

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6436910号
(P6436910)

(45) 発行日 平成30年12月12日(2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 10/0565 (2010.01)

HO 1 M 4/134 (2010.01)

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/058 (2010.01)

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 10/0565

HO 1 M 4/134

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/058

HO 1 M 4/38

Z

請求項の数 26 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-540121 (P2015-540121)	(73) 特許権者	510015257
(86) (22) 出願日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ
(65) 公表番号	特表2015-537346 (P2015-537346A)		エア
(43) 公表日	平成27年12月24日 (2015.12.24)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/072775		ドイツ連邦共和国67056ルートヴィヒ
(87) 国際公開番号	W02014/068036		スハーフェン、カーラーボッシュシュート
(87) 国際公開日	平成26年5月8日 (2014.5.8)		ラーセ38番
審査請求日	平成28年10月18日 (2016.10.18)	(73) 特許権者	500287732
(31) 優先権主張番号	61/721, 941		シオン・パワー・コーポレーション
(32) 優先日	平成24年11月2日 (2012.11.2)		アメリカ合衆国85756、アリゾナ州、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ツーソン、イースト・エルピラ・ロード
(31) 優先権主張番号	61/790, 879		2900
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013.3.15)	(74) 代理人	100145403
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山尾 憲人
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池の保護層および他の要素として用いるポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気活性層；および
ポリマーを含む少なくとも1つの層
を含み、

該ポリマーが、

(a) 二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーの共重合、または

(b) 少なくとも2つの二重結合、該二重結合の1つに結合した少なくとも1つの電子求引性基、および該二重結合の別の1つに結合した少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーの重合

から形成され、

該ポリマーが、少なくとも1つの電子供与性基を含む構造単位と交互に繰り返す少なくとも1つの電子求引性基を含む構造単位を含み、

前記電子求引性基が、ハロアルキル、 $-CN$ 、 $-C(=O)R_1$ 、 $-CON(R_1)_2$ 、 $-CONR_1H$ 、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-SO_3R_1$ 、 $-SO(OR_1)_2$ 、 $-SO(OR_1)H$ 、 $-SOR_1$ 、 $-SO_2R_1$ 、 $-PO(OR_1)_2$ 、 $-PO(OR_1)H$ およびプロトン化アミン基から成る群から選択され、

1, 2 - 位で二重結合に結合した2つの電子求引性基が、5員から6員の、置換または

10

20

非置換の、不飽和環または複素環の二重結合と共に形成してもよく、

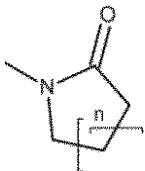
R_1 はそれぞれ独立して、水素；ハロゲン；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール；金属イオン、アニオン基およびリチウム含有基；から成る群から選択され、

R_1 は、オレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよく、

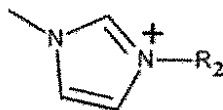
前記電子供与性基が、アルキルアミノ、ヘテロアリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、 $-OCOR_2$ 、 $-NR_2COR_2$ 、 $-OR_2$ 、 $-SR_2$ 、 $-Si(OR_2)_3$ 、 $-Si(OR_2)_2H$ 、 $-Si(OR_2)H_2$ 、 $-Si(R_2)_3$ 、 $-Si(R_2)_2H$ 、 $-Si(R_2)H_2$ 、

10

【化1】



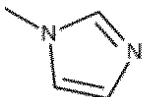
【化2】



20

および

【化3】



から成る群から選択され、

R_2 はそれぞれ独立して、水素；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン、アニオン基およびリチウム含有伝導性基；から成る群から選択され、

30

n が1、2または3であり、

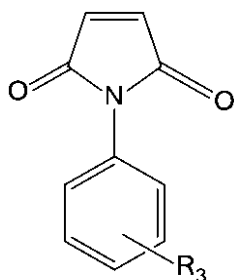
R_2 は、任意に、オレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよく、

二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーがビニルエーテルであり、

40

前記少なくとも1つの電子求引性基を含む前記オレフィン系モノマーが、式(I)：

【化 4】



(1)

(式中、

 R_3 は、 $-(CH_2)_m-O-(CHR_4-CH_2-O)_n-R_5$ であり、 R_4 は、メチルまたは水素であり、 R_5 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、 m は、0 または 1 であり、 n は、1 ~ 50 の整数であり、 R_3 は、ベンゼン環の(マレイミド環に対して)オルト、メタまたはパラ-位に配置される)

のモノマーから選択される、電気化学電池。

【請求項 2】

オレフィン系モノマーの少なくとも 1 つが少なくとも 2 つの二重結合を含み、二重結合のそれぞれが、該二重結合に結合した 1 つ以上の電子供与性基または 1 つ以上の電子求引性基を有する、請求項 1 記載の電気化学電池。

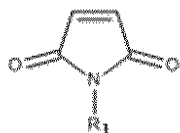
【請求項 3】

(a) 前記ポリマーが、少なくとも 1 つのマレイミドおよび少なくとも 1 つのビニルエーテルの共重合によって生成され、

(b) 前記ポリマーが、少なくとも 1 つのマレイミドまたは無水マレイン酸および少なくとも 1 つのビニルエーテルを含むオレフィン系モノマーの重合によって生成され、または

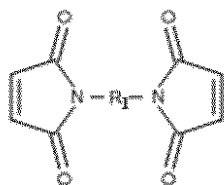
(c) 前記少なくとも 1 つの電子求引性基を含む前記オレフィン系モノマーが、

【化 5】



、および

【化 6】



から成る群から選択される、請求項 1 または 2 記載の電気化学電池。

【請求項 4】

電気活性層を提供する工程、

(a) 二重結合に結合した少なくとも 1 つの電子求引性基を含む少なくとも 1 つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも 1 つの電子供与性基を含む少なくとも 1 つのオレフィン系モノマー、または

(b) 少なくとも2つの二重結合、該二重結合の1つに結合した少なくとも1つの電子求引性基、および該二重結合の別の1つに結合した少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマー

を表面に被覆する工程、および

(c) フリーラジカル機構を用いて該モノマーを重合して、ポリマー層を形成する工程

を含み、

前記電子求引性基が、ハロアルキル、 $-CN$ 、 $-C(=O)R_1$ 、 $-CON(R_1)_2$ 、 $-CONR_1H$ 、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 SO_3R_1 、 $-SO(OR_1)_2$ 、 $-SO(OR_1)H$ 、 $-SOR_1$ 、 $-SO_2R_1$ 、 $-PO(OR_1)_2$ 、 $-PO(OR_1)H$ およびプロトン化アミン基から成る群から選択され、

10

1, 2 - 位で二重結合に結合した2つの電子求引性基が、5員から6員の、置換または非置換の、不飽和環または複素環の二重結合と共に形成してもよく、

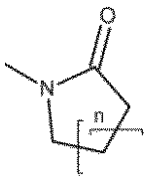
R_1 はそれぞれ独立して、水素；ハロゲン；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール；金属イオン；およびリチウム含有基；から成る群から選択され、

R_1 は、オレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよく、

前記電子供与性基が、アルキルアミノ、ヘテロアリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、 $-OCOR_2$ 、 $-NR_2COR_2$ 、 $-OR_2$ 、 $-SR_2$ 、 $-Si(OR_2)_3$ 、 $-Si(OR_2)_2H$ 、 $-Si(OR_2)H_2$ 、 $-Si(R_2)_3$ 、 $-Si(R_2)_2H$ 、 $-Si(R_2)H_2$ 、

20

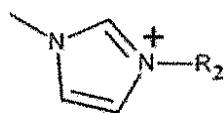
【化7】



、

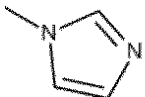
30

【化8】



および

【化9】



40

から成る群から選択される少なくとも1つの基を含み、

R_2 はそれぞれ独立して、水素；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン；アニオン基；およびリチウム含有基；から成る群から選択され、

n が 1、2 または 3 であり、

R_2 は、任意にオレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基ま

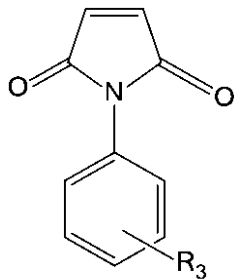
50

たは電子求引性基に結合してもよく、

二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーがビニルエーテルであり、

前記少なくとも1つの電子求引性基を含む前記オレフィン系モノマーが、式(I)：

【化10】



10

(I)

(式中、

R₃は、-(CH₂)_m-O-(CHR₄-CH₂-O)_n-R₅であり、

R₄は、メチルまたは水素であり、

R₅は、C₁~C₄-アルキルであり、

mは、0または1であり、

nは、1~50の整数であり、

R₃は、ベンゼン環の(マレイミド環に対して)オルト、メタまたはパラ-位に配置される)

20

のモノマーから選択される、電気化学電池に用いられる構成要素を形成する方法。

【請求項5】

(a) 前記少なくとも1つの電子求引性基を含む前記オレフィン系モノマーがマレイミドを含み、かつ前記少なくとも1つの電子供与性基を含むモノマーがビニルエーテルを含む、或いは

(b) 少なくとも2つの二重結合を有する前記オレフィン系モノマーが、少なくとも1つのマレイミドおよび少なくとも1つのビニルエーテルを含む、請求項4記載の方法。

30

【請求項6】

前記電子求引性基および/または前記電子供与性基が、

(a) シクロアルキル基、シクロアルケニル基、またはシクロアルキニル基；或いは

(b) ヘテロアリール基；

を含む、請求項1~3のいずれか1項記載の電気化学電池。

【請求項7】

前記ヘテロアリール基が、1つの窒素ヘテロ原子、2つの窒素ヘテロ原子または1つの酸素ヘテロ原子を含む、請求項6記載の電気化学電池。

【請求項8】

前記ポリマーが、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のポリ(アルキレンオキシド)；アニオン基；および/またはリチウム含有基；を含む、請求項1~3、6および7のいずれか1項記載の電気化学電池。

40

【請求項9】

前記リチウム含有基が、アリール-SO₃Liまたはアルキル-SO₃Liである、請求項8記載の電気化学電池。

【請求項10】

(a) R₁および/またはR₂が、リチウムイオンを含み、および/またはリチウムイオン伝導性であり；或いは

(b) 電気活性層がリチウム金属を含む、請求項1~3および6~9のいずれか1項記載の電気化学電池。

50

【請求項 1 1】

前記二重結合に結合した前記少なくとも 1 つの電子求引性基を含む前記モノマーの $Q - e$ スキームが、

(a) $e > 0$ および $Q < 0.1$ であり、並びに前記二重結合に結合した前記少なくとも 1 つの電子供与性基を含むモノマーの $Q - e$ スキームが $e < 0$ および $Q > 0.1$ であるか、或いは

(b) $e > 0$ および $Q > 0.1$ であり、並びに前記二重結合に結合した前記少なくとも 1 つの電子供与性基を含むモノマーの $Q - e$ スキームが $e < 0$ および $Q < 0.1$ である、請求項 1 ~ 3 および 6 ~ 10 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 1 2】

前記ポリマーを含む前記層の乾燥電気伝導率が、室温で 10^{-10} S/cm より高く、かつ 10^{-4} S/cm 以下である、請求項 1 ~ 3 および 6 ~ 11 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 1 3】

前記ポリマーを含む前記層がゲルポリマー電解質層であり；任意に

(a) 電解質により膨潤した場合、該ゲルポリマー電解質層の電気伝導率が、室温で 10^{-7} S/cm より高く、かつ 10^{-3} S/cm 以下であるか；または

(b) 該ゲルポリマー電解質層を、ジオキソランおよびジメトキシエタンの少なくとも 1 つを含む電解質で膨潤する、請求項 1 ~ 3 および 6 ~ 12 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 1 4】

前記電気活性層および前記ポリマーを含む前記層の間に配置されたイオン伝導性層を更に含む、請求項 1 ~ 3 および 6 ~ 13 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 1 5】

(a) 前記電気化学電池が、前記ポリマーを含む前記少なくとも 1 つの層および少なくとも 1 つのイオン伝導性層の交互の層を含む；または

(b) 前記イオン伝導性層が、窒化リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、窒化リン酸リチウム、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、酸化リチウム、酸化リチウムランタン、酸化リチウムチタン、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスホスルフィドの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 4 記載の電気化学電池。

【請求項 1 6】

前記ポリマーが：

(a) 前記ポリマーを基材に連結するように適合させた第二のコモノマーを更に含み；或いは

(b) マレイミドに比べて過剰のビニルエーテルを含み、過剰のビニルエーテルが可塑剤として機能し；或いは

(c) リチウム塩を含む；或いは

(d) 電子求引性基および電子供与性基の間に配置されたスペーサー基を更に含む、請求項 1 ~ 3 および 6 ~ 15 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 1 7】

(i) 前記ポリマーが 0.1 ~ 20 モル%の第二のコモノマーを含む；または

(ii) 該第二のコモノマーが、カルボン酸、カルボキシレート、グリシジル、無水マレイン酸、リン酸エステル、スルホン酸およびスルホン酸エステルの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 6 記載の電気化学電池。

【請求項 1 8】

(i) 前記リチウム塩が前記ポリマー中にリチウム含有基として含まれ；または

(ii) 前記リチウム塩が電解質に溶解して、電気化学電池と共に用いられ；または

(iii) 前記リチウム塩が前記ポリマー中にリチウム含有基として含まれ、かつ電解質に溶解して、電気化学電池と共に用いられる、請求項 1 6 または 1 7 記載の電気化学電池。

10

20

30

40

50

池。

【請求項 19】

前記リチウム塩は、 LiTFSI 、 LiFSI 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBOB およびそれらの誘導体の少なくとも1つを含む、請求項18記載の電気化学電池。

【請求項 20】

(a) 電子求引性基に結合した二重結合の、電子供与性基に結合した二重結合に対するモル比が、1:1である；或いは

(b) 前記モノマーおよびコモノマーの少なくとも1つ、または少なくとも2つの二重結合を有する前記オレフィン系モノマーが、ポリ(エチレンオキシド)、リチウム化スルホネート基、リチウム化カルボキシレート基およびリチウム化トリフルオロメタンスルホンイルミド基から成る群から選択される少なくとも1つの官能基を含む；或いは

(c) 前記モノマーおよびコモノマーの少なくとも1つ、または少なくとも2つの二重結合を有する前記オレフィン系モノマーが、ポリ(エチレンオキシド)を含む

請求項1~3および6~19のいずれか1項記載の電気化学電池。

【請求項 21】

カソード活性種として硫黄を含むカソードを更に含む、請求項1~3および6~20のいずれか1項記載の電気化学電池。

【請求項 22】

前記モノマーを被覆する工程が、

(a) ドクターブレード法、スプレーコーティング法、Mayer ロッド法、ダイヘッドコーティング法、スピンコーティング法、溶液流延法および蒸着法の少なくとも1つ；または

(b) フラッシュ蒸着法

を使用することを含む、請求項4または5記載の方法。

【請求項 23】

重合する工程が、前記モノマーおよびコモノマー、または少なくとも2つの二重結合を有する前記オレフィン系モノマーに、紫外線光、電子線または熱エネルギーを照射して、前記フリーラジカル機構を達成することを含む、請求項4、5および22のいずれか1項記載の方法。

【請求項 24】

前記重合する工程が、5秒以下、3秒以下、または1秒以下の範囲内で、前記モノマーを重合することを含む、請求項23記載の方法。

【請求項 25】

(a) 前記電気活性層上にイオン伝導性層を形成することを更に含む；或いは

(b) 前記モノマーおよびコモノマーを前記表面に被覆する工程が、前記モノマーおよびコモノマーを

(i) 前記電気活性層の表面；または

(ii) 前記イオン伝導性層の表面

に被覆することを更に含む；或いは

(c) 少なくとも2つの二重結合を有する前記オレフィン系モノマーを前記表面に被覆する工程が、前記オレフィン系モノマーを

(i) 前記電気活性層の表面；または

(ii) 前記イオン伝導性層の表面

に被覆することを更に含む、請求項4、5および22~24のいずれか1項記載の方法。

【請求項 26】

前記イオン伝導性層が、前記電気活性層および前記ポリマーを含む前記層の間に配置される、請求項25記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、電気化学電池における電極構造体用の保護層および／または他の要素として用いるポリマーに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

代表的な電気化学電池は、電気化学反応に關与するカソードおよびアノードを有する。いくつかの電気化学電池（例えば、再充電性電池）は、上記アノード表面の金属の他の電池構成要素（例えば、電解質成分）との寄生反応を伴う上記アノードの表面において金属（例えば、リチウム金属）の溶出および析出を含む充電／放電サイクルを受ける可能性があり、上記金属は放電時に上記アノード表面から拡散することができる。そのような過程の効率および均一性は、上記電気化学電池の効果的な機能に悪影響を与えることがある。多くの場合、電解質中に溶解した還元されたイオンの不均質な再析出により、上記電気化学電池が繰り返された充電／放電サイクルを受けるので、場合によっては、1つ以上の電極の1つ以上の表面が不均質になる可能性がある。そのような1つ以上の電極の1つ以上の表面の粗化により、ますます電池性能が低下する結果となる可能性がある。

10

【 0 0 0 3 】

電極を形成し、界面層および／または保護層を形成するために提案された様々な取り組みにもかかわらず、更なる改良が必要である。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 4 】

本発明は、電極構造体に関し、より具体的には、電気化学電池に用いられる保護層または他の構成要素（例えば、ポリマーゲル層またはセパレータ）に関する。そのような層または要素を含む電気化学電池および他の物品も提供される。本発明の目的には、場合によっては、相互に関係のある製品、特定の問題の代替案および／または1つ以上のシステムおよび／または物品の複数の異なる用途を含む。

20

【 0 0 0 5 】

1組の態様において、電気化学電池を提供する。1つの態様において、電気化学電池は、電気活性層および少なくとも1つのポリマー層を含む。上記ポリマー層は、少なくとも1つの電子求引性基を含むオレフィン系モノマーおよび少なくとも1つの電子供与性基を含むオレフィン系モノマーの共重合から生成される。

30

【 0 0 0 6 】

別の態様において、電気化学電池は、電気活性層および少なくとも1つのポリマー層を含む。上記ポリマー層は、少なくとも1つの電子求引性基および少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーの重合から生成される。

【 0 0 0 7 】

別の態様において、電気化学電池は、電気活性層および少なくとも1つのポリマー層を含む。上記少なくとも1つのポリマー層は、マレイミドおよびビニルエーテルの共重合によって生成される。

【 0 0 0 8 】

別の態様において、電気化学電池は、電気活性層およびポリマーを含む少なくとも1つの層を含む。上記ポリマーは、(a)二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーの共重合、または

40

(b) 少なくとも2つの二重結合、上記二重結合の1つに結合した少なくとも1つの電子求引性基、および上記二重結合の別の1つに結合した少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーの重合から形成される。上記ポリマーは、少なくとも1つの電子供与性基を含む構造単位と交互に繰り返す少なくとも1つの電子求引性基を含む構造単位を含む。

【 0 0 0 9 】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上

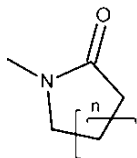
50

記電子求引性基は、ハロアルキル、 $-CN$ 、 $-COOR_1$ 、 $-C(=O)R_1$ 、 $-CON(R_1)_2$ 、 $-CONR_1H$ 、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-SO_3R_1$ 、 $-SO(OR_1)_2$ 、 $-SO(OR_1)H$ 、 $-SOR_1$ 、 $-SO_2R_1$ 、 $-PO(OR_1)_2$ 、 $-PO(OR_1)H$ およびプロトン化アミン基から成る群から選択され、1, 2-位で二重結合に結合した2つの電子求引性基が、5員から6員の、置換または非置換の、不飽和環または複素環の二重結合と共に形成してもよい。R₁はそれぞれ独立して、水素；ハロゲン；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン、アニオン基およびリチウム含有基から成る群から選択される。R₁は、オレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよい。

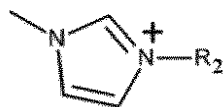
【0010】

更に、前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記電子供与性基は、アルキルアミノ、ヘテロアリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、 $-OCOR_2$ 、 $-NR_2COR_2$ 、 $-OR_2$ 、 $-SR_2$ 、 $-Si(OR_2)_3$ 、 $-Si(OR_2)_2H$ 、 $-Si(OR_2)H_2$ 、 $-Si(R_2)_3$ 、 $-Si(R_2)_2H$ 、 $-Si(R_2)H_2$ 、

【化1】



【化2】



および

【化3】



から成る群から選択され、

R₂はそれぞれ独立して、水素；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン；アニオン基およびリチウム含有伝導性基から成る群から選択され、

nが1、2または3であり、

R₂は、任意にオレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよい。

【0011】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、オレフィン系モノマーの少なくとも1つが少なくとも2つの二重結合を含み、二重結合のそ

れぞれが、上記二重結合に結合した 1 つ以上の電子供与性基または 1 つ以上の電子求引性基を有する。

【 0 0 1 2 】

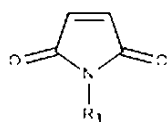
前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記ポリマーは、少なくとも 1 つのマレイミドまたは無水マレイン酸および少なくとも 1 つのビニルエーテルの共重合によって生成される。他の態様において、上記ポリマーは、少なくとも 1 つのマレイミドまたは無水マレイン酸および少なくとも 1 つのビニルエーテルを含むオレフィン系モノマーの重合によって生成される。

【 0 0 1 3 】

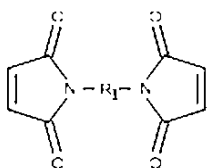
前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記少なくとも 1 つの電子求引性基を含む上記オレフィン系モノマーは、

10

【化 4】



【化 5】



、および

20

【化 6】



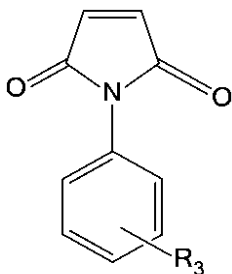
から成る群から選択される。

【 0 0 1 4 】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記少なくとも 1 つの電子求引性基を含む前記オレフィン系モノマーは、式 (I) :

30

【化 7】



(I)

40

(式中、

R_3 は、 $-(CH_2)_m-O-(CHR_4-CH_2-O)_n-R_5$ であり、

R_1 は、メチルまたは水素であり、

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ - アルキルであり、

m は、0 または 1 であり、

n は、1 ~ 50 の整数であり、

R_3 は、ベンゼン環の (マレイミド環に対して) オルト、メタまたはパラ - 位に配置される)

50

のモノマーから選択される。

【0015】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記電子求引性基および／または前記電子供与性基は、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、またはシクロアルキニル基を含む。他の態様において、上記電子求引性基および／または前記電子供与性基は、ヘテロアリール基を含み、任意に、上記ヘテロアリール基は、1つの窒素ヘテロ原子、2つの窒素ヘテロ原子または1つの酸素ヘテロ原子を含む。

【0016】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記ポリマーは、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のポリ(アルキレンオキシド) ; アニオン基 ; および／またはリチウム含有基を含み、任意に、上記リチウム含有基は、アリール-SO₃Liまたはアルキル-SO₃Liである。

10

【0017】

いくつかの態様において、R₁および／またはR₂は、リチウムイオンを含み、および／またはリチウムイオン伝導性である。

【0018】

いくつかの態様において、上記電気活性層は、アルカリ金属(例えば、リチウム金属)を含む。

【0019】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記二重結合に結合した前記少なくとも1つの電子求引性基を含む上記モノマーのQ-eスキームが、 $e > 0$ および $Q < 0.1$ であり、並びに上記二重結合に結合した上記少なくとも1つの電子供与性基を含むコモノマーのQ-eスキームが $e < 0$ および $Q > 0.1$ である。他の態様において、上記二重結合に結合した前記少なくとも1つの電子求引性基を含む上記モノマーのQ-eスキームが、 $e > 0$ および $Q > 0.1$ であり、並びに上記二重結合に結合した上記少なくとも1つの電子供与性基を含むコモノマーのQ-eスキームが $e < 0$ および $Q < 0.1$ である。

20

【0020】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記ポリマーを含む上記層の乾燥電気伝導率は、室温で 10^{-10} S/cmより高く、かつ 10^{-4} S/cm以下である。

30

【0021】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記ポリマーを含む上記層がゲルポリマー電解質層である。いくつかの態様において、電解質により膨潤した場合、上記ゲルポリマー電解質層の電気伝導率が、室温で 10^{-7} S/cmより高く、かつ 10^{-3} S/cm以下である。場合によっては、上記ゲルポリマー電解質層を、ジオキソランおよびジメトキシエタンの少なくとも1つを含む電解質で膨潤する。

【0022】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上記電気化学電池は、上記電気活性層および上記ポリマーを含む上記層の間に配置されたイオン伝導性層を更に含む。いくつかの態様において、上記電気化学電池は、上記ポリマーを含む上記少なくとも1つの層および少なくとも1つのイオン伝導性層の交互の層を含む。いくらかの態様において、上記イオン伝導性層は、窒化リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、窒化リン酸リチウム、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、酸化リチウム、酸化リチウムランタン、酸化リチウムチタン、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスホスルフィドの少なくとも1つを含む。

40

【0023】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくらかの態様において、上

50

記ポリマーは、上記ポリマーを基材に連結するように適合させた第二のコモノマーを更に含む。いくつかの態様において、上記ポリマーは約 0.1 ~ 20 モル%の第二のコモノマーを含む。いくつかの態様において、上記第二のコモノマーは、カルボン酸、カルボキシレート、グリシジル、無水マレイン酸、リン酸エステル、スルホン酸およびスルホン酸エステルの少なくとも 1 つを含む。

【0024】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記ポリマーは、マレイミドに比べて過剰のビニルエーテルを含み、上記過剰のビニルエーテルが可塑剤として機能する。

【0025】

10

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記ポリマー（またはモノマー）は、リチウム塩を含む。いくつかの態様において、上記リチウム塩は上記ポリマーに固有のものである。他の態様において、上記リチウム塩は電解質に溶解して、電気化学電池と共に用いられる。更に他の態様において、上記リチウム塩は上記ポリマーに固有のものであり、かつ電解質に溶解して、電気化学電池と共に用いられる。いくつかの態様において、上記リチウム塩は、LiTFSI、LiFSI、LiI、LiPF₆、LiAsF₆、LiBOB およびそれらの誘導体の少なくとも 1 つを含む。

【0026】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記ポリマーは、上記電子求引性基および電子供与性基の間に配置されたスペーサー基を更に含む。

20

【0027】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、電子求引性基に結合した二重結合の、電子供与性基に結合した二重結合に対するモル比は、約 1 : 1 である。

【0028】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記モノマーおよびコモノマーの少なくとも 1 つ、または少なくとも 2 つの二重結合を有する上記オレフィン系モノマーは、ポリ（エチレンオキシド）、リチウム化スルホネート基、リチウム化カルボキシレート基およびリチウム化トリフルオロメタンスルホニルイミド基から成る群から選択される少なくとも 1 つの官能基を含む。いくつかの態様において、上記モノマーおよびコモノマーの少なくとも 1 つ、または少なくとも 2 つの二重結合を有する上記オレフィン系モノマーが、ポリ（エチレンオキシド）を含む。

30

【0029】

前述のおよび本明細書中に記載された電気化学電池を含むいくつかの態様において、上記電気化学電池は、カソード活性種として硫黄を含むカソードを更に含む。いくつかの態様において、上記電気化学電池は、リチウム金属電池である。他の態様において、上記電気化学電池は、リチウムイオン電池である。

【0030】

40

1 組の態様において、電気化学電池に用いられる構成要素を形成する一連の方法を提供する。1 つの態様において、電気化学電池に用いられる構成要素を形成する方法には、電気活性層を提供する工程；少なくとも 1 つの電子求引性基を含むオレフィン系モノマーおよび少なくとも 1 つの電子供与性基を含むオレフィン系コモノマーを表面に被覆する工程；並びにフリーラジカル機構を用いて上記モノマーを重合して、ポリマー層を形成する工程を含む。

【0031】

別の態様において、電気化学電池に用いられる構成要素を形成する方法には、電気活性層を提供する工程；マレイミドを含むモノマーおよびビニルエーテルを含むコモノマーを表面に被覆する工程；並びに上記モノマーおよびコモノマーを重合して、ポリマー層を形

50

成する工程を含む。

【0032】

別の態様において、電気化学電池に用いられる構成要素を形成する方法は、電気活性層を提供する工程；並びに（a）二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含むオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマー、または（b）少なくとも2つの二重結合、上記二重結合の1つに結合した少なくとも1つの電子求引性基、および上記二重結合の別の1つに結合した少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーを表面に被覆する工程を含む。上記方法は、フリーラジカル機構を用いて上記モノマーを重合して、ポリマー層を形成する工程を含む。

10

【0033】

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、上記少なくとも1つの電子求引性基を含む上記オレフィン系モノマーはマレイミドまたは無水マレイン酸を含み、かつ上記少なくとも1つの電子供与性基を含む上記モノマーはビニルエーテルを含む。他の態様において、少なくとも2つの二重結合を有する上記オレフィン系モノマーが、少なくとも1つのマレイミドまたは無水マレイン酸および少なくとも1つのビニルエーテルを含む。

【0034】

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、

上記電子求引性基が、ハロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_1$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_1)_2$ 、 $-\text{CONR}_1\text{H}$ 、ハロゲン、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}_1\text{OR}_1$ 、 SO_3R_1 、 $-\text{SO}(\text{OR}_1)_2$ 、 $-\text{SO}(\text{OR}_1)\text{H}$ 、 $-\text{SOR}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_1$ 、 $-\text{PO}(\text{OR}_1)_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR}_1)\text{H}$ およびプロトン化アミン基から成る群から選択され、

20

1, 2 - 位で二重結合に結合した2つの電子求引性基が、5員から6員の、置換または非置換の、不飽和環または複素環の二重結合と共に形成してもよい。 R_1 はそれぞれ独立して、水素；ハロゲン；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン；アニオン基およびリチウム含有基；から成る群から選択される。 R_1 は、オレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよい。

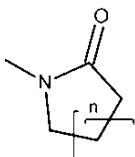
30

【0035】

更に、前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、上記電子供与性基が、アルキルアミノ、ヘテロアリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、 $-\text{OCOR}_2$ 、 $-\text{NR}_2\text{COR}_2$ 、 $-\text{OR}_2$ 、 $-\text{SR}_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)_2\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)\text{H}_2$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)_2\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)\text{H}_2$ 、

【化8】

40



【化 9】



および

【化 10】



10

から成る群から選択される少なくとも1つの基を含み、

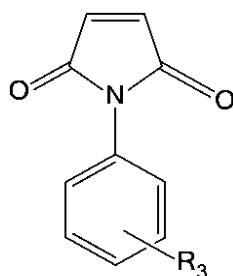
R_2 はそれぞれ独立して、水素；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)；金属イオン；アニオン基；およびリチウム含有基；から成る群から選択され、 n は1、2または3である。 R_2 は、任意にオレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合してもよい

20

【0036】

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、上記少なくとも1つの電子求引性基を含む上記オレフィン系モノマーが、式(I)：

【化 11】



30

(I)

(式中、

R_3 は、 $-(CH_2)_m-O-(CHR_4-CH_2-O)_n-R_5$ であり、

R_1 は、メチルまたは水素であり、

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、

m は、0または1であり、

n は、1～50の整数であり、

40

R_3 は、ベンゼン環の(マレイミド環に対して)オルト、メタまたはパラ-位に配置される)

のモノマーから選択される。

【0037】

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、上記モノマーを被覆する工程が、ドクターブレード法、スプレーコーティング法、スピニング法、溶液流延法、Maye R ロッド法、スロットダイヘッドコーティング法、および蒸着法の少なくとも1つを使用することを含む。他の態様において、フラッシュ蒸着法を使用する。

【0038】

50

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、重合する工程が、上記モノマーおよびコモモノマー、または少なくとも2つの二重結合を有する上記オレフィン系モノマーに、紫外線光、電子線または熱エネルギーを照射して、上記フリーラジカル機構を達成することを含む。いくつかの態様において、重合する工程が、5秒以下、3秒以下、または1秒以下の範囲内で、上記モノマーを重合することを含む。

【0039】

前述のおよび本明細書中に記載された上記方法を含むいくらかの態様において、上記方法は、上記電気活性層上にイオン伝導性層を形成することを更に含む。場合によっては、上記イオン伝導性層は、上記電気活性層および上記ポリマーを含む上記層の間に配置される。

10

【0040】

いくらかの態様において、上記モノマーおよびコモモノマーを上記表面に被覆する工程は、上記モノマーおよびコモモノマーを、上記電気活性層の表面、または上記イオン伝導性層の表面に被覆することを更に含む。

【0041】

いくらかの態様において、少なくとも2つの二重結合を有する上記オレフィン系モノマーを上記表面に被覆する工程が、上記オレフィン系モノマーを、上記電気活性層の表面、または上記イオン伝導性層の表面に被覆することを更に含む。

【0042】

20

添付の図面と併せて考慮すると、以下の詳細な説明から本発明の他の態様および特徴が明らかとなる。上記図は概略図であり、正確な縮尺率ではない。明確にするため、すべての構成要素がすべての図に分類されているとは限らず、また、当業者が本発明を理解できるようにするのに説明が必要でない本発明の各態様のすべての構成要素であるとは限らない。引用により本明細書中に組み込まれたすべての特許出願および特許は、その全体が引用により組み込まれる。矛盾が生じた場合、定義を含む本明細書により統制する。

【図面の簡単な説明】

【0043】

概略図であり、正確な縮尺率ではない添付の図面を参照して、本発明の非限定的態様を例示として説明する。上記図において、説明されたそれぞれの同一またはほぼ同一の要素は、多くの場合、1つの数字によって表される。明確にするため、すべての構成要素がすべての図に分類されているとは限らず、また、当業者が本発明を理解できるようにするのに説明が必要でない本発明の各態様のすべての構成要素であるとは限らない。

30

【図1】1組の態様に従った電気化学電池に用いられる物品である。

【図2A】1組の態様に従った電気活性層およびポリマー層を含む電極である。

【図2B】1組の態様に従った電気活性層および多層保護構造体を含む電極である。

【図3】1組の態様に従った電気化学電池である。

【発明を実施するための形態】

【0044】

ポリマー組成物、より具体的には電気化学電池に用いられるポリマー組成物が提供される。開示されたポリマー組成物は、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーの共重合から形成されてもよい。他の態様において、開示されたポリマー組成物は、少なくとも2つの二重結合を有するオレフィン系モノマーの重合から形成されてもよい。場合によっては、少なくとも1つの電子求引性基は上記二重結合の1つに結合し、かつ少なくとも1つの電子供与性基は上記二重結合の別の1つに結合する。ある場合には、オレフィン系モノマーの二重結合のそれぞれは、上記二重結合に結合した1つ以上の電子供与性基または1つ以上の電子求引性基を有する。得られるポリマーは、上記少なくとも1つの電子供与性基を含む構造単位と交互に繰り返す上記少なくとも1つの電子求引性基を含む構造単位を含んでもよい。い

40

50

くらかの態様によっては、上記モノマーおよび/またはコモノマーは、場合によって、マレイミドを含んでもよい。上記モノマーは、フリーラジカルシフト機構によって重合してもよい。上記重合反応は、特定のフリーラジカル機構に依存する例えば紫外線光、電子線または熱エネルギーによって開始されてもよい。

【0045】

開示されたポリマー組成物は、本明細書中に記載された電極構造体に導入されてもよい。例えば、上記電極構造体は、多層構造体における1つ以上のポリマー層を含んでもよい。上記多層構造体は、1つ以上のイオン伝導性層および上記イオン伝導性層に隣接する本明細書中に開示されたポリマーを含む1つ以上のポリマー層を含んでもよい。得られる構造体は、電気活性物質イオンに対して高伝導性であってもよく、下にある電気活性物質表面を電極中の成分との反応から保護してもよい。別の1組の態様において、電気化学電池は、開示されたポリマー組成物を含むゲルポリマー電解質層を含んでもよい。いくつかの態様において、そのような保護層および/またはゲルポリマー層は、リチウム（例えば、金属リチウム）を含有する電気活性物質を含む電気化学電池に用いるのに好適である。

【0046】

本明細書中に記載のように、いくつかの態様において、開示されたポリマー組成物は、電子求引性基を有するオレフィン系モノマーおよび電子供与性基を有するオレフィン系コモノマーの共重合から形成されてもよい。例えば、共重合には、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系コモノマーを含んでもよい。本発明者等は、そのような共重合に基づくポリマーを用いることに関連する有益性を認知した。例えば、少なくとも1つの電子求引性基を含むオレフィン系モノマーおよび少なくとも1つの電子供与性基を含むオレフィン系コモノマーは、電気化学電池用のラジカル速硬化性ポリマーフィルムの製造を可能にする。更に、得られるポリマーは、関連する電気化学電池、特にリチウム-硫黄系システム用の電気化学電池において、良好な機械的安定性および化学安定性を有することができる。いくつかの態様において、上記開示されたポリマーを、様々な要素上の保護層、ポリマー電解質層、セパレータおよび/または電気化学電池と共に用いる他の適当な用途として、電気化学電池に導入してもよい。従って、現在の開示は、概して電気化学電池と共に上記ポリマーを使用することを開示するものとして見るべきであり、本明細書中に開示された具体的構成のみに限定されるべきものではない。

【0047】

前述のポリマーの重合に関して、上記モノマーおよびコモノマー間の重合反応、または2つの二重結合を有するオレフィン系モノマー間の重合反応は、フリーラジカル機構によって優位的に開始することができる。従って、上記重合反応は、例えば紫外線光、電子線、熱エネルギーまたは他の適当なエネルギー源によって開始することができる。上記重合反応が電気化学電池内の上記電気活性層および/または補足物の分解温度および/または熔融温度より低い温度で行われるため、このことは、電気化学電池への使用に関して特に有用である。更に、具体的な官能基を選択することによって、比較的速い硬化時間、例えば数秒オーダーの硬化時間を提供するように、反応速度論を適合させることができる。例えば、上記重合反応は、5秒以下、3秒以下、または1秒以下の範囲内で起こり得る。

【0048】

更に、いくつかの態様において、本明細書中に記載された方法によって、上記組成物中にイオン性化合物（即ち、塩）を包含させることが可能となる。例えば、いくつかの態様において、リチウム塩を優位的にポリマー層中に比較的高配合量で包含させることが可能である。リチウム塩および/または他の塩を包含することによって、上記材料のイオン伝導性を向上することができる。上記材料のイオン伝導性を向上することによって、電気化学電池内の上記アノードおよびカソード間のイオン拡散を増大することができる。従って、上記塩を包含することによって、上記イオン種の増加した拡散速度により、電気化学電池から得られる比出力を増加させることができ、および/または電気化学電池の耐用年数

10

20

30

40

50

を延長することができる。

【0049】

更に、いくつかの態様において、本明細書中に記載の組成物は、組成物中に塩を組み込むことを可能にするフラッシュ蒸着法を用いて形成することができる。本明細書中に記載のモノマー（および任意のコモノマー）はまた、フラッシュ蒸着法に適合するように選択してもよい。例えば、いくつかの態様において、最終製品の電気化学電池の要素内で機械的安定性および化学的安定性を有することに加えて、フラッシュ蒸着法に好適であるために、高真空中であっても、上記モノマー（および任意のコモノマー）が蒸発し、凝縮することができる必要がある。従って、フラッシュ蒸着法での使用に適した蒸気圧を有するモノマー（および任意のコモノマー）は、特にこのような製造方法を可能にするために使用

10

【0050】

いくつかの態様において、使用目的に応じて、モノマーおよびコモノマーの両方が固有のイオン伝導性を示しても、一方のみが固有のイオン伝導性を示しても、或いはどちらも固有のイオン伝導性を示さなくてもよい。例えば、理論に束縛されるものではないが、乾燥状態で使用する場合、モノマーの少なくとも1つは、イオン輸送を提供するために、固有のイオン伝導性を示してもよい。例えば、モノマーの少なくとも1つ、従って、得られるポリマーは、1つ以上のリチウム含有基（例えば、リチウム塩）を含んでもよい。任意に、1つ以上のリチウム含有基は、ポリマーのイオン伝導性を更に高めるために添加してもよい。他の態様において、得られるポリマーは、本質的に非イオン伝導性であり、1つ以上のリチウム含有基は、乾燥状態のポリマーのリチウムイオン伝導性を高めるために、得られるポリマーに添加される。いくつかの態様において、ポリマーに添加される1つ以上のリチウム含有基（例えば、リチウム塩）は、電気化学電池と共に使用される溶媒/電解質中に存在する同一のリチウム含有基（例えば、リチウム塩）である。しかしながら、他の態様において、異なるリチウム含有基を、ポリマーおよび溶媒/電解質に使用してもよい。

20

【0051】

或いは、膨潤した状態で使用される場合、イオン輸送が（溶解した塩の形態でリチウム含有基を含んでいてもよい）溶媒/電解質によって提供することができるので、モノマーおよびコモノマーの両方は、非イオン伝導性であってもよい。モノマーおよびコモノマーの一方のみが、またはモノマーおよびコモノマーの両方が本質的にイオン伝導性でいくつかの態様であってもよい。いくつかの態様において、モノマーの少なくとも1つ（従って、得られるポリマー）が1つ以上のリチウム含有基を含み、1つ以上のリチウム含有基は、上記ポリマーのリチウムイオン伝導性を向上させるために、（例えば、溶媒/電解質によって）膨潤した状態で上記ポリマーに添加される。

30

【0052】

モノマー（および得られるポリマー）の固有のイオン伝導度（または非イオン伝導性）およびリチウム含有基の存在（または非存在）のそのような組み合わせもまた、電子求引性基および電子供与性基の両方、そして少なくとも2つの二重結合を有するモノマーがポリマーを形成するために使用される態様のために使用可能である。

40

【0053】

更に別の態様において、本明細書中に記載のモノマーの重合の結果として、ある特定の既存のポリマー（例えば、ポリアクリレート）と比較して、加水分解およびリチウム-硫黄電池中のポリスルフィドとその他の反応に対してより安定であるポリマーを得ることができる。

【0054】

前述のように、上記ポリマーは、別々に電子求引性基および電子供与性基で官能化された2つの異なるモノマーの共重合から形成することができる。別々のモノマーが電子供与

50

性基および電子求引性基を提供するために使用される態様では、第一の構造単位（例えば、繰り返し単位）が電子求引性基を組み込むモノマーに対応することができる。同様に、第二の構造単位（例えば、繰り返し単位）は、電子供与性基を組み込むモノマーに対応することができる。次の工程の重合では、得られるポリマー鎖は以下の式：

- [構造単位 1]_n - [構造単位 2]_m -

（式中、nおよびmは、2より小さい整数である。）

を有してもよい。選択された具体的モノマーに依存して、構造単位（例えば、繰り返し単位）は、種々の長さおよび分子量を有するブロック共重合体、ランダム共重合体、および/または交互共重合体に対応するパターンで配置されてもよい。本明細書中に記載されるように、場合によっては、少なくとも1つのオレフィン系モノマーは、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含み、少なくとも1つのオレフィン系モノマーは、二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む。いくつかの態様において、得られるポリマーは、少なくとも1つの電子供与性基を含む構造単位と交互に繰り返す、少なくとも1つの電子求引性基を含む構造単位を含む。得られるポリマーは、分岐状または非分岐状であってもよい。いくつかの態様において、得られるポリマーは、架橋されている。

10

【0055】

モノマーの電子求引性基および/または電子供与性基は重合時に反応することができるので、当然のことながら、モノマーまたはモノマーのそれぞれは、いくつかの態様において、電子求引性基および/または電子供与性基を含んでもよいが、他の態様において、得られるポリマー中の対応する構造単位（例えば、繰り返し単位）は、そのような電子求引性基または電子供与性基を含まなくてもよい。

20

【0056】

電子求引性基および電子供与性基を含む別個のモノマーが開示されているが、本開示は、このように限定されるものではない。例えば、いくらかの態様において、上記ポリマーは、以下により詳細に記載されるように、電子求引性基および電子供与性基の両方で官能化されたハイブリッドモノマーから形成することができる。このような態様において、上記ポリマーは、ハイブリッドモノマーから誘導される単一の構造単位（例えば、繰り返し単位）から形成することができる。別の例では、別の構造単位、例えば：

- [構造単位 1]_n - [構造単位 2]_m - [構造単位 3]_p -

30

が、組成物中に存在していてもよく、上記第3の構造単位が電子求引性基、電子供与性基、或いは電子求引性基または電子供与性基を含まない化合物を含んでもよい。電子求引性基も電子供与性基も含まない構造単位は、例えば得られるポリマーの所望の特性または得られるポリマーの加工性を向上することができる。構造単位の他の構成も可能である。

【0057】

いくつかの態様において、nおよびmのそれぞれは独立して、約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70以下、または他の任意の好適な値であってもよい。更に、nおよびmは、それぞれ独立して、であってもよく、約100、90、80、70、60、50、40、30、20、10、9、8、7、6、5以下、または他の好適な値であってもよい。例えば、nおよびmのそれぞれは独立して、いくつかの態様において約1～100であってもよく、或いは他の態様において約1～100であってもよい。上記の範囲の他の組み合わせも可能である。nおよびmが等しくない他の態様も可能であるが、いくつかの態様において、nおよびmはほぼ等しい。いくらかの態様において、pは、nおよびmのそれぞれより小さい。場合によっては、pはn+mの一部分である。例えば、pは、約0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%以下、または他の好適なn+mの一部分であってもよい。例えば、1つの態様において、pは、n+mの約0.1～約10%である。

40

【0058】

いくつかの態様において、モノマー/モノマーの平均分子量（M_n）は、約100グ

50

ラム/モル、150グラム/モル、200グラム/モル、250グラム/モル、300グラム/モル、400グラム/モル、500グラム/モル、600グラム/モル、700グラム/モル、800グラム/モル、900グラム/モルの1000グラム/モル、1100グラム/モル、1200グラム/モル、1300グラム/モル1400グラム/モル、1500グラム/モル、1800グラム/モル以上、または他の好適な分子量であってもよい。また、上記モノマーの上記分子量は約2000グラム/モル、1900グラム/モル、1800グラム/モル、1700グラム/モル、1600グラム/モル、1500グラム/モル、1400グラム/モル、1300グラム/モル、1200グラム/モル、1100グラム/モル、1000グラム/モル、900グラム/モル、800グラム/モル、700グラム/モル、600グラム/モル、500グラム/モル未満、または他の好適な分子量であってもよい。上記の組合せ（例えば、約100～約2000グラム/モル、約100～約1000個/モル、または約150～約500グラム/モルの分子量）も可能である。他の組み合わせも可能である。

10

【0059】

いくつかの態様において、得られるポリマーの平均分子量（例えば、数平均分子量、 M_n ）は、約1000グラム/モル、5000グラム/モル、10,000グラム/モル15,000グラム/モル、20,000グラム/モル50,000グラム/モル100,000グラム/モル200,000グラム/モル300,000グラム/モル400,000グラム/モル500,000グラム/モル、1,000,000グラム/モル、2,000,000グラム/モル、3,000,000グラム/モル、4,000,000グラム/モル以上、または他の好適な分子量であってもよい。また、得られるポリマーの上記分子量は、約5,000,000グラム/モル、4,000,000グラム/モル、3,000,000グラム/モル、2,000,000グラム/モル、1,000,000グラム/モル、500,000グラム/モル、400,000グラム/モル、300,000グラム/モル、200,000グラム/モル、100,000グラム/モル、50,000グラム/モル20,000グラム/モル、15,000グラム/モル、10,000グラム/モル、5000グラム/モル未満、または他の好適な分子量であってもよい。上記の組み合わせ（例えば、約1000～約5,000,000グラム/モルまたは約5000グラム/モル～約20,000グラム/モルの分子量）が可能である。他の組み合わせも可能である。上記分子量は、既知の方法、特にゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により決定することができる。

20

30

【0060】

理論に束縛されるものではないが、モノマー/コモノマーの分子量は、材料の蒸気圧と蒸発特性に影響を与えることが可能である。例えば、比較的低分子量のモノマーは非常に高い蒸気圧を示す。それに対応して、比較的高い分子量のモノマーを蒸発させることができない場合がある。しかしながら、当然のことながら、ポリマーを形成するために使用される特定の方法、得られる層の所望の材料特性、および/または他の要因に依存して、分子量を変えることが好適である。

【0061】

本明細書中に記載の組成物中の上記種類のポリマーを概して説明したが、電気化学電池中への上記ポリマーの組み込みについて説明する。本明細書中に記載の多くの態様は、リチウム充電式電気化学電池を説明するが、適当な電気化学電池の化合物を使用することができる。例えば、本明細書中には、リチウム/硫黄電池、他のリチウム金属電池またはリチウムイオン電池が記載されている。更に、リチウム電気化学電池を本明細書中に記載する場合はいつでも、それは、（アルカリ金属アノードを含む）如何なる類似のアルカリ金属電気化学電池を使用することができるものと解されるべきである。また、再充電可能な電気化学電池は、主に本明細書中に開示されているが、非充電式（一次）電気化学電池も同様に、本明細書中に記載のポリマー態様から有用であることを意図している。

40

【0062】

本明細書中に記載されているように、いくつかの態様において、電極や電気化学電池な

50

どの物品は、電極または電気化学電池と共に使用する電解質から電気活性物質を分離するための、本明細書中に開示されたポリマーの１つ以上を組み込んだ保護構造を含む。電気化学電池の電解質から電気活性層の分離が、（例えば、リチウム電池のための）再充電時の樹状突起形成の防止を含み、電解液中の電解質または構成要素（例えば、溶媒、塩およびカソード放電生成物）とのリチウムの反応を防止し、サイクル寿命を増加させ、安全性を向上する（例えば、熱暴走を防止する）様々な理由で望ましい。電解質と電気活性リチウム層の反応により、電池の内部抵抗を増加させ、定格電圧でバッテリーによって供給されることが可能な電流量を下げるができる、アノード上への抵抗膜バリアの形成をもたらすことができる。

【 0 0 6 3 】

リチウムおよび他のアルカリ金属アノードを保護するための様々な技術および構成要素が知られているが、これらの保護コーティングは、特に、充電式電池において、特定の課題を提供する。リチウム電池は各充放電サイクルにおけるリチウムアノードからのリチウムの除去および再めっきによって機能するので、リチウムイオンは、如何なる保護コーティングをも通過することができなければならない。上記コーティングはまた、アノードで材料が除去され、再めっきされるので、形態変化に耐えることができない。電気活性層を保護することにおける保護構造の有効性は、少なくとも部分的に、どれだけ良好に保護構造が電気活性層と一体化しているか、上記構造中の欠陥の存在、および／または保護構造の層の平滑性に依存する。多くの単一薄膜材料は、電気活性リチウム層の表面上に配置された場合、リチウムイオンを通過させ、リチウム表面の相当量を強制的に電流伝導に関与させ、特定の種（例えば、液体電解質および／または硫黄系カソードから発生する多硫化物）から金属リチウムアノードを保護し、カソードから移行し、高電流密度によって誘発される表面損傷を妨げるといふ必要な特性の全てを有していない。

【 0 0 6 4 】

本願発明者は、１組の態様において、電気活性層および本明細書中に記載のポリマーの少なくとも一部に形成された層を含む保護構造の組み合わせを含む、本発明のいくつかの態様を通じて本明細書中に記載の問題に対処する解決策を開発した。別の組の態様において、電気活性層は、保護構造に隣接して配置された本明細書中に開示された１つ以上のポリマーから形成されたポリマーゲル層と組み合わせて保護構造を含んでもよい。

【 0 0 6 5 】

別の組の態様において、本明細書中に記載の問題に対する解決策は、リチウムを含むアノード、または他の適当な電気活性物質、および上記電池のアノードと電解質との間に位置した多層構造体を含む物品の使用を含む。本明細書中に記載のように、多層構造体は、保護層または構造体として機能することができる。いくつかの態様において、多層構造体は、少なくとも第一のイオン伝導性材料層と、本明細書中に開示された１つ以上ポリマーから形成され、上記イオン伝導性材料に隣接して配置された少なくとも第一のポリマー層とを含んでもよい。この態様において、多層構造体は、イオン伝導性材料層とポリマー層を交互に繰り返す複数のセットを任意に含むことができる。アノードに悪影響を与える可能性のある特定の化学種（例えば、電解質中の種）の通過を制限しながら、多層構造体は、リチウムイオンの通過を可能にする。ポリマーは、それが最も必要である上記系、即ち、充放電時に形態変化が生じる電極の表面に柔軟性を付与するように、選択することができるので、この配置は重要な優位性を提供することができる。

【 0 0 6 6 】

別の態様において、本明細書中に記載の１つ以上のポリマーを、電気化学電池に使用される電気活性物質の活性表面と電解質との間に配置してもよい。ポリマーおよびポリマー層の他の構成もまた、本明細書中に記載されている。

【 0 0 6 7 】

図面に関して、図１は、１組の態様に係る電気化学電池において使用され得る物品の具体例を示す。この例示的な態様に示すように、物品１０は、電気活性層２０を含むアノード１５を含む。電気活性層は、電気活性物質（例えば、リチウム金属）を含む。いくらか

10

20

30

40

50

の態様において、電気活性層は、例えば、電気活性層 20 の活性表面 20' 上に配置されたイオン伝導性層 30a、および本明細書中に開示された 1 つ以上のポリマーから形成され、イオン伝導性層 30a 上に配置された層 30b を含むことが可能である、保護構造 30 によって覆われてもよい。上記保護構造は、いくつかの態様において、電解質中の特定の化学種との反応から電気活性物質を保護するのに有効なバリアとして作用することが可能である。いくつかの態様において、物品 10 は、保護構造体に隣接して、例えば電気活性層の反対側に配置することができる電解質 40 を含む。電解質は、イオンの貯蔵および輸送のための媒体として機能することが可能である。いくつかの例では、電解質 40 は、本明細書中に開示される組成物から形成されたゲルポリマー電解質を含むことが可能である。

10

【0068】

別の層「によって覆われた」、別の層「の上の」、または別の層「に隣接する」層とは、それが直接、上記層によって覆われ、上記層上または上記層に隣接すること、或いは介在層が存在してもよいことができることを意味する。別の層「に直接隣接する」、別の層「の直接上の」または別の層「に直接隣接する」層とは、介在層が存在しないことを意味する。また、層が別の層「によって覆われた」、別の層「の上の」、または別の層「に隣接する」ものである場合、層全体または層の一部によって覆われ、層全体または層の一部の上、または層全体または層の一部に隣接してもよいと解されるべきである。

【0069】

図 1 は、例示的な図であり、いくつかの態様において、図に示される全ての構成要素が存在する必要はないと認識されるべきである。更に他の態様において、図に示されていない更なる構成要素が、本明細書中に記載された物品中に存在してもよい。以下により詳細に記載されるように、例えば、場合によって、保護構造体 30 は、3、4、5、またはそれ以上の層を含む多層構造であってもよい。別の例では、図 1 には電気活性層の表面上に配置されたイオン伝導性層 30a が示されているが、他の態様において、層 30b が電気活性層の表面上に配置されてもよい。他の構成も可能である。

20

【0070】

前述のように、いくつかの態様において、層 30b は、1 つ以上の電子求引性基および/または電子供与性基を有する 1 つ以上のモノマーから形成されてもよい。いくつかの態様において、上記モノマーは、オレフィン系モノマー、アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、ビニル系モノマー、アルキニルモノマー、または他の適当なモノマーであってもよい。オレフィン系モノマーは、いくつかの例では、二重結合に結合した少なくとも 1 つの電子供与性基または二重結合に結合した少なくとも 1 つの電子求引性基を含んでもよい。いくつかの態様において、オレフィン系モノマーの少なくとも 1 つは、それぞれの二重結合が 1 つ以上の電子供与性基または 1 つ以上の電子求引性基に結合した少なくとも 2 つの二重結合を含む。上記モノマーが、ポリマーを形成するためにフリーラジカル機構に参与することができる。いくらかの態様において、上記モノマーは、上記モノマーの 1 つ以上の末端に位置するオレフィンを含む。他の態様において、モノマーは、それらに限定されないが、アルキニル基、ジエン、チオール、エポキシおよび他のヘテロアルキル基を含む、重合に好適な他の反応性基を含んでいてもよい。

30

40

【0071】

いくつかの例では、上記モノマーは、二官能性、三官能性または多官能性である。理論に束縛されるものではないが、分岐状および「マルチアーム」構造は、多官能性であると考えることができる。例えば、エタノールは単官能性であり、グリコールは二官能性であり、グリセロールは三官能性であり、ペンタエリトリールは四官能性である。二官能性モノマーの他の非限定的な例としては、それらに限定されないが、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,1'-(メチレンジ-4,1-フェニレン)ビスマレイミド、および N,N'-(1,4-フェニレン)ジマレイミドが挙げられる。

【0072】

50

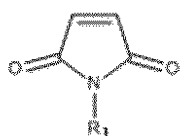
本明細書中に記載されるように、いくつかの態様において、モノマーまたは得られるポリマー（例えば、ポリマーの構造単位）は、少なくとも１つの電子求引性基を含む。本明細書中に記載されるモノマーにおける電子求引性基は、一般に、モノマーの反応中心から、またはポリマーの主鎖から電子を引き離す基を意味する。例えば、モノマー $\text{HC}=\text{CHF}$ におけるフッ素原子は、反応性オレフィン基に対する電子求引性基である。そのようなモノマーがポリマーに形成するのに使用される場合、上記フッ素基がポリマーの主鎖に対する電子求引する。本明細書中に記載の電子求引性基は、以下でより詳細に説明するように、異なる極性および反応性を有してもよい。電子求引性基は、荷電されていても、または非荷電であってもよい。

【００７３】

10

ポリマー組成物に関しては、１つの態様において、モノマーまたは得られるポリマーに含まれる上記少なくとも１つの電子求引性基は、多数の異なる化合物から選択されてもよい。例えば、少なくとも１つの電子求引性基を含むモノマーは、官能化オレフィン、一般構造：

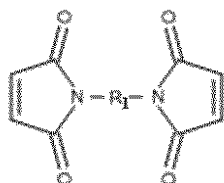
【化１２】



20

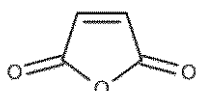
を有するマレイミド、一般構造：

【化１３】



を有する（ビス）マレイミド、または一般構造：

【化１４】



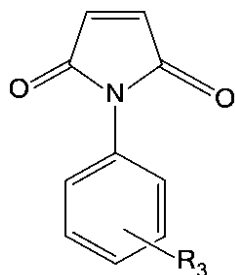
30

を有する無水マレイン酸であってもよい。

【００７４】

他の態様において、上記少なくとも１つの電子求引性基を含むオレフィン系モノマーは、式（Ⅰ）：

【化１５】



40

(Ⅰ)

(式中、

R_3 は、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CHR}_4-\text{CH}_2-\text{O})_n-R_5$ であり、

R_1 は、メチルまたは水素であり、

50

R_1 は、 $C_1 \sim C_4$ - アルキルであり、

m は、0 または 1 であり、

n は、1 ~ 50 の整数であり、

R_3 は、ベンゼン環の（マレイミド環に対して）オルト、メタまたはパラ - 位に配置される）

のモノマーから選択される。

【0075】

完全を期すために、上記態様において、式（I）に関して、少なくとも1つの置換基 R_3 、好ましくはただ1つの置換基 R_3 は、必須的に存在する。上記置換基 R_3 は、式（I）の化合物のベンゼンに、それぞれの化合物のマレイミド環に対して、オルト、メタまたはパラ - 位に存在してもよい。 R_3 で置換されていない、それぞれのベンゼン環の残りの位置は、結果によって炭素含有置換基で置換されていないが、水素原子で置換されているだけである。

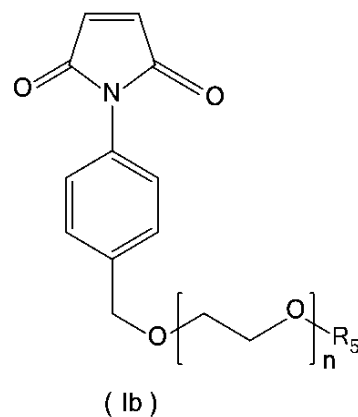
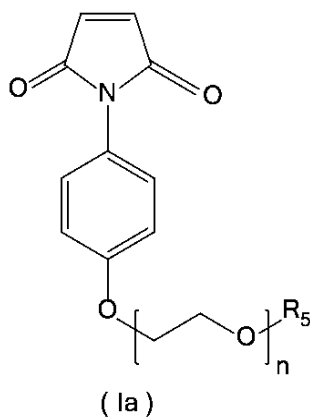
10

【0076】

式（I）に関する上記態様に対する具体的を、式（1a）または（1b）の化合物として以下に示す。両方の場合において、置換基 R_3 は、それぞれの化合物のマレイミド環に対してベンゼン環のパラ位に配置されている。両方の式（1a）および（1b）は1 ~ 50（ポリエチレンオキシドに基づく単位）の長さ（ n ）を有するポリエチレンオキサイド鎖を視覚化したものである。置換基 R_4 は、両方の場合において、水素である。置換基 R_5 は、メチル、エチル、プロピルまたはブチルなどの $C_1 \sim C_4$ - アルキルである。上記2つの式は、 n の規定に関して、式（1a）では0であり、式（1b）では1である点で異なる。

20

【化16】



30

【0077】

他の態様において、モノマーまたは得られるポリマーに組み込まれた電子求引性基（例えば、ポリマーの繰り返し単位または構造単位）には、それらに限定されないが、ハロアルキル、 $-CN$ 、 $-COOR_1$ 、 $-C(=O)R_1$ 、 $-CON(R_1)_2$ 、 $-CONR_1$ 、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-SO_3R_1$ 、 $-SO(OR_1)_2$ 、 $-SO(OR_1)H$ 、 $-SOR_1$ 、 $-SO_2R_1$ 、 $-PO(OR_1)_2$ 、 $-PO(OR_1)H$ 、並びに $-NR^{3+}$ および $-NH^{3+}$ などのプロトン化アミン基および $-CF_3$ が挙げられる。二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を有するオレフィン系モノマーを含むいくつかの態様において、二重結合に1, 2 - 位で結合した2つの電子求引性基は、5員から6員の、置換または非置換の、不飽和環または複素環の二重結合と共に形成してもよい。他の態様において、マレイミド構造は、フェニル/アリールが求引性基ではなく、オレフィン基に結合した両方のカルボニル基が電子求引性であるところに使用される。このような態様において、求引効果は、過フッ素化アリール、スルホン化アリール、または他の適当な部分などの特定の部分を使用することによって高めることができる。

40

【0078】

理論に束縛されるものではないが、（例えば、本明細書中に記載の官能化オレフィン、

50

マレイミド、(ビス)マレイミド、無水マレイン酸、および/または他の電子求引性基を含む)上記基の各々は、特定の官能基 R_1 に関係なく、電子求引性を示してもよい。更に、 R_1 は電子求引性または電子供与性を示してもよく、或いはいくつかの例では、電子求引性または電子供与性のどちらでもなくともよい。いくつかの態様において、 R_1 は、得られるポリマーに伝導性を提供する官能性を示してもよい。上記化合物において、 R_1 は、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族(例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル)；置換または非置換の環状(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル、またはシクロアルキニル)；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)、例えば置換または非置換の、分岐状または非分岐状のエチレンオキシドおよび置換または非置換の、分岐状または非分岐状のプロピレンオキシド；金属イオン；アニオン基；リチウム含有基または伝導性塩(例えば、 $-SO_2NLiSO_2CF_3$ 、アリール- SO_3Li (例えば、 $-PhSO_3Li$)またはアルキル- SO_3Li)；および/またはそれらの適当な混合物から成る群から選択される。いくつかの態様において、得られるポリマーに伝導性を提供するために、 $-CH_2CH_2O-$ が含まれてもよい。いくつかの態様において、 R_1 はオレフィン二重結合に結合した少なくとも1つの更なる電子供与性基または電子求引性基に結合していてもよい。

10

20

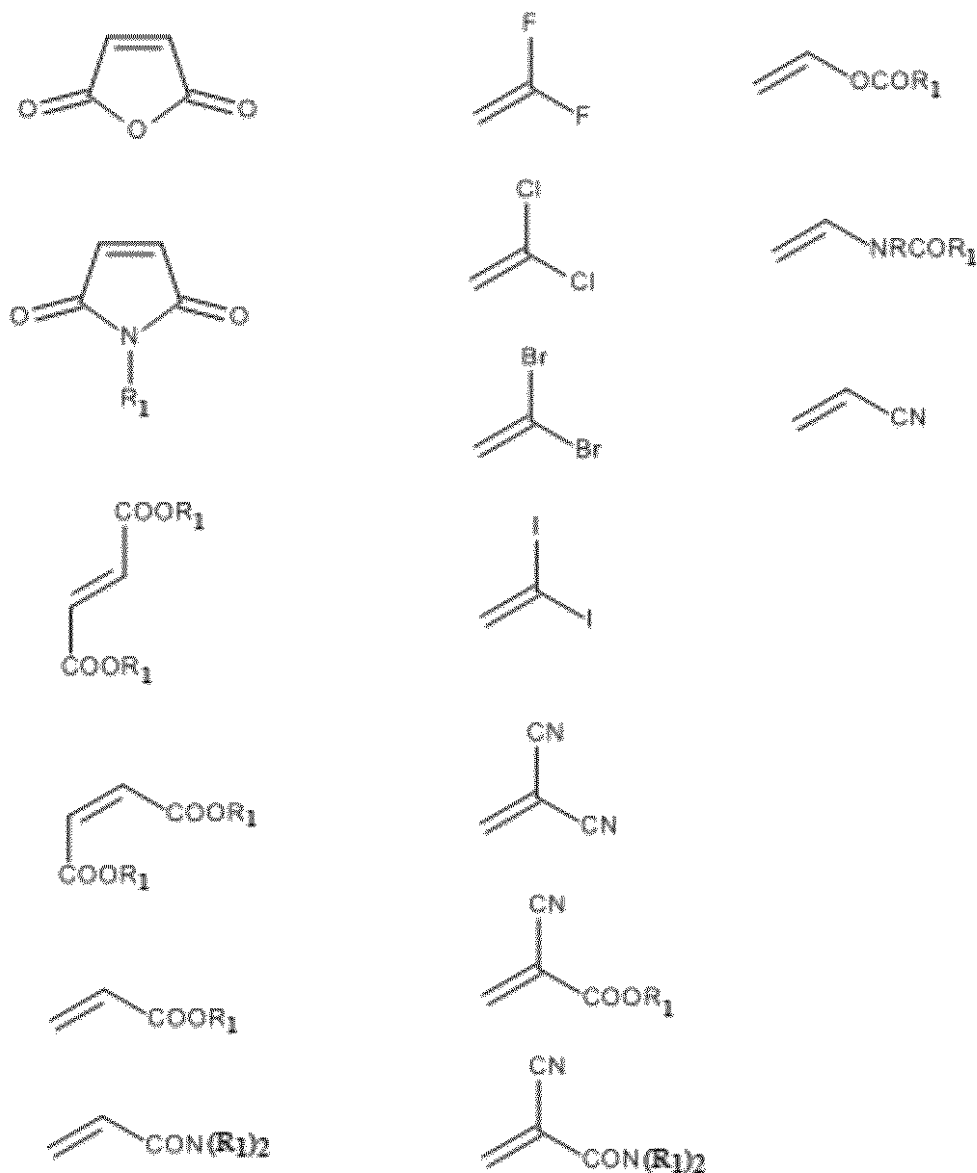
【0079】

上記電子求引性基がヘテロアリール基を含む態様において、上記ヘテロアリール基は、例えば、3員、4員、5員または6員環であってもよい。いくつかの態様において、ヘテロアリール基は、ヘテロアリール構造の環中に1つ以上(例えば、2つ、3つ)のヘテロ原子を含む。上記1つ以上のヘテロ原子は、それぞれ例えば、窒素、酸素、硫黄、またはリンであってもよい。

【0080】

電子求引性基を組み込むオレフィン系モノマーのいくつかの非限定的な例を以下に示す。

【化 17】



10

20

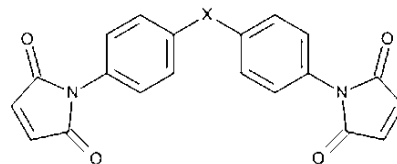
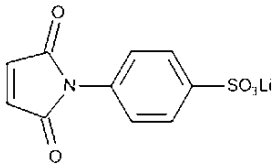
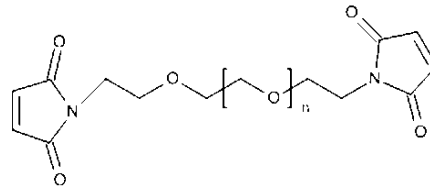
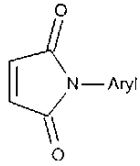
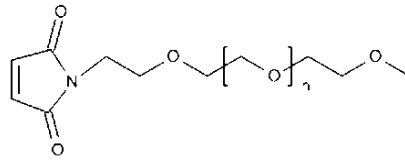
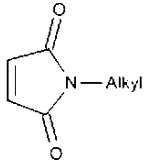
30

40

【0081】

官能化マレイミドの特定の非限定的な例を以下に示す。マレイミドの使用に加えて、上記モノマーは(ビス)マレイミドを含んでもよい。上記態様において、Xは、置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族(例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、またはシクロアルキニル);置換または非置換の環状;置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式;置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族;置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル;置換または非置換のアリール;または置換または非置換のヘテロアリール、酸素または硫黄であってもよい。いくつかの場合において、Xは、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)、例えば置換または非置換の、分岐状または非分岐状のエチレンオキシドおよび置換または非置換の、分岐状または非分岐状のプロピレンオキシド;金属イオン;アニオン基;リチウム含有基または伝導性塩、例えばリチウム含有伝導性塩(例えば、 $-\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ 、アリール $-\text{SO}_3\text{Li}$ (例えば、 $-\text{PhSO}_3\text{Li}$)またはアルキル $-\text{SO}_3\text{Li}$);および/またはそれらの適当な混合物である。

【化 18】



10

【0082】

本明細書中に記載されているように、いくつかの態様において、モノマーまたは得られるポリマー（例えば、ポリマーの構造単位）は、少なくとも1つの電子供与性基を含む。本明細書中に記載されるモノマーおよびポリマーにおける電子供与性基は、一般に、モノマーの反応中心に、またはポリマーの主鎖に電子を供与する基を意味する。例えば、モノマー $\text{HC}=\text{CHOCH}_3$ 中の $-\text{OCH}_3$ 基が、反応性オレフィン基に対する電子供与性基である。そのようなモノマーを、ポリマーを形成するために使用する場合、 $-\text{OCH}_3$ 基が、ポリマーの主鎖に対して電子供与性である。本明細書中に記載される電子供与性基は、以下でより詳細に説明するように、異なる極性および反応性を有してもよい。電子供与性基は、荷電されていても、または非荷電であってもよい。

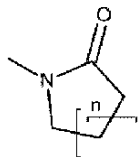
20

【0083】

いくつかの態様において、モノマー（例えば、コモノマー）中に含まれる電子供与性基は、官能化オレフィンであってもよい。いくつかの態様において、上記モノマーまたは得られるポリマー（例えば、ポリマーの構造単位）に含まれる電子供与性基は、例えば、アルキルアミノ、ヘテロアリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、 $-\text{OCOR}_2$ 、 $-\text{NR}_2\text{COR}_2$ 、 $-\text{OR}_2$ 、 $-\text{SR}_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)_2\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_2)\text{H}_2$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)_2\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)\text{H}_2$ 、

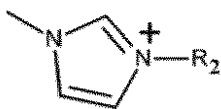
30

【化 19】



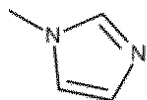
40

【化 20】



および

【化 2 1】



の少なくとも 1 つを含んでもよい。

【0084】

上記化合物において、 R_2 はそれぞれ、水素；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の脂肪族；置換または非置換の環状；置換または非置換の、分岐状または非分岐状の非環式；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のヘテロ脂肪族；置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアシル；置換または非置換のアリール；置換または非置換のヘテロアリール、置換または非置換の、分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ(アルキレンオキシド)、例えば置換または非置換の、分岐状または非分岐状のエチレンオキシドおよび置換または非置換の、分岐状または非分岐状のプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびエチレンオキシド/プロピレンオキシド混合物；金属イオン；アニオン基；リチウム含有基または伝導性塩、例えばリチウム含有伝導性塩（例えば、アリール- SO_3Li （例えば、 $-PhSO_3Li$ ）、アルキル- SO_3Li および $-SO_2NLiSO_2CF_3$ ）；および/またはそれらの適当な混合物から選択されてもよい。上記化合物のいくつかにおいては、 n は 1、2 または 3 である。いくつかの態様において、 $-CH_2CH_2O-$ は、得られるポリマーに伝導性を提供するために含まれてもよい。いくつかの態様において、 R_2 は、オレフィン二重結合に結合した少なくとも 1 つのさらなる電子供与性基または電子求引性基に任意に結合していてもよい。電子供与性基がヘテロアリール基を含む態様において、ヘテロアリール基は、例えば、3-、4-、5-、または 6-員環であってもよい。いくつかの態様において、ヘテロアリール基は、ヘテロアリール構造環中に 1 つ以上（例えば、2 つ、3 つ）のヘテロ原子を含む。1 つ以上のヘテロ原子は、それぞれ例えば、窒素、酸素、硫黄、またはリンであってもよい。

【0085】

いくつかの態様において、電子供与性基を含むモノマーは、エーテル基を含んでもよい。いくつかの態様において、上記エーテル基は、ポリエーテル基（例えば、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレンオキシド）であってもよい。例えば、ポリエチレングリコール単位は、式 $-C_2H_4O-$ （式中、 n は 1 より大きい整数である）によって定義することができる。いくつかの態様において、 n は 2 以上、3 以上、4 以上、6 以上、8 以上、10 以上、20 以上、30 以上、40 以上、または他の適当な値であってもよい。以上、20 以下である。いくつかの態様において、 n は 50 以下、40 以下、30 以下、20 以下、10 以下、8 以下、6 以下、4 以下、2 以下、または他の適当な値であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、 n は 1 以上および 50 以下であってもよい）。 n の他の範囲も可能である。

【0086】

上記に加えて、1 組の態様において、モノマーおよびコモノマーの少なくとも 1 つは、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、エチレンオキシド/プロピレンオキシド混合物、リチウム化スルホネート基、リチウム化カルボキシレート基およびリチウム化トリフルオロメタンスルホニルイミド基から成る群から選択される少なくとも 1 つの官能基を含む。1 つの特定の態様において、モノマーおよびコモノマーの少なくとも 1 つは、ポリ(エチレンオキシド)を含む。

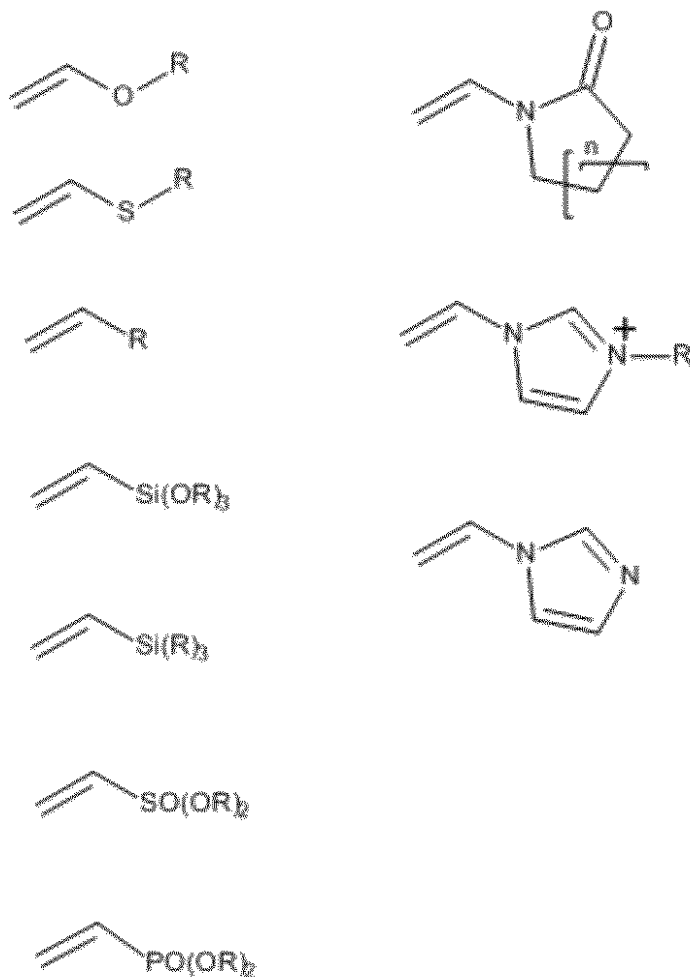
【0087】

いくつかの場合において、上記モノマーは、ビニルエーテルであってもよい。ビニルエーテルの非限定的な例には、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルおよびシクロヘキシルビニルエーテルが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

電子供与性基を組み込んだモノマー（例えば、コモノマー）のいくつかの非限定的な例を以下に示す。

【 化 2 2 】



10

20

30

【 0 0 8 9 】

本明細書中に記載された上記の態様のいくつかは、電子求引性基を組み込んだモノマーおよび電子供与性基を組み込んだコモノマーの共重合を含むが、他の態様において、上記モノマーおよびコモノマーの両方の官能性を単一のハイブリッドモノマーに組み合わせてもよい。いくつかの態様において、ハイブリッドモノマーから形成された得られるポリマーは、電子求引性基および電子供与性基を含む。例えば、重合に適したオレフィンまたは他の反応基から成るハイブリッドモノマーは、電子求引性基として作用する官能基および電子供与性基として作用する官能基の両方を用いて官能化してもよい。いくつかの態様において、上記モノマーは、少なくとも2つの二重結合、上記二重結合の1つに結合した少なくとも1つの電子求引性基および上記二重結合の別の1つに結合した少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーである。1つの特定の態様において、少なくとも2つの二重結合を有するオレフィン系モノマーは、少なくとも1つのマレイミドまたは無水マレイン酸および少なくとも1つのビニルエーテルを含む。

40

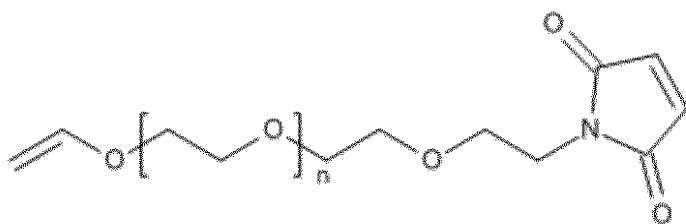
【 0 0 9 0 】

従って、1つの態様において、少なくとも1つの電子求引性基および少なくとも1つの電子供与性基を有するオレフィン系モノマーを、表面上に被覆（およびその後の重合）することによって、層を形成する。また、ハイブリッドモノマーは、1つ以上の各タイプの官能基を含んでもよい。ハイブリッドモノマーに含まれる上記特定の官能基は、電子供与

50

性基を含む別のモノマーおよび電子吸引性基を含む別のコモノマーのための前述の官能基から選択することができる。ハイブリッドモノマーの1つの非限定的な例を以下に示すが、マレイミドのカルボキシル基が電子求引性基として作用し、ポリエチレングリコール基が電子供与性基として作用する。

【化23】



10

【0091】

上記の化合物を含むいくつかの態様において、 n が1より大きい整数である。例えば、 n は、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上、20以上、30以上、40以上、または他の適当な値であってもよい。いくつかの態様において、 n は、50以下、40以下、30以下、20以下、10以下、8以上、6以上、4以下、2以下、または他の適当な値であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、 n は1以上および50以下であってもよい）。 n の他の範囲も可能である。

20

【0092】

本明細書中に記載されるように、1組の態様において、電子求引性基を含むモノマーおよび電子供与性基を含むコモノマーは、それぞれ、マレイミド（または無水マレイン酸）およびビニルエーテルであってもよい。具体的には、電子求引性基を含むモノマーは、本明細書中に記載されたモノマー、例えばN-フェニルマレイミド、ビスマレイミド、ポリエチレンオキシドマレイミド、または他の適当な官能化マレイミド（または無水マレイン酸）であってもよい。電子供与性基を含むコモノマーは、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、または他の適当な官能化ビニルエーテルであってもよい。

【0093】

モノマーおよびコモノマーの両方の官能性が単一のハイブリッドモノマーに組み合わされたいくつかの態様において、得られるポリマーは、少なくとも1つのマレイミドまたは無水マレイン酸と、少なくとも1つのビニルエーテルとを含むオレフィン系モノマーの重合により形成されてもよい。

【0094】

いくつかの態様において、ポリマーは、置換または非置換の分岐状または非分岐状のアルキレンオキシドまたはポリ（アルキレンオキシド）（例えば、エチレンオキシド、ポリ（エチレンオキシド）、プロピレンオキシド、またはポリ（プロピレンオキシド））、金属イオン；アニオン性基；リチウム含有基、例えば、伝導性塩（例えば、 $-SO_2NLi$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-ArSO_3Li$ （例えば、 $-PhSO_3Li$ ）またはアルキル- $-SO_3Li$ などのリチウム含有伝導性塩）、および/またはそれらの適当な混合物を含む。

40

【0095】

本明細書中に記載されるように、いくつかの態様において、本明細書中に記載されたモノマーおよび/またはポリマーは、例えばリチウム塩の形の、例えばリチウムイオンなどの1つ以上のリチウム含有基を含む。例えば、 R_1 および/または R_2 は、リチウムイオン（例えば、リチウム塩）を含んでもよく、および/またはいくつかの態様において、リチウムイオンに対して伝導性であってもよい。そのようなモノマーおよび/またはポリマーは、電解液中に溶解したリチウム塩を添加しなくてもリチウムイオンに対して本質的に伝導性であってもよい。いくつかの態様において、そのようなモノマーおよび/またはポリマーは、イオン伝導性を高めるために電解液中に溶解された1つ以上のリチウム塩と組

50

み合わせてもよい。例えば、そのようなモノマーおよび/またはポリマーは、1つ以上のリチウム塩（例えば、リチウム含有基）を含むことにより、本質的にイオン伝導性であってもよく、電気化学電池と共に使用される電解質に含まれる同一のリチウム塩の1つ以上と組み合わせてもよい。

【0096】

1つの態様において、上記モノマーの少なくとも1つが二官能性または多官能性（すなわち、架橋性）である。例えば、単官能性であるかもしれないビニルエーテル（例えば、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテル）をビスマレイミドと共に使用することができる。別の態様において、両方のモノマーが多官能性である。更に別の態様において、両方のモノマーは単官能性である。

10

【0097】

上記態様のいくつかでは、上記モノマーおよびコモノマーは、1:1モル比で重合される。所望であれば、1:1以外の比での重合が可能である。例えば、電子求引性基を含むモノマーの電子供与性基を有するコモノマーに対する比（例えば、反応混合物中および/または得られるポリマー中での）は、例えば、0.1:1以上、0.2:1以上、0.5:1以上、0.7:1以上、1:1以上、1.5:1以上、2:1以上、3:1以上、5:1以上、10:1以上であってもよい。いくつかの場合において、例えば、電子求引性基を含むモノマーの電子供与性基を有するコモノマーに対する比（例えば、反応混合物中および/または得られるポリマー中での）は、例えば、10:1以下、5:1以下、3:1以下、2:1以下、1.5:1以下、1:1以下、0.7:1以下、0.5:1以下、0.2:1以下、0.1:1であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、0.1:1以上および1:1以下の比）。他の範囲も可能である。1つの例として、いくつかの態様において、過剰ビニルエーテル（電子供与性基）が、最終的な共重合材料のための可塑剤として作用するように供給されてもよい。従って、得られる共重合体の構造特性およびイオン伝導特性を、供給されるモノマーおよびコモノマーの比を選択することによって調整することができる。

20

【0098】

上記態様のいくつかでは、電子供与性基に結合した二重結合の電子求引性基に結合した二重結合に対するモル比は、約1:1である。所望であれば、1:1以外のモル比が可能である。例えば、電子供与性基に結合した二重結合の電子求引性基に結合した二重結合に対するモル比（例えば、反応混合物中の）は、例えば、0.1:1以上、0.2:1以上、0.5:1以上、0.7:1以上、1:1以上、1.5:1以上、2:1以上、3:1以上、5:1以上、10:1以上であってもよい。場合によって、電子供与性基に結合した二重結合の電子求引性基に結合した二重結合に対するモル比（例えば、反応混合物中の）は、例えば、10:1以下、5:1以下、3:1以下、2:1以下、1.5:1以下、1:1以下、0.7:1以下、0.5:1以下、0.2:1以下、0.1:1であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、0.1:1以上および1:1以下の比）。他の範囲も可能である。

30

【0099】

上記の範囲は電子求引性基を含むモノマーの電子供与性基を有するコモノマーに対する比を説明しているが、2種以上のモノマーが存在する（例えば、電子求引性基を含む1つ以上のモノマーおよび/または電子供与性基を有する1つ以上のコモノマー）態様において、異なるモノマー間の異なる比が存在してもよいことは当然である。例えば、反応混合物および/または得られるポリマーは、上記の範囲などの第一範囲内である電子求引性基を含む第一モノマーの電子供与性基を有するコモノマーに対する比を有してもよく、上記反応混合物および/または得られるポリマーは、上記の範囲などの第二範囲内である電子求引性基を含む第一モノマーの電子供与性基を有するコモノマーに対する比を有してもよい。上記第一および第二の範囲は、同じでも異なってもよい。

40

【0100】

本明細書中に記載のように、特定のモノマー/コモノマーから形成されるポリマーは、

50

特定の電気化学システム用の他の材料と比較して、有利な特性を有するかどうかを決定することが望ましい場合がある。従って、簡単なスクリーニング試験を、候補材料間で選択するのを助けるのに使用することができる。1つの簡単なスクリーニング試験は、電気化学電池内の所望の化合物から得られるポリマーの層を、例えば、電池内のセパレータとして配置することを含む。電気化学電池は、そのときには複数の放電/充電サイクルを受けてもよく、電気化学電池を、制御システム中に比べて、阻害または他の破壊挙動が起こるかどうかについて観察することができる。制御システムと比較して、阻害または他の破壊挙動が上記電池のサイクル中に観察される場合、組み立て電気化学電池内でのポリマーの加水分解、または他の可能な劣化メカニズムを示すことができる。同じ電気化学電池を使用すると、当業者に公知の方法を用いて、ポリマーの電気伝導性とイオン伝導性を評価することも可能である。測定値を、候補物質の間で選択するために比較することができ、対照における基準材料と比較するために使用することができる。

10

【0101】

ポリマーが好適な機械的強度を有するかどうかを決定するための別の簡単なスクリーニング試験を、好適な機械的試験方法、それらに限定されないが、例えばデュロメータ試験、引張試験機を用いる降伏強度試験、および他の適当な試験方法を用いて達成してもよい。1組の態様において、上記ポリマーは、金属リチウムの降伏強度以上の降伏強度を有する。例えば、上記ポリマーの降伏強度は、金属リチウムの降伏強度の約1倍、2倍、3倍、または4倍よりも大きくてもよい。いくつかの態様において、上記ポリマーの降伏強度は、金属リチウムの降伏強度の10倍以下、8倍以下、6倍以下、5倍以下、4倍以下、または3倍以下である。上記範囲の組み合わせも可能である。1つの特定の態様において、上記ポリマーの降伏強度は、約 10 kg/cm^2 （即ち、約 980 kPa ）より大きい。上記限界値より大きいまたは小さい他の降伏強さも可能である。上記ポリマーを特徴づける他の簡単な試験もまた、当業者によって行うことができる。

20

【0102】

理論に束縛されるものではないが、得られるポリマーの様々な温度での強度は、ガラス転移温度に関係する。従って、いくつかの例では、上記ポリマーのガラス転移温度は、約100、110、120、130、140、150、または他の適当な温度以上であってもよい。更に、上記ガラス転移温度は、約200、190、180、170、160、または他の適当な温度以下であってもよい。例えば、上記ガラス転移温度は、約120~200または約150~180であってもよい。上記範囲の他の組み合わせも可能である。いくつかの態様において、上記ポリマーは、ガラス転移温度を示さない。

30

【0103】

リチウム硫黄電池における特定の問題は、高温、例えば150~230で観察することができ、電池を完全な破壊導く熱暴走である。電極を保護するためのポリマーコーティングを含む保護層の使用などの様々な方法が、熱暴走を防止するために提案されてきた。しかしながら、そのような方法は、多くの場合、容量の非常に大きな減少につながる。上記容量の損失は、他の中でも、再充電時のリチウム樹状突起の形成、 Li_2S_3 、 Li_2S_4 または Li_2S_6 などの可溶性のリチウム硫化物の形成による硫黄の損失、多硫化物シャトル(poly sulfide shuttle)、充電または放電時の体積変化などに基づくものであった。

40

【0104】

いくつかの態様において、本明細書中に記載の電気化学電池は、熱暴走を経験することなく、比較的高い温度でサイクルを受けることができる。用語「熱暴走」は、当業者によって理解されており、電気化学電池が充電および放電時に発生する熱を、電池内で制御されない温度上昇を防止するのに十分速く放散することができない状況を表す。多くの場合、電気化学電池を発火させ得る熱暴走中に（例えば、電気化学反応は、熱を更に発生させる電気化学反応の速度を増加させる熱を発生する）ポジティブフィードバックループを形成することができる。いくつかの態様において、電気化学電池は、熱暴走が電気化学電池

50

の動作の比較的高い温度で観察されないように（例えば、ポリマー層の一部として、任意に高分子電解質として、）本明細書中に記載のポリマーを含むことができる。どのような特定の理論にも束縛されるものではないが、本明細書中に記載のようなポリマーは、電気化学電池中のリチウム（例えば、金属リチウム）とカソード活性物質（例えば、元素状硫黄などの硫黄）との間の反応を遅くすることができ、熱暴走が起きるのを阻害する（例えば、防止する）。また、上記ポリマーはリチウムとカソード活性物質との間の物理的バリアとして働くことができ、熱暴走が起きるのを阻害する（例えば、防止する）。

【0105】

いくつかの態様において、本明細書中に記載されたポリマーは、熱暴走を低減または排除するのを助けることができる。これは、本明細書中に記載されたポリマーの多くは、高温に対して安定であるという事実によるものである。いくつかの態様において、上記ポリマーは、電気化学電池が熱暴走を経験することなく、（例えば、電気化学電池の外表面で測定される）約130 以下、約150 以下、約170 以下、約190 以下、約210 以下、約230 以下、約250 以下、約270 以下、約290 以下、約300 以下、約320 以下、約340 以下、約360 以下、または約370 以下の温度で（例えば、連続的に充電および放電される）電気化学電池の操作を助ける。いくつかの態様において、本明細書中に記載されたポリマーは、約200 、約250 、約300 、約350 、または約370 より高い分解温度を有する。

【0106】

いくつかの態様において、電気化学電池を、発火することなく、前述の温度のいずれかで動作させることができる。いくつかの態様において、本明細書中に記載の電気化学電池は、熱暴走を経験することなく（例えば、周囲温度および圧力で）、かつ補助冷却機構（例えば、電気化学電池外部の熱交換器、電気化学電池外部の活性流体冷却など）を用いることなく、比較的高い温度（例えば、前述の温度のいずれか）で動作させることができる。

【0107】

電気化学電池における熱暴走の存在は、当業者には確認することができる。いくつかの態様において、熱暴走は、1つ以上の溶融成分、成分または材料間の拡散および/または混合、ある特定の副生成物の存在、および/または電池の発火により確認することができる。

【0108】

共重合の前に、前述のモノマーおよびコモノマーは、適当な被覆技術を用いて表面上に被覆されてもよい。例えば、モノマーを、電子ビーム蒸着、真空熱蒸着、レーザアブレーション、化学蒸着、熱蒸着、プラズマ支援化学真空蒸着、レーザ強化化学蒸着、ジェット蒸着、および押出などの方法によって被覆してもよい。モノマーはまた、スピンコーティング法、ドクターブレード法、スプレーコーティング法、ダイヘッドコーティング法、Maye Rロッド法、および溶液流延法によって被覆してもよい。モノマーを被覆する別の方法には、モノマー/コモノマー溶液を真空中でフラッシュ蒸着させ、続いて表面上の層として凝縮させ、重合させるフラッシュ蒸着を含む。Yializisの米国特許第4,954,371号明細書には、より詳細に方法が記載されている。フラッシュ蒸着もまた、例えば、Affinitoらの米国特許第5681,615号明細書に記載されているように、塩を含むポリマー層の被覆のために使用することができる。上記モノマーを被覆するために用いられる特定の技術は、被覆される材料、所望の層の厚さ、および当業者には明らかである他のパラメータに依存する。被覆後、共重合反応は、紫外線光、電子ビーム、熱エネルギー、または他の適当なエネルギー源によって開始されてもよい。しかしながら、紫外線光および熱エネルギーなどのラジカル重合のための技術の組み合わせを使用することもできる。

【0109】

本明細書中に記載のように、1つの特定の態様において、電気化学電池に使用するための要素を形成するための方法は、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基を含

10

20

30

40

50

む少なくとも1つのオレフィン系モノマーおよび二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基を含む少なくとも1つのオレフィン系モノマーを表面に被覆する工程、およびフリーラジカル機構を用いて上記モノマーを重合して、ポリマー層を形成する工程、を含む。いくつかの態様において、上記少なくとも1つの電子求引性基を有するオレフィン系モノマーは、マレイミドまたは無水マレイン酸を含み、少なくとも1つの電子供与性基を含むモノマーは、ビニルエーテルを含む。

【0110】

1つ以上のモノマーを表面（例えば、金属表面またはセラミック／ガラス表面）上に被覆する態様において、表面／基材に得られるポリマーを結合するための官能基を有する第三のモノマー（または第二のモノマー）（例えば、電子吸引性基、電子供与性基を含む、またはどちらも含まないモノマー）を含むことが望ましい。1つの態様において、反応混合物（例えば、液体モノマーフィルム）における、第一のモノマー（例えば、電子求引性基を含むモノマー）に対する第三のモノマーのモル百分率、または第二のモノマー（例えば、電子供与性基を含むモノマー）に対する第三のモノマーのモル百分率は約0.1～約20モル％の範囲であってもよい。例えば、第一のモノマーまたは第二のモノマーに対する第三のモノマーのモル百分率は、0.1モル％以上、1モル％以上、5モル％以上、10モル％以上、または15モル％以上であってもよい。いくつかの態様において、第一のモノマーまたは第二のモノマーに対する第三のモノマーのモル百分率は、20モル％以下、15モル％以下、10モル％以下、5モル％以下、または1モル％以下であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、0.1モル％以上および5モル％以下）。他の範囲も可能である。

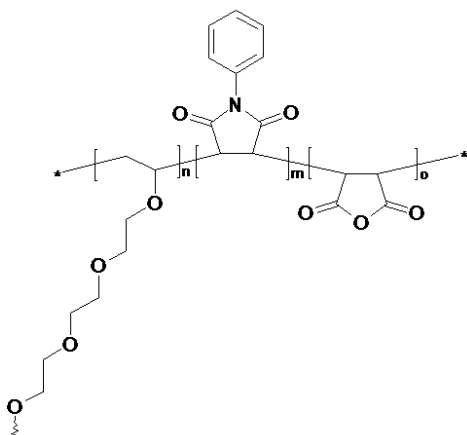
【0111】

金属基材にポリマーを連結するための第3のモノマーに含ませることができるアンカー基のいくつかの非限定的な例には、カルボン酸、カルボキシレート、グリシジル基、無水マレイン酸、ホスホン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、チオール、シラン、第一級および第二級アミノ基、エトキシシリ化エーテル、シロキサン、並びにアニオン性基が挙げられる。連結基を含む第三のモノマーが記載されたが、他の態様において、電子求引性基を有するモノマーおよび／または電子供与性基を有するモノマーの1つは、得られるポリマーを基材に連結するため、上記のものなどの官能基またはアンカー基を含んでもよい。

【0112】

特定の1組の態様においては、ポリマーは以下のモノマー：アルキレングリコールジエーテル（例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル）、無水マレイン酸およびマレイミド（例えば、N-フェニルマレイミド）の重合から形成されることができる。無水マレイン酸は、基材に、得られるポリマーを連結するために使用されてもよい。代表的なポリマーは、以下に示す。

【化24】



【0113】

いくつかの態様において、 n および m は、それぞれ独立して、約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70以上、または他の好適な値であってもよい。また、 n および m は、それぞれ独立して、約100、90、80、70、60、50、40、30、20、10、9、8、7、6、5以下、または他の好適な値であってもよい。例えば、 n および m は、それぞれ独立して、いくつかの態様において約1～100、または他の態様において約1～10であってもよい。上記範囲の他の組み合わせも可能である。いくつかの態様において、 $n : (m + o)$ の比は約1 : 1である。いくつかの態様において、 $n : (m + o)$ の比は1 : 1より大きい(例えば、1.5 : 1以上、2 : 1以上、3 : 1以上、5 : 1以上)。他の態様において、 $n : (m + o)$ の比は1 : 1より小さい(例えば、0.8 : 1以下、0.6 : 1以下、0.4 : 1以下、または0.2 : 1以下)。他の範囲も可能である。

10

【0114】

当然ながら、上記の示されたポリマーにおいて、 n で表される構造単位(例えば、アルキレングリコールジエーテル)、 m で表される構造単位(例えば、マレイミド)、および/または o で表される構造単位(例えば、マレイン酸無水物)の誘導体であってもよく、上記ポリマーは示された特定の構造単位を含む必要はない。更に、当然ながら、いくつかの態様において、上記 n で表される構造単位、および m または o のいずれかで表される構造単位は、ポリマー鎖中において、互いに対して交互に配置される。

【0115】

いくつかの態様において、電子求引性基を含むモノマーおよび電子供与性基を含むコモモノマーとの間にスペーサー基を含むことが有益である。可能なスペーサー基の例には、それらに限定されないが、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシドおよびポリブチレンオキシドが挙げられる。理論に束縛されるものではないが、上記スペーサー基を含むことによって、得られるポリマーのイオン伝導性が増加し、および/または上記ポリマーの柔軟性が改善されることが可能となる。更に、ポリエチレングリコールを含むことによる上記利点には、他の化学物質と比較した低い毒性および/または薄層の適用を可能にする高粘度を含んでもよい。いくつかの態様において、上記スペーサー基は、ポリマーの形態であり、構造単位(例えば、繰返し単位)を含む。他の態様においては、上記スペーサー基は、構造単位(例えば、繰返し単位)を含まない。上記スペーサー基は、上記ポリマーの1種以上のモノマー間にランダムまたは非ランダムに挿入されてもよい。

20

30

【0116】

一般的なクラスの化合物、特定の化合物および関連する官能基に関して、特定のモノマーおよびコモモノマーが上記のように記載されたが、上記モノマーおよびコモモノマーを、例えばラジカル重合法によって、重合されてしてもよい電子リッチおよび電子不足のパートナーとして記載することも可能である。モノマーおよびコモモノマーを説明するための1つのそのような方法には、それらに限定されないが、モノマーおよびコモモノマーの $Q - e$ スキームを含む。理論に束縛されるものではないが、上記 $Q - e$ スキームは、上記モノマーおよびコモモノマーの極性および反応性に関連する。例えば、 Q は、一般的に、 Q のより低い値に比べて、より反応性の高いモノマーを示す Q のより高い値を有するモノマー/コモモノマーの反応性を意味する。 e の値は、一般的に、電子不足の炭素二重結合を示す e の正の値および電子リッチの炭素二重結合を示す e の負の値を有するモノマー/コモモノマーの極性を意味する。理論に束縛されるものではないが、いくつかの態様において、上記 e の値は一定であり、上記 $Q - e$ スキームはモノマー自体よりむしろ、上記モノマーの遷移状態または基に対して適用することが可能である。

40

【0117】

1つの態様において、上記少なくとも1つの電子求引性基(例えば、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基)を含むモノマーの $Q - E$ スキームが、 $e > 0$ および $Q < 0.1$ であり、並びに上記少なくとも1つの電子供与性基(例えば、二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基)を含むコモモノマーの $Q - e$ スキームが $e < 0$ および Q

50

> 0.1である。別の態様において、上記少なくとも1つの電子求引性基（例えば、二重結合に結合した少なくとも1つの電子求引性基）を含むモノマーのQ-eスキームが、 $e > 0$ および $Q > 0.1$ であり、並びに上記少なくとも1つの電子供与性基（例えば、二重結合に結合した少なくとも1つの電子供与性基）を含むモノマーのQ-eスキームが $e < 0$ および $Q < 0.1$ である。いくつかの例では、上記少なくとも1つの電子求引性基を含むモノマーおよび上記少なくとも1つの電子供与性基を含むモノマーのQ値はほぼ等しい。

【0118】

用語「脂肪族」には、本明細書中で使用されるように、任意に1つ以上の官能基で置換された、飽和および不飽和の両方の、直鎖（即ち、非分岐状）、分岐状、非環式、環式、または多環式の脂肪族炭化水素を含む。当業者に明かなように、「脂肪族」には、それらに限定されないが、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、およびシクロアルキニル部分が包含するよう意図されている。従って、本明細書で用いられるように、用語「アルキル」は、直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を含む。類似の慣用語は、「アルケニル」、「アルキニル」などの他の上位概念の用語に適用される。更に、本明細書中で使用されるように、用語「アルキル」、「アルケニル」、「アルキニル」などは、置換および非置換の両方の基を包含する。いくつかの態様において、本明細書中で使用されるように、「低級アルキル」は、1～6個の炭素原子を有するそれらのアルキル基（環式、非環式、置換、非置換、分岐状または非分岐状の）を示すために使用される。

【0119】

いくつかの態様において、本明細書中に記載の化合物に用いられるアルキル、アルケニル、およびアルキニル基は、1～20の脂肪族炭素原子を含む。例えば、いくつかの態様において、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基は、2個以上の炭素原子、4個以上の炭素原子、6個以上の炭素原子、8個以上の炭素原子、10個以上の炭素原子、12個以上の炭素原子、14個以上の炭素原子、16個以上の炭素原子、または18個以上の炭素原子を有してもよい。いくつかの態様において、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基は、20個以下の炭素原子、18個以下の炭素原子、16個以下の炭素原子、14個以下の炭素原子、12個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、8個以下の炭素原子、6個以下の炭素原子、4個以下の炭素原子、または2個以下の炭素原子を有してもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、2個以上および6個以下の炭素原子）。他の範囲も可能である。

【0120】

例示的な脂肪族基としては、それらに限定されないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、-CH₂-シクロプロピル、ビニル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、シクロブチル、-CH₂-シクロブチル、n-ペンチル、sec-ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、シクロペンチル、-CH₂-シクロペンチル、n-ヘキシル、sec-ヘキシル、シクロヘキシル、-CH₂-シクロヘキシル部分等が挙げられ、またこれらは、1つ以上の置換基を有してもよい。アルケニル基としては、それらに限定されないが、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1-メチル-2-ブテン-1-イルなどが挙げられる。代表的なアルキニル基としては、それらに限定されないが、エチニル、2-プロピニル（プロパルギル）、1-プロピニルなどが挙げられる。

【0121】

本明細書中で使用されるように、用語「アルコキシ」または「チオアルキル」は、酸素原子を介して、または硫黄原子を介して親分子に結合した先に定義されたアルキル基を意味する。いくつかの態様において、上記アルコキシまたはチオアルキル基は、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基に関して本明細書中に記載の炭素原子の範囲などの炭素原子の範囲を含む。アルコキシ基の例には、それらに限定されないが、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、イソプロボキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシ、ネオペントキシ

、および n -ヘキソキシが挙げられる。チオアルキルの例には、それらに限定されないが、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、 n -ブチルチオなどが挙げられる。

【0122】

用語「アルキルアミノ」は、構造 - NHR' を有する基を意味し、式中、 R' は本明細書で定義されるような、脂肪族である。いくつかの場合において、本明細書中に記載のように、 R' は、 R_1 または R_2 であってもよい。いくつかの態様において、上記アルキルアミノ基は、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基に関して本明細書中に記載の炭素原子の範囲などの炭素原子の範囲を含む。アルキルアミノ基の例には、それらに限定されないが、メチルアミノ、エチルアミノ、 n -プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、シクロプロピルアミノ、 n -ブチルアミノ、tert-ブチルアミノ、ネオペンチルアミノ、 n -ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノなどが挙げられる。

10

【0123】

用語「ジアルキルアミノ」は、構造 - NRR' を有する基を意味し、式中、 R および R' はそれぞれ、本明細書中に定義されるように、脂肪族基である。いくつかの場合において、 R および R' は、本明細書中に記載のように、 R_1 または R_2 であってもよい。 R および R' は、ジアルキルアミノ部分において同じでも異なってもよい。いくつかの態様において、ジアルキルアミノ基は、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基に関して、本明細書中に記載の炭素原子の範囲などの炭素原子の範囲を含む。ジアルキルアミノ基の例には、それらに限定されないが、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジ(n -プロピル)アミノ、ジ(イソプロピル)アミノ、ジ(シクロプロピル)アミノ、ジ(n -ブチル)アミノ、ジ(tert-ブチル)アミノ、ジ(ネオペンチル)アミノ、ジ(n -ペンチル)アミノ、ジ(ヘキシル)アミノ、ジ(シクロヘキシル)アミノなどが挙げられる。いくつかの態様において、 R および R' は連結して、環状構造を形成する。得られる環状構造は、芳香族または非芳香族であってもよい。環式ジアミノアルキル基の例には、それらに限定されないが、アジリジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、ピロリル、イミダゾリル、1, 3, 4-トリアゾリル、およびテトラゾリルが挙げられる。

20

【0124】

本発明の化合物の上記の脂肪族（および他の）部分の置換基のいくつかの例には、それらに限定されないが、脂肪族；ヘテロ脂肪族；アリール；ヘテロアリール；アリールアルキル；ヘテロアリールアルキル；アルコキシ；アリールオキシ；ヘテロアルコキシ；ヘテロアリールオキシ；アルキルチオ；アリールチオ；ヘテロアルキルチオ；ヘテロアリールチオ； F ； Cl ； Br ； I ； $-\text{OH}$ ； $-\text{NO}_2$ ； $-\text{CN}$ ； $-\text{CF}_3$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ ； $-\text{CHCl}_2$ ； $-\text{CH}_2\text{OH}$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ； $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{R}_x$ ； $-\text{CO}_2(\text{R}_x)$ ； $-\text{CON}(\text{R}_x)_2$ ； $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_x$ ； $-\text{OCO}_2\text{R}_x$ ； $-\text{OCON}(\text{R}_x)_2$ ； $-\text{N}(\text{R}_x)_2$ ； $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}_x$ ； $-\text{NR}_x(\text{CO})\text{R}_x$ が挙げられ、式中、 R_x はそれぞれ独立して、それらに限定されないが、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキルを含み、前述および本明細書中に記載された脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキル置換基のいずれかが、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環式または非環式であってもよく、かつ前述および本明細書中に記載された上記アリールまたはヘテロアリール置換基のいずれかが置換または非置換であってもよい。一般的に適用可能な置換基の更なる例が、本明細書中に記載された実施例に示される特定の態様によって例示されている。

30

40

【0125】

一般に、本明細書中で使用される用語「アリール」および「ヘテロアリール」は、好ましくは 3 ~ 14 個の炭素原子を有する、安定な単環式または多環式、複素環式、多環式、およびポリ複素環式の非置換部分を指し、それぞれは、置換または非置換であってもよい。置換基は、それらに限定されないが、結果として安定な化合物の形成をもたらす、前述

50

の置換基のいずれか、すなわち、本明細書中に記載のように脂肪族部分のために、または他の部分について列挙した置換基が挙げられる。本明細書中に記載のいくつかの態様において、「アリール」は、1つまたは2つの芳香環を有する単環式または二環式炭素環系を意味し、それらに限定されないが、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インダニル、インデニルなどが挙げられる。いくつかの態様において、本明細書中で使用される、用語「ヘテロアリール」は、1つの環原子がS、OおよびNから選択され；0個、1個、または2つの環原子が、独立して、S、OおよびNから選択される更なるヘテロ原子であり；残りの環原子が炭素である；5～10個の環原子を有する環式の芳香族基を指し、上記基は、例えば、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアジアゾリル、オキサジアゾリル、チオフェニル、フラニル、キノリニル、イソキノリニルなどの環原子のいずれかを介して分子の残りの部分に結合される。

【0126】

アリールおよびヘテロアリール基は、非置換または置換であってもよいことは当然であり、置換には、独立して、以下の部分のいずれか1つ以上と、その上の、1つ、2つ、3つまたはそれ以上の水素原子の置換が含まれ、上記部分には、それらに限定されないが、脂肪族；ヘテロ脂肪族；アリール；ヘテロアリール；アリールアルキル；ヘテロアリールアルキル；アルコキシ；アリールオキシ；ヘテロアルコキシ；ヘテロアリールオキシ；アルキルチオ；アリールチオ；ヘテロアルキルチオ；ヘテロアリールチオ；-F；-Cl；-Br；-I；-OH；-NO₂；-CN；-CF₃；-CH₂CF₃；-CHCl₂；-CH₂OH；-CH₂CH₂OH；-CH₂NH₂；-CH₂SO₂CH₃；-C(O)R_x；-CO₂(R_x)；-CON(R_x)₂；-OC(O)R_x；-OCO₂R_x；-OCO₂N(R_x)₂；-N(R_x)₂；-S(O)₂R_x；-NR_x(CO)R_xが挙げられ、式中、R_xはそれぞれ独立して、それらに限定されないが、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキルを含み、前述および本明細書中に記載された脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキル置換基のいずれかが、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環式または非環式であってもよく、かつ前述および本明細書中に記載された上記アリールまたはヘテロアリール置換基のいずれかが置換または非置換であってもよい。一般的に適用可能な置換基の更なる例が、本明細書中に記載された実施例に示される特定の態様によって例示されている。

【0127】

本明細書中で使用されるように、「シクロアルキル」という用語は、具体的には、3～7個、好ましくは3～10個の炭素原子を有する基を意味する。好適なシクロアルキルには、それらに限定されないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどが挙げられ、それらは、他の脂肪族、ヘテロ脂肪族、または複素環式部分の場合に、任意に置換基で置換されてもよく、上記置換基は、それらに限定されないが、脂肪族；ヘテロ脂肪族；アリール；ヘテロアリール；アリールアルキル；ヘテロアリールアルキル；アルコキシ；アリールオキシ；ヘテロアルコキシ；ヘテロアリールオキシ；アルキルチオ；アリールチオ；ヘテロアルキルチオ；ヘテロアリールチオ；-F；-Cl；-Br；-I；-OH；-NO₂；-CN；-CF₃；-CH₂CF₃；-CHCl₂；-CH₂OH；-CH₂CH₂OH；-CH₂NH₂；-CH₂SO₂CH₃；-C(O)R_x；-CO₂(R_x)；-CON(R_x)₂；-OC(O)R_x；-OCO₂R_x；-OCO₂N(R_x)₂；-N(R_x)₂；-S(O)₂R_x；-NR_x(CO)R_xが挙げられ、式中、R_xはそれぞれ独立して、それらに限定されないが、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキルを含み、前述および本明細書中に記載された脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキル置換基のいずれかが、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環式または非環式であってもよく、かつ前述および本明細書中に記載された上記アリールまたはヘテロアリール置換基のいずれかが置換または非置換であってもよい。一般的に

適用可能な置換基の更なる例が、本明細書中に記載された実施例に示される特定の態様によって例示されている。

【0128】

本明細書中で使用されるように、「ヘテロ脂肪族」という用語は、例えば、炭素原子の代わりに、1つ以上の酸素、硫黄、窒素、リン、またはケイ素原子を含む脂肪族部分を指す。ヘテロ脂肪族部分は、分岐状、非分岐状、環状または非環式であってもよく、かつモルホリノ、ピロリジニルなどの飽和および不飽和の複素環を含んでもよい。いくつかの態様において、ヘテロ脂肪族部分は、その上の1つ以上の水素原子の1つ以上の部分との独立した置換によって置換されており、上記1つ以上の部分はそれらに限定されないが、脂肪族；ヘテロ脂肪族；アリール；ヘテロアリール；アリールアルキル；ヘテロアリールアルキル；アルコキシ；アリールオキシ；ヘテロアルコキシ；ヘテロアリールオキシ；アルキルチオ；アリールチオ；ヘテロアルキルチオ；ヘテロアリールチオ；-F；-Cl；-Br；-I；-OH；-NO₂；-CN；-CF₃；-CH₂CF₃；-CHCl₂；-CH₂OH；-CH₂CH₂OH；-CH₂NH₂；-CH₂SO₂CH₃；-C(O)R_x；-CO₂(R_x)；-CON(R_x)₂；-OC(O)R_x；-OCO₂R_x；-OCON(R_x)₂；-N(R_x)₂；-S(O)₂R_x；-NR_x(CO)R_xが挙げられ、式中、R_xはそれぞれ独立して、それらに限定されないが、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキルを含み、前述および本明細書中に記載された脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキル置換基のいずれかが、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環式または非環式であってもよく、かつ前述および本明細書中に記載された上記アリールまたはヘテロアリール置換基のいずれかが置換または非置換であってもよい。一般的に適用可能な置換基の更なる例が、本明細書中に記載された実施例に示される特定の態様によって例示されている。

【0129】

本明細書中で使用されるように、用語「ハロ」および「ハロゲン」とは、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素から選択される原子を意味する。

【0130】

用語「ハロアルキル」は、それに結合した1個、2個または3個のハロゲン原子を有する、上記で定義されたアルキル基を意味し、クロロメチル、ブromoエチル、トリフルオロメチルなどのような基により例示される。

【0131】

本明細書中で使用されるように、用語「ヘテロシクロアルキル」または「複素環」は、それらに限定されないが、酸素、硫黄および窒素から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する縮合6員環を含む二環式または三環式基を含む非芳香族の5-、6-、または7-員環または多環式基を意味し、(i)5員環のそれぞれが0～1個の二重結合を有し、6員環のそれぞれが0～2個の二重結合を有し、(ii)窒素および硫黄ヘテロ原子が任意に酸化されてもよく、(iii)窒素ヘテロ原子は任意に四級化されてもよく、および(iv)上記複素環のいずれかがベンゼン環に縮合していてもよい。代表的な複素環には、それらに限定されないが、ピロリジニル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、オキサゾリジニル、イソオキサゾリジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、イソチアゾリジニル、およびテトラヒドロフリルが挙げられる。いくつかの態様において、「置換したヘテロシクロアルキルまたはヘテロ環」基は、以下に示す基と、その上の水素原子の1つ、2つ、または3つの独立した置換によって置換されている、上記で定義したヘテロシクロアルキルまたはヘテロ環基に用いられ、かつ本明細書中で使用されるように、上記で定義したヘテロシクロアルキルまたはヘテロ環基を意味する。上記以下の基には、それらに限定されないが、脂肪族；ヘテロ脂肪族；アリール；ヘテロアリール；アリールアルキル；ヘテロアリールアルキル；アルコキシ；アリールオキシ；ヘテロアルコキシ；ヘテロアリールオキシ；アルキルチオ；アリールチオ；ヘテロアルキルチオ；ヘテロアリールチオ；-F；-Cl；-Br；-

I ; - OH ; - NO₂ ; - CN ; - CF₃ ; - CH₂CF₃ ; - CHCl₂ ; - CH₂OH ; - CH₂CH₂OH ; - CH₂NH₂ ; - CH₂SO₂CH₃ ; - C(O)R_x ; - CO₂(R_x) ; - CON(R_x)₂ ; - OC(O)R_x ; - OCO₂R_x ; - OCON(R_x)₂ ; - N(R_x)₂ ; - S(O)₂R_x ; - NR_x(CO)R_x が挙げられ、式中、R_x はそれぞれ独立して、それらに限定されないが、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキルを含み、前述および本明細書中に記載された脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリールアルキル、またはヘテロアリールアルキル置換基のいずれかが、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環式または非環式であってもよく、かつ前述および本明細書中に記載された上記アリールまたはヘテロアリール置換基のいずれかが置換または非置換であってもよい。一般的に適用可能な置換基の更なる例が、本明細書中に記載された実施例に示される特定の態様によって例示されている。

10

【0132】

「独立して選択される」という用語は、R基は、同一または異なることができることを示すために本明細書中で使用される。

【0133】

本明細書中に記載のポリマー組成物により形成され、かつポリマー組成物を含む層（例えば、ポリマー層）は、好適な厚さを有してもよい。いくつかの態様において、厚さは約0.1～約10ミクロンの範囲で変化してもよい。例えば、上記層の厚さは0.05～0.15ミクロン、0.1～1ミクロン、1～5ミクロン、または5～10ミクロンであってもよい。層の厚さは、例えば、10ミクロン以下、5ミクロン以下、2.5ミクロン以下、1ミクロン以下、500nm以下、250nm以下、100nm以下、50nm以下、25nm以下、または10nm以下であってもよい。いくつかの態様において、上記層は、10nm、25nm、50nm、100nm、250nm、500nm、1ミクロン、1.5ミクロンより大きい厚さを有してもよい。他の厚さも可能である。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、10ナノメートルより大きく、かつ1ミクロン以下の厚さ）。開示されたポリマー組成物は、上記開示した方法のいずれかを使用して被覆されてもよい。

20

【0134】

本明細書中に記載された1つ以上のポリマーを含む上記層の乾燥状態のイオン伝導度（即ち、電解液で膨潤していない場合の材料のイオン伝導度）は、例えば、約 10^{-8} ～約 10^{-4} S/cmの範囲にわたって変化してもよい。他の態様において、上記乾燥状態のイオン伝導度は、約 10^{-10} ～約 10^{-4} S/cmの範囲にわたって変化してもよい。いくつかの態様において、上記乾燥状態のイオン伝導度は、例えば、 10^{-4} S/cm以下、 10^{-5} S/cm以下、 10^{-6} S/cm以下、または 10^{-7} S/cm以下であってもよい。いくつかの態様において、上記乾燥状態のイオン伝導度は、 10^{-10} S/cm以上、 10^{-9} S/cm以上、 10^{-8} S/cm以上、 10^{-7} S/cm以上、 10^{-6} S/cm以上、または 10^{-5} S/cm以上であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、 10^{-8} S/cm以上かつ 10^{-4} S/cm以下の乾燥状態のイオン伝導度）。他の乾燥状態のイオン伝導度もまた可能である。

30

【0135】

図1に示すように、1組の態様において、電気化学電池に使用するための物品は、イオン伝導性層を含んでもよい。いくつかの態様において、上記イオン伝導性層は、セラミック層、ガラス質層、またはガラス質-セラミック層、例えば、リチウムイオンに対して伝導性のイオン伝導性セラミック/ガラスである。好適なガラスおよび/またはセラミックには、それらに限定されないが、当該技術分野において知られているような「モディファイア」部分と「ネットワーク」部分を含むものとして特徴付けることができるものが挙げられる。上記モディファイアは、ガラスまたはセラミック中の伝導性の金属イオンの金属酸化物を含んでもよい。上記ネットワーク部分は、例えば、金属酸化物や金属硫化物などの金属カルコゲン化物を含んでいてもよい。リチウム金属電極および他のリチウム含有電極用として、イオン伝導性層は、それを横切るリチウムイオンを通過させるために、リチ

40

50

ウム化されていても、またはリチウムを含有してもよい。イオン伝導性層は、窒化リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、窒化リン酸リチウム、リチウムシリコスルフィド (lithium silicosulfides)、リチウムゲルマノスルフィド (lithium germanosulfide)、リチウム酸化物 (例えば、 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 、ここでRは希土類金属である)、リチウムランタン酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルフィド (lithium borosulfides)、リチウムアルミノスルフィド (lithium aluminosulfides) およびリチウムホスホスルフィド (lithium phosphosulfides)、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。イオン伝導性材料の選択は、それらに限定されないが、上記電池に用いられる電解質およびカソードの特性など、多くの要因に依存する。

10

【0136】

1組の態様において、イオン伝導性層は、非電気活性金属層である。非電気活性金属層は、特に、リチウムアノードを採用した場合、金属合金層、例えば、リチウム化金属層を含んでもよい。金属合金層のリチウム含有量は、例えば、金属の特定の選択、所望のリチウムイオン伝導性、および金属合金層の所望の柔軟性に依存して、約0.5~約20重量%の範囲で変化してもよい。上記イオン伝導性材料に使用するのに好適な金属には、それらに限定されないが、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、銀、鉛、カドミウム、ビスマス、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、アンチモン、ヒ素および錫が挙げられる。時には、上記のものなどの金属の組み合わせを、イオン伝導性材料に使用してもよい。

20

【0137】

(例えば、多層構造内の)イオン伝導性材料層の厚さは、約1nm~約10ミクロンの範囲で変化してもよい。例えば、上記イオン伝導性材料の層の厚さは、1~10nm、10~100nm、100~1000nm、1~5ミクロン、または5~10ミクロンであってもよい。いくつかの態様において、イオン伝導性材料層の厚さは、例えば、10ミクロン以下、5ミクロン以下、1000nm以下、500nm以下、250nm以下、100nm以下、50nm以下、25nm以下、または10nm以下であってもよい。いくつかの態様において、上記イオン伝導性層は、10nm以上、25nm以上、50nm以上、100nm以上、250nm以上、500nm以上、1000nm以上、または1500nm以上の厚さを有してもよい。上記範囲の組み合わせも可能である(例えば、10nm以上および500nm以下の厚さ)。他の厚さも可能である。いくつかの場合において、上記イオン伝導性層は、多層構造体中のポリマー層と同じ厚さを有する。

30

【0138】

上記イオン伝導性層は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、真空熱蒸着、レーザアブレーション、化学蒸着(CVD)、熱蒸着、プラズマ強化化学蒸着(PECVD)、レーザ強化化学蒸着およびジェット蒸着などの好適な方法によって被覆してもよい。用いられる上記技術は、被覆される材料の種類、層の厚さなどに依存してもよい。

【0139】

いくつかの態様において、イオン伝導性材料は、非重合性である。いくつかの態様において、イオン伝導性材料は、リチウムイオン(または他のイオン)に対して高い伝導性であり、かつ電子に対して極微に伝導性である層によって部分的にまたは全体的に定義されている。言い換えれば、イオン伝導性材料は、リチウムイオンなどのいくつかのイオンが上記層を横切ることを可能にするが、電子が上記層を横切るのを妨害するために選択されるものであってもよい。いくつかの態様において、イオン伝導性材料は、単一のイオン種のみが上記層を横切ることを可能にする層を形成する(すなわち、上記層は、単一イオン伝導性層であってもよい)。他の態様において、上記イオン伝導性材料は、電子に対して実質的に伝導性であってもよい。

40

【0140】

1組の態様において、上記イオン伝導性層は、セラミック層、ガラス質層、またはガラス質-セラミック層、例えば、イオン(例えば、リチウムイオン)に対して伝導性のイオ

50

ン伝導性ガラスである。リチウム金属電極および他のリチウム含有電極用として、イオン伝導性層は、それを横切るリチウムイオンを通過させるために、リチウム化されていても、またはリチウムを含有してもよい。イオン伝導性層は、窒化リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、窒化リン酸リチウム、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウム酸化物（例えば、 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 、ここでRは希土類金属である）、リチウムランタン酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィドおよびリチウムホスホスルフィド、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。イオン伝導性材料の選択は、それらに限定されないが、上記電池に用いられる電解質およびカソードの特性など、多くの要因に依存する。

10

【0141】

上記イオン伝導性層は、プラズマ変換系技術、電子ビーム蒸着、マグネトロンスパッタリング、化学蒸着、および他の適当な形成技術、被覆技術、および/またはこれらの適当な組み合わせを用いて形成してもよい。あるいは、電気活性物質の層を、イオン伝導性層を形成するために電気活性物質層の表面に電気活性物質と反応するのに好適な条件下で、窒素などのガスに暴露してもよい。

【0142】

既知の変換および/または被覆方法を、好適な温度および圧力で行ってもよい。しかしながら、いくつかの態様において、上記方法は、下地基材の熔融温度未満の温度で行われる。いくつかの態様において、上記温度は、例えば、180 未満、150 未満、120 未満、100 未満、80 未満、60 未満、または40 未満であってもよい。いくつかの態様において、上記温度は、40、60、80、100、120、または150 より高くてもよい。他の温度も可能である。上記範囲の組み合わせも可能である。

20

【0143】

イオン伝導性材料層の厚さは、約1nm～約10ミクロンの範囲で変化してもよい。例えば、上記イオン伝導性材料の層の厚さは、1～10nm、10～100nm、100～1000nm、1～5ミクロン、または5～10ミクロンであってもよい。いくつかの態様において、イオン伝導性材料層の厚さは、例えば、10ミクロン以下、5ミクロン以下、1000nm以下、500nm以下、250nm以下、100nm以下、50nm以下、25nm以下、または10nm以下であってもよい。いくつかの態様において、上記イオン伝導性層は、10nm、25nm、50nm、100nm、250nm、500nm、1000nm、または1500nmより大きい厚さを有してもよい。他の厚さも可能である。上記範囲の組み合わせも可能である。いくつかの場合において、上記イオン伝導性層は、多層構造体中のポリマー層と同じ厚さを有する。

30

【0144】

上記イオン伝導性層は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、真空熱蒸着、レーザアブレーション、化学蒸着(CVD)、熱蒸着、プラズマ強化化学蒸着(PECVD)、レーザ強化化学蒸着およびジェット蒸着などの好適な方法によって被覆してもよい。使用される技術は、被覆される材料の種類、層の厚さなどに依存してもよい。

40

【0145】

図1に示した構造体に加えて、電気化学電池は、開示されたポリマーを含む1つ以上の層および/または上記電池の電気活性物質の活性表面と対応する電解質との間に配置されたイオン伝導性材料の1つ以上の層を含む構造を含んでもよい。上記ポリマーおよび/または1つ以上のイオン伝導性材料を含む上記1つ以上の層が、本明細書中に記載されるような多層構造体を形成してもよい。

【0146】

多層構造体の1つの利点には、上記構造体の機械的特性を含む。イオン伝導性層に隣接するポリマー層の位置決めによって、イオン伝導性層のクラックの傾向を減少させることができ、上記構造体のバリア性を高めることができる。従って、これらの積層体または複

50

合構造体は、介在ポリマー層なしの構造体より製造工程中の取り扱いによる応力に対してより強固であることが可能である。更に、多層構造体はまた、電池の充放電のサイクルの間にアノードから前後へのリチウムの移行に伴う体積変化に対する向上した耐性を有することができる。

【0147】

そのような態様に対応する1つの構造体を図2aに示す。上記態様において、物品10は、電気活性層20を含むアノード15を含む。上記電気活性層は、電気活性物質（例えば、リチウム金属）を含む。いくつかの態様において、上記電気活性層は、構造体30によって覆われている。上記態様に示すように、構造体30は、電気活性層20上に配置され、少なくとも第一のイオン伝導性材料層30bと、本明細書中に開示された1つ以上のポリマーから形成されるか、または上記ポリマーを含み、イオン伝導性材料に隣接して配置される少なくとも1つの第一層30aとを含む多層構造である。本態様において、上記多層構造体は、任意に交互のイオン伝導性材料層30aおよび層30bのいくつかの組を含むことができる。上記多層構造体は、アノードに悪影響を与える可能性がある化学種（例えば、電解質中の種）の通過を制限しながら、例えばリチウムイオンを通過させることができる。上記ポリマーは充放電時に形態変化を生じる電極の表面で最も必要となる系に柔軟性を付与するために選択することが可能であるため、このような配置によって、重要な利点を提供することができる。

10

【0148】

他の態様において、図2bに示すように、電気活性層は、単層30bから形成された構造体30によって覆われていてもよい。層30bは、本明細書中に開示されたポリマーの1つ以上から形成されてもよく、または上記ポリマーの1つ以上を含んでもよく、かつ電気活性層の活性表面20'上に配置されてもよい。

20

【0149】

多層構造体は、例えば、電気化学電池の電解質、カソード、または特定の用途に依存することができる様々な全厚を有してもよい。いくつかの場合において、多層構造体は、1mm以下、700ミクロン以下、300ミクロン以下、250ミクロン以下、200ミクロン以下、150ミクロン以下、100ミクロン以下、75ミクロン以下、50ミクロン以下、20ミクロン以下、10ミクロン以下、5ミクロン以下、または2ミクロン以下の全厚を有してもよい。いくつかの態様において、多層構造体は、100nm、250nm、500nm、1ミクロン、2ミクロン、5ミクロン、10ミクロン、または20ミクロンよりも大きい厚さを有してもよい。他の厚さも可能である。上記範囲の組合せも可能である。

30

【0150】

多層構造体の例は、米国特許出願第11/400,025号（米国特許第7,771,870号明細書）発明の名称「Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries」に詳細に記載されており、すべての目的のために、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0151】

図3に示す態様に示されるように、物品10を、電気化学電池12を形成するために他の要素と共に組み込んでもよい。上記電気化学電池は、任意に、電解質に隣接して、または電解質内に配置されたセパレータ50を含んでもよい。上記電気化学電池は、更に、カソード活性物質を含むカソード60を含んでもよい。上記と同様に、保護構造体30を、電気活性層20と電解質層40とカソード60との間に組み込んでもよい。図3の例示的な態様において、保護構造体30は、複数のイオン伝導性層30aおよび層30bを含む。上記イオン伝導性層30aと層30bが、交互のパターンで配置されている。上記層30bは、本明細書中に開示されたポリマー組成物の1つ以上から形成されてもよく、または上記ポリマー組成物の1つ以上を含んでもよい。4つの別々の層が示されているが、当

50

然ながら、所望の層の好適な数（例えば、5、6、7、8つの別の層）を使用することができる。

【0152】

1組の態様において、電気活性層20は、リチウム（例えば、リチウム金属）を含む。しかしながら、本開示は、本明細書中に開示された特定の活性物質に限定されるものではない。それよりも、本開示は、様々な化学物質から成る多くの電気化学電池に使用するための保護構造体を開示するものとして広く考えるべきである。

【0153】

別の組の態様において、電解質層40は、図3に例示的に示されるように、本明細書中に開示されたポリマーから形成されたポリマーゲルを含んでもよい。当業者に知られているように、溶媒をポリマーに添加し、ポリマーが溶媒中で膨潤してゲルを形成する場合、ポリマーゲルは、溶媒の存在しないポリマーより容易に変形される（従って、および、低い降伏強度を有する）。特定のポリマーゲルの降伏強度は、上記ポリマーの化学組成、分子量、もしあれば架橋度、上記ポリマーゲル層の厚さ、上記ポリマーを膨潤するのに用いた溶媒の化学組成、上記ポリマーゲル中の溶媒の量、上記ポリマーゲルに加える塩などの添加剤、そのような添加剤の濃度、および上記ポリマーゲル中のカソード放電生成物の存在などの様々な要因に依存してもよい。

【0154】

いくつかの態様において、上記ポリマーゲルは、溶媒中のポリマーの少なくとも一部を膨潤させてゲルを形成することにより形成される。上記ポリマーは、適当な溶媒中で膨潤することができる。溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、スルホラン、スルホン、および/または他の適当な溶媒が挙げられる。いくつかの態様において、上記ポリマーは、PVOH用の1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジグリム、トリグリム、1,3-ジオキソラン（DOL）、THF、1,4-ジオキサン、環状および直鎖状のエーテル、エステル（ジメチルカーボネートおよびエチレンカーボネートなどのカーボネート）、アセタールおよびケタールなどのポリマーに対して親和性を有する溶媒およびポリマーに対して親和性を有さない溶媒（所謂、非溶媒）を含む溶媒混合物中で膨潤してもよい。ポリマーゲルを製造するための溶媒は、本明細書中に記載された溶媒から選択してもよく、本明細書中に記載されたりチウム塩から選択されるリチウム塩を含む電解質塩を含んでもよい。

【0155】

いくつかの態様において、ポリマー層（例えば、保護ポリマー層またはポリマーゲル層）および/または電解質は、当該技術分野でも知られているように、イオン伝導度を増大するために、1つ以上のイオン性電解質塩（例えば、溶解したイオン性塩）を含んでもよい。イオン性電解質塩の例には、それらに限定されないが、LiTFSI、LiFSI、LiI、LiPF₆、LiAsF₆、LiBOB、それらの誘導体、および他の適当な塩が挙げられる。いくつかの態様において、上記ポリマー層は、本明細書中に記載のように、（例えば、R₁および/またはR₂などの1つ以上のR基において）リチウム塩などのリチウム含有基を含むポリマーを含む。

【0156】

ポリマー層のゲル状態のイオン伝導度（即ち、電解質で膨潤した材料のイオン伝導度）は、例えば、約10⁻⁷~約10⁻³ S/cmの範囲にわたって変化してもよい。いくつかの態様において、上記ゲル状態のイオン伝導度は、例えば、10⁻³ S/cm以下、10⁻⁴ S/cm以下、または10⁻⁵ S/cm以下であってもよい。いくつかの態様において、上記ゲル状態のイオン伝導度は、10⁻⁷ S/cm以上、10⁻⁶ S/cm以上、10⁻⁵ S/cm以上、10⁻⁴ S/cm以上であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、10⁻⁷ S/cm以上かつ10⁻³ S/cm以下のゲル状態のイオン伝導度）。他のゲル状態のイオン伝導度もまた可能である。

【0157】

図3に例示的に示されるように、電気化学電池または電気化学電池に使用されるための物品は、カソード活性物質層を含んでもよい。本明細書中に記載された電気化学電池のカソードにおけるカソード活性物質として使用するのに好適な電気活性物質には、それらに限定されないが、電気活性遷移金属カルコゲン化物、電気活性伝導性ポリマー、硫黄、炭素および/またはそれらの組み合わせが挙げられる。本明細書中で使用されるように、用語「カルコゲン化物」は、酸素、硫黄、およびセレンの元素の1つ以上を含む化合物に関する。好適な遷移金属カルコゲン化物の例には、それらに限定されないが、マンガン、バナジウム、クロム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウムおよびイリジウムからなる群から選択される遷移金属の電気活性酸化物、硫化物、およびセレン化物が挙げられる。1つの態様において、上記遷移金属カルコゲン化物は、ニッケル、マンガン、コバルト、およびバナジウムの電気活性酸化物、および鉄の電気活性硫化物からなる群から選択される。1つの態様において、カソードは、以下の材料：二酸化マンガン、ヨウ素、クロム酸銀、酸化銀、五酸化バナジウム、酸化銅、オキシリン酸銅、硫化鉛、硫化銅、硫化鉄、ビスマス酸鉛、三酸化ビスマス、二酸化コバルト、塩化銅、二酸化マンガン、および炭素：の1つ以上を含む。別の態様において、カソード活性層は、電気活性伝導性ポリマーを含む。好適な電気活性伝導性ポリマーの例には、それらに限定されないが、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリチオフェン、およびポリアセチレンからなる群から選択される、電気活性および電子伝導性ポリマーが挙げられる。伝導性ポリマーの例には、ポリピロール、ポリアニリン、およびポリアセチレンが挙げられる。

10

20

【0158】

いくつかの態様において、本明細書中に記載の電気化学電池におけるカソード活性物質として用いられる電気活性物質は、電気活性硫黄含有物質を含む。本明細書中で使用されるように、「電気活性硫黄含有物質」は、任意の形態で元素硫黄を含むカソード活性物質に関し、上記電気化学的活性は硫黄原子または部分の酸化または還元を含む。本発明の実施に有用な電気活性硫黄含有物質の性質は、当該技術分野で知られているように、広範囲に変化してもよい。例えば、1つの態様において、電気活性硫黄含有物質は、元素硫黄を含む。別の態様において、電気活性硫黄含有物質は、元素硫黄および硫黄含有ポリマーの混合物を含む。従って、好適な電気活性硫黄含有物質は、それらに限定されないが、硫黄元素と、硫黄原子および炭素原子を含むポリマーであってもなくてもよい有機材料とを含んでもよい。好適な有機材料には、ヘテロ原子、伝導性ポリマーセグメント、複合材、伝導性ポリマーを更に含むものが挙げられる。

30

【0159】

本明細書中に記載の電気化学電池におけるアノード活性物質として使用するのに好適な電気活性物質には、それらに限定されないが、リチウム箔および伝導性基材上に析出したリチウムなどのリチウム金属、並びにリチウム合金（例えば、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金）が挙げられる。これらは好ましい材料であるが、他の電池の化学物質も考えられる。いくつかの態様において、アノードは、1つ以上のバインダー材料（例えば、ポリマーなど）を含んでもよい。

40

【0160】

当該技術分野で知られているように、本明細書中に記載された物品は、更に、基材を含んでもよい。基材は、その上にアノード活性物質を被覆する支持体として有用であり、電池製造時の薄膜リチウムアノードの取り扱いにさらなる安定性を提供することができる。更に、伝導性基材の場合、基材はまた、アノード全体に発生した電流を効率的に集電するのに、および外部回路に至る電気接点を取り付けるための効率的な表面を提供するのに有用な集電体としても機能することができる。広範囲の基材が、アノードの技術分野で知られている。好適な基材には、それらに限定されないが、金属箔、ポリマーフィルム、金属化ポリマーフィルム、電気伝導性ポリマーフィルム、電気伝導性コーティングを有するポリマーフィルム、電気伝導性金属コーティングを有する電気伝導性ポリマーフィルム、お

50

よびその中に分散した伝導性粒子を有するポリマーフィルムから成る群から選択されるものが挙げられる。1つの態様において、上記基材は、金属化ポリマーフィルムである。以下により詳細に説明する他の態様において、上記基材は、非電気伝導性材料から選択してもよい。

【0161】

電気化学電池または電池セルに使用される電解質は、イオンの貯蔵および輸送のための媒体として機能することができ、固体電解質およびゲル電解質の特別な場合に、これらの材料は、アノードとカソードの間のセパレータとして更に機能することが可能である。材料がアノードとカソードとの間のイオン（例えば、リチウムイオン）の輸送を容易にする限り、イオンを貯蔵および輸送することができる如何なる液体、固体、またはゲル材料を用いてもよい。上記電解質は、アノードとカソードとの間の短絡を防止するために、電子的に非伝導性である。いくつかの態様において、上記電解質は、非固体電解質を含んでもよい。

10

【0162】

いくつかの態様において、本明細書中に記載の電解質層は、少なくとも1ミクロン、少なくとも5ミクロン、少なくとも10ミクロン、少なくとも15ミクロン、少なくとも20ミクロン、少なくとも25ミクロン、少なくとも30ミクロン、少なくとも40ミクロン、少なくとも50ミクロン、少なくとも70ミクロン、少なくとも100ミクロン、少なくとも200ミクロン、少なくとも500ミクロン、または少なくとも1ミリメートルの厚さを有してもよい。いくつかの態様において、電解質層の厚さは、1mm以下、500ミクロン以下、200ミクロン以下、100ミクロン以下、70ミクロン以下、50ミクロン以下、40ミクロン以下、30ミクロン以下、20ミクロン以下、10ミクロン、または5ミクロン以下である。他の値も可能である。上記範囲の組み合わせも可能である。

20

【0163】

上記電解質は、イオン伝導度および1つ以上の液体電解質溶媒、ゲルポリマー材料、またはポリマー材料を提供するために、1つ以上のイオン性電解質塩を含むことができる。好適な非水性電解質は、液体電解質、ゲルポリマー電解質、固体ポリマー電解質からなる群から選択される1種以上の物質を含む有機電解質を含んでもよい。有用な非水性液体電解質溶媒の例には、それらに限定されないが、非水性有機溶媒、例えば、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、アセタール、ケタール、エステル、カルボネート、スルホン、スルフィット、スルホラン、脂肪族エーテル、非環式エーテル、環式エーテル、グライム、ポリエーテル、リン酸エステル、シロキサン、ジオキサラン、N-アルキルピロリドン、それらの置換した形、およびそれらのブレンドが挙げられる。使用することができる非環式エーテルの例には、それらに限定されないが、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、および1,3-ジメトキシプロパンが挙げられる。使用することができる環状エーテルの例としては、それらに限定されないが、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、およびトリオキサンが挙げられる。使用することができるポリエーテルの例としては、それらに限定されないが、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグリム）、高級グリム、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、およびブチレングリコールエーテルが挙げられる。使用することができるスルホンの例としては、それらに限定されないが、スルホラン、3-メチルスルホラン、および3-スルホレンが挙げられる。上記のもののフッ素化誘導体も、液体電解質溶媒として有用である。本明細書中に記載の溶媒の混合物も使用することができる。

30

40

【実施例】

50

【0164】

実施例1：

実施例1には、モノマーのトリエチレングリコールジビニルエーテルおよびN-フェニルマレイミドの重合を示した。得られたポリマーの乾燥状態伝導性および他の特性を測定するために試験を行った。

【0165】

トリエチレングリコールジビニルエーテル20.23gおよびN-フェニルマレイミド17.32gの溶液を、「Irgacure 819」0.75gおよび電解質溶液2.63gと共に、メチルエチルケトン(MEK)38g中に溶解した。上記電解質溶液は、1,3-ジオキソラン(DOL)1部およびジメトキシエタン(DME)1部、並びに8~16%のLiTFSI、2~8%のLiNO₃、0~1%の硝酸グアニジニウムおよび0~0.4%の硝酸ピリジニウムから成った。乾燥状態伝導性を測定するために、上記溶液を、ドクターブレード法によりポリマー基材上に流延した。被覆した基材を、上記基材が約20秒間の照射量2500mJ/cmを提供する広帯域水銀ランプからの紫外線光によって硬化されるベルトコンベアに迅速に移動した。上記ポリマーフィルムを、真空下、オープン中で注意深く乾燥した。このようにして作製したフィルムは、1~50μmの厚さを有した。

【0166】

電気化学特性評価は、「Hiresta-UP model MCP-HT 450」を用いて行った。試験手順には、抵抗、表面抵抗率および体積抵抗率を測定するために4点プローブを使用することを含む。これらの測定値および上記フィルムの厚さから、乾燥状態伝導性を計算した。測定した乾燥状態の伝導率は、約 10^{-8} S/cmから 10^{-12} および 10^{-13} S/cmまで変化した。示差走査熱量測定により、160の比較的高いガラス転移温度を示した。上記比較的高いガラス転移温度は、より低いガラス転移温度を有する他のポリマーに比較して、同じ温度での上記材料中の塑性流動の開始を遅延させた。上記材料は、高温でのように容易に流動しないので、熱暴走が起こった時の電気化学電池の対向する電極間の接触からの保護を向上することができる。従って、本明細書に記載されたポリマーは、熱暴走が起こった時の電気化学電池の短絡に関して改善された安全性を提供することができる。理論に束縛されるものではないが、高いガラス転移温度は、また、改善された機械的強度をポリマーに付与することができ、製造および使用中に加熱されたときに、電池内の物質の移動を減少させることができる。

【0167】

実施例2：

予測的な実施例では、ジエチレングリコールジビニルエーテルおよびN-トリエチレングリコールマレイミドモノマーは共重合反応を受けることが可能である。理論に束縛されるものではないが、より多量のポリエチレングリコール単位と上記分子鎖の比較的高い柔軟性により、実施例1の上記結果と比較して、そのような組合せの上記伝導率が高くなることが予測される。これは、乾燥状態の伝導率が、実施例1の上記結果よりも、約2~3桁高く、即ち、 10^{-6} S/cm~約 10^{-5} S/cmとなることが予測される。

【0168】

実施例3：

この実施例には、モノマーのトリエチレングリコールジビニルエーテルおよびN-フェニルマレイミドの重合を示した。得られたポリマーのゲル状態伝導性を測定するために試験を行った。

【0169】

トリエチレングリコールジビニルエーテル20.23gおよびN-フェニルマレイミド17.32gの溶液を、「Irgacure 819」0.75gおよび電解質溶液2.63gと共に、38gのMEK中に溶解した。上記電解質溶液は、1,3-ジオキソラン(DOL)1部およびジメトキシエタン(DME)1部、並びに8~16%のLiTFSI、2~8%のLiNO₃、0~1%の硝酸グアニジニウムおよび0~0.4%の硝酸ピ

リジニウムを含有した。ゲル状態伝導性を測定するために、上記溶液を、ドクターブレード法により銅基材上に流延した。他の使用可能な基材には、それらに限定されないが、リチウムおよびニッケルが挙げられる。被覆した基材を、上記基材が約20秒間の照射量2500 mJ/cmを提供する広帯域水銀ランプからの紫外線光によって硬化されるベルトコンベアに迅速に移動した。ポリマーフィルムを、真空下、オープン中、約80℃で約1時間注意深く乾燥して、過剰の溶媒および/または水を除去した。このようにして作製したフィルムは、1~50 μmの厚さを有した。あるいは、ポリマーフィルムを、乾燥室内、室温で乾燥することができた。実際の電気化学的性能は、パウチ型電池装置において評価した。一旦、上記電池を製造した場合、上記パウチ型電池は電解質を充填し、平衡化させるために一晩静置した。得られた電池の得られたゲル状態のイオン伝導度は、 10^{-4} S/cmのオーダーであることが測定された。

10

【0170】

実施例4：

予測的な実施例では、ペグ化(PEGylated)マレイミドモノマーは、ペグ化ビニルエーテルと組み合わせてもよい。組み合わせたモノマーおよびコモノマーは、その後、共重合反応を受けることが可能である。理論に束縛されるものではないが、そのようなポリマーは、 10^{-4} ~約 10^{-3} S/cmの最適な伝導率を提供することが可能であると考えられる。単官能モノマーとしてアクリルアミドを含むトリエチレングリコール-ジビニルエーテル(TEGDE)を用いた実験により 10^{-3} S/cmの高いゲル伝導率を示したため、上記ポリマーは上記の伝導率を提供することが予測される。理論に束縛されるものではないが、上記オレフィンのエトキシ化鎖は、試験中に用いられる特定の単官能モノマーに関係なく、高いイオン伝導性を提供することが観察された。更に、アルキル鎖およびマレイミド部分によって、結果としてLiイオンの高い運動性をもたらす、より柔軟な分子鎖運動により、より高いイオン伝導率を可能にする。従って、上記の高い伝導率は、ペグ化マレイミドモノマーのペグ化ビニルエーテルとの提案された組み合わせのためであると予想された。上記のことに加えて、ペグ化マレイミドとペグ化ビニルエーテルとの組み合わせは、イオン伝導性に対する材料の剛性の良好なバランスをもたらすことも可能である。

20

【0171】

実施例5：

この実施例には、コモノマーのトリエチレングリコールジビニルエーテル、無水マレイン酸およびN-フェニルマレイミドの重合を示した。上記無水マレイン酸は、得られたポリマーを基材に連結するために加えた。

30

【0172】

トリエチレングリコールジビニルエーテル10.12 g、無水マレイン酸0.30 g、およびN-フェニルマレイミド8.79 gの溶液を、「Irgacure 819」0.37 gおよび電解質溶液1.41 gと共に、19 gのMEK中に溶解した。理論に束縛されるものではないが、上記無水マレイン酸は、得られたポリマーフィルムを下にある金属基材に付着させるテザーとして働くことができると考えられる。上記電解質溶液は、1,3-ジオキソラン(DOL)1部およびジメトキシエタン(DME)1部、並びに8~16%のLiTFSI、2~8%のLiNO₃、0~1%の硝酸グアニジニウムおよび0~0.4%の硝酸ピリジニウムを含有した。ゲル状態伝導性を測定するために、上記溶液を、ドクターブレード法によりニッケル金属基材上に流延した。被覆した基材を、上記基材が約20秒間の照射量2500 mJ/cmを提供する広帯域水銀ランプからの紫外線光によって硬化されるベルトコンベアに迅速に移動した。ポリマーフィルムを、真空下、オープン中、80℃で1時間注意深く乾燥した。

40

【0173】

実際の電気化学的性能は、パウチ型電池装置において評価した。一旦、上記電池を製造すると、電解質を上記パウチ型電池に充填した。上記電池は、平衡化させるために一晩静置した。得られたフィルムは、ニッケルのような金属基材上で機械的に安定であり、表面

50

から分離しなかった。この方法によって、ニッケルアノード上に安定な膜を実現することができ、うまくウェットングを抑制することができた。ゲル状態のおよび下にある基材に連結したイオン伝導度は、 10^{-5} S/cm ~ 約 10^{-4} S/cm の範囲であった。

【0174】

実施例6：

1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル 0.85 g、N - フェニルマレイミド 1.46 g、0.19 g の LiTFSI 、および「Irgacure 819」0.0231 g の溶液を、2.31 g の DOL に溶解した。上記系を、MR15 を用いて銅箔上に被覆する前に、真空ポンプを用いて脱気した。コンベヤベルトを利用して、上記コーティングを、2.2 ~ 20.3 mJ / 秒の露光を有する広帯域スペクトル水銀ランプからの紫外線光下を通過させた。コーティングを、乾燥室中、室温で 20 ~ 60 分間乾燥させた。上記試料を、8 ~ 16 % の LiTFSI 、2 ~ 8 % の LiNO_3 、0 ~ 1 % の硝酸グアニジニウムおよび 0 ~ 0.4 % の硝酸ピリジニウムから構成される電解質で充填した小型の扁平電池の形態で、ゲル伝導率に関して評価した。この試料のゲル伝導率は、 $2.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0175】

実施例7：

トリエチレングリコールジビニルエーテルまたは 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル 0.77 ~ 0.90 g、N - フェニルマレイミド 1.54 ~ 1.46 g、0.19 g の LiTFSI 、および「Irgacure 819」0.0231 g の溶液を、2.31 g のジオキサン中に溶解した。上記系を、MR15 を用いて銅箔上に被覆する前に、真空ポンプを用いて脱気した。コンベヤベルトを利用して、上記コーティングを、2.2 ~ 20.3 mJ / 秒の露光を有する広帯域スペクトル水銀ランプからの紫外線光下を通過させた。コーティングを、乾燥室中、室温で 20 ~ 60 分間乾燥させた。上記試料を、8 ~ 16 % の LiTFSI 、2 ~ 8 % の LiNO_3 、0 ~ 1 % の硝酸グアニジニウムおよび 0 ~ 0.4 % の硝酸ピリジニウムから構成される電解質で充填した小型の扁平電池の形態で、ゲル伝導率に関して評価した。これらの試料のゲル伝導率は、 10^{-4} S/cm のオーダーであった。

【0176】

本発明のいくつかの態様が本明細書に記載および例示されたが、当業者は、機能を実行し、および / または結果および / または前述の一つ以上の利点を得るための様々な他の手段および / または構造を容易に予測し、そのような変形および / または改良はそれぞれ、本発明の範囲内であるとみなされる。より一般的に、当業者は、本明細書に記載の全てのパラメータ、寸法、材料、および構成が例示であることを意味することを容易に理解し、実際のパラメータ、寸法、材料、および / または構成は、そのために本発明の教示が用いられる特定の用途に依存することを容易に理解する。当業者は、日常的な実験のみを用いて、本明細書中に記載された本発明の特定の態様に対する多くの同等物を認識し、または確認することができる。従って、前述の態様は、例示のためだけに示され、かつ添付の特許請求の範囲およびその同等物の範囲内で、本発明は、具体的に説明され、特許請求の範囲に記載された以外の方法で実施できると理解されるべきである。本発明は、本明細書中に記載された、個々の特徴、システム、物品、材料、キット、および / または方法に関する。また、2つ以上のそのような特徴、システム、物品、材料、キット、および / または方法の組み合わせは、そのような特徴、システム、物品、材料、キット、および / または方法が互いに矛盾しない場合には、本発明の範囲内に包含されている。

【0177】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、不定冠詞「a」および「an」は、明確に示されない限り、「少なくとも1つ」を意味すると解されるべきである。明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、句「および / または」は、結合した要素、即ち、ある場合には結合して存在し、他方で分離して存在する要素の「いずれかまたは両方」を意味すると解されるべきである。明確に示されない限り、具体的に識

別されたそれらの要素に関連するかまたは関連しないかを、「および/または」の文節によって具体的に識別された要素以外に、他の要素が任意に存在してもよい。従って、非限定的な例として、「Aおよび/またはB」は、「～を含む」などのオープンエンドの語と合わせて使用される場合、1つの態様において、BなしのA（任意にB以外の要素を含む）；別の態様において、AなしのB（任意にA以外の要素を含む）；更に別の態様において、AおよびBの両方（任意に他の要素を含む）；などを意味する。

【0178】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、「または」は、上記定義した「および/または」と同じ意味を有すると解されるべきである。例えば、1つのリスト中の項目を分離する場合、「または」または「および/または」は包括的である、即ち、多くの要素または要素のリストの、1つより多いも含む少なくとも1つ、任意に、リストに挙げられていない更なる項目を含むと解釈されるべきである。明確に示されている項目のみ、例えば、「～の内の1つのみ」または「～の内の正確に1つ」、或いは特許請求の範囲において使用される場合の「～から成る」は、多くの要素または要素のリストの内の正確に1つを含むことを意味する。一般的に、本明細書中で用いられる用語「または」は、「どちらか」、「～の内の1つ」、「～の内の1つのみ」または「～の内の正確に1つ」などの排他性を有する用語が先行する場合、排他的選択肢（即ち、「一方、または両方でない他方」）を示すものとして解釈されるのみである。特許請求の範囲において使用される場合の「本質的に～から成る」は、特許法分野で使用されるようなその通常の意味を有する。

【0179】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、1つ以上の要素の1つのリストに関する語句「少なくとも1つ」は、要素のリスト中の1つ以上の要素から選択される少なくとも1つの要素を意味すると解されるべきであるが、要素のリスト内に具体的に挙げられたそれぞれの要素の少なくとも1つを必ずしも含んでおらず、かつ要素のリスト中の要素どうしの組み合わせを必ずしも除外しない。この定義はまた、語句「少なくとも1つ」が、具体的に識別されたそれらの要素に関連するかまたは関連しないかを意味する要素のリスト内で具体的に識別された要素以外に、要素が任意に存在してもよいことを可能にする。従って、非限定的な例として、「AおよびBの少なくとも1つ」（同等に、「AまたはBの少なくとも1つ」、或いは同等に、「Aおよび/またはBの少なくとも1つ」）は、1つの態様において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Bが存在しないA（任意にB以外の要素を含む）；別の態様において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Aが存在しないB（任意にA以外の要素を含む）；更に別の態様において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Aおよび任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、B（任意に他の要素を含む）；などを意味することができる。

【0180】

明細書中と同様に特許請求の範囲において、このような「～を含有する（comprising）」、「～を含む（including）」、「～を有する（carrying）」、「～を有する（having）」、「～を含有する（containing）」、「～を含む（involving）」、「～を含む（holding）」などのすべての移行句は、オープンエンドである、即ち、それらに限定されないが含むことを意味すると解される。移行句「～から成る」および「本質的に～から成る」だけは、「United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03」に記載されているように、それぞれクローズまたはセミクローズな移行句である。

【符号の説明】

【0181】

- 10 ... 物品
- 12 ... 電気化学電池
- 15 ... アノード

10

20

30

40

50

- 20 ... 電気活性層
- 20' ... 活性表面
- 30 ... 保護構造体
- 30a ... イオン伝導性層
- 30b ... 層
- 40 ... 電解質層
- 50 ... セパレータ
- 60 ... カソード

【図1】

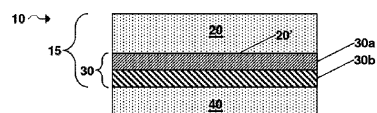


Fig. 1

【図3】

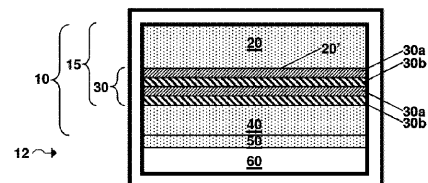


Fig. 3

【図2a】

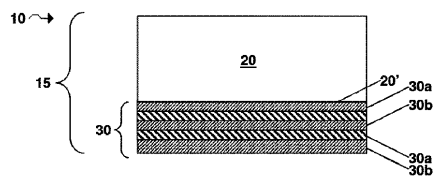


Fig. 2a

【図2b】

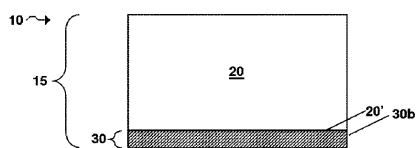


Fig. 2b

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/1395 (2010.01) H 0 1 M 4/1395
H 0 1 M 2/16 (2006.01) H 0 1 M 2/16 P

(74)代理人 100103115

弁理士 北原 康廣

(72)発明者 スフェン・フライシュマン

ドイツ6 7 0 6 9 ルートヴィヒスハーフェン、オストリング1 3 2 番

(72)発明者 トビアス・ペッチュ

ドイツ5 5 7 5 8 メルシート、ウンテレ・ドルフシュトラッセ5 番

(72)発明者 アンドレア・ミスケ

ドイツ6 7 3 4 6 シュパイヤー、ジークベルトシュトラッセ5 番

(72)発明者 リュディガー・シュミット

ドイツ6 7 0 6 3 ルートヴィヒスハーフェン、ラインフェルトシュトラッセ6 1 番

(72)発明者 ヴェロニカ・ゲー・ヴィナー

アメリカ合衆国3 9 6 6 3 ミシシッピ州ゴーティエ、クレアショルム・ストリート5 7 0 1 番

(72)発明者 バラ・サンカラ

アメリカ合衆国8 5 7 0 4 アリゾナ州ツーソン、ウエスト・キンバリー・ストリート1 3 4 1 番、
ナンバー1 8 2

審査官 宮田 透

(56)参考文献 国際公開第0 2 / 0 3 5 6 3 6 (WO, A 1)

特開2 0 1 1 - 1 6 8 9 3 5 (JP, A)

特開2 0 0 1 - 2 2 3 0 2 7 (JP, A)

特開2 0 0 9 - 0 7 6 4 3 3 (JP, A)

米国特許出願公開第2 0 0 7 / 0 1 4 1 4 6 1 (US, A 1)

特開2 0 0 5 - 1 2 9 5 3 5 (JP, A)

大津 隆行, 基礎高分子化学(II) - ビニルモノマーの重合性 -, 繊維と工業, 日本, 一般社団法人繊維学会, 1 9 6 7 年, Vol.23, No.11, pp.S323-S327, https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber1944/23/11/23_11_S323/_article/-char/ja/

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9

H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2

H 0 1 M 6 / 1 8

H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8