解させることができ、前記ゲル化ポリマー電解質の機械的強度を提供することができる。そして、該ゲル化ポリマー電解質は、単独で、すなわち多孔質セバレータを用いることなく使用することができる。つまり、自己支持型の乾燥電解質膜を形成することができる。

【0045】

30

ゲル化ポリマー電解質のポリマーバインダー P_2 は、以下から選択することができる：

* エチレンのホモポリマー若しくはコポリマー又はプロピレンのホモポリマー若しくはコポリマーなどのポリオレフィン(例えば、エチレンとプロピレンのコポリマー)；

* ポリエーテル、ポリエーテルイミド又はポリビニルエーテルなどのいくつかのエーテル単位を含むポリマー；

* 塩化ビニル、フッ化ビニリデン(PVDF)、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン若しくはクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー若しくはコポリマー又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー(PVDF-co-HFP)などのハロゲン化ポリマー；

* ポリ(スチレンスルホン酸塩)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(グルタミン酸塩)、アルギン酸塩、ゼラチン又はペクチンなどのアニオン型の非電子伝導性ポリマー；

40

* ポリアクリレート；

* エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン又はクロロブレンのホモポリマー若しくはコポリマーなどのエラストマー；及び

* それらの混合物の1つ。

【0046】

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

【0047】

該ポリマーバインダー P_2 は、厳密に約10000g・mol⁻¹を超えるモル質量、好ましくは厳密に約50,000g・mol⁻¹を超えるモル質量、より好ましくは厳密

50

に約 $100000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超えるモル質量を有することができる。

【0048】

ポリエーテルは、直鎖、くし形又はブロック構造を示すことができる。

【0049】

ポリエーテルの例としては、エチレンオキシドのホモポリマー若しくはコポリマー（例えば、PEO、PEOのコポリマー）、メチレンオキシドのホモポリマー若しくはコポリマー、プロピレンオキシドのホモポリマー若しくはコポリマー、エピクロロヒドリンのホモポリマー若しくはコポリマー又はアリルグリシジルエーテルのホモポリマー若しくはコポリマーを挙げることができる。

【0050】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約40～80重量%のポリマーバインダー P_2 、好ましくは約50～70重量%のポリマーバインダー P_2 を含むことができる。

【0051】

本発明の特に好ましい実施形態では、そのポリマーバインダー P_2 は、ポリマー P_{2-A} とポリマー P_{2-B} との混合物であり、前記ポリマー P_{2-A} は、ゲル化ポリマー電解質中で高濃度に存在するリチウム塩 L_1 を溶解することを可能にし、前記ポリマー P_{2-B} は前記ゲル化ポリマー電解質の機械的強度を提供することを可能にする。

【0052】

ポリマー P_{2-A} 又は P_{2-B} のいずれか1つが、約 $10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルに可溶であれば十分である。

【0053】

好ましくは、ポリマー P_{2-A} 及び P_{2-B} の両方が、約 $10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量を有する液体直鎖又は環状ポリエーテルに可溶である。

【0054】

ポリマー P_{2-A} は、上記定義のいくつかのエーテル単位を含むポリマーでもよい。

【0055】

ポリマー P_{2-B} は、上記定義のハロゲン化ポリマーでもよい。

【0056】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して約5～30重量%のポリマー P_{2-A} 、好ましくは約10～25重量%のポリマー P_{2-A} を含むことができる。

【0057】

好ましいポリマー P_{2-A} は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー及びエチレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマーである。

【0058】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して約20～50重量%のポリマー P_{2-B} 、好ましくは約30～45重量%のポリマー P_{2-B} を含むことができる。

【0059】

好ましいポリマー P_{2-B} は、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 及びフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー (PVDF-co-HFP) である。

【0060】

該ゲル化ポリマー電解質には、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約18～50重量%のリチウム塩 L_1 、より好ましくは約25～50重量%のリチウム塩 L_1 、より好ましくは約30～45重量%のリチウム塩 L_1 を含むことができる。

【0061】

該ゲル化ポリマー電解質は、該ゲル化ポリマー電解質の全重量に対して、約1～35重量%の液体直鎖又は環状ポリエーテル、好ましくは約2～30重量%の液体直鎖又は環状ポリエーテル、より好ましくは約2～15重量%の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含む

10

20

30

40

50

ことができる。

【0062】

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

【0063】

本発明の特定の実施形態では、本発明の電池の正極は、前記正極の全重量に対して、少なくとも約50重量%の酸化還元有機構造体、好ましくは少なくとも約65重量%の酸化還元有機構造体を含む。

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

本発明において、酸化還元有機構造体は、硫黄元素 S_8 及び $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物から選択される硫黄含有物とは異なり、リチウム硫黄電池の正極活物質として通常用いられている正極活物質ではない。 $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物は、有機ポリスルフィドであってもよく、特に、一般式 $R^2-S-S_n-R^3$ （式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、1～20個の炭素原子を含むことができる直鎖、分枝状又は環状アルキル鎖であり、 n は1～50である）の有機ポリスルフィド又はリチウム硫黄電池の放電サイクル中に破壊され、充電サイクル中に再形成され得る一連の $S-S$ 結合を示すジスルフィドポリマーである。 $S-S$ 結合を少なくとも1つ含む硫黄含有有機化合物は、式 Li_2S_w （式中、 $w>1$ ）の化合物又は式 $(C_2S_{x_1})_{y_1}$ （式中、 $x_1=2, 5-50$ 及び $y_1=2$ ）の炭素-硫黄ポリマーであってもよい。

【0067】

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

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

少なくとも2つのチオン $C=S$ 官能基を含む酸化還元有機構造体は、これらの化合物の含硫黄等価物から選択できる。例えば、シクロヘキサジエンジチオン、 $C_2S_2(C_6H_4)_2$ 骨格に由来する化合物、チオ-インドリリデン及び $C_6O_nS_6-n$ 骨格の誘導体である。

【0071】

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

【0072】

10

20

30

40

50

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

【0073】

電子伝導性を発現する物質は、好ましくはカーボンブラックである。

【0074】

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

10

【0075】

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

【0076】

特定の実施形態では、正極は、正極の全重量に対して、約2～30重量%のポリマーバインダーP₁、好ましくは5～20重量%のポリマーバインダーP₁を含む。

【0077】

該ポリマーバインダーP₁は、エチレンのコポリマー及びホモポリマー；プロピレンのコポリマー及びホモポリマー；エチレンオキシド（例えば、PEO、PEOのコポリマー）、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン若しくはアリルグリシジルエーテルのコポリマー及びホモポリマー並びにそれらの混合物；塩化ビニル、フッ化ビニリデン（PVDF）、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン若しくはクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー及びコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（PVDF-co-HFP）などのハロゲン化ポリマー又はそれらの混合物；ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート；ポリビニルアルコール（PVA）などのポリアルコール；ポリアニリン、ポリピロール、ポリフルオレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフタレン、ポリアセチレン、ポリ（p-フェニレン-ビニレン）、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリチオフエン、ポリ（p-フェニレンスルフィド）などの電子伝導性ポリマー若しくはそれらの混合物；ポリエチレンイミン（PEI）、エメラルディン塩（ES）型のポリアニリン、ポリ（四級化N-ビニルイミダゾール）、ポリ（アクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）（AMAC）などのカチオン型のポリマー若しくはそれらの混合物；並びにそれらの混合物の1つから選択できる。

20

30

【0078】

該ポリマーバインダーP₁は、好ましくは、PEOのコポリマー又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマーである。

【0079】

正極は、本発明において定義する少なくとも1つの液体直鎖又は環状ポリエーテルをさらに含むことができる。液体直鎖又は環状のポリエーテルが正極に存在することにより、そのイオン伝導性を改善することができる。

40

【0080】

そして該正極は、該正極の全重量に対して、約2～30重量%の液体直鎖又は環状ポリエーテル、好ましくは約8～20重量%の液体直鎖又は環状ポリエーテルを含むことができる。

【0081】

該正極は、さらに少なくとも1つのリチウム塩L₂を含むことができる。

【0082】

そして該正極は、該正極の全重量に対して、約1～25重量%のリチウム塩L₂、好ま

50

しくは約 1 ~ 15 重量%のリチウム塩 L_2 、より好ましくは約 1 ~ 10 重量%のリチウム塩 L_2 を含むことができる。

【0083】

該リチウム塩 L_2 は、フッ化リチウム ($LiFO_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($LiTFSI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム ($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム ($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$) 硝酸リチウム ($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ($LiFSI$)、リチウムビス(オキサト)ボレート ($LiB(C_2O_4)_2$ 又は $LiBOB$) 及びそれらの混合物から選択することができる。

【0084】

$LiTFSI$ が好ましいリチウム塩 L_2 である。

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

該正極は、

- a) 電極ペーストを得るために、少なくとも 1 つの酸化還元有機構造体を、少なくとも 1 つの電子伝導性を発現する物質、少なくとも 1 つのポリマーバインダー P_1 、任意に少なくとも 1 つのリチウム塩 L_2 、任意に少なくとも 1 つの液体直鎖又は環状ポリエーテル及び任意に前記ポリマーバインダー P_1 の少なくとも 1 つの溶媒と混合すること；
- b) 前記電極ペーストを少なくとも 1 つの支持体に塗布すること；
- c) 支持されたフィルムの形状の正極を得るために、前記電極ペーストを乾燥させること、によって調製することができる。

【0088】

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

【0089】

工程 a) は、押出し又はグランドによって実施することができる。

【0090】

多量の溶媒を使用することなく低空孔率の電極を容易に得ることができるので、押出しは非常に有利である。また、電極の構造的改変を引き起こし、電子パーコレーションネットワークの質を損なう可能性のある乾燥電極上でのカレンダ工程を避けることが可能となる。最後に、そのカレンダ工程は、電極を得るための工程を増加させ、結果として製造コストを増加させるという欠点を示す。

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

正極の製造中に、ポリマーバインダー P_1 の溶媒を少量使用することにより、低空孔率(すなわち、約 40 体積%以下)の正極が得られる。この低い空孔率は、正極中に存在す

10

20

30

40

50

る酸化還元有機構造体の量を制御して最適化することを可能にし、それによって、最適なエネルギー体積密度に達することを可能にする。

【0094】

工程a)の溶媒は、水、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートなどのカーボネート型の溶媒；アセトン；メタノール、エタノール又はプロパノールなどのアルコール及びそれらの混合物から選択することができる。

【0095】

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

10

【0096】

工程b)は、積層法又はコーティングによって実施できる。

【0097】

該支持体は、集電体及び/又は支持フィルムとすることができる。

【0098】

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

【0099】

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

20

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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

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

30

前記方法は、さらに以下の手順B1又はB2の一方又は他方を含む：

B1)本発明で定義される正極、負極、及び、工程A)で調製したゲル化ポリマー電解質を組み立てる工程；又は、

B2-i)本発明で定義される正極、負極及び多孔質セパレータを組み立てる工程、及び、

B2-ii)工程A)で調製した液体電解質を用いて、工程B2-i)で得られた組み立て品を含浸する工程。

【0103】

40

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

【0104】

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

【0105】

工程A)のゲル化ポリマー電解質は、電解質ペーストを得るために、少なくとも1つの液体直鎖又は環状ポリエーテル及び少なくとも1つのリチウム塩 L_1 を含む溶液を用いて少なくとも1つのポリマーバインダー P_2 を押出し、次いで、ゲル化したポリマー電解質

50

膜を得るために、特に２つの支持フィルムの間に電解質ペーストを積層することによって得ることができる。

【０１０６】

該押出しは、約６０～１７０ の範囲の温度で行うことができる。

【０１０７】

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

【０１０８】

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

10

【実施例】

【０１０９】

実施例で使用した出発材料を以下に列挙する：

- Ketjenblack 600JD (商標) カーボンブラック, AkzoNobel ;
- 純度９５％のインジゴチン、２ - (１ , ３ - ジヒドロ - ３ - オキソ - ２ H - インドール - ２ - イリデン) - １ , ２ - ジヒドロ - ３ H - インドール - ３ - オン, Sigma Aldrich ;
- PEOのコポリマー (co - PEO) , Mw 約 105 g . mol⁻¹ , ZSN 8100 , Zeospan ;
- フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー (PVDF - co - HFP) , Mw = 6 . 10⁵ g . mol⁻¹ , Solex , Solvay ;
- LiTFSI , 3M ;
- シリコーン処理PETフィルム, Mitsubishi ;
- 純度９９％のテトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) , Sigma Aldrich ;
- ポリプロピレン製の単層セパレータ, Celgard 2500 ;
- 純度９９．５％のN - メチルピロリドン (NMP) , Sigma Aldrich .

20

【０１１０】

特に示さない限り、全ての材料は製造業者から受取ったままで使用した。

30

【０１１１】

実施例 1

電池 B - 1、B - 2、B - 3 の製造

1 . 1 正極の調製

Ketjenblack カーボンブラック 3 g、インジゴチン 21 g、co - PEOのコポリマー 4 . 8 g、リチウム塩 (LiTFSI) 1 . 2 g 及び水 5 g を、「Plastograph (商標) EC」の商品名でBrabender (商標) が販売するミキサー内で、80 で20分間混合した。使用した水の量は、カーボンブラック、インジゴチン、co - PEOのコポリマー及びリチウム塩LiTFSIの全重量の約16 . 6 重量％に相当する。

40

【０１１２】

引き続いて、このようにして得られたペーストを、炭素系層で覆われたアルミニウム製の集電体上に95 で積層した。

【０１１３】

このようにして得られたフィルムを、オープン内で110 で20分間乾燥させて、本発明におけるフィルム状の正極 E - 1 を得た。

【０１１４】

得られた正極 E - 1 の重量組成を下記表 1 に示す。

【０１１５】

【表 1】

表 1

正極	カーボンブラック (%)	リチウム塩 (%)	Co-PEO (%)	インディゴ (%)
E-1	10	4	16	70

【0116】

1.2 ゲル化ポリマー電解質の調製

リチウム塩 (LiTFSI) を 50 で磁性攪拌しながら TEGDME に溶解した。次いで、得られた混合物に、PEO Zeospan (商標) のコポリマー及びフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー (PVDF-co-HFP) を添加した。得られた混合物を実施例 1.1 に記載のように Plastograph (商標) EC ミキサー内で 130 で 40 分間混練した。得られた電解質ペーストを、シリコーン処理した PET の 2 つのプラスチックフィルムの間に 125 で積層した。

10

【0117】

得られた 2 つのゲル化ポリマー電解質の重量組成を下記表 2 に示す。

【0118】

【表 2】

表 2

ゲル化ポリマー 電解質	TEGDME (%)	リチウム塩 (%)	Co-PEO (%)	PVDF-co-HFP (%)	O/Li 比
PG-1	6	39	20	35	4
PG-2	24.7	13.3	22	40	22

20

【0119】

1.3 固体ポリマー電解質の調製

固体ポリマー電解質は、リチウム塩 (LiTFSI)、PEO Zeospan (商標) のコポリマー及び PVDF-co-HFP の混合物を押出し、次いで、シリコーン処理された PET の 2 つのプラスチックフィルムの間で、125 で得られた電解質ペーストを積層することによって調製した。

30

【0120】

得られた固体ポリマー電解質の重量組成を下記表 3 に示す。

【0121】

【表 3】

表 3

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

【0122】

上で調製された本発明ではない固体ポリマー電解質には、リチウム塩によって提供されるリチウムイオンの数に対する co-PEO のエーテル単位によって提供される酸素原子の数の O/Li 比を 22 とする濃度のリチウム塩が含まれる。

40

【0123】

1.4 有機リチウム電池の製造

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

- 上記実施例 1.1 で得られた正極 E-1；

- 約 100 μm の厚さのリチウム金属フィルムの形状のリチウム金属を含む負極；及び

50

- 上記実施例 1、2 で得られたゲル化ポリマー電解質 P G - 1 若しくは上記実施例 1、2 で得られたゲル化ポリマー電解質 P G - 2 又は上記実施例 1、3 で得られた固体ポリマー電解質 S P - 1。

【0124】

電池 B - 1 は本発明で定義する正極、負極及びゲル化ポリマー電解質を含むため、本発明の電池である。

【0125】

一方、電池 B - 2 及び B - 3 は、本発明で定義する液体電解質又はゲル化ポリマー電解質を含まないため、本発明の電池ではない。

【0126】

C / 10 の電流率、100 の温度でのサイクル数の関数として、電池 B - 1 (黒丸の曲線)、電池 B - 2 (黒三角の曲線) 及び電池 B - 3 (黒四角の曲線) の比容量 (mAh / g) を図 1 に示す。

【0127】

これらの結果は、本発明で定義するゲル化ポリマー電解質の使用により、有機リチウム電池における固体ポリマー電解質 (電池 B - 3) を用いて得られるものと同じオーダーの初期比容量が維持できることを示す。

【0128】

C / 10 の電流率、100 の温度でのサイクル数の関数として、電池 B - 1 (黒丸の曲線)、B - 2 (黒三角の曲線) 及び B - 3 (黒四角の曲線) の第 1 サイクルの放電容量に対する n サイクルの放電容量の比に相当する相対容量を図 2 に示す。

【0129】

特に、図 2 は、電池 B - 3 (固体ポリマー電解質) について、おそらく固体ポリマー電解質中でのインジゴチンの溶解とその拡散に関連している第 1 サイクル中の放電容量の非常に急速な低下と、それに続くサイクルでの安定性の不足を示す。一方、本発明で定義するゲル化ポリマー電解質の使用は、有機リチウム電池のサイクル特性を大幅に向上させることができる。

【0130】

リチウム塩が提供するリチウムイオン数に対する c o - P E O のエーテル単位が提供する酸素原子数である O / L i 比が 1.5 よりも大きくなるリチウム塩濃度を示す固体ポリマー電解質を使用することは、電解質粘度を著しく増加させて回復容量とエネルギー密度を著しく低下させるため、適切ではない。

【0131】

実施例 2

電池 B - 4、B - 5 の製造

2.1 正極の調製

K e t j e n b l a c k カーボンブラック 1.75 g、インジゴチン 24.5 g、T E G D M E 4.53 g、リチウム塩 (L i T F S I) 1.42 g、P V D F - c o - H F P ポリマー 2.8 g 及び N - メチルピロリドン (N M P) 5 g を、「P l a s t o g r a p h (商標) E C」の商品名で B r a b e n d e r (商標) が販売するミキサー内で、120 で 20 分間混合した。使用した N M P の量は、カーボンブラック、インジゴチン、T E G D M E、リチウム塩 L i T F S I 及び P V D F - c o - H F P の全重量の約 14 重量%に相当する。

【0132】

引き続いて、このようにして得られたペーストを、炭素系層で覆われたアルミニウム製の集電体上に 80 で積層した。

【0133】

このようにして得られたフィルムを、オープン内で 110 で 20 分間乾燥させて、本発明におけるフィルム状の正極 E - 2 を得た。

【0134】

10

20

30

40

50

得られた正極 E - 2 の重量組成を下記表 4 に示す。

【 0 1 3 5 】

【 表 4 】

表 4

正極	カーボンブラック (%)	リチウム塩 (%)	TEGDME (%)	PVDF-co-HFP (%)	インディゴ (%)
E-2	5	4.06	12.94	8	70

【 0 1 3 6 】

2 . 2 2つの液体電解質の調製

10

リチウム塩 LiTFSI を TEGDME に 50 で 10 分間、磁性攪拌して溶解することによって、2つの液体電解質 L - 1 及び L - 2 を調製した。本発明の液体電解質 L - 1 は、 2.27 mol/l に等しいリチウム塩濃度を示した。本発明ではない液体電解質 L - 2 は、 0.9 mol/l の濃度を示した。

【 0 1 3 7 】

2 . 3 有機リチウム電池の製造

2つの電池 B - 4 及び B - 5 を、無水環境下（露点が - 40 未満の空気下）で、大気温度での手動積層によって、下記を組み立てることにより作製した。

- 上記実施例 2 . 1 で得られた正極 E - 2 ;
- 約 $100 \mu\text{m}$ の厚さのリチウム金属フィルムの形状のリチウム金属を含む負極 ; 及び
- 上記実施例 2 . 2 で得られた液体電解質 L - 1 を含浸させた Celgard 2500 セパレータ、又は、上記実施例 2 . 2 で得られた液体電解質 L - 2 を含浸させた Celgard 2500 セパレータ。

20

【 0 1 3 8 】

C / 20 - D / 20 (20 時間の充電又は放電) の電流率、40 の温度でのサイクル数の関数として、電池 B - 4 (黒菱形の曲線) 及び電池 B - 5 (白丸の曲線) の比容量 (mAh/g) を図 3 に示す。

【 0 1 3 9 】

図 3 は、本発明の電池 B - 4 の放電容量の比較的緩やかな低下 (黒菱形の曲線) を示す。これは、リチウム塩の高含有量について、液体電解質中の活物質の拡散を遅くする効果を証明する。

30

【図 1】

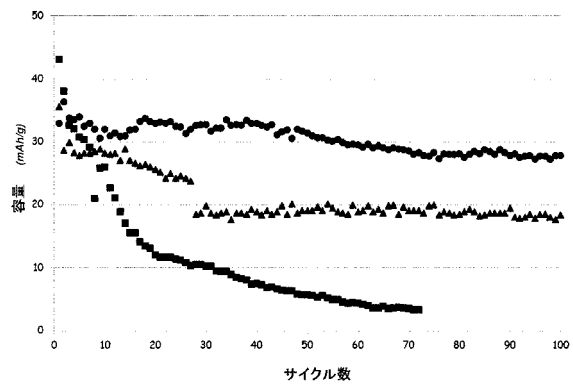


FIG. 1

【図 2】

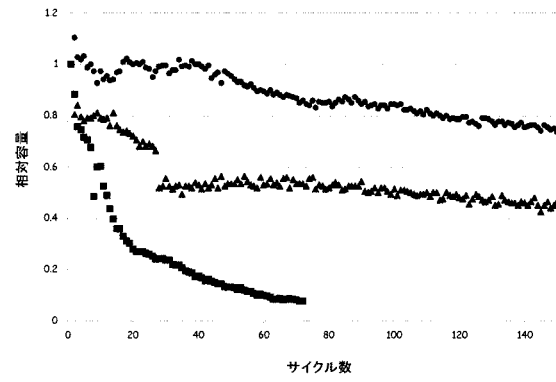


FIG. 2

【図 3】

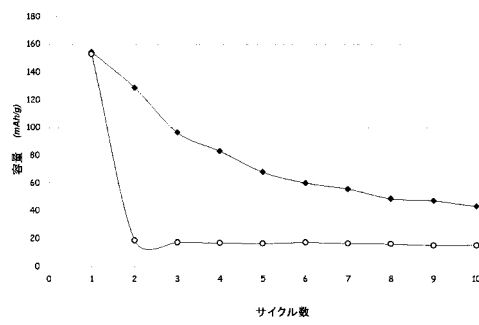


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/60 H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/0568
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/272603 A1 (YANG LI [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraph [0005] - paragraph [0006] paragraph [0017] - paragraph [0020] paragraph [0023] - paragraph [0025] -----	1-7, 14, 15
A	EP 2 546 907 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 16 January 2013 (2013-01-16) cited in the application paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0025] paragraph [0111] paragraph [0122] - paragraph [0125] paragraph [0186] ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2016

Date of mailing of the international search report

15/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053265

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LIANG Y ET AL: "Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries", ADVANCED ENERGY MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 2, no. 7, 1 July 2012 (2012-07-01), pages 742-769, XP002742883, ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/AENM.201100795 [retrieved on 2012-05-21] the whole document</p> <p>-----</p>	1-5
A	<p>Www Electrochemsci Org ET AL: "International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE-Pentacenetetrone as a High-Capacity Organic Positive- Electrode Material for Use in Rechargeable Lithium Batteries", Int. J. Electrochem. Sci, 7 July 2011 (2011-07-07), pages 2905-2911, XP055214944, Retrieved from the Internet: URL:http://www.electrochemsci.org/papers/v ol6/6072905.pdf [retrieved on 2015-09-21] the whole document</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>WO 2014/013938 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 23 January 2014 (2014-01-23) the whole document</p> <p>-----</p>	1-15
A,P	<p>& US 2015/132667 A1 (SATO MASAHARU [JP] ET AL) 14 May 2015 (2015-05-14) paragraph [0025] - paragraph [0032] paragraph [0028] - paragraph [0032] paragraph [0048] paragraph [0052] paragraph [0060] - paragraph [0068] paragraph [0096] - paragraph [0100] paragraph [0115]; example 1</p> <p>-----</p>	1-15
T	<p>LÉCUYER MARGAUD ET AL: "A rechargeable lithium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 55, 19 March 2015 (2015-03-19), pages 22-25, XP029155752, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2015.03.010 the whole document</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014272603	A1	18-09-2014	NONE
EP 2546907	A1	16-01-2013	CN 102792497 A 21-11-2012
			EP 2546907 A1 16-01-2013
			JP 4913266 B2 11-04-2012
			US 2013004836 A1 03-01-2013
			WO 2011111401 A1 15-09-2011
WO 2014013938	A1	23-01-2014	JP 2014018759 A 03-02-2014
			US 2015135960 A1 21-05-2015
			WO 2014013938 A1 23-01-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053265

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/60 H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/0568 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2014/272603 A1 (YANG LI [US] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18) alinéa [0005] - alinéa [0006] alinéa [0017] - alinéa [0020] alinéa [0023] - alinéa [0025] -----	1-7, 14, 15
A	EP 2 546 907 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 16 janvier 2013 (2013-01-16) cité dans la demande alinéa [0012] - alinéa [0013] alinéa [0025] alinéa [0111] alinéa [0122] - alinéa [0125] alinéa [0186] ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2016		15/02/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gamez, Agnès

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053265

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LIANG Y ET AL: "Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries", ADVANCED ENERGY MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 2, no. 7, 1 juillet 2012 (2012-07-01) , pages 742-769, XP002742883, ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/AENM.201100795 [extrait le 2012-05-21] le document en entier -----</p>	1-5
A	<p>Www Electrochemsci Org ET AL: "International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE-Pentacenetetrona as a High-Capacity Organic Positive- Electrode Material for Use in Rechargeable Lithium Batteries", Int. J. Electrochem. Sci, 7 juillet 2011 (2011-07-07), pages 2905-2911, XP055214944, Extrait de l'Internet: URL:http://www.electrochemsci.org/papers/v ol6/6072905.pdf [extrait le 2015-09-21] le document en entier -----</p>	1-15
A	<p>WO 2014/013938 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 23 janvier 2014 (2014-01-23) le document en entier</p>	1-15
A,P	<p>& US 2015/132667 A1 (SATO MASAHARU [JP] ET AL) 14 mai 2015 (2015-05-14) alinéa [0025] - alinéa [0032] alinéa [0028] - alinéa [0032] alinéa [0048] alinéa [0052] alinéa [0060] - alinéa [0068] alinéa [0096] - alinéa [0100] alinéa [0115]; exemple 1 -----</p>	1-15
T	<p>LÉCUYER MARGAUD ET AL: "A rechargeable lithium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 55, 19 mars 2015 (2015-03-19), pages 22-25, XP029155752, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2015.03.010 le document en entier -----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053265

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014272603	A1	18-09-2014	AUCUN	

EP 2546907	A1	16-01-2013	CN 102792497 A	21-11-2012
			EP 2546907 A1	16-01-2013
			JP 4913266 B2	11-04-2012
			US 2013004836 A1	03-01-2013
			WO 2011111401 A1	15-09-2011

WO 2014013938	A1	23-01-2014	JP 2014018759 A	03-02-2014
			US 2015135960 A1	21-05-2015
			WO 2014013938 A1	23-01-2014

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)		H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)		H 0 1 M	4/13	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

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

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

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

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

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

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

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AJ14 AK15 AK16 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
DJ08 DJ15 EJ04 EJ12 HJ00 HJ01 HJ02 HJ10
5H050 AA07 AA19 BA16 CA19 CA20 CA26 CB12 DA02 DA10 DA11
EA08 EA09 FA16 FA17 HA00 HA01 HA02 HA10