

(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2015-516654

(P2015-516654A)

(43) 公表日 平成27年6月11日 (2015.6.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 1
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)		

(21) 出願番号	特願2015-504915 (P2015-504915)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年4月8日 (2013.4.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成26年12月8日 (2014.12.8)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/057275		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/153014		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成25年10月17日 (2013.10.17)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	61/623,606		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成24年4月13日 (2012.4.13)	(72) 発明者	ライトナー, クラウス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドイツ、67059 ルートヴィヒスハーフェン、ダンツィガー プラッツ 3
(31) 優先権主張番号	12164125.2		
(32) 優先日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		
(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】 電気化学電池用層システム

(57) 【要約】

一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A 1) からなる繊維によって形成される、少なくとも一種の繊維不織布 (A) を含む電気化学電池用層システムであって、

(i) 該繊維不織布 (A) が、

(C 1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(C 2) 少なくとも一種の電解質塩と、

(C 3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質 (C) を含み、

及び / 又は

(i i) 一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B 1) からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B) が (A) と平行に整列され、

(B) は、

(D 1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(D 2) 少なくとも一種の電解質塩と、

(D 3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質 (D) を含んでもよい

ことを特徴とする電気化学電池用層システム。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（A 1）からなる繊維によって形成される、少なくとも一種の繊維不織布（A）を含む電気化学電池用層システムであって、

（i）該繊維不織布（A）が、

（C 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C 2）少なくとも一種の電解質塩と、

（C 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質（C）を含み、

及び／又は

（i i）一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（B 1）からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布（B）が（A）と平行に整列され、

（B）は、

（D 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（D 2）少なくとも一種の電解質塩と、

（D 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質（D）を含んでもよい

ことを特徴とする電気化学電池用層システム。

10

【請求項 2】

前記繊維不織布（A）及び（B）の厚さが、乾燥状態で測定して、それぞれ、最大 1 0 0 μm、好ましくは最大 5 0 μm、より好ましくは 2 ~ 3 0 μm 及びより好ましくは 5 ~ 2 0 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の層システム。

20

【請求項 3】

前記繊維不織布（A）が ASTM D - 2 8 7 3 によって測定して、少なくとも 3 0 %、好ましくは 4 0 ~ 7 0 % 及びより好ましくは 5 0 ~ 6 0 % の気孔率を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の層システム。

【請求項 4】

前記繊維不織布（A）を形成する前記繊維が、5 0 ~ 3 0 0 0 nm の直径を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項 5】

前記有機ポリマー又はポリマーの混合物（A 1）が、芳香族ビニルモノマーのホモ及びコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートのホモ及びコポリマー、オレフィンのホモ及びコポリマー、脂肪族ジエンのホモ及びコポリマー、ビニルハライドのホモ及びコポリマー、ビニルアセテートのホモ及びコポリマー並びにそれらの加水分解物、アクリロニトリルのホモ及びコポリマー、スルホンのホモ及びコポリマー、ベンズイミダゾールのホモ及びコポリマー、シロキサンのホモ及びコポリマー、アミノホルムアルデヒド樹脂、ホモ及びコポリアミド、ホモ及びコポリウレタン、ホモ及びコポリエステル、ホモ及びコポリエーテル、ホモ及びコポリビニルピロリドン並びにホモ及びコポリビニルイミダゾール、高分子イオン液体、イオノマー、モノマー及びモノマーユニットとして 2 種以上の前述のポリマーによって形成されるコポリマー並びに前記ホモ及びコポリマーの混合物からなる群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層システム。

30

40

【請求項 6】

前記有機ポリマー又はポリマーの混合物（A 1）が、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン、スルホン化されたポリ（テトラフルオロエチレン）、スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン、スルホン化されたポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化されたコポリイミド、スルホン化されたポリスチレン、ポリエチレンオキシド及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか

50

一項に記載の層システム。

【請求項 7】

前記繊維形成有機ポリマー又はポリマーの混合物（A 1）が、架橋されてい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層システム。

【請求項 8】

前記繊維不織布（A）を形成する前記繊維が、少なくとも一種の添加剤（E）を含むことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項 9】

前記繊維不織布（A）が、異なる有機ポリマー又は異なるポリマー混合物（A 1）によって形成される 2 層の繊維によって形成されることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の層システム。

10

【請求項 10】

前記繊維不織布（A）が、スパンボンドであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の前記層システムを含む電極。

【請求項 12】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の前記層システムを含む電気化学電池。

【請求項 13】

前記電気化学電池が、リチウム電池、好ましくはリチウムイオン電池又はリチウム硫黄電池であることを特徴とする請求項 12 に記載の電気化学電池。

20

【請求項 14】

前記電気化学電池が、2 種の異なる電極を有することを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の電気化学電池。

【請求項 15】

（a）少なくとも一種の溶媒及び、少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）を含む、少なくとも一種の紡糸混合物を提供する工程と、

（b）電気紡糸装置における対電極として前記電極を配置する工程と、

（c）前記紡糸混合物を電気紡糸をし、前記電極上に配置された繊維不織布（A）を得る工程と、

30

（d）任意に、前記有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）を架橋する工程と、及び

（e）

（C 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C 2）少なくとも一種の電解質塩と、

（C 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質（C）を提供し、

前記繊維不織布（A）を、該ポリマー電解質（C）に含浸させ、

又は、前記繊維不織布（A）を、

（C 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C 2）少なくとも一種の電解質塩と、

40

を含む電解質に含浸させる工程と、

及び / 又は

（f）一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（B 1）からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布（B）を、前記繊維不織布（A）上に配列し、

及び、任意にポリマー電解質（D）を提供し、

及び、該繊維不織布（B）を該ポリマー電解質（D）に含浸させる工程と、

を含む請求項 11 に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（A 1）からなる繊維によって形成される、少なくとも一種の繊維不織布（A）を含む電気化学電池用層システムであって、

（i）該繊維不織布（A）が、

（C 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C 2）少なくとも一種の電解質塩と、

（C 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質（C）を含み、

及び／又は

（i i）一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（B 1）からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布（B）が（A）と平行に整列され、

（B）は、

（D 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（D 2）少なくとも一種の電解質塩と、

（D 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質（D）を含んでもよい

ことを特徴とする電気化学電池用層システムに関する。

【0002】

本発明はさらに、本発明の層システムを含む電極及び電気化学電池並びに、本発明の層システムの製造に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池又は再充電可能な電池は、いくつかの実施形態にすぎず、それにより電気エネルギーは、発生後に蓄えられることができ、必要なときに使用されることができる。非常に良好な電力密度のおかげで、リチウム電池は大きな注目を集めている。リチウム電池は異なる種類の電池を含むが、中でもリチウムイオン電池が現在では最も重要である。リチウムイオン電池では、電気電池中の電荷輸送はリチウムイオンによって達成されている。多くの場合、リチウム含有混合遷移金属オキシドは、リチウムイオン電池中ではカソード活性物質として使用され、特に、層構造を有するリチウム含有ニッケルコバルトマンガンオキシド又は、マンガン含有スピネルは、一種以上の遷移金属でドーブされてもよい。しかし、多くの電池が有する問題が残り、それは、電池のサイクル安定性であり、依然として改善の必要がある。特に、比較的高い割合でマンガンを含む電池の場合、例えば、マンガン含有スピネル電極とグラファイトアノードを有する電気化学電池の場合には、比較的短時間で容量の重大な損失がしばしば観察される。さらに、グラファイトアノードが対電極として選択される場合には、アノード上にマンガン元素の堆積物を検出することができる。アノード上に堆積されたこれらのマンガン核は、 1 V vs Li/Li^+ 未満の電位で、電解質の還元分解のための触媒として機能すると考えられている。これはまた、リチウムイオン電池が徐々に容量を失う結果として、リチウムの不可逆的結合を伴うと考えられる。カソード活性物質中に含まれる他の遷移金属は、同様に、電気化学電池のサイクル中に、電解質内に溶解されてもよい。これらの遷移金属はアノードの方に移動し、低電位によって減少され、アノード上に堆積される。少量のそのような金属不純物でさえも、電解質とアノードの間の界面を変えてもよく、電池の寿命を減少させてもよい。リチウムイオン電池においては、液体電解質が幅広く使用される。液体電解質は、起こり得る液体電解質の漏洩によって、問題を起こすかもしれない。この欠点を克服するための代替案は、ポリマーゲル電解質の使用である。しかし、公知のポリマーゲル電解質は、多くの場合、高い機械的強度、長期間の相安定性及び電極に対する良好な接着性という要求を完全には満たすことができない。

【0004】

エネルギー密度に関する新しい視野が、リチウム-硫黄電池によって開かれた。リチウム硫黄電池において、カソード中の硫黄が、ポリスルフィドイオンを介して S^{2-} に還元

10

20

30

40

50

され、電池が充電されるときに再び酸化されて硫黄 - 硫黄結合を形成する。しかし、問題は、水溶液中で溶解性があり、アノードに移動することができる、例えば、 Li_2S_4 及び Li_2S_6 などのポリスルフィドの溶解度である。結果は、容量を損失し及び電極の硫黄粒子上に電気絶縁物質が堆積することを含んでもよい。カソードからアノードへの移動は、“Solid State Ionics” (2004年、175号、243 ~ 245 ページ) に記載されたように、最終的に、影響を受けた電池を放電させ、その電池を機能しなくさせ得る。この不要な、ポリスルフィドイオンの移動はまた、「シャトルリング (shuttling)」と呼ばれ、その語は、本発明においても使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】WO 2009/010443 A2

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】“Solid State Ionics” (2004年、175号、243 ~ 245 ページ)

【非特許文献2】D. H. Reneker 及び H. D. Chun による “Nanotechnology” (7号、1996年、216 ページの f)

【非特許文献3】A. Greiner 及び J. Wendorff による “Angewandte Chemie Int. edition” (119号、2007年、5770 ~ 5805 ページ)

20

【非特許文献4】S. Cavalliere 及び J. Roziere による “Energy Environ. Sci” (2011年、4号、4761 ~ 4785 ページ)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、製造し易く、先行技術から知られる欠点を回避する物質を提供することであった。物質は、高いリチウムイオンの伝導性を提供する一方で、機械的に安定性があり、リチウム硫黄電池に向上したサイクル安定性を与えるべきである。さらに本発明の目的は、対応する保護材を製造することのできる方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A1) からなる繊維によって形成される、少なくとも一種の繊維不織布 (A) を含む電気化学電池用層システムであって、

(i) 該繊維不織布 (A) が、

(C1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(C2) 少なくとも一種の電解質塩と、

(C3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

40

を有するポリマー電解質 (C) を含み、

及び / 又は

(ii) 一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B1) からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B) が (A) と平行に整列され、

(B) は、

(D1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(D2) 少なくとも一種の電解質塩と、

(D3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を有するポリマー電解質 (D) を含んでもよい

ことを特徴とする電気化学電池用層システムによって実現される。

50

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の層システムは、高い機械的強度と電極に対する良好な接着性を有する電解質として、電気化学電池中、特にリチウム電池中の電極用のセパレータとして又は防護層として使用されてもよい。例えば、層システムは、アノード活性物質としての金属リチウム、リチウム合金又はリチウムイオン層間化合物を含むアノード用の防護層として、又はカソード活性物質としてのリチウムイオン層間化合物又は硫黄を含むカソード用の防護層として使用されてもよい。リチウム硫黄電池においては、本発明の層システムは、溶解したポリスルフィドのアノードへの接触を減少させてもよく、それゆえに、電池の長寿命及び／又はサイクル安定性をもたらす。

10

【0010】

“アノード”の語はリチウム電池の負極を示し、“カソード”の語はリチウム電池の正極を示す。

【0011】

本発明において、“リチウム電池”の語は、例えばリチウム金属、リチウム合金及びリチウム層間化合物等の、カソード又はアノード中のリチウム又はリチウムイオンを有する電気化学活性物質を含む二次（再充電可能な）電気化学電池を指す。リチウム電池の例は、リチウムイオン電池及びリチウム硫黄電池を含む。

【0012】

“リチウムイオン電池”の語は、放電中は、リチウムイオンが負極（アノード）から正極（カソード）に移動し、充電中は、リチウムイオンが正極から負極に移動する、すなわち電荷移動がリチウムイオンによって行われる再充電可能な電気化学電池を意味する。

20

【0013】

一般的に、リチウムイオン電池は、カソード活性物質として、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 のような層構造を有する遷移金属オキシド化合物又は、 LiFePO_4 及び LiMnPO_4 又はリチウムイオン電池技術の当業者に公知のリチウムマンガンスピネルのようなオリビン構造を有する遷移金属ホスフェートなどの、リチウムイオン含有遷移金属化合物を、含むカソードを有する。リチウムイオン電池のアノードは、アノード活性物質として、例えば、カーボンブラック、グラファイト中に存在するよりもより大きなアモルファス領域を有する、グラファイトに類似する炭素を意味する、いわゆるハードカーボン及びグラファイトなどのリチウムイオン層間炭素化合物を含む。

30

【0014】

“リチウム硫黄電池”は、アノード活性物質として、リチウム金属又はリチウム合金を含むアノード及びカソード活性物質として、硫黄、例えば、硫黄元素を含むカソードを有する。放電中にリチウムはアノードでリチウムイオンに酸化され、硫黄はいくつかの段階で S^{2-} に還元される。

【0015】

“カソード活性物質”の語は、例えば、リチウムイオン電池の充電／放電中にリチウムイオンを挿入／非挿入している遷移金属オキシドなどの、カソード中で電気化学的に活性な物質を示す。電池の状態、すなわち充電され又は放電されているかによって、カソード活性物質は、多かれ少なかれリチウムイオンを含む。リチウム硫黄電池の場合には、カソード活性物質は硫黄を含む。

40

【0016】

“アノード活性物質”の語は、アノードで電気化学的に活性な物質を示す。リチウムイオン電池中のアノード活性物質は、通常、カソード活性物質として使用されるリチウムイオン層間化合物よりも低い電気化学ポテンシャルを有するリチウムイオン層間化合物である。一般に使用されるリチウムイオン電池用のアノード活性物質は、例えば、グラファイトのような電導的に変形している炭素である。リチウム硫黄電池中のアノード活性物質は、一般的に金属リチウム又はリチウム合金である。

【0017】

50

本発明の層システムは、少なくとも一種の繊維不織布（Ａ）を含む。“繊維不織布”の語は、ここでは“不織布”の語と相互に交換可能に使用される。不織布は当業者に公知である。固有の繊維間摩擦（もつれ）、機械的処理、加熱又は最初に糸が製造されない化学的な方法の結果として、一緒に結合されているそれぞれの繊維から直接形成される。不織布は基本的には２次元であり、すなわち、１次元は非常に短く、一方で、他の２次元は３次元と比べて事実上無制限であり、例えば、１枚の紙のようなものである。

【００１８】

本発明によると、繊維不織布（Ａ）は、一種以上の有機ポリマー又はポリマーの混合物（Ａ１）によって形成される。繊維不織布（Ａ）を形成している繊維は、一般的に１０～３０００ｎｍ、好ましくは５０～２０００ｎｍ及び最も好ましくは１００～１０００ｎｍの直径を有する。そのような微細繊維は、非常に薄い層の不織布となるであろう。繊維の長さは、通常、直径の少なくとも２倍、好ましくは直径の倍数、一般的に繊維の長さは、少なくとも５０００ｎｍである。長い繊維は、不織布の機械的な強度が増加する絡み合いを形成してもよい。

10

【００１９】

本発明に従って使用される繊維不織布（Ａ）は、ＡＳＴＭ Ｄ－２８７３によって測定すると、一般的に、少なくとも３０％、好ましくは４０～７０％、最も好ましくは５０～６０％の気孔率を有する。

【００２０】

一般的に、ポリマー又はポリマーの混合物（Ａ１）は、層システムの使用目的に関して、特に層システムが製造される電気化学電池中で使用される電解質に関して選択される。有機ポリマー又はポリマーの混合物（Ａ１）は、使用される電解質溶媒／使用される溶媒の混合物中に可溶でないポリマーから選択される。本発明において、“可溶でない”は、ポリマーが、質量に対して、膨張の最大程度が１００％まで、好ましくは９５％まで、より好ましくは９０％まで、最も好ましくは８０％までを示すことを意味する。ポリマーが、本発明に従って可溶でないかどうかは、約１ｃｍ×１ｃｍ×０．１ｃｍの平坦な膜の形態のポリマーの乾燥試料の質量を測定し、試料を、２５℃で２４時間過剰のそれぞれの電解質溶媒／溶媒の混合物中に浸漬させ、過剰の電解質を除去し、再び試料の質量を測定することによって測定されてもよい。膨張の程度（ d_s ）は、 $d_s = ((w_s / w_d) - 1) \times 100$ ％に従って、試料を電解質溶媒／溶媒の混合物中に浸漬した後に測定された試料の質量（ w_s ）及び乾燥試料（ w_d ）から算出される。

20

30

【００２１】

一種以上の有機ポリマー又はポリマーの混合物（Ａ１）は、芳香族ビニルモノマーのホモ及びコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートのホモ及びコポリマー、オレフィンのホモ及びコポリマー、脂肪族ジエンのホモ及びコポリマー、ビニルハライドのホモ及びコポリマー、ビニルアセテートのホモ及びコポリマー並びにそれらの加水分解物、アクリロニトリルのホモ及びコポリマー、スルホンのホモ及びコポリマー、ベンズイミダゾールのホモ及びコポリマー、シロキサンのホモ及びコポリマー、アミノホルムアルデヒド樹脂、ホモ及びコポリアミド、ホモ及びコポリウレタン、ホモ及びコポリエステル、ホモ及びコポリエーテル、ホモ及びコポリビニルピロリドン並びにホモ及びコポリビニルイミダゾール、高分子イオン液体、イオノマー、モノマー及びモノマーユニットとして２種以上の前述のポリマーによって形成されるコポリマー並びに前記ホモ及びコポリマーの混合物からなる群から選択されてもよい。イオノマーは、大きい割合の疎水性のモノマーと小さな割合のイオン基、一般的には中和された酸基を運ぶコモノマーを含むコポリマーである。一般的に、イオン性基を運ぶイオノマー中のコモノマーの量は、全イオノマーに対して１５ｍｏｌ－％未満であり、特に、部分的に又は全体的に中和された酸基を運ぶコモノマーの全量は１５ｍｏｌ－％未満である。

40

【００２２】

芳香族ビニルモノマーのホモ及びコポリマーの例は、ポリスチレンであり、アルキル（メタ）アクリレートのホモ及びコポリマーの例は、メチル（メタ）アクリレート及びブチ

50

ルメタアクリレートであり、オレフィンのホモ及びコポリマーの例は、ポリエチレン及びポリプロピレンであり、脂肪族ジエンのホモ及びコポリマーの例は、ポリブタジエンであり、ビニルハライドのホモ及びコポリマーの例は、ポリビニリデンフルオリド及びポリテトラフルオロエチレンであり、ビニルアセテートのホモ及びコポリマー並びにそれらの加水分解物の例は、ポリビニルアセレート及びポリビニルアルコールであり、アクリロニトリルのホモ及びコポリマーの例は、ポリアクリロニトリルであり、スルホンのホモ及びコポリマーの例は、ポリスルホン及びポリフェニレンスルホンであり、ベンズイミダゾールのホモ及びコポリマーの例は、ポリベンズイミダゾールであり、シロキサンのホモ及びコポリマーの例は、ポリシロキサンであり、アミノホルムアルデヒド樹脂の例は、メラミンホルムアルデヒド樹脂であり、ホモ及びコポリアミドの例は、ポリアミド6及びポリアミド6, 6であり、ホモ及びコポリエステル例は、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートであり、ホモ及びコポリエーテルの例は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及びポリテトラヒドロフランであり、ホモ及びコポリビニルピロリドンの例は、ポリビニルピロリドンであり、ホモ及びコポリビニルイミダゾールの例は、ポリビニルイミダゾールであり、イオノマーの例は、DuPontによって登録商標N A F I O N（登録商標）の下で市販されている、スルホン化されたポリ（テトラフルオロエチレン）のようなスルホン化されたフッ素含有ポリマー、ポリマー化されたイオン性液体、スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン、スルホン化されたポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化されたコポリイミド及びスルホン化されたポリスチレンであり、モノマー及びモノマーユニットとして2種以上の前述のポリマーによって形成されるコポリマーの例は、ポリ（スチレンブタジエン）及びポリ（アクリロニトリルブタジエンスチレン）である。

10

20

【0023】

好ましくは、一種以上の有機ポリマー又はポリマーの混合物は、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン、ポリエチレンオキシド及びその混合物からなる群から選択される。

【0024】

繊維形成有機ポリマー又はポリマーの混合物（A1）は、架橋されてもよい。ポリマー混合物（A1）が繊維を形成するために使用される場合には、その混合物に含まれるポリマーは、混和性又は非混和性でもよい。

30

【0025】

繊維不織布（A）を形成する繊維は、少なくとも一種の添加剤（E）を含んでもよい。添加剤（E）は、難燃剤、架橋剤、有機及び無機充填材及び可塑剤及び遷移金属用の捕捉剤のような特定の添加剤等のような一般的なポリマー添加剤から選択されてもよい。

【0026】

本発明の一つの実施形態によれば、繊維不織布（A）は、一種のポリマー又はポリマー混合物（A1）の繊維によって形成され、すなわち、不織布は同一の化学的性質を有する同一の種類の繊維によって形成される。

40

【0027】

他の実施形態によれば、繊維不織布（A）は、2種以上の異なるポリマー又はポリマー混合物（A1）の繊維によって形成される。その場合、不織布（A）は、異なるポリマー又はポリマー混合物（A1）の繊維によって、すなわち、異なる種類の繊維によって形成される。異なる種類の繊維が不織布内で均質に分布されてもよく、すなわち、不織布は異なる種類の繊維の混合物によって形成される。しかし、異なる種類の繊維は、同様に、二種以上の層を形成してもよい。例えば、繊維不織布は、第一のポリマー又はポリマー混合物（A1）の繊維によって形成される第一の層と、第一のポリマー又はポリマー混合物（A1）とは異なる、第二のポリマー又はポリマー混合物（A1）によって形成される第二

50

の層を有し、異なる化学的特性を有する二種の異なる種類の繊維によって形成される二種の異なる面を有する不織布となる。異なるポリマー／ポリマー混合物／繊維の混合物は、異なる目的に適合するために選択されてもよいので、それぞれ、異なるポリマー／ポリマー混合物（A1）の繊維によって、及び／又は異なるポリマー／ポリマー混合物（A1）の繊維の混合物によって、形成される二種の異なる面を有する層システムは、有利であるかもしれない。例えば、もし、本発明の層システムが、アノードとカソードの間の電気化学電池の中に配置された場合には、不織布のそれぞれの面は、それぞれ、アノードとカソードの一定の要件を取り入れてもよい。異なる層もまた、繊維の異なる混合物によって形成されてもよい。実施形態の一つにおいては、不織布（A）は、異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）及び／又は異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）の異なる繊維の混合物の、二種、三種又は四種の繊維の層によって形成される。それぞれの繊維の層は、異なる種類の繊維又は異なる繊維の混合物によって形成されてもよく、又は、少なくとも互いに直接に連続している層は、異なる種類の繊維又は異なる繊維の混合物によって形成されてもよい。好ましいのは、繊維不織布の表面を形成している両方の外側の面が、異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）及び／又は異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）によって形成される異なる繊維の混合物によって形成されている、異なる種類の有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）及び／又は異なる種類の有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）の異なる混合物の二種、三種又は四種の層によって形成される繊維不織布（A）であり、特に好ましくは、繊維不織布（A）は、異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）の二種の層によって形成され、及び／又は異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）の異なる混合物によって形成される。

10

20

30

40

50

【0028】

これらの繊維によって形成される微細ポリマー繊維及び不織布の製造は当業者に公知である。一般的なスピニング法は、例えばメルトスピニング法、回転スピニング法及びエレクトロスピニング法である。

【0029】

好ましくは、本発明に記載のспанボンド不織布である。спан不織布は、熱可塑性プラスチックから直接紡がれ、不織布を形成しているウェブ（web、網）に直接配置される。ほとんどのспанボンド法は、繊維のランダムな敷設（laydown）のおかげで平面等方性の性質を有するシートを生じる。織物とは異なり、спанボンドシートは、一般的に無指向性であり、切られることができ、バイアス方向での高いストレッチ性又は縁で解れないために心配なく使用され得る。

【0030】

好ましい繊維は、エレクトロスピニング法又は回転スピニング法によって製造され、特にエレクトロスピニング法によって製造される。これらの方法によって、1工程で直接非常に薄い不織布の製造を可能にする非常に細い繊維を生み出すことが可能である。さらなる利点は、不織布の形態の繊維を配置する基質として、使用目的に合わせた電極を使用することができることである。例えばリチウムアノード、硫黄カソード、カソードを含有する遷移金属オキシド又はグラファイトアノードは、基質として使用されてもよく、不織布は、スピニング法の中でそれぞれの電極の表面に直接配置されてもよい。

【0031】

エレクトロスピニングの記載は、D. H. Reneker及びH. D. Chunによる“Nanotechn”（7号、1996年、216ページのf）、A. Greiner及びJ. Wendorffによる“Angewandte Chemie International”（119号、2007年、5770～5805ページ）及びS. Cavalieri及びJ. Roziereによる“Energy Environ. Sci”（2011年、4号、4761～4785ページ）で見ることができる。ナノファイバー及びエレクトロスピニングによる不織布のためのさらなる方法は、WO 2009/010443 A2に記載されている。有機ポリマーのエレクトロスピニングは、当業者に公知のいずれの方法によっても行われてもよく、例えば、エレクトロスピニング法に

において、ポリマー溶融物、ポリマー溶液及びポリマー分散体を使用することができる。基質は、エレクトロスピンニング装置の電場中に又はエレクトロスピンニング装置の対電極として配置され、ポリマー溶融物、ポリマー溶液又はポリマー分散体は、基質上の電気紡糸である。電気化学電池での使用を目的とする電極が、基質として使用される場合には、繊維不織布（Ａ）は、電極上に直接配置されてもよい。一種を超えるスピニングノズルを使用し、２種の異なるポリマー溶融物、ポリマー溶液又はポリマー分散体を、同時に又は連続的に紡ぐことができ、異なるポリマー又はポリマー混合物からなる異なる繊維によって形成される不織布を得る。異なるポリマーのポリマー溶融物、ポリマー溶液又はポリマー分散体が、同時に紡がれる場合には、異なる繊維が不織布の中に均一に分布される。それらが連続的に紡がれる場合には、異なる繊維の２以上の層を有する不織布が得られる。エレクトロスピンニング法によって、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 未満の層の厚さを有する不織布を得ることができる。

10

【００３２】

スピニングで使用されるポリマー溶融物、溶液及び分散体は、さらなる添加剤（Ｅ）を含んでもよい。

【００３３】

スピニング及び堆積後、例えば、ＵＶ照射、イオン化照射、ラジカル開始剤を介してポリマーは架橋されてもよい。

【００３４】

不織布の堆積後に、不織布を機械的に又は熱的に強化するために、後処理が行われてもよい。後処理はカレンダーリングでもよい。

20

【００３５】

本発明の代替の一つ（代替（ｉｉ））によれば、本発明の層システムは、第二の繊維不織布（Ｂ）を含む。第二の繊維不織布（Ｂ）は、繊維不織布（Ａ）と平行に整列される。好ましくは第二の繊維不織布（Ｂ）は、繊維不織布（Ａ）のために記載された不織布から選択される。繊維不織布（Ａ）のために記載された好ましい変更、選択及び実施形態は、また、繊維不織布（Ｂ）にも好ましい。第二の繊維不織布（Ｂ）は、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（Ｂ１）からなる繊維によって形成される。ポリマー及び有機ポリマーの混合物（Ｂ１）は、前に、ポリマー及び有機ポリマーの混合物（Ａ１）のために記載されたポリマー及び有機ポリマーの混合物から選択される。

30

【００３６】

本発明の他の代替（代替（ｉ））によれば、繊維不織布（Ａ）は、ポリマー電解質（Ｃ）を含む。ポリマー電解質（Ｃ）は、

（Ｃ１）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物（これらはまた、電解質溶媒として示される。）と、

（Ｃ２）少なくとも一種の電解質塩（電解質塩とも呼ばれる）と、

（Ｃ３）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、
を含む。

【００３７】

代替（ｉ）及び（ｉｉ）は、組み合わせられてもよい。

40

【００３８】

本発明によれば、ポリマー電解質（Ｃ）は、少なくとも一種の電解質塩（Ｃ２）を含む電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物（Ｃ１）と組み合わせられている基質（matrix）として、少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（Ｃ３）を含む。

【００３９】

有機ポリマー又はポリマー混合物（Ｃ３）は、電解質溶媒（Ｃ１）によってその体積全体にわたって拡がっているポリマーネットワークを形成している電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物（Ｃ１）及び、電解質溶媒（Ｃ１）中に溶解している少なくとも一種の電解質塩（Ｃ２）中で、可溶性又は膨潤性があってもよい。そのような種類のポリマー電解質は、一般的にポリマーゲル電解質と呼ばれる。ポリマーゲル電解質中に存在しているポリマ

50

ーネットワークは、化学的に架橋されたポリマーネットワーク又は、物理的に架橋されたポリマーネットワークでもよい。物理的な架橋は、ポリマーの結晶領域、イオン性相互作用、水素結合によって、又はポリマーの分子量が絡み合い分子量を超える場合には、ポリマー鎖の絡み合いを介して生じてよい。電解質溶媒又は電解質溶媒の混合液（C1）中の膨潤度が、質量に対して、25 で、少なくとも100%、好ましくは膨潤度が100～3000%の範囲、より好ましくは500～2000%、最も好ましくは800～1000%である場合には、有機ポリマー又はポリマー混合物（C3）は、本発明に記載の電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物（C1）中で可溶性又は膨潤性があってもよい。膨潤度の測定方法は上で記載されている。

【0040】

本発明によれば、基本的に電解質溶媒中で膨潤せず、又は少なくとも適度な範囲だけで膨潤し、しかし十分な量の電解質溶媒（C1）及び電解質溶媒（C1）中に溶解している電解質塩（C2）を吸収し、保持することができる基質として、有機ポリマー又はポリマー混合物（C3）、例えば、多孔性ポリマー（C3）を使用することもできる。ポリマー（C3）はそれぞれ不織布（A）又は（B）の部分であってもよい。

【0041】

好適な有機ポリマー（C3）は、当業者に公知である。ポリマーゲル電解質に好適なポリマーは、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（ビニリデンフルオリド）、ポリ（ビニリデンフルオリド-コ-ヘキサフルオロプロピレン）から選択されてもよい。

【0042】

電解質溶媒（C1）及びそこに溶解している電解質塩（C2）を吸収し/保持するために好適なポリマーは、DuPontによって登録商標NAFION（登録商標）の下で市販されているスルホン化されたポリ（テトラフルオロエチレン）のようなスルホン化されたフルオリン含有ポリマー、ポリマー化されたイオン性液体、スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン、スルホン化されたポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化されたコポリイミド及びスルホン化されたポリスチレン等のイオノマーである。

【0043】

本発明に従って使用されるポリマー電解質は、一般的に、動作温度（working temperature）で、少なくとも 10^{-7} S/cm 、好ましくは少なくとも 10^{-6} S/cm 、より好ましくは少なくとも 10^{-5} S/cm 、最も好ましくは少なくとも 10^{-4} S/cm 及び特に、少なくとも 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導性を有する。

【0044】

ポリマーゲル電解質の形態のポリマー電解質（C）は、有機ポリマー又はポリマー混合物（C3）と電解質溶媒（C1）中の電解質塩（C2）の溶媒を供給し、含浸させ、又は例えばドクターナイフで、繊維不織布（A）をこの溶液でコーティングすることによって、繊維不織布（A）に塗布されてもよい。溶媒を蒸発させ、例えば、ポリマー又はポリマー混合物（C3）で被覆された繊維不織布を溶液に浸漬させ、又は含浸させることによって、電解質溶媒（C1）中の電解質塩（C2）の溶液を塗布するために、噴霧し、含浸させ、ドクターナイフ等によって被覆させるような方法で繊維不織布（A）上に溶液を塗布して、溶媒中に有機ポリマー又はポリマー混合物（C3）の溶液を供給することも可能である。

【0045】

ポリマーゲル電解質（C）を塗布するさらなる可能性は、例えば、噴霧し、被覆し、又はモノマー又は任意に開始剤、架橋剤等のような好適な添加剤を含むモノマーの溶液中に、繊維不織布を含浸させ、有機ポリマー又はポリマー混合物（C）を生じるモノマーのポリマー化をすることによって、繊維不織布（A）上に好適なモノマーを塗布することである。その後、電解質溶媒（C1）及び電解質塩（C2）は上記のように塗布される。電解質溶媒（C1）中の電解質塩（C2）の溶液もまた、繊維不織布（A）及び任意に（B）

10

20

30

40

50

を含む電気化学電池の組み立て後に塗布されてもよい。電解質溶媒（C 1）中の電解質塩（C 2）の溶液を吸着しているポリマー電解質（C）は、有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）を繊維不織布に組み入れることによって供給されてもよく、すなわち、繊維不織布は、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（A 1）の繊維によって、及び少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）の繊維によって形成される。好ましくは、少なくとも一つの繊維不織布（A）の製造用に使用される一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（A 1）は、使用される少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）と異なる。例えば、繊維不織布（A）は、有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）の繊維によって形成される第一の層と、第一の層で使用される有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）と異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）の繊維によって形成される第二の層を有して製造される。有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）の繊維によって形成される第一の層と、第一の層で使用されるポリマーと異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）の繊維によって形成される第二の層と、第二の層で使用されるポリマーと異なる有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）の繊維によって形成される第三の層を有する繊維不織布を提供することも可能である。第一及び第三の層で使用されるポリマーは、同一又は異なるものでもよい。さらなる可能性は、（A 1）の繊維と（C 3）の繊維が、異なる種類の繊維の混合物からなる一つの層を形成して均質に分布している有機ポリマー又はポリマー混合物（A 1）の繊維及び有機ポリマー又はポリマー混合物（C 3）の繊維から繊維不織布（A）を製造することである。電解質溶媒（C 1）中の電解質塩（C 2）の溶液は、上記のような繊維不織布の製造後又は電気化学電池の組み立て後に、繊維不織布（A）及び任意に繊維不織布（B）上に直接塗布されてもよい。

10

20

【0046】

繊維不織布（B）は、

（D 1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、（これらはまた、電解質溶媒（D 1）と示される）

（D 2）少なくとも一種の電解質塩と、（電解質塩（D 2）と呼ばれる）及び

（D 3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質（D）を含んでもよい。

30

【0047】

ポリマー電解質（D）は、ここに記載されるようなポリマー電解質（C）から選択される。

【0048】

電解質溶媒又は電解質溶媒（C 1）及び（D 1）の混合物は、当業者に公知の電解質溶媒から選択される。好ましくは、電解質溶媒（C 1）及び（D 1）は、非プロトン性溶媒であり、より好ましくは、有機非プロトン性溶媒から選択される。有機非プロトン性溶媒は、部分的にフッ素化されてもよい。好適な有機非プロトン性溶媒は、

（a）環式及び非環式有機カルボネート

（b）ジ - C₁ - C₁₀ - アルキルエーテル

（c）ジ - C₁ - C₄ - アルキル - C₂ - C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル

40

（d）環式エーテル

（e）環式及び非環式アセタール及びケタール

（f）オルトカルボン酸エステル 及び

（g）環式及び非環式カルボン酸のエステル

より好ましくは、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒（A）は、ジ - C₁ - C₁₀ - アルキルエーテル（b）、環式エーテル（d）及び環式及び非環式アセタール及びケタール（e）、さらにより好ましくは、成分は、ジ - C₁ - C₁₀ - アルキルエーテル（b）、環式エーテル（d）及び環式及び非環式アセタール及びケタール（e）、から選択される少なくとも二種の非プロトン性有機溶媒（A）を含む。

50

【0049】

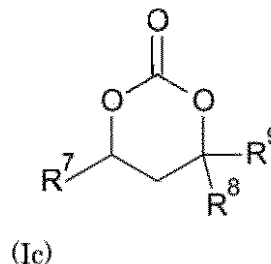
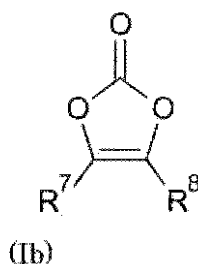
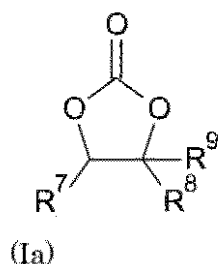
前述の非プロトン性有機溶媒（Ａ）の間では、２５、１ｂａｒで液体であるような溶媒及び溶媒の混合物（Ａ）が好ましい。

【００５０】

好適な有機カルボネートの例は、一般式（１ａ）（１ｂ）又は（１ｃ）による環式有機カルボネートである。

【００５１】

【化１】



10

【００５２】

（式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は異なっているか又は同一であり、お互いから独立して、水素及び $C_1 - C_4$ -アルキル、好ましくはメチル；フッ素、及び例えば CF_3 などの一つ以上のフッ素によって置換された $C_1 - C_4$ -アルキルから選択される。）

【００５３】

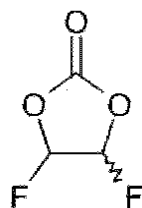
“ $C_1 - C_4$ -アルキル”は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソ-プロピル、 n -ブチル、イソ-ブチル、第二級ブチル及び第三級ブチルを含むように意図されている。

【００５４】

好ましい環式有機カルボネート（ａ）は、一般式（１ａ）（１ｂ）又は（１ｃ）からなり、式中、 R^8 と R^9 は水素である。さらに好ましい環式有機カルボネート（ａ）は、ジフルオロエチレンカルボネートである。

【００５５】

【化２】



(Id).

30

【００５６】

好適な非環式有機カルボネート（ａ）の例は、ジメチルカルボネート、ジエチルカルボネート、メチルエチルカルボネート及びその混合物である。

【００５７】

本発明の実施形態の一つにおいては、電解質成分は１：１０～１０：１、好ましくは３：１～１：１の質量比で非環式有機カルボネート及び環式有機カルボネートの混合物を含む。

【００５８】

好適な非環式ジ- $C_1 - C_{10}$ -アルキルエーテル（ｂ）の例は、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル及びジ- n -ブチルエーテルである。

【００５９】

ジ- $C_1 - C_4$ -アルキル- $C_2 - C_6$ -アルキレンエーテル（ｃ）の例は、１，２-ジメトキシエタン、１，２-ジエトキシエタン、ジグリム（ジエチレングリコールジメチ

50

ルエーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)及びジエチレングリコールジエチルエーテルである。好適なポリエーテル(c)の例は、特に、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール及び特にポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは共重合された形態中に、最大20mol%の一種以上のC₁-C₄-アルキレングリコールを含んでもよい。ポリアルキレングリコールは、好ましくは、末端がジメチル又はジエチルのポリアルキレングリコールである。好適なポリアルキレングリコール及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400g/molでもよい。好適なポリアルキレングリコール、及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量M_wは、最大で500000g/mol、好ましくは最大200000g/molである。

【0060】

好適な環式エーテル(d)の例は、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンである。

【0061】

好適な非環式アセタール(e)の例は、1,1-ジメトキシメタン及び1,1-ジエトキシメタンである。好適な環式アセタール(e)の例は、1,3-ジオキサン及び1,3-ジオキソランである。

【0062】

好適なオルトカルボン酸エステル(f)の例は、トリ-C₁-C₄アルコキシメタン、特にトリメトキシメタン及びトリエトキシメタンである。

【0063】

好適な非環式カルボン酸のエステル(g)は、エチルアセテート、メチルブタノエート、1,3-ジメチルプロパンジオエートのようなカルボン酸のエステルである。好適な環式カルボン酸のエステル(ラクトン)は、 γ -ブチロラクトンである。

【0064】

好ましい溶媒の混合物(A)は、少なくとも一種のジ-C₁-C₁₀-アルキルエーテル(b)と少なくとも一種の環式及び非環式アセタール及びケタール(e)を含み、特に溶媒(A)の混合物は、ジメチルエーテル(DME)及び1,3-ジオキソラン(DOL)を含む。

【0065】

電解質塩(C2)及び(D2)は、好ましくは、リチウム塩から選択される。リチウム塩は、好ましくは一価の塩、すなわち、一価のアニオンを有する塩である。リチウム塩(C2及びD2)は、LiPF₆、LiPF₃(CF₂CF₃)₃、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂F)₂、Li₂SiF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、リチウム(ビスオキサト)ボレート(LiBOB)、リチウムジフルオロ(オキサト)ボレート(LiDFOB)、及びリチウムテトラフルオロボレート及び、一般式(C_nF_{2n+1}SO₂)_mXLiの塩(式中、m及びnは以下のように定義される：

m = 1 のとき、X は酸素及び硫黄から選択され、

m = 2 のとき、X は窒素及びリンから選択され、

m = 3 のとき、X は炭素及びケイ素から選択され、及び

n は 1 ~ 20 の範囲の整数であり、LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃のように、n は 1 ~ 20 の範囲の整数であり、LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂等のリチウムイミドのように、n は 1 ~ 20 の範囲の整数である。)からなる群から選択されてもよい。

【0066】

好ましくは、リチウム塩(C2)及び(D2)は、LiPF₆、LiSbF₆、LiBOB、(LiDFOB)、リチウムテトラフルオロボレート、LiCF₃SO₃、LiPF₃(CF₂CF₃)₃、LiN(SO₂F)₂及びLiN(CF₃SO₂)₂から選

択される。最も好ましいリチウム塩 (D) は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。ポリマー電解質 (D) を含む繊維不織布 (B) が本発明の層システムに存在する場合には、リチウム塩 (C2) と (D2) は同一であることが好ましい。

【0067】

本発明の実施形態の一つにおいては、層システムは、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A1) の繊維によって形成される少なくとも一種の繊維不織布 (A) を含み、繊維不織布 (A) は、

(C1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(C2) 少なくとも一種の電解質塩と、及び

(C3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質 (C) を含む。

10

【0068】

本発明の他の実施形態においては、層システムは、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマー (A1) の混合物の繊維によって形成される少なくとも一種の繊維不織布 (A) と、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B1) の繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B) ((B) は (A) と平行に整列される) を含む。

【0069】

本発明のさらなる実施形態においては、層システムは、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A1) からなる繊維によって形成される少なくとも一種の繊維不織布 (A)

20

(繊維不織布 (A) は、

(C1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(C2) 少なくとも一種の電解質塩と、及び

(C3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質 (C) を含む。) と、

一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B1) からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B) ((B) は (A) と平行に整列される。) を含む。

【0070】

本発明の他の実施形態においては、層システムは、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A1) からなる繊維によって形成される少なくとも一種の繊維不織布 (A) と、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B1) からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B) を含み、(B) は (A) と平行に整列され、(B) は、

30

(D1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(D2) 少なくとも一種の電解質塩と、

(D3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質 (D) を含む。

【0071】

さらなる実施形態においては、本発明の層システムは、一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (A1) からなる繊維によって形成される少なくとも一種の繊維不織布 (A)

40

(繊維不織布 (A) は

(C1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

(C2) 少なくとも一種の電解質塩と、及び

(C3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質 (C) を含む。) と、

一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物 (B1) からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布 (B)

((B) は、(A) と平行して整列され、(B) は、

(D1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

50

(D 2) 少なくとも一種の電解質塩と、及び

(D 3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、
を含むポリマー電解質 (D) を含む。)
と、を含む。

【 0 0 7 2 】

“ (B) は (A) と平行に整列される ” の語は、繊維不織布 (A) と繊維不織布 (B) は、ラミネートのように積層される。

【 0 0 7 3 】

繊維不織布 (A) と (B) は、一般的に、乾燥状態で測定して、最大で $100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは最大で $50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の合計厚さを有する。

10

【 0 0 7 4 】

本発明で使用されるための物質の好適な組み合わせは、繊維不織布 (A) を形成するポリマー (A 1) として、ポリビニルピロリドンを含む。繊維不織布 (A) は、エレクトロスピンニング法によって製造される。ポリマー電解質 (C) は、ポリエチレンオキシドを、1, 3 - ジオキサラン及びジメチルエーテルの混合物中の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の溶液に加えることによって製造される。結果として、不織布 (A) は、ポリマー電解質 (C) に含浸されてもよい。

【 0 0 7 5 】

本発明の層システムは、電気化学電池の電極用の防護層として使用されてもよい。従って、さらなる本発明の目的は、前記のような層システムを含む電極である。電極はカソードでもアノードでもよい。カソードは、遷移金属オキシド又はリチウムイオンホスフェートのようなカソード活性物質として、リチウムイオン層間化合物を有するリチウムイオン電池のカソード又は、例えば、硫黄元素のようなカソード活性物質として硫黄を含むリチウム硫黄電池のカソードであってもよい。アノードは、例えば、アノード活性物質として、炭素を内包しているリチウムイオンを有するリチウムイオン電池のアノードか、又はアノード活性物質としてリチウム元素又はリチウム合金を含むリチウム硫黄電池のアノードであってもよい。

20

【 0 0 7 6 】

本発明のさらなる目的は、前記のような本発明の層システムを有する電気化学電池である。本発明の層システムは、アノード及び / 又はカソード用の防護層として、電解質として及び / 又はセパレータとして使用されてもよい。電気化学電池は、好ましくはリチウム電池、特にリチウムイオン電池又はリチウム硫黄電池である。電気化学電池は、アノード、カソード及び少なくとも一種の本発明の層システム及び、任意に、電解質溶媒 (C 1) から選択される少なくとも一種の電解質溶媒と、前述の電解質塩 (C 2) から選択される少なくとも一種の電解質塩を含む追加の電解質システムを含む。

30

【 0 0 7 7 】

本発明の層システムを有する電気化学電池は、一種以上の電解質、例えば二種の異なる電解質を含んでもよい。一方の電解質は層システムの部分となり、他方の電解質は追加の電解質となってもよい。本発明の層システムそれ自身は、二種の異なる電解質を含んでいること、例えば、層システムは、第一のポリマーゲル電解質に含浸された繊維不織布 (A) と、第一のポリマーゲル電解質と異なる第二のポリマーゲル電解質に含浸された繊維不織布 (B) とを含むことも可能である。実施形態の一つによれば、電気化学電池は二種の異なる電解質を有する。

40

【 0 0 7 8 】

本発明の電気化学電池は、それ自体慣例のさらなる構成要素、例えば、出力導体、セパレータ、ハウジング、ケーブル接続等を含んでもよい。出力導体は、金属線、金属グリッド、金属メッシュ、エキスパンドメタル、金属シート又は金属箔の形態で形成されてもよい。好適な金属箔は、特にアルミニウム箔である。ハウジングは、いかなる形状、例えば、立方体又は円筒の形状でもよい。他の実施形態においては、本発明の電気化学電池は角

50

柱の形状を有する。バリエーションの一つにおいては、使用されるハウジングは、ポーチ（pouch、小袋）として加工された金属 - プラスチック複合フィルムである。

【0079】

いくつかの本発明の電気化学電池は、例えば、直列接続又は並列接続で、互いに接続されてもよい。好ましくは直列接続である。本発明はさらに、自動車、電気モーターで作動する自転車、航空機、船舶、固定エネルギー貯蔵庫における上記のような本発明の電気化学電池の使用方法を提供する。

【0080】

従って、本発明はまた、装置中、特にモバイル装置における本発明の電気化学電池の使用方法を提供する。モバイル装置の例は、例えば自動車、自転車、航空機又はボート又は船舶等の水上の乗り物である。モバイル装置の他の例は、携帯可能なもの、例えばコンピュータ、特にラップトップ、電話、又は、例えば建設部門からの電動ツール、特にドリル、電動ねじ回し又は電動タッカーである。

【0081】

さらに、本発明は、

（a）少なくとも一種の溶媒及び、少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）を含む、少なくとも一種の紡糸混合物を提供する工程と、

（b）電気紡糸装置における対電極として前記電極を配置する工程と、

（c）前記紡糸混合物を電気紡糸をし、前記電極上に配置された繊維不織布（A）を得る工程と、

（d）任意に、前記有機ポリマー又はポリマー混合物（A1）を架橋する工程と、及び（e）

（C1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C2）少なくとも一種の電解質塩と、

（C3）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質（C）を提供し、

前記繊維不織布（A）を、該ポリマー電解質（C）に含浸させ、

又は、前記繊維不織布（A）を、

（C1）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（C2）少なくとも一種の電解質塩と、

を含む電解質に含浸させる工程と、

及び/又は

（f）一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（B1）からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布（B）を、前記繊維不織布（A）上に配列し、

及び、任意にポリマー電解質（D）を提供し、

及び、該繊維不織布（B）を該ポリマー電解質（D）に含浸させる工程と、

を含む上記のような半発明の電極の製造方法を提供する。

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月3日(2014.2.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二種以上の異なる有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（A1）からなる繊維によって形成される、少なくとも一種の繊維不織布（A）を含む電気化学電池用層システムであって、

（i）該繊維不織布（A）が、

10

20

30

(C 1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、
(C 2) 少なくとも一種の電解質塩と、
(C 3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、
を有するポリマー電解質(C)を含み、
及び/又は
(i i) 一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物(B 1)からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布(B)が(A)と平行に整列され、
(B)は、
(D 1) 電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、
(D 2) 少なくとも一種の電解質塩と、
(D 3) 少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、
を有するポリマー電解質(D)を含んでもよい
ことを特徴とする電気化学電池用層システム。

【請求項 2】

前記繊維不織布(A)及び(B)の厚さが、乾燥状態で測定して、それぞれ、最大100 µm、好ましくは最大50 µm、より好ましくは2~30 µm及びより好ましくは5~20 µmであることを特徴とする請求項1に記載の層システム。

【請求項 3】

前記繊維不織布(A)がASTM D-2873によって測定して、少なくとも30%、好ましくは40~70%及びより好ましくは50~60%の気孔率を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の層システム。

【請求項 4】

前記繊維不織布(A)を形成する前記繊維が、50~3000 nmの直径を有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項 5】

前記有機ポリマー又はポリマーの混合物(A 1)が、芳香族ビニルモノマーのホモ及びコポリマー、アルキル(メタ)アクリレートのホモ及びコポリマー、オレフィンのホモ及びコポリマー、脂肪族ジエンのホモ及びコポリマー、ビニルハライドのホモ及びコポリマー、ビニルアセテートのホモ及びコポリマー並びにそれらの加水分解物、アクリロニトリルのホモ及びコポリマー、スルホンのホモ及びコポリマー、ベンズイミダゾールのホモ及びコポリマー、シロキサンのホモ及びコポリマー、アミノホルムアルデヒド樹脂、ホモ及びコポリアミド、ホモ及びコポリウレタン、ホモ及びコポリエステル、ホモ及びコポリエーテル、ホモ及びコポリビニルピロリドン並びにホモ及びコポリビニルイミダゾール、高分子イオン液体、イオノマー、モノマー及びモノマーユニットとして2種以上の前述のポリマーによって形成されるコポリマー並びに前記ホモ及びコポリマーの混合物からなる群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層システム。

【請求項 6】

前記有機ポリマー又はポリマーの混合物(A 1)が、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン、スルホン化されたポリ(テトラフルオロエチレン)、スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン、スルホン化されたポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化されたコポリイミド、スルホン化されたポリスチレン、ポリエチレンオキシド及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項 7】

前記繊維形成有機ポリマー又はポリマーの混合物(A 1)が、架橋されてい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層システム。

【請求項 8】

前記繊維不織布（Ａ）を形成する前記繊維が、少なくとも一種の添加剤（Ｅ）を含むことを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項９】

前記繊維不織布（Ａ）が、異なる有機ポリマー又は異なるポリマー混合物（Ａ１）によって形成される２層の繊維によって形成されることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項１０】

前記繊維不織布（Ａ）が、スパンボンドであることを特徴とする請求項１～９のいずれか一項に記載の層システム。

【請求項１１】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の前記層システムを含む電極。

【請求項１２】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の前記層システムを含む電気化学電池。

【請求項１３】

前記電気化学電池が、リチウム電池、好ましくはリチウムイオン電池又はリチウム硫黄電池であることを特徴とする請求項１２に記載の電気化学電池。

【請求項１４】

前記電気化学電池が、２種の異なる電極を有することを特徴とする請求項１２又は１３に記載の電気化学電池。

【請求項１５】

（ａ）少なくとも一種の溶媒及び、少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物（Ａ１）を含む、少なくとも一種の紡糸混合物を提供する工程と、

（ｂ）電気紡糸装置における対電極として前記電極を配置する工程と、

（ｃ）前記紡糸混合物を電気紡糸をし、前記電極上に配置された繊維不織布（Ａ）を得る工程と、

（ｄ）任意に、前記有機ポリマー又はポリマー混合物（Ａ１）を架橋する工程と、及び

（ｅ）

（Ｃ１）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（Ｃ２）少なくとも一種の電解質塩と、

（Ｃ３）少なくとも一種の有機ポリマー又はポリマー混合物と、

を含むポリマー電解質（Ｃ）を提供し、

前記繊維不織布（Ａ）を、該ポリマー電解質（Ｃ）に含浸させ、

又は、前記繊維不織布（Ａ）を、

（Ｃ１）電解質溶媒又は電解質溶媒の混合物と、

（Ｃ２）少なくとも一種の電解質塩と、

を含む電解質に含浸させる工程と、

及び／又は

（ｆ）一種以上の有機ポリマー又は有機ポリマーの混合物（Ｂ１）からなる繊維によって形成される第二の繊維不織布（Ｂ）を、前記繊維不織布（Ａ）上に配列し、

及び、任意にポリマー電解質（Ｄ）を提供し、

及び、該繊維不織布（Ｂ）を該ポリマー電解質（Ｄ）に含浸させる工程と、

を含む請求項１１に記載の電極の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/057275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/16 H01M4/13 H01M4/139 H01M10/0525 H01M10/0565
H01M10/052

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 21 March 1994 (1994-03-21), XP000666352, ISSN: 0009-2258 the whole document -----	1-8, 12
X	US 2005/053840 A1 (JO SEONG MU [KR] ET AL) 10 March 2005 (2005-03-10)	1-8, 11-15
Y	page 3, paragraphs 33,35,38 - page 4, paragraph 56 ----- -/--	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

19 June 2013

Date of mailing of the international search report

02/07/2013

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

Boussard, Nadège

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/057275

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIAOYUN LI ET AL: "Preparation of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) membranes by novel electrospinning system for lithium ion batteries", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 122, no. 4, 24 June 2011 (2011-06-24) , pages 2616-2620, XP055004797, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.34401 page 2616 - page 2617 -----	15
Y	GB 2 285 638 A (PALL CORP [US]) 19 July 1995 (1995-07-19) page 6, lines 14,15 - page 7, lines 34,35 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/057275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005053840	A1	10-03-2005	CN 1610177 A 27-04-2005
			KR 20050006540 A 17-01-2005
			US 2005053840 A1 10-03-2005

GB 2285638	A	19-07-1995	AU 7892694 A 27-07-1995
			CA 2123674 A1 19-07-1995
			CN 1112295 A 22-11-1995
			DE 19501271 A1 17-08-1995
			FR 2715252 A1 21-07-1995
			GB 2285638 A 19-07-1995
			IT T0940999 A1 18-07-1995
			JP H07282794 A 27-10-1995
			US 5492781 A 20-02-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 パンチェンコ, アレクサンダー

ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、アルベルト ハウアイゼン リング 1 7

(72)発明者 グロンヴァルト, オリファー

ドイツ、6 0 3 1 6 フランクフルト、ヴィッテルスバッハー アレー 3 7 3 9

(72)発明者 エステン, リュディガー

ドイツ、6 7 2 2 7 フランケンタール、マクス フリードリヒ シュトラーセ 2 アー

(72)発明者 クリモフ, エフゲニ

ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、アルベルト - ハウアイゼン - リング 1 7

F ターム(参考) 5H021 CC02 EE03 EE04 EE06

5H029 AJ05 AK05 AL12 AM03 AM04 AM07 CJ23 HJ04 HJ09

5H050 AA07 BA17 CA11 CB12 GA10 GA23 HA04 HA09