

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-500984

(P2024-500984A)

(43)公表日 令和6年1月10日(2024.1.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	4 J 0 0 5
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	5 G 3 0 1
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-539033(P2023-539033)	(71)出願人 501094270 ユミコア ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ マレ、3 1
(86)(22)出願日 令和3年12月23日(2021.12.23)	
(85)翻訳文提出日 令和5年6月23日(2023.6.23)	
(86)国際出願番号 PCT/EP2021/087507	(74)代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開番号 WO2022/136648	(74)代理人 100110364 弁理士 実広 信哉
(87)国際公開日 令和4年6月30日(2022.6.30)	(74)代理人 100133400 弁理士 阿部 達彦
(31)優先権主張番号 20217309.2	(72)発明者 熊倉 真一 ベルギー・2 2 5 0・オレン・ワートル トーレンストラート・3 3・ユミコア
(32)優先日 令和2年12月24日(2020.12.24)	(72)発明者 ジフン・カン 大韓民国・チュンチョンナム - ド・3 3
(33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)	最終頁に続く
(31)優先権主張番号 20217310.0	
(32)優先日 令和2年12月24日(2020.12.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)	
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA 最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 正極

(57)【要約】

正極活物質とポリエーテルポリマーである少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、当該正極活物質は、Li、M'、及び酸素から選択される少なくとも1つの元素を含み、金属M'は、式：Ni<sub>x</sub>-y-zMn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>z</sub> (式中、0.00 ≤ x ≤ 0.70、0.00 ≤ y ≤ 0.40、及び0.00 ≤ z ≤ 0.10であり、Aは、存在する場合、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、B、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうちの少なくとも1つである)を有する、正極。

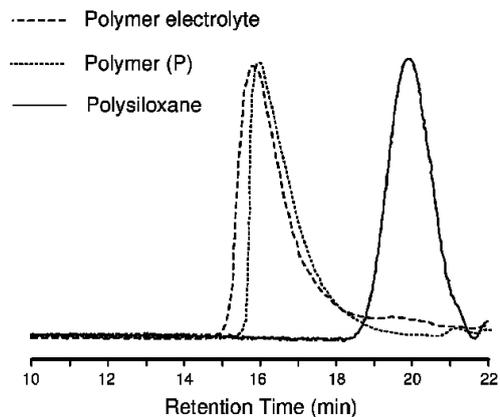


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

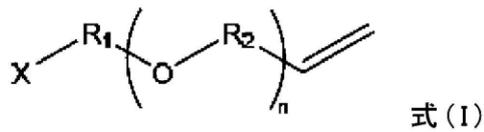
## 【請求項 1】

正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、前記正極活物質は、Ni、Mn、Co及びAを含み、前記正極活物質は、 $(1 - x - y - z) : (x + y + z)$ のNi : (Mn + Co + A)モル比(式中、ICPで測定した場合、 $0.00 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.40$ 、及び $0.00 \leq z \leq 0.10$ であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、Al、又はB、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうちの少なくとも1つである)を有し、前記ポリマー電解質は：

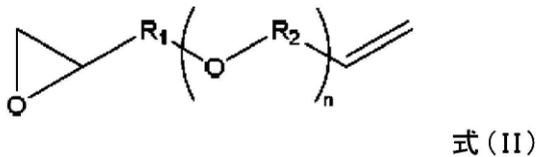
i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー〔以下、ポリマー(P)〕であって、前記ポリマー(P)は：

- 少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、
- 0.0モル%~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び
- 1.00モル%~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

## 【化 1】



又は



(式中、

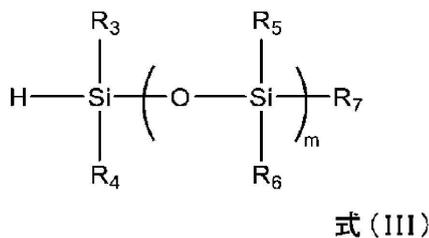
R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~6アルカンジールであり、前記C<sub>1</sub>~6アルカンジールは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及びC<sub>1</sub>~4アルキルの群から選択され、nは、整数0又は1又は2であり、

Xの各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー〔以下、モノマー(M)〕から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

ii. 式(III)：

## 【化 2】



(式中、

10

20

30

40

50

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、前記C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する前記少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、式(III)を有する前記ポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、前記少なくとも1つのポリマー(P)にグラフトされている、正極。

【請求項2】

前記ポリマー(P)の前記繰り返し単位の80.0モル%~99.0モル%、好ましくは90.0モル%~98.5モル%、好ましくは92.0モル%~98.5モル%、好ましくは94.0モル%~98.5モル%が、EO単位である、請求項1に記載の正極。

【請求項3】

前記ポリマー(P)の前記繰り返し単位の0.5モル%~6.0モル%、又は0.5モル%~5.0モル%、又は0.5モル%~4.0モル%、又は1.0モル%~4.0モル%、又は1.0モル%~3.0モル%が、PO単位である、請求項1又は請求項2に記載の正極。

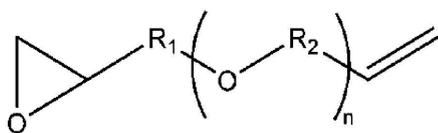
【請求項4】

前記ポリマー(P)の前記繰り返し単位の1.2モル%~4.0モル%、又は1.5モル%~3.5モル%、又は1.5モル%~3.0モル%が、一般式(I)又は一般式(II)(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、n、及びXは、請求項1で定義された通りである)の前記モノマー(M)から誘導された繰り返し単位である、請求項1~3のいずれか一項に記載の正極。

【請求項5】

前記モノマー(M)が、式(II)

【化3】



式(II)

(式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~2アルカンジールであり、nは、整数0又は1であり、好ましくは、nは、1である)のものである、請求項1~4のいずれか一項に記載の正極。

【請求項6】

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>7</sub>の各々が、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキルであり、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の各々が、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~4アルキル又はフェニルから選択され、前記C<sub>1</sub>~4アルキルが、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル又はCF<sub>3</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、mが、少なくとも5かつ多くとも1000、好ましくは少なくとも5かつ多くとも500、より好ましくは少なくとも5かつ多くとも100、更により好ましくは少なくとも5かつ多くとも20、更により好ましくは少なくとも7かつ多くとも20、更により好ましくは少なくとも8かつ多くとも15の整数である、請求項1~5のいずれか一項に記載の正極。

10

20

30

40

50

## 【請求項 7】

式 ( I I I ) を有する前記ポリシロキサン化合物が、モノマー ( M ) の  $-CH=CH_2$  部分の少なくとも 10 モル% かつ多くとも 90 モル%、より好ましくは少なくとも 30 モル% かつ多くとも 70 モル%、更により好ましくは少なくとも 40 モル% かつ多くとも 60 モル% と、式 ( I I I ) を有する前記ポリシロキサン化合物の  $H-Si$  部分との反応を介して、ポリマー ( P ) にグラフトされている、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の正極。

## 【請求項 8】

前記ポリマー電解質の前記正極活物質に対する重量比が、5% ~ 50%、好ましくは 20% ~ 45%、より好ましくは 30% ~ 40% である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の正極。

10

## 【請求項 9】

前記正極が、 $LiTFSI$ 、 $LiFSI$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、及び  $LiClO_4$  から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の正極。

## 【請求項 10】

A が、Al であり、A の、Ni、Mn、及び / 又は Co の総量に対する原子比が、0 より大きい、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の正極。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の正極を含むポリマー電池。

20

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の正極を含む電気化学セル。

## 【請求項 13】

電池における、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の正極の使用。

## 【請求項 14】

正極活物質とポリマー電解質とを含む、電池又は電気化学セルであって、前記正極活物質は、Ni、Mn、Co 及び A を含み、前記正極活物質は、 $(1-x-y-z) : (x+y+z)$  の Ni :  $(Mn+Co+A)$  モル比 (式中、ICP で測定した場合、 $0.00x < 0.70$ 、 $0.00y < 0.40$ 、及び  $0.00z < 0.10$  であり、A は、存在するとき、Ni、Mn、Co 及び Li とは異なり、好ましくは、Al、又は B、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及び Zr のうちの少なくとも 1 つである) を有し、前記ポリマー電解質は：

30

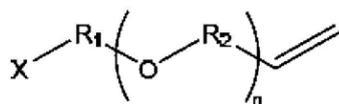
i. 少なくとも 1 つのポリエーテルポリマー [以下、ポリマー (P)] であって、前記ポリマー (P) は：

少なくとも 70.0 モル% のオキシエチレン単位 (EO)、

0.0 モル% ~ 10.0 モル% のオキシプロピレン単位 (PO)、及び

1.00 モル% ~ 4.0 モル% の、一般式 (I) 又は一般式 (II)：

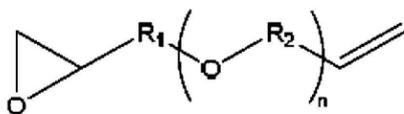
## 【化 4】



式 (I)

40

又は



式 (II)

(式中、

50

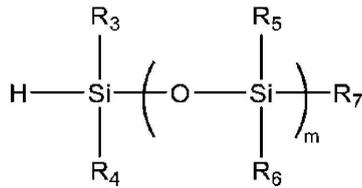
R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~6アルカンジイルであり、前記C<sub>1</sub>~6アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及びC<sub>1</sub>~4アルキルの群から選択され、nは、整数0又は1又は2であり、

Xの各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー〔以下、モノマー(M)〕から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

式(III)：

【化5】



式(III)

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、前記C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する前記少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、式(III)を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、前記少なくとも1つのポリマー(P)にグラフトされている、電池又は電気化学セル。

【請求項15】

LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、及びLiClO<sub>4</sub>から選択される少なくとも1つのリチウム塩を含む、請求項14に記載の電池又は電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー電解質は、電池における液体電解質の興味深い代替物である。これに関連して、ポリエチレンオキシド(polyethylene oxide、PEO)系電解質は、文献において広範に研究されている。

【0003】

例えば、J. Appl. Electrochem. 35, 163-168 (2005)においてRuoyuan Taoらは、ポリ(エチレンオキシド)及びLiTFSIとも

10

20

30

40

50

呼ばれるリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li(N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>))を含む正極を開示している。PEO及びLiTFSIは、電解質溶液を調製するために、アセトニトリルに溶解された。この電解質溶液に正極活物質を添加した。

【0004】

米国特許第7,585,934(B2)号は、固体ポリマー電解質膜としてのEO/PO/AGE及びリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI、Li(N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>))の使用を開示している。この文献は、実施例において、EO、PO、及びAGEの共重合手順を開示している。特に、LiTFSIを、Li塩として、当該EO/PO/AGEコポリマーを含むポリエーテルポリマー組成物に、(電解質塩中のリチウム原子のモル数)/(ポリエーテルポリマー中の酸素原子のモル数)の比が0.05となるような量で添加した。

10

【0005】

この分野における最近の進歩にもかかわらず、容量リーク(容量漏れ)は、PEO系固体電解質を含む正極にとって依然として問題である。容量リークは、電解質が電子伝導性を獲得し、アノードからカソードに電子電流をリークさせる現象である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第7585934号明細書

【非特許文献】

20

【0007】

【非特許文献1】J. Appl. Electrochem. 35, 163-168(2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、改善された正極、特に、電池に使用したときに容量リークを低減する正極が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明者らは、驚くべきことに、上述の必要性を満たす正極を提供することが可能であることを見出した。

【0010】

したがって、本発明の主たる目的は、正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、当該正極活物質は、少なくともLi、M'、及び酸素元素を含み、M'は、Ni、Mn、Co及びAからなり、当該正極物質は、(1-x-y-z):(x+y+z)のNi:(Mn+Co+A)モル(又は原子)比(式中、ICPで測定した場合、0.00 x 0.70、0.00 y 0.40、及び0.00 z 0.10であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、Al、又はB、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうち少なくとも1つである)を有し、当該ポリマー電解質は：

40

i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー[以下、ポリマー(P)]であって、ポリマー(P)は：

a) 少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、

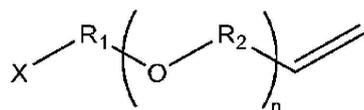
b) 0.0~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び

c) 1.00~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

【0011】

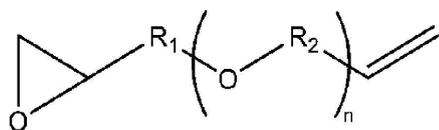
50

## 【化 1】



式(I)

又は



式(II)

10

## 【0012】

(式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>～6アルカンジイルであり、当該C<sub>1</sub>～6アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub>～4アルキル、C<sub>3</sub>～6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及びC<sub>1</sub>～4アルキルの群から選択され、nは、整数0又は1又は2であり、

20

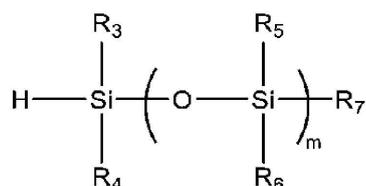
Xの各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー〔以下、モノマー(M)〕から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

ii. 式(III)：

## 【0013】

## 【化 2】



式(III)

30

## 【0014】

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>～6アルキル、C<sub>3</sub>～6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>～6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該C<sub>1</sub>～6アルキル、C<sub>3</sub>～6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>～6アルコキシ、ヘテロシクリルは、任意選択的に、ハライド、C<sub>1</sub>～4アルキル、C<sub>3</sub>～6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>～4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

40

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、式(III)を有するポリシロキサン化合物

50

の H - S i 部分との反応を介して、当該少なくとも 1 つのポリマー ( P ) にグラフトされている、正極である。

【 0 0 1 5 】

本発明の第 2 の目的は、正極活物質と少なくとも 1 つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、当該正極活物質は、Li、M'、及び酸素から選択される少なくとも 1 つの元素を含み、金属 M' は、式： $Ni_{1-x-y-z}Mn_xCo_yA_z$  (式中、ICP で測定した場合、 $0.00 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.40$ 、及び  $0.00 \leq z \leq 0.10$  であり、A は、存在するとき、Ni、Mn、Co 及び Li とは異なり、好ましくは、B、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及び Zr のうちの少なくとも 1 つである) を有し、当該ポリマー電解質は：

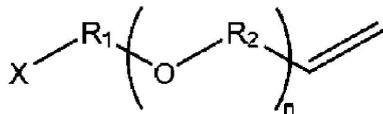
10

i . 少なくとも 1 つのポリエーテルポリマー [ 以下、ポリマー ( P ) ] であって、ポリマー ( P ) は：

- a ) 少なくとも 70 . 0 モル % のオキシエチレン単位 ( EO ) 、
- b ) 0 . 0 ~ 10 . 0 モル % のオキシプロピレン単位 ( PO ) 、及び
- c ) 1 . 00 ~ 4 . 0 モル % の、一般式 ( I ) 又は一般式 ( II ) :

【 0 0 1 6 】

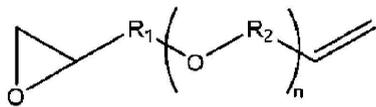
【 化 3 】



式 ( I )

20

又は



式 ( II )

【 0 0 1 7 】

30

( 式中、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルであり、当該 C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルの群から選択され、n は、整数 0 又は 1 又は 2 であり、

X の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p - トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である) の少なくとも 1 つのモノマー [ 以下、モノマー ( M ) ] から誘導された繰り返し単位

40

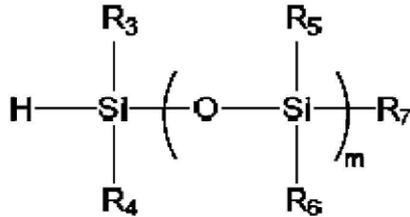
を含む、ポリマー ( P ) と、

- ii . 式 ( III ) :

【 0 0 1 8 】

50

【化 4】



式 (III)

【0019】

10

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

20

式 (III) を有する当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー (M) の -CH=CH<sub>2</sub> 部分の少なくとも一部と、式 (III) を有するポリシロキサン化合物の H-Si 部分との反応を介して、当該少なくとも1つのポリマー (P) にグラフトされている、正極に関する。

【0020】

本発明の更なる目的は、当該正極を含むポリマー電池を提供することである。

【0021】

本発明の更なる目的は、当該正極を含む電気化学セルを提供することである。

【0022】

本発明の更なる目的は、電池における、当該正極の使用を提供することである。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】ポリマー電解質、ポリマー (P)、及びポリシロキサンのGPC溶出曲線を示す図である。

【図2】Qtotal値に対する本発明によるポリマー電解質の効果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

正極

本明細書及び特許請求の範囲で使用される「含む (comprising)」という用語は、その後列挙される手段に限定されると解釈されるべきではなく、他の要素又はステップを排除するものではない。それは、言及された特徴、整数、ステップ、又は言及したような成分の存在を明記するものとして解釈される必要があるが、1つ以上の他の特徴、整数、ステップ若しくは成分、又はこれらの群の存在若しくは追加を排除するものではない。したがって、「成分A及びBを含む組成物」という表現の範囲は、成分A及びBのみからなる組成物に限定されるべきではない。それは、本発明に関して、組成物の唯一の関連成分がA及びBであることを意味する。したがって、「含む (comprising)」及び「含む (including)」という用語は、より限定的な用語「から本質的になる (consisting essentially of)」及び「からなる (consisting of)」を包含する。

40

【0025】

50

本明細書で使用される場合、「任意選択の」又は「任意選択的に」は、その後に記載される事象又は状況が、起り得る、又は起り得ないことを意味し、その記載は、当該事象又は状況が起こる場合、及びその状況が起こらない場合を含む。

【0026】

「正極活物質」という用語は、正極において電気化学的に活性な物質を指すことを意図している。活物質は、所定の時間にわたって電圧変化にさらされたときにLiイオンを捕捉及び放出することができる。

【0027】

本発明者らは、驚くべきことに、本発明による正極が、電池、特に、固体リチウムイオン電池において使用されるとき、容量漏れが低減され、その結果、実施例において実証されるように、性能が改善された電池が得られることを見出した。

【0028】

本発明の文脈において、「正極活物質」という用語は、正極において電気化学的に活性な物質として定義される。活物質は、所定の時間にわたって電圧変化にさらされたときにLiイオンを捕捉及び放出することができる。

【0029】

本発明の文脈において、「少なくとも1つのポリエーテルポリマー〔以下、ポリマー(P)〕」という表現は、1つ又は2つ以上のポリマー(P)を意味することを意図している。同様に、「式(III)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物」及び「少なくとも1つのポリマー電解質」という表現は、式(III)を有する1つ又は2つ以上のポリシロキサン化合物及びそれぞれ1つ又は2つ以上のポリマー電解質を示すことを意図している。

【0030】

本明細書の残りでは、「ポリマー(P)」、「ポリマー電解質」及び「式(III)を有するポリシロキサン化合物」という表現は、本発明の目的のために、複数形及び単数形の両方と理解される。

【0031】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、当技術分野で概ね理解されている最も広い意味を有し、直鎖若しくは分岐鎖、又はこれらの組み合わせである部分を含み得る。

【0032】

「アルキル」という用語は、単独で又は組み合わせて、直鎖又は分岐鎖アルカン誘導基を意味し、例えば、 $C_F - G$ アルキルは、 $F \sim G$ 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基を定義し、例えば、 $C_{1-4}$ アルキルは、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル(イソプロピル)、1-ブチル、2-ブチル、2-メチル-2-プロピル(tert-ブチル)、2-メチル-1-プロピル(イソブチル)などの1~4個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基を定義する。

【0033】

「シクロアルキル」という用語は、単独で又は組み合わせて、環状アルカン誘導基を意味し、例えば、 $C_L - M$ シクロアルキルは、 $L \sim M$ 個の炭素原子を有する環状アルキル基を定義し、例えば、 $C_{3-6}$ シクロアルキルは、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの3~6個の炭素原子を有する環状アルキル基を定義する。

【0034】

「アリール」という用語は、単独で又は組み合わせて、好ましくは5~7員環、より好ましくは5~6員環のシクロアルキル又はヘテロシクリルと任意選択的に炭素環式縮合された、及び/又は1~5個の基若しくは置換基で置換されたフェニル、ナフチル、又はアントラセニルを意味している。アリールは、任意選択的に置換されてもよく、それにより、置換基は、アリールに対して1つの点で結合されているか、又は置換基は、アリールに対して2つの点で結合されて、二環式系、例えば、ベンゾジオキソール、ベンゾジオキサ

10

20

30

40

50

ン、ベンゾイミダゾールを形成する。

【0035】

「ヘテロシクリル」という用語は、単独で又は組み合わせて、環状アルカン誘導基であって、少なくとも1個の炭素原子が、酸素、窒素、及び硫黄からなる群から独立して選択されるヘテロ原子によって置き換えられている（例えば、ピロリジン、ピペリジン、又はモルホリンなど）、環状アルカン誘導基を意味している。

【0036】

「アルコキシ」という用語は、単独で又は組み合わせて、直鎖又は分岐鎖のアルカン由来の基であって、その基を有する炭素原子は、酸素原子で置き換えられている、基を意味している。アルコキシ部分は、 $-O-R_x$ 構造を有し、式中、 $R_x$ はアルキルである。

【0037】

「アルカンジイル」という用語は、単独で又は組み合わせて、直鎖又は分岐鎖アルキル由来の二価の基を意味する。

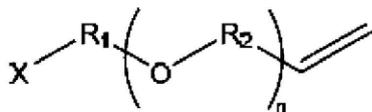
【0038】

本発明の第1の態様は、正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、当該正極活物質は、Ni、Mn、Co及びAを含み、当該正極物質は、 $(1-x-y-z) : (x+y+z)$ のNi : (Mn+Co+A)モル比（式中、ICPで測定した場合、 $0.00 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.40$ 、及び $0.00 \leq z \leq 0.10$ であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、Al、又はB、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうち少なくとも1つである）を有し、当該ポリマー電解質は：  
i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー〔以下、ポリマー(P)〕であって、ポリマー(P)は：

- 少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、
- 0.0~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び
- 1.00~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

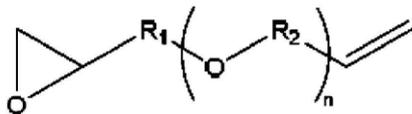
【0039】

【化5】



式(I)

又は



式(II)

【0040】

(式中、

$R_1$ 及び $R_2$ の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、 $C_1 \sim 6$ アルカンジイルであり、当該 $C_1 \sim 6$ アルカンジイルは、ハライド、 $C_1 \sim 4$ アルキル、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル、 $CF_3$ 、 $OR_8$ から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、 $R_8$ の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び $C_1 \sim 4$ アルキルの群から選択され、 $n$ は、整数0又は1又は2であり、

$X$ の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、 $p$ -トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される

10

20

30

40

50

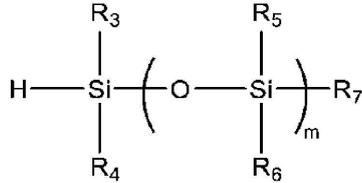
脱離基である)の少なくとも1つのモノマー[以下、モノマー(M)]から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

式(III):

【0041】

【化6】



式(III)

10

【0042】

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

20

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、式(III)を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、当該少なくとも1つのポリマー(P)にグラフトされている、正極を提供する。

【0043】

あるいは、本発明の実施形態は、正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、当該正極活物質は、少なくともLi、M'、及び酸素元素を含み、M'は、Ni、Mn、Co及びAからなり、当該正極物質は、(1-x-y-z):(x+y+z)のNi:(Mn+Co+A)モル比(式中、ICPで測定した場合、0.00<x<0.70、0.00<y<0.40、及び0.00<z<0.10であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、Al、又はB、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうちの少なくとも1つである)を有し、当該ポリマー電解質は:

30

i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー[以下、ポリマー(P)]であって、ポリマー(P)は:

40

少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、

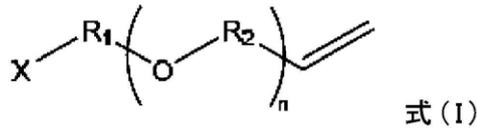
0.0~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び

1.00~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II):

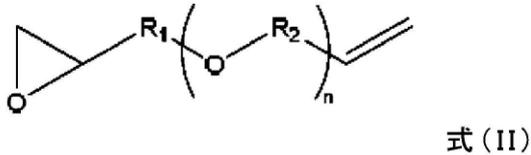
【0044】

50

## 【化 7】



又は



10

## 【0045】

(式中、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~6アルカンジイルであり、当該 C<sub>1</sub>~6アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及びC<sub>1</sub>~4アルキルの群から選択され、nは、整数0又は1又は2であり、

20

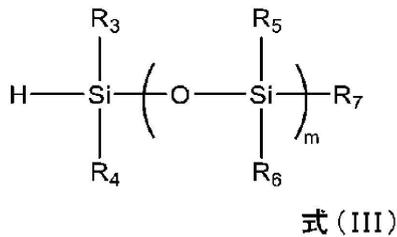
Xの各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー〔以下、モノマー(M)〕から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

ii. 式(III) :

## 【0046】

## 【化 8】



30

## 【0047】

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該 C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

40

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、式(III)を有するポリシロキサン化合物

50

の H - Si 部分との反応を介して、当該少なくとも 1 つのポリマー ( P ) にグラフトされている、正極を提供する。

【 0 0 4 8 】

上記のように、ポリマー ( P ) は、

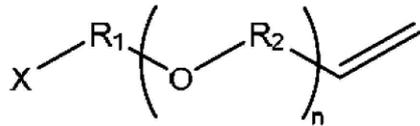
a ) 少なくとも 7 0 . 0 モル % の、オキシエチレン単位 ( E O ) の繰り返し単位、

b ) 0 . 0 ~ 1 0 . 0 モル % のオキシプロピレン単位 ( P O )、及び

c ) 1 . 0 0 ~ 4 . 0 モル % の、一般式 ( I ) 又は一般式 ( I I ) :

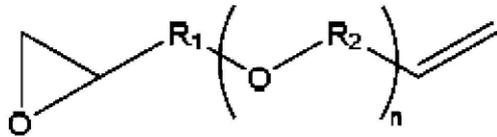
【 0 0 4 9 】

【 化 9 】



式 ( I )

又は



式 ( II )

【 0 0 5 0 】

( 式中、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルであり、当該 C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルの群から選択され、n は、整数 0 又は 1 又は 2 であり、

X の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p - トルエンルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である ) のうちの少なくとも 1 つのモノマー [ 以下、モノマー ( M ) ] から誘導された繰り返し単位を含む。

【 0 0 5 1 】

したがって、ポリマー ( P ) の繰り返し単位の少なくとも 7 0 . 0 モル %、好ましくは少なくとも 8 0 . 0 モル %、好ましくは少なくとも 8 5 . 0 モル %、好ましくは少なくとも 9 0 . 0 モル %、より好ましくは少なくとも 9 2 . 0 モル %、より好ましくは少なくとも 9 4 . 0 モル % は、オキシエチレン繰り返し単位 ( E O ) である。

【 0 0 5 2 】

ポリマー ( P ) の繰り返し単位の多くとも 9 9 . 0 モル %、より好ましくは多くとも 9 8 . 5 モル %、より好ましくは多くとも 9 8 . 0 モル % は、E O 単位である、ことが更に理解される。

【 0 0 5 3 】

好ましい実施形態では、当該ポリマー ( P ) は、少なくとも 8 0 . 0 モル % かつ多くとも 9 9 . 0 モル %、好ましくは少なくとも 9 0 . 0 モル % かつ多くとも 9 8 . 5 モル %、好ましくは少なくとも 9 2 . 0 モル % かつ多くとも 9 8 . 5 モル % の E O 単位、好ましくは少なくとも 9 4 . 0 モル % かつ多くとも 9 8 . 5 モル % の E O 単位を含む。

【 0 0 5 4 】

オキシプロピレン繰り返し単位 ( P O ) がポリマー ( P ) 中に存在するとき、ポリマー ( P ) の繰り返し単位の多くとも 1 0 . 0 モル %、より好ましくは多くとも 6 . 0 モル %、更により好ましくは多くとも 5 . 0 モル %、更により好ましくは多くとも 4 . 0 モル %

10

20

30

40

50

、更により好ましくは多くとも 3.0 モル% は、PO 単位である。

【0055】

有利には、当該ポリマー(P)は、少なくとも 0.1 モル%、又は少なくとも 0.5 モル%、又は少なくとも 1.0 モル%のPO単位を含む。

【0056】

好ましい実施形態では、当該ポリマー(P)は、少なくとも 0.5 モル%かつ多くとも 6.0 モル%、又は少なくとも 0.5 モル%かつ多くとも 5.0 モル%、又は少なくとも 0.5 モル%かつ多くとも 4.0 モル%、又は少なくとも 1.0 モル%かつ多くとも 4.0 モル%、又は少なくとも 1.0 モル%かつ多くとも 3.0 モル%のPO単位を含む。

【0057】

PO単位の存在は、ポリマー(P)の結晶化度を低減することを可能にし、それは、そのイオン伝導性を改善する。

【0058】

本発明の目的のために、「オキシプロピレン(PO)」という用語は、式 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 又は -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、好ましくは -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- を指すことが意図される。

【0059】

好ましくは、ポリマー(P)の繰り返し単位の少なくとも 1.2 モル%、又は少なくとも 1.5 モル%、又は少なくとも 1.8 モル%、又は少なくとも 2.2 モル%は、上で詳述した一般式(I)又は一般式(II)のモノマー(M)から誘導された繰り返し単位である。

【0060】

ポリマー(P)の繰り返し単位の多くとも 4.0 モル%、より好ましくは多くとも 3.5 モル%、更により好ましくは多くとも 3.0 モル%が、上で詳述した一般式(I)又は一般式(II)のモノマー(M)から誘導された繰り返し単位である、ことが更に理解される。

【0061】

好ましい実施形態では、当該ポリマー(P)は、少なくとも 1.2 モル%かつ多くとも 4.0 モル%、好ましくは少なくとも 1.5 モル%かつ多くとも 3.5 モル%、好ましくは少なくとも 1.5 モル%かつ多くとも 3.0 モル%の、上で詳述した一般式(I)又は一般式(II)の少なくとも 1つのモノマー(M)から誘導された繰り返し単位を含む。

【0062】

ポリマー(P)中の繰り返し単位が、一般式(II)のモノマー(M)から誘導されたとき、繰り返し単位は、エポキシド部分の開環重合の結果である、と理解される。

【0063】

ポリマー(P)中の繰り返し単位が、Xがアシルクロリド又はアシルプロミドである一般式(I)のモノマー(M)から誘導されたとき、繰り返し単位は、モノマー(M)と、例えば、ジヒドロキシ末端ポリエチレンオキシド(又はPEO-co-PPOコポリマー)のEO単位又はPO単位の末端OH基との間の反応の結果であることによって、エステル部分を形成することができることが理解される。

【0064】

ポリマー(P)中の繰り返し単位が、Xがトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、又はメタンスルホネートである一般式(I)のモノマー(M)から誘導されたとき、繰り返し単位は、当該モノマー(M)と、例えば、ジヒドロキシ末端ポリエチレンオキシド(又はPEO-co-PPOコポリマー)のEO単位又はPO単位の末端OH基との間の、NaHなどの強塩基の存在下でのウィリアムソン型反応の結果であることによって、アルコレート形成及びその後のモノマー(M)のX部分の置換を介して、エーテル部分を形成することができる。

【0065】

これらの重合反応は、当技術分野で既知であり、特に、H-Q、Xie, J-S.

10

20

30

40

50

Guo, G. - Q. Yu, and J. Zu, in Journal of Applied Polymer Science 2001, 80, 2446 によって記載されている。

【0066】

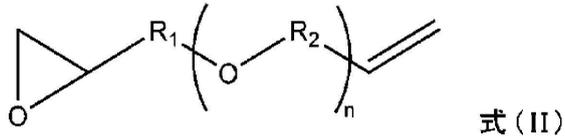
好ましくは、一般式(I)のモノマー(M)中のXの各々は、ハライド、より好ましくはクロライド、ブロマイド、及びアイオダイドからなる群から選択されるハライドである。

【0067】

好ましい実施形態によれば、モノマー(M)は、式(II)：

【0068】

【化10】



【0069】

(式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~2アルカンジールであり、nは、整数0又は1であり、好ましくは、nは、1である)のものである

【0070】

リチウムイオン二次電池のための正極の別の好ましい実施形態では、本発明によるモノマー(M)は、式(IA)~(IF)及び(IIA)~(IIE)：

【0071】

10

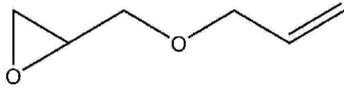
20

30

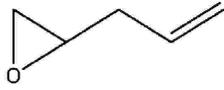
40

50

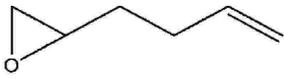
## 【化 1 1】



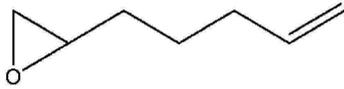
式(IIA)



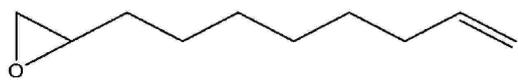
式(II B)



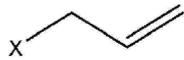
式(II C)



式(II D)



式(II E)



式(IA)



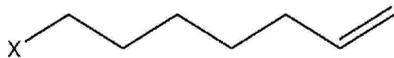
式(IB)



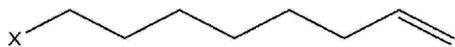
式(IC)



式(ID)



式(IE)



式(IF)

10

20

30

40

## 【0072】

(式中、Xは、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンズルホネート、p-トルエンスルホネート、及びメタンスルホネート、アシルクロライド、臭アシルプロマイドからなる群から選択される)のものの中から選択される。好ましくは、Xは、ハライドであり、より好ましくはクロライド、プロマイド、及びアイオダイドからなる群から選択されるハライドである。更により好ましくは、Xは、プロマイドである。

## 【0073】

より好ましくは、本発明によるモノマー(M)は、式(IA)~(IF)のものの中から選択される化合物である。

50

## 【 0 0 7 4 】

最も好ましくは、当該モノマー（M）は、式（I A）の化合物である。

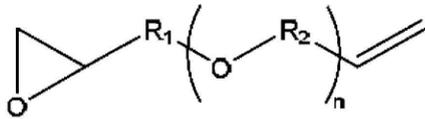
## 【 0 0 7 5 】

リチウムイオン二次電池における使用のための正極の好ましい実施形態によれば、ポリマー（P）は、

- a) 94.0 ~ 98.5 モルのEO繰り返し単位、
- b) 0.5 ~ 3.0 モル%のPO繰り返し単位、及び
- c) 1.0 ~ 3.0 モル%の、一般式（I I）：

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 1 2 】



式(II)

10

## 【 0 0 7 7 】

（式中、 $R_1$ 及び $R_2$ の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、 $C_{1-2}$ アルカンジイルであり、 $n$ は、整数0又は1であり、好ましくは、 $n$ は、1である）のモノマー（M）から誘導された繰り返し単位から本質的になる。鎖欠陥又は非常に少量の他の単位が存在し得ることが理解され、これらの後者は、ポリマー（P）の特性を実質的に

20

## 【 0 0 7 8 】

好ましくは、上で詳述した当該ポリマー（P）は、少なくとも10000 g/mol、より好ましくは少なくとも20000 g/mol、更により好ましくは少なくとも40000 g/mol、更により好ましくは少なくとも50000 g/molのMw（重量平均分子量）を有する。

## 【 0 0 7 9 】

当該ポリマー（P）は、上で詳述したように、好ましくは、多くとも150000 g/mol、より好ましくは多くとも100000 g/molのMwを有することが理解される。

30

## 【 0 0 8 0 】

好ましい実施形態では、当該ポリマー（P）は、上で詳述したように、少なくとも10000 g/molかつ多くとも150000 g/mol、好ましくは少なくとも20000 g/molかつ多くとも150000 g/mol、より好ましくは少なくとも40000 g/molかつ多くとも100000 g/mol、更により好ましくは少なくとも50000 g/molかつ多くとも100000 g/molのMwを有する。

## 【 0 0 8 1 】

本発明によれば、Mwは、PEO標準での較正を用いてGPCによって測定される。したがって、言及したMwは、PEO当量である。

## 【 0 0 8 2 】

あるいは及び更に好ましくは、上で詳述した当該ポリマー（P）は、少なくとも10000 g/mol、より好ましくは少なくとも20000 g/mol、更により好ましくは少なくとも40000 g/mol、更により好ましくは少なくとも50000 g/molのMn（数平均分子量）を有する。

40

## 【 0 0 8 3 】

当該ポリマー（P）は、上で詳述したように、好ましくは、多くとも150000 g/mol、より好ましくは多くとも100000 g/molのMnを有することが理解される。

## 【 0 0 8 4 】

好ましい実施形態では、当該ポリマー（P）は、上で詳述したように、少なくとも10

50

000 g/mol かつ多くとも 150000 g/mol、好ましくは少なくとも 20000 g/mol かつ多くとも 150000 g/mol、より好ましくは少なくとも 40000 g/mol かつ多くとも 100000 g/mol、更により好ましくは少なくとも 50000 g/mol かつ多くとも 100000 g/mol の Mn を有する。

【0085】

本発明によれば、Mn は、PEO 標準での較正を用いて GPC によって測定される。したがって、言及した Mn は、PEO 当量である。

【0086】

好ましくは、本発明によるポリマー(P)は、ランダム又はブロックコポリマー、より好ましくはランダムコポリマーである。

10

【0087】

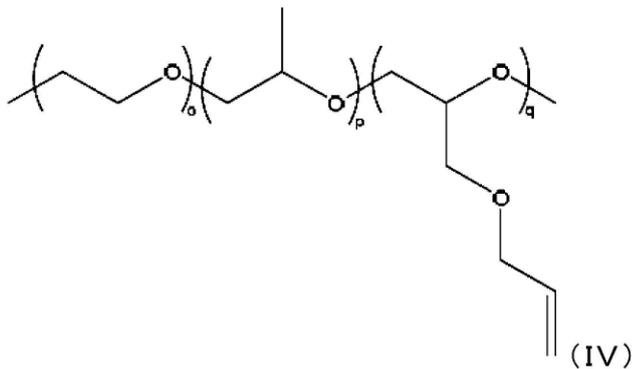
好ましくは、本発明によるポリマー(P)は、直鎖又は分岐鎖であり、より好ましくは直鎖である。

【0088】

特に好ましいポリマー(P)は、主鎖を特に式(IV)：

【0089】

【化13】



20

【0090】

(式中、ポリマー(P)の式(IV)におけるoのqに対する比(o/q)は、25~100、又は35~75、又は40~60である)によって表すことができる直鎖ランダムコポリマーである。ポリマー(P)の式(IV)におけるpのqに対する比(p/q)は、有利には0.05~1.50、好ましくは0.10~1.00、好ましくは0.20~0.60である。

30

【0091】

このようなポリマー(P)は、特に、Alkox(登録商標)CP-Aシリーズの商品名でMeisei Chemical works ltdから市販されている。

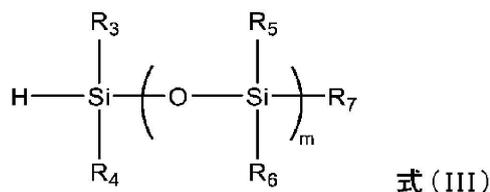
【0092】

上記したように、式(III)：

【0093】

40

【化14】



【0094】

(式中、

50

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物は、

モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部分と、式(III)を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、上で詳述したように、ポリマー(P)にグラフトされている。 10

【0095】

好ましくは、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキルであり、より好ましくは、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、メチル、エチル、プロピル、又はイソプロピルであり、更により好ましくは、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、メチルである。

【0096】

好ましくは、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~4アルキル又はフェニルから選択され、当該C<sub>1</sub>~4アルキルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、又はCF<sub>3</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、より好ましくは、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、メチル、エチル、プロピル、又はイソプロピルであり、更により好ましくは、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、メチルである。 20

【0097】

好ましくは、R<sub>7</sub>の各々は、C<sub>1</sub>~6アルキルであり、より好ましくは、R<sub>7</sub>の各々は、C<sub>1</sub>~4アルキルであり、例えば、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、又はtert-ブチルである。

【0098】

好ましくは、mは、少なくとも5、より好ましくは少なくとも7、更により好ましくは少なくとも8の整数である。 30

【0099】

mは、好ましくは多くとも1000、より好ましくは多くとも500、更により好ましくは多くとも100、更により好ましくは多くとも20、更により好ましくは多くとも15の整数であることが更に理解される。

【0100】

本発明の好ましい実施形態では、mは、少なくとも5かつ多くとも1000、好ましくは少なくとも5かつ多くとも500、より好ましくは少なくとも5かつ多くとも100、更により好ましくは少なくとも5かつ多くとも20、更により好ましくは少なくとも7かつ多くとも20、更により好ましくは少なくとも8かつ多くとも15の整数である。 40

【0101】

本発明の文脈内で、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分は、上で詳述したように、式(III)を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分と反応して、両方の部分の間に共有結合を得ることができると理解される。このような反応は、全般に、ヒドロシリル化反応と呼ばれる。当該反応は、金属錯体及びシグマ錯体を含む1つ以上の中間体の形成を伴い得ることが更に理解される。

【0102】

上で詳述したように、モノマー(M)の-CH=CH<sub>2</sub>部分の少なくとも一部と、上で詳述した式(III)を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分とを反応させるため 50

に、当技術分野で既知のいくつかの技術をうまく使用することができる。

【0103】

上で詳述したポリマー（P）と、上で詳述した式（III）を有するポリシロキサンとは、特に、溶融状態で反応させることができ、この目的のために、押出機、溶融混練機、又は他のデバイスなどの溶融配合機を有利に使用することができる。

【0104】

上で詳述したポリマー（P）と、上で詳述した式（III）を有するポリシロキサンとは、特に、溶液で反応させることができ、この実施形態によれば、ポリマー（P）及び上で詳述した式（III）を有するポリシロキサンは、溶媒中に少なくとも部分的に溶解される。溶解は、室温で、又は好ましくは少なくとも70℃、より好ましくは少なくとも80℃まで、更により好ましくは溶媒の還流温度で、加熱すると、得ることができる。この溶媒の選択は、上で詳述したように、溶媒がポリマー（P）及び式（III）を有するポリシロキサンの両方を効率的に溶媒和し、ヒドロシリル化反応を妨げない限り、重要ではない。概して、有機溶媒が好ましくは選択される。これらの有機溶媒の中では、特に、ベンゼン、トルエン、キシレン、シメンなどを挙げるることができる。

10

【0105】

更に、上で詳述したポリマー（P）と、上で詳述した式（III）を有するポリシロキサンとは、特に、触媒、特に、ヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることができる。

【0106】

このようなヒドロシリル化触媒は、当技術分野において既知である。特に、ルテニウム、白金、又はロジウム系触媒、例えば、特に、カルシュテット（Karstedt's）触媒、ウィルキンソン（Wilkinson）触媒、シュパイアー（Speier）触媒、及びこれらの混合物を挙げるることができる。

20

【0107】

本発明の文脈では、「モノマー（M）の $-CH=CH_2$ の少なくとも一部と、式（III）を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して」という表現は、モノマー（M）の $-CH=CH_2$ の一部のみ又は全部が、式（III）を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分と反応できることを意味している。

【0108】

好ましくは、上で詳述した式（III）を有する当該ポリシロキサン化合物は、モノマー（M）の $-CH=CH_2$ 部分の少なくとも10モル%、より好ましくは少なくとも15モル%、更により好ましくは少なくとも20モル%、更により好ましくは少なくとも25モル%、更により好ましくは少なくとも30モル%、更により好ましくは少なくとも35モル%、更により好ましくは少なくとも40モル%、更により好ましくは少なくとも45モル%と、式（III）を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、上で詳述したポリマー（P）にグラフトされている。

30

【0109】

上で詳述した式（III）を有するポリシロキサン化合物は、モノマー（M）の $-CH=CH_2$ 部分の100モル%、好ましくは多くとも95モル%、より好ましくは多くとも90モル%、更により好ましくは多くとも85モル%、更により好ましくは多くとも80モル%、更により好ましくは多くとも75モル%、更により好ましくは多くとも70モル%、更により好ましくは多くとも65モル%、更により好ましくは多くとも60モル%と、式（III）を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、上で詳述したポリマー（P）にグラフトできることが更に理解される。

40

【0110】

好ましい実施形態では、上で詳述した式（III）を有する当該ポリシロキサン化合物は、モノマー（M）の $-CH=CH_2$ 部分の少なくとも10モル%かつ多くとも90モル%、より好ましくは少なくとも30モル%かつ多くとも70モル%、更により好ましくは少なくとも40モル%かつ多くとも60モル%が、式（III）を有するポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、上で詳述したポリマー（P）にグラフトされて

50

いる。

【0111】

反応は、実験の部で例示するように、特に、GPC又は<sup>1</sup>H-NMR法を使用するなどの既知の分析方法を使用することによって、モニターすることができる。

【0112】

好ましくは、当該ポリマー電解質は、当該少なくとも1つのポリマー(P)と、当該少なくとも1つのポリマー(P)及び当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物の総量に対して少なくとも6重量%又は少なくとも7重量%又は少なくとも8重量%の当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物との間の反応によって、得られる。

【0113】

好ましくは、当該ポリマー電解質は、当該少なくとも1つのポリマー(P)と、当該少なくとも1つのポリマー(P)及び当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物の総量に対して多くとも27重量%又は多くとも25重量%又は多くとも22重量%の当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物との間の反応によって、得られる。

【0114】

好ましい実施形態では、当該ポリマー電解質は、当該少なくとも1つのポリマー(P)と、当該少なくとも1つのポリマー(P)及び当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物の総量に対して少なくとも6重量%かつ多くとも27重量%又は少なくとも7重量%かつ多くとも25重量%又は少なくとも8重量%かつ多くとも22重量%の当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物との間の反応によって、得られる。

【0115】

上述したように、リチウムイオン二次電池のための正極は、正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含み、当該正極活物質は、Li、M'、及び酸素から選択される少なくとも元素を含み、金属M'は、式： $Ni_{1-x-y-z}Mn_xCo_yA_z$ （式中、ICPで測定した場合、 $0.00 < x < 0.70$ 、 $0.00 < y < 0.40$ 、及び $0.00 < z < 0.10$ であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、B、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうちの少なくとも1つである）を有する。好ましくは、Aは、Alであり、Aの、Ni、Mn及び/又はCoの総量に対する原子比が0より大きい、好ましくは0.001より大きい、より好ましくは0.003より大きい、最も好ましくは0.006より大きい。好ましくは、Aは、Alであり、Aの、Ni、Mn及び/又はCoの総量に対する原子比が0.1未満、好ましくは0.05未満、より好ましくは0.01未満、最も好ましくは0.008未満である。好ましくは、Aは、Alであり、Aの、Ni、Mn及び/又はCoの総量に対する原子比が0.001~0.1の範囲、好ましくは0.002~0.05の範囲、より好ましくは0.003~0.01の範囲、最も好ましくは0.006~0.008の範囲である。

【0116】

本発明の正極の特定の実施形態によれば、本発明による正極における、ポリマー電解質の正極活物質に対する重量比は、少なくとも5%、より好ましくは少なくとも10%であり、更に好ましくは少なくとも15%である。

【0117】

本発明による正極において、ポリマー電解質の正極活物質に対する重量比は、多くとも50%、より好ましく多くとも30%、更により好ましくは多くとも25%である。

【0118】

好ましい実施形態では、本発明による正極において、ポリマー電解質の正極活物質に対する重量比は、5%~50%、好ましくは10%~30%、より好ましくは15%~25%である。あるいは、本発明による正極において、ポリマー電解質の正極活物質に対する重量比は、5%~50%、好ましくは20%~45%、より好ましくは30%~40%である。

【0119】

10

20

30

40

50

本発明の正極の好ましい実施形態では、正極は、上記したポリマー電解質、上で詳述した正極活物質を含み、LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、及びLiClO<sub>4</sub>から選択される少なくとも1つのリチウム塩(Li塩)を更に含む。このような正極は、カソード液と定義される。任意選択的に、当該Li塩は、60:40~80:20、より好ましくは70:30~75:25のポリマー電解質:Li塩の重量比で、当該正極中に存在する。

【0120】

本発明の正極の好ましい実施形態では、本発明による正極におけるLi塩のポリマー電解質に対する[重量比×100]は、5%~50%、好ましくは20%~45%、より好ましくは30%~40%である。

10

【0121】

別の好ましい実施形態では、Li塩は、LiTFSIである。

【0122】

好ましくは、正極活物質は、上で詳述したように、粒子状物質、特に粉末である。

【0123】

電池及び電気化学セル

別の態様では、本発明は、本発明の第1の態様による正極を含むポリマー電池を提供する。

【0124】

別の態様では、本発明は、本発明の第1の態様による正極を含む電気化学セルを提供する。

20

【0125】

別の態様では、本発明は、電池における、本発明による正極の使用を提供する。

x + y + z

【0126】

最後の態様では、本発明は、正極活物質とポリマー電解質とを含む、電池又は電気化学セルであって、当該正極活物質は、少なくともLi、M'、及び酸素元素を含み、M'は、Ni、Mn、Co及びAからなり、当該正極物質は、(1-x-y-z):(x+y+z)のNi:(Mn+Co+A)モル比(式中、ICPで測定した場合、0.00 x 0.70、0.00 y 0.40、及び0.00 z 0.10であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なり、好ましくは、Al、又はB、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及びZrのうちの少なくとも1つである)を有し、当該ポリマー電解質は：

30

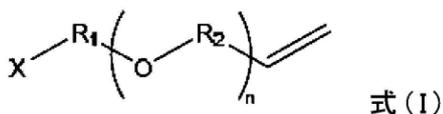
i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー[以下、ポリマー(P)]であって、ポリマー(P)は：

- a) 少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、
- b) 0.0~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び
- c) 1.00~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

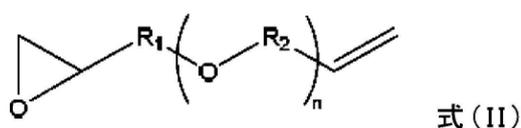
【0127】

【化15】

40



又は



50

## 【 0 1 2 8 】

( 式中、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルであり、当該 C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルの群から選択され、n は、整数 0 又は 1 又は 2 であり、

X の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p - トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である ) の少なくとも 1 つのモノマー [ 以下、モノマー ( M ) ] から誘導された繰り返し単位

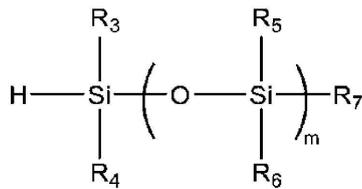
10

を含む、ポリマー ( P ) と、

i i . 式 ( I I I ) :

## 【 0 1 2 9 】

## 【 化 1 6 】



式 ( III )

20

## 【 0 1 3 0 】

( 式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及び R<sub>7</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub> ~ 6 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub> ~ 6 アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該 C<sub>1</sub> ~ 6 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub> ~ 6 アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

30

m は、少なくとも 3 の整数である ) を有する少なくとも 1 つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式 ( I I I ) を有する当該少なくとも 1 つのポリシロキサン化合物が、モノマー ( M ) の - CH = CH<sub>2</sub> 部分の少なくとも一部と、式 ( I I I ) を有するポリシロキサン化合物の H - Si 部分との反応を介して、当該少なくとも 1 つのポリマー ( P ) にグラフトされている、電池又は電気化学セルを提供する。

## 【 0 1 3 1 】

その一実施形態は、正極活物質とポリマー電解質とを含む、電池又は電気化学セルであって、当該正極活物質は、Ni、Mn、Co 及び A を含み、当該正極物質は、( 1 - x - y - z ) : ( x + y + z ) の Ni : ( Mn + Co + A ) モル比 ( 式中、ICP で測定した場合、0 . 0 0 x 0 . 7 0、0 . 0 0 y 0 . 4 0、及び 0 . 0 0 z 0 . 1 0 であり、A は、存在するとき、Ni、Mn、Co 及び Li とは異なり、好ましくは、Al、又は B、Mg、Al、Nb、Ti、Y、W、S、Ba、Sr、及び Zr のうちの少なくとも 1 つである ) を有し、当該ポリマー電解質は :

40

i . 少なくとも 1 つのポリエーテルポリマー [ 以下、ポリマー ( P ) ] であって、ポリマー ( P ) は :

a ) 少なくとも 7 0 . 0 モル % のオキシエチレン単位 ( EO )、

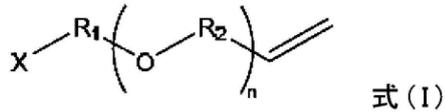
b ) 0 . 0 ~ 1 0 . 0 モル % のオキシプロピレン単位 ( PO )、及び

50

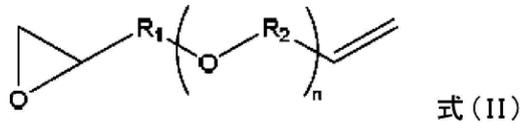
c) 1.00 ~ 4.0 モル%の、一般式 (I) 又は一般式 (II) :

【0132】

【化17】



又は



10

【0133】

(式中、

$R_1$  及び  $R_2$  の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、 $C_1 \sim 6$  アルカンジイルであり、当該  $C_1 \sim 6$  アルカンジイルは、ハライド、 $C_1 \sim 4$  アルキル、 $C_3 \sim 6$  シクロアルキル、 $CF_3$ 、 $OR_8$  から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、 $R_8$  の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び  $C_1 \sim 4$  アルキルの群から選択され、 $n$  は、整数0又は1又は2であり、

20

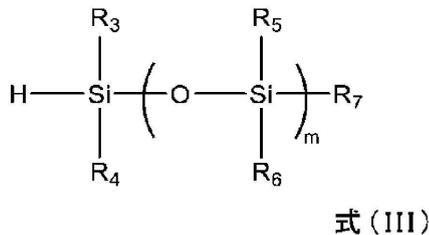
$X$  の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、 $p$ -トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー[以下、モノマー(M)]から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

ii. 式(III) :

【0134】

【化18】



30

【0135】

(式中、

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、及び  $R_7$  の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、 $C_1 \sim 6$  アルキル、 $C_3 \sim 6$  シクロアルキル、アリール、 $C_1 \sim 6$  アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、当該  $C_1 \sim 6$  アルキル、 $C_3 \sim 6$  シクロアルキル、アリール、 $C_1 \sim 6$  アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、 $C_1 \sim 4$  アルキル、 $C_3 \sim 6$  シクロアルキル、 $CF_3$ 、 $OR_9$  から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、 $R_9$  の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、 $C_1 \sim 4$  アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

40

$m$  は、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式(III)を有する当該少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  部分の少なくとも一部と、式(III)を有するポリシロキサン化合物

50

の H - S i 部分との反応を介して、当該少なくとも 1 つのポリマー ( P ) にグラフトされている、電池又は電気化学セルである。

【 0 1 3 6 】

好ましい実施形態では、電池は、リチウムイオン電池である。

【 0 1 3 7 】

好ましい実施形態では、本発明の電池又は電気化学セルは、上で提供した正極セクションで説明したように、ポリマー電解質を含む。

【 0 1 3 8 】

実施例及び反例

以下の実施例は、本発明を更に明確にすることを意図しており、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。 10

【 0 1 3 9 】

1 . 1 . 材料及び方法

特に明記しない限り、以下の材料を、以下に記載するように使用した。

【 0 1 4 0 】

ランダムポリマー ( P ) は、明成化学工業から CP シリーズ CP - A の商品名で購入した。あるいは、ポリマー ( P ) は、 H . - Q . X i e , J . - S . G u o , G . - Q . Y u , and J . Z u , J o u r n a l o f A p p l i e d P o l y m e r S c i e n c e 2 0 0 1 , 8 0 , 2 4 4 6 に開示されている以下の手順によって、調製することができる。 20

【 0 1 4 1 】

モノヒドリド末端ポリジメチルシロキサン ( S i H 末端 P D M S 、  $M_w = 850 \text{ g/mol}$  ) は、 G e l e s t , I n c . から購入した。

【 0 1 4 2 】

シリカ担持カルステッド型触媒は、 Q . J . M i a o , Z . - P . F a n g , and G . P . C a i , C a t a l y s i s C o m m u n i c a t i o n s 2 0 0 3 , 4 , 6 3 7 - 6 3 9 に従って調製した。

【 0 1 4 3 】

Li T F S I ( リチウムビス ( トリフルオロメタンスルホニ ) イミド塩、 99 . 95 % 微量金属基準 ) は、 S i g m a - A l d r i c h から購入した。 30

【 0 1 4 4 】

99 . 8 重量 % 無水アセトニトリルは、 S i g m a - A l d r i c h から購入した。

【 0 1 4 5 】

T i m c a l S u p e r P は、 I m e r y s G r a p h i t e & C a r b o n によって製造された伝導性カーボンブラック粉末 ( C A S 番号 1 3 3 3 - 8 6 - 4 ) である。

【 0 1 4 6 】

ポリエチレンオキシド ( 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の  $M_w$  を有する P E O ) は、 A l f a A e s a r から購入した。

【 0 1 4 7 】

$^1\text{H}$  スペクトルは、 J E O L J N M E C Z 5 0 0 M H z N M R スペクトル計で室温において記録した。ポリマー試料を  $\text{CDCl}_3$  に溶解し、内部標準を、テトラメチルシラン ( T M S ) を用いて最適化した。 40

【 0 1 4 8 】

誘導結合プラズマ ( I C P ) 測定は、 A g i l e n t 7 2 0 I C P - O E S ( A g i l e n t T e c h n o l o g i e s , [https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6497EN%20720-725\\_\\_ICP-OES\\_\\_LR.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6497EN%20720-725__ICP-OES_LR.pdf) ) を使用して行った。1 グラムの粉末サンプルを、三角フラスコ ( E r l e n m e y e r f l a s k ) 内の 5 0 m L の高純度塩酸 ( 溶液の総重量に対して少なくとも 37 重量 % の H C l ) に溶解する。粉末が完全に溶解 50

するまで、フラスコを時計皿で覆い、380 で、ホットプレート上で加熱する。室温まで冷却した後、三角フラスコからの溶液を第1の250 mLのメスフラスコに注ぐ。その後、第1のメスフラスコの250 mLを標線まで脱イオン水で充填し、続いて、完全な均質化法（1回目の希釈）を行った。第1のメスフラスコからピペットで適切な量の溶液を取り出し、2回目の希釈のために第2の250 mLメスフラスコに移し、第2のメスフラスコを250 mLの標線まで内部標準要素及び10%塩酸で充填した後、均質化させる。最後に、この溶液をICP測定に使用する。

## 【0149】

## 1.2. ポリマー電解質の調製

特徴が表2に示されているランダム直鎖コポリマーであるポリマー(P)を、以下の手順に従うヒドロシリル化によって、モノヒドリド末端ポリジメチルシロキサン(SiH末端PDMS)と反応させる。

## 【0150】

## 【表1】

表2

ポリマー(P)	
EOのモル%	97.5%
POのモル%	0.5%
アシルグリシジルエーテル(AGE)のモル%	1.9%
Mn(PEO標準での較正を使用するGPC)	72000g/mol

## 【0151】

2.0 gのポリマー(P)及び0.36 gのSiH末端PDMSを含有する混合物を、20 mgのシリカ担持カルステッド型触媒を含有する50 mLのベンゼンに添加し、窒素雰囲気下、90 で48時間加熱する。加熱した混合物をセライトで濾過して固体触媒を除去し、次いで減圧下に置いて溶媒を除去する。50モル%のAGE単位の-CH=CH<sub>2</sub>と、PDMSのH-Si部分との反応を介して、PDMSをポリマー(P)にグラフトした。

## 【0152】

グラフト化の成功は、<sup>1</sup>H-NMR及びGPCによって確認した。

## 【0153】

ポリマー(P)：<sup>1</sup>H-NMR(TMS, CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)：(ppm) 1.2 (d, PO単位のCH<sub>3</sub>)、4 (m, AGE単位の-OCH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、5.2 (m, AGE単位のCH<sub>2</sub>=CH-)、5.8 (m, AGE単位の-CH=CH<sub>2</sub>)。

## 【0154】

モノヒドリドPDMS：<sup>1</sup>H-NMR(TMS, CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)：(ppm) 0.5 (m, -Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)、0.9 (t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-)、1.3 (br, -Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、4.8 (m, H-Si-)。

## 【0155】

ポリマー電解質：<sup>1</sup>H-NMR(TMS, CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)：(ppm) 0.5 (br, PDMSの-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)、0.9 (br, PDMSのCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-)、1.1 (d, PO単位のCH<sub>3</sub>)、1.2 (br, PDMSの-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、1.4 (br, -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-)。

## 【0156】

高分子電解質(polyelectrolyte)<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける1.4 ppmでのブロードピークの存在及びH-Siに帰属するピークの非存在は、ヒドロシリル化が成功したことを示している。

## 【0157】

10

20

30

40

50

図 1 は、上で調製されたポリマー電解質、ポリマー ( P )、及びポリシロキサンの G P C 溶出曲線を示している。

【 0 1 5 8 】

ポリマー ( P ) と比較してポリマー電解質のより短い溶出時間は、ポリマー電解質がポリマー ( P ) よりも高い分子量を有していること、及びそれにより P D M S がポリマー ( P ) 上に首尾よくグラフトされたことを示している。

【 0 1 5 9 】

得られたポリマー電解質を P E 1 とした。

【 0 1 6 0 】

1 . 3 . 正極活物質 1 ( A M 1 ) の調製

I C P で測定した場合、一般式  $L i_{1.010} ( N i_{0.621} M n_{0.224} C o_{0.155} ) O_{2.00}$  を有するリチウム遷移金属複合酸化物を、以下のプロセスに従って正極活物質として調製する。

ステップ 1 ) 遷移金属酸化水酸化物前駆体の調製 : I C P で測定した場合、金属組成  $N i_{0.621} M n_{0.224} C o_{0.155}$  を有するニッケル系遷移金属酸化水酸化物粉末 ( T M H 2 ) を、混合したニッケルマンガンコバルト硫酸塩、水酸化ナトリウム、及びアンモニアを入れた大規模連続攪拌槽反応器 ( C S T R ) 内での共沈法によって調製する。

ステップ 2 ) 1 回目の混合 : ステップ 1 ) で調製された T M H 1 を、  $L i_2 C O_3$  と工業用ブレンダー内で混合して、リチウムと金属との比が 0 . 8 5 である第 1 の混合物を得る。

ステップ 3 ) 1 回目の焼成 : ステップ 2 ) からの第 1 の混合物を、乾燥空気雰囲気中で、 9 0 0 ° で 1 0 時間焼成して、第 1 の焼成ケーキを得る。第 1 の焼成ケーキを粉砕して、第 1 の焼成粉末を得る。

ステップ 4 ) 2 回目の混合 : ステップ 3 ) からの第 1 の焼成粉末を、  $L i O H$  と工業用ブレンダー内で混合して、リチウムと金属との比が 1 . 0 1 である第 2 の混合物を得る。

ステップ 5 ) 2 回目の焼成 : ステップ 4 ) からの第 2 の混合物を、乾燥空気中で、 9 3 0 ° で 1 0 時間焼成し、続いて、粉砕 ( ビーズミリング ) 及び篩分けプロセスによって、第 2 の焼成粉末を得る。

ステップ 6 ) 3 回目の混合 : ステップ 5 ) からの第 2 の焼成粉末を、  $N i$ 、  $M n$ 、及び  $C o$  の総モル含有量に対して 1 . 5 モル % の  $L i O H$  と、工業用ブレンダー内で混合して、第 3 の混合物を得る。

ステップ 7 ) 3 回目の焼成 : ステップ 6 ) からの第 3 の混合物を、乾燥空気中で、 7 5 0 ° で 1 0 時間焼成して、 A M 1 を得る。

【 0 1 6 1 】

1 . 4 . 正極 E X 1 の調製

P E 1 及び A M 1 を含む正極を、以下の手順に従って調製する。

ステップ 1 ) ポリマー電解質 P E 1 及び  $L i T F S I$  を含むポリマー電解質溶液を、 9 . 8 重量 % 無水アセトニトリル中で調製するステップ。ポリマー電解質溶液は、 7 4 : 2 6 のポリマー電解質 :  $L i T F S I$  重量比を有する。この重量比は、  $L i T F S I$  : ポリマー電解質 [ 重量比  $\times 100$  ] が 3 5 % であることに相当する。

ステップ 2 ) ステップ 1 ) で調製したポリマー電解質溶液と、セクション 1 . 2 に従って調製した正極活物質 A M 1 と、カーボンブラック粉末 ( T i m c a l S u p e r P カarbonブラック ) とを、アセトニトリル溶液中で、 2 1 : 7 5 : 4 の重量比で混合して、スラリー混合物を調製するステップ。混合は、ホモジナイザーによって 5 0 0 0 r p m で 4 5 分間行われる。

ステップ 3 ) ステップ 2 ) からのスラリー混合物を、厚さ 2 0  $\mu m$  のアルミニウム箔の片面上に 1 0 0  $\mu m$  のコーターギャップでキャストするステップ。

ステップ 4 ) スラリーをキャストした箔を 3 0 ° で 1 2 時間乾燥させ、続いて打ち抜いて直径 1 4 m m の正極を得るステップ。

【 0 1 6 2 】

10

20

30

40

50

正極をEX1とした。

【0163】

1.5. 正極活物質2 (AM2) の調製

正極活物質AM2を、以下のプロセスに従って調製する。

ステップ1) 遷移金属酸化水酸化物前駆体の調製: ICPで測定すると金属組成Ni<sub>0.63</sub>Mn<sub>0.22</sub>Co<sub>0.15</sub>を有するニッケル系遷移金属酸化水酸化物粉末(TMH1)を、混合したニッケルマンガンコバルト硫酸塩、水酸化ナトリウム、及びアンモニアを入れた大規模連続攪拌槽反応器(CSTR)内での共沈法によって調製する。

ステップ2) 1回目の混合: ステップ1)で調製されたTMH1を、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と工業用ブレンダー内で混合して、リチウムと金属との比が0.85である第1の混合物を得る。

10

ステップ3) 1回目の焼成: ステップ2)からの第1の混合物を、乾燥空気雰囲気中で、900℃で10時間焼成して、第1の焼成ケーキを得る。第1の焼成ケーキを粉砕して、第1の焼成粉末を得る。

ステップ4) 2回目の混合: ステップ3)からの第1の焼成粉末を、LiOHと工業用ブレンダー内で混合して、リチウムと金属との比が1.05である第2の混合物を得る。

ステップ5) 2回目の焼成: ステップ4)からの第2の混合物を、乾燥空気中で、930℃で10時間焼成し、続いて、粉砕(ビーズミリング)及び篩分けプロセスによって、第2の焼成粉末を得る。

ステップ6) 3回目の混合: ステップ5)からの第2の焼成粉末を、Ni、Mn、及びCoの総モル含有量に対して、例えば、2モル%のCO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末からのCo及び5モル%のLiOHと、工業用ブレンダー内で混合して、第3の混合物を得る。

20

ステップ7) 3回目の焼成: ステップ6)からの第3の混合物を、乾燥空気中で、775℃で12時間焼成して、第3の焼成粉末を製造する。

ステップ8) 4回目の混合: ステップ7)からの第3の焼成粉末を、0.2重量%のNaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と混合する。

ステップ9) 4回目の焼成: ステップ8)からの第4の混合物を、乾燥空気中で、750℃で10時間焼成して、第4の焼成粉末を製造する。

ステップ10) 5回目の混合: ステップ9)からの第4の焼成粉末を、0.3重量%のポリフッ化ビニリデン(PVDF)と混合する。

30

ステップ11) 5回目の焼成: ステップ10)からの第5の混合物を、乾燥空気中で、375℃で5時間焼成して、AM2を製造する。

【0164】

1.6. 正極EX2の調製

AM2及びPE1を含む正極を、以下の手順に従って調製する。

ステップ1) ポリマー電解質PE1及びLiTFSIを含むポリマー電解質溶液を、9.8重量%無水アセトニトリル中で調製するステップ。ポリマー電解質溶液は、74:26のポリマー電解質:LiTFSI重量比を有する。

ステップ2) ステップ1)で調製したポリマー電解質溶液と、正極活物質AM2と、アセトニトリル溶液中のカーボンブラック粉末(Timcal Super Pカーボンブラック)とを、アセトニトリル溶液中で、21:75:4の重量比で混合して、スラリー混合物を調製するステップ。混合は、ホモジナイザーによって5000rpmで45分間行われる。

40

ステップ3) ステップ2)からのスラリー混合物を、厚さ20µmのアルミニウム箔の片面上に100µmのコターギャップでキャストするステップ。

ステップ4) スラリーをキャストした箔を30℃で12時間乾燥させ、続いて打ち抜いて直径14mmの正極を得るステップ。

【0165】

正極をEX2とした。

【0166】

50

### 1.7. 正極 CEX1 の調製

Alfa Aesar から購入した PE2 (ポリ(エチレンオキシド)(PEO)粉末 (1,000,000 g/mol の Mw)) と、AM1 とを含む正極を、以下のプロセスに従って調製する。

ステップ1) ポリマー電解質 (PE2) 及び LiTFSI を含むポリマー電解質溶液を、99.8 重量% 無水アセトニトリル中で調製するステップ。ポリマー電解質溶液は、74 : 26 のポリマー電解質 : LiTFSI 重量比を有する。

ステップ2) ステップ1) で調製したポリマー電解質溶液と、正極活物質 AM1 と、導電体粉末 (Super P, Timcal (Imerys Graphite & Carbon)) とを、アセトニトリル溶液中で、重量比 21 : 75 : 4 で混合して、スラリー混合物を調製する。混合は、ホモジナイザーによって 5000 rpm で 45 分間行われる。

ステップ3) ステップ2) からのスラリー混合物を、厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面上に 100 μm のコーターギャップでキャストするステップ。

ステップ4) スラリーをキャストした箔を 30 で 12 時間乾燥させ、続いて打ち抜いて直径 14 mm の正極を得るステップ。

【0167】

正極を CEX1 とした。

【0168】

### 1.8. 固体ポリマー電解質 (SPE) の調製

PEO系固体ポリマー電解質 (SPE) を、以下のプロセスに従って調製する。

ステップ1) ポリエチレンオキシド (分子量 1,000,000 の PEO) と、LiTFSI (Sigma Aldrich ではなく Soulbain Co., Ltd. から購入) とを、99.8 重量% 無水アセトニトリル中、ミキサーを使用して、毎分 2,000 回転 (rpm) で 30 分間混合するステップ。エチレンオキシドとリチウムとのモル比は 20 である。

ステップ2) ステップ1) からの混合物をテフロン (登録商標) 皿に注ぎ、25 で 12 時間乾燥させる。

ステップ3) 乾燥した SPE を皿から取り外し、乾燥した SPE を打ち抜いて、厚さ 300 μm 及び直径 19 mm の SPE ディスクを得る。

【0169】

### 1.9. ポリマーセルの組み立て

コイン型ポリマーセルを、アルゴンを充填したグローブボックス内で、下から上に、2032 コインセル缶、正極 (EX1、EX2 又は CEX1)、セクション 1.8 で調製した SPE、ガスケット、Li アノード、スペーサ、波形ばね、及びセルキャップの順で組み立てる。次いで、コインセルを完全に密封して、電解質の漏れを防止する。

【0170】

### 2. 比較及び試験法 (Qtotal)

漏れ容量 (Qtotal) を、EX1、EX2 及び CEX1 について測定した。

【0171】

各コイン型ポリマーセルを、Toscat-3100 コンピュータ制御定電流サイクリングステーション (東洋システム製、

<http://www.toyosystem.com/image/menu3/toscat/TOSCAT-3100.pdf>) を使用して、80 でサイクルさせる。コインセルの試験手順では、下のスケジュールに従って、4.4 ~ 3.0 V / Li 金属のウィンドウ範囲において 160 mA / g の 1C の電流定義を使用する。

ステップ1) 4.4 V の終了条件で、0.05 の C レートにより定電流モードで充電し、続いて 10 分間休止する。

ステップ2) 3.0 V の終了条件で、0.05 の C レートにより定電流モードで放電し、続いて 10 分間休止する。

10

20

30

40

50

ステップ3) 4.4Vの終了条件で、0.05のCレートにより定電流モードで充電する。

ステップ4) 定電圧モードに切り替え、4.4Vを60時間維持する。

ステップ5) 3.0Vの終了条件で、0.05のCレートにより定電流モードで放電する。

【0172】

$Q_{total}$ は、記載された試験方法に従って、ステップ4)における高電圧及び高温での総漏れ容量として定義される。 $Q_{total}$ の値が小さいことは、高温動作時における正極活物質粉末の安定性が高いことを示す。

【0173】

10

【表2】

表3. 実施例及び比較例の正極情報のまとめ

正極ID	正極活物質ID	ポリマー電解質ID
EX1	AM1	PE1
EX2	AM2	PE1
CEX1	AM1	PE2(PEO)

【0174】

【表3】

表4. 正極活物質のICP結果

20

正極活物質ID	組成 <sup>a</sup>			
	Ni/Me	Mn/Me	Co/Me	Al/Me
AM1	0.621	0.224	0.155	0.000
AM2	0.604	0.218	0.171	0.007

【0175】

<sup>a</sup> ICP測定によって決定され、Meは、Ni + Mn + Co + Alの総原子分率である。

【0176】

【表4】

表5. 実施例及び比較例の $Q_{total}$ のまとめ

30

正極ID	$Q_{total}$ (mAh/g)
EX1	60.34
EX2	29.79
CEX1	72.83

【0177】

図2は、 $Q_{total}$ 値に対する本発明によるポリマー電解質の効果を示している。X軸は、正極における使用されたポリマー電解質を示している。凡例は、使用した正極活物質を示している。

40

【0178】

表5及び図2によれば、EX1は、CEX1よりも $Q_{total}$ が低いことが観察される。この観察は、本発明による正極活物質とポリマー電解質との組み合わせを含む正極が、従来の電解質であるPEOによる組み合わせよりも良好な電気化学的性能を提供することを示している。更に、本発明による表面改質された正極活物質粉末(EX2)は、ポリマー電解質としてPE1を使用した場合、EX1よりも良好な電気化学的性能を有する。 $Q_{total}$ の値が小さいということは、高温での高電圧印加におけるリチウムイオン二次電池の安定性が高いことを示している。

【0179】

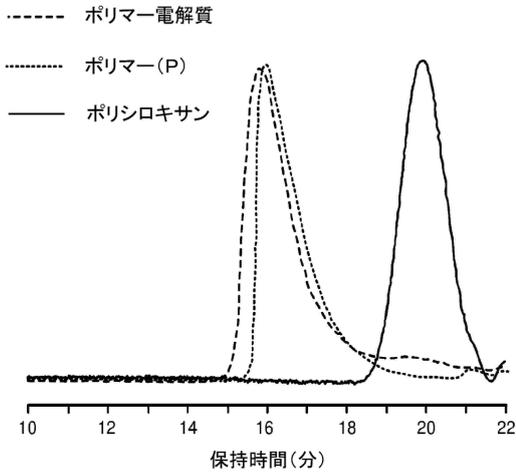
3. 正極に含有されたポリマー電解質及び正極物質の特性評価

50

固体ポリマー電解質及び正極物質の分離は、固体ポリマー電解質を、DMSO、DMF又はアセトニトリルなどの溶媒中に選択的に溶解し、続いて、固体ポリマー電解質を含む液相と、正極物質を含む固体成分とを、濾過又は遠心分離により分離することによって、行うことができる。液相の乾燥により固体ポリマー電解質が得られ、これは、実施例1、2に記載したようにNMRスペクトル法によって特定することができる。任意選択的に、固体ポリマー電解質は、ヘキサン又はシクロヘキサンなどの非溶媒中で沈殿させ、続いて、濾過及び乾燥させることによって、精製する必要がある。固体成分のICP分析により、固体成分は、AM1又はAM2それぞれについて、表4で決定されている金属組成を含むことが分かる。

【図面】

【図1】



【図2】

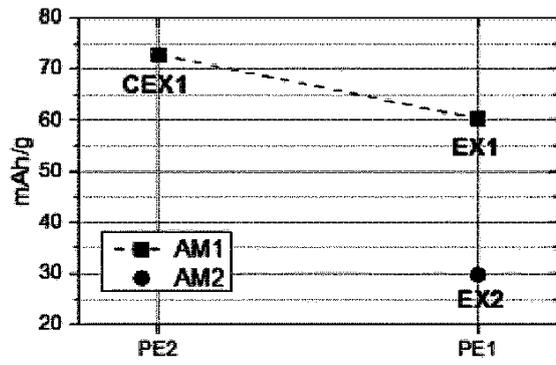


Fig. 2

10

20

30

40

50

## 【手続補正書】

【提出日】令和5年6月23日(2023.6.23)

## 【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】

正極活物質と少なくとも1つのポリマー電解質とを含む、リチウムイオン二次電池のための正極であって、前記正極活物質は、Ni、Mn、Co及びAを $(1-x-y-z):x:y:z$ のモル比で含み、前記正極活物質は、 $(1-x-y-z):(x+y+z)$ のNi:(Mn+Co+A)モル比(式中、ICPで測定した場合、 $0.00 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.40$ 、及び $0.00 \leq z \leq 0.10$ であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なる)を有し、前記ポリマー電解質は：

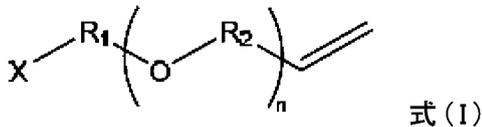
i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー〔以下、ポリマー(P)〕であって、前記ポリマー(P)は：

少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、

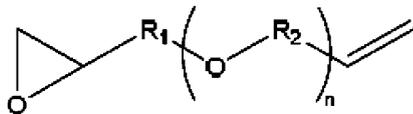
0.0モル%~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び

1.00モル%~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

【化1】



又は



(式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~6アルカンジールであり、前記C<sub>1</sub>~6アルカンジールは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及びC<sub>1</sub>~4アルキルの群から選択され、nは、整数0又は1又は2であり、

Xの各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p-トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である)の少なくとも1つのモノマー〔以下、モノマー(M)〕から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー(P)と、

ii. 式(III)：

10

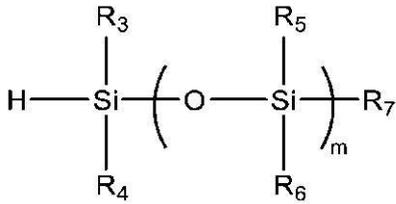
20

30

40

50

【化 2】



式 (III)

(式中、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、前記C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>~6アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>3</sub>~6シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub>から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub>の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub>~4アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

mは、少なくとも3の整数である)を有する少なくとも1つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式 (III) を有する前記少なくとも1つのポリシロキサン化合物が、モノマー (M) の -CH=CH<sub>2</sub> 部分の少なくとも一部と、式 (III) を有する前記ポリシロキサン化合物の H-Si 部分との反応を介して、前記少なくとも1つのポリマー (P) にグラフトされている、正極。

【請求項 2】

前記ポリマー (P) の前記繰り返し単位の 80.0 モル% ~ 99.0 モル% が、EO 単位である、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 3】

前記ポリマー (P) の前記繰り返し単位の 0.5 モル% ~ 6.0 モル% が、PO 単位である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の正極。

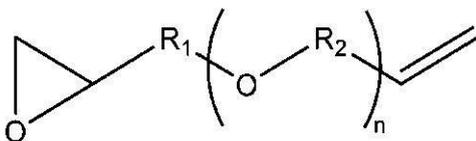
【請求項 4】

前記ポリマー (P) の前記繰り返し単位の 1.2 モル% ~ 4.0 モル% が、一般式 (I) 又は一般式 (II) (式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、n、及びXは、請求項 1 で定義された通りである) の前記モノマー (M) から誘導された繰り返し単位である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の正極。

【請求項 5】

前記モノマー (M) が、式 (II)

【化 3】



式 (II)

(式中、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、C<sub>1</sub>~2アルカンジールであり、nは、整数0又は1である)のものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の正極。

【請求項 6】

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>7</sub> の各々が、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~6アルキルであり、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> の各々が、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub>~4アルキル又はフェニルから選択され、前記C<sub>1</sub>~4アルキルが

10

20

30

40

50

、ハライド、 $C_1 \sim 4$ アルキル又は $CF_3$ から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換され、 $m$ が、少なくとも5かつ多くとも1000の整数である、請求項1~5のいずれか一項に記載の正極。

【請求項7】

式(III)を有する前記ポリシロキサン化合物が、モノマー(M)の $-CH=CH_2$ 部分の少なくとも10モル%かつ多くとも90モル%と、式(III)を有する前記ポリシロキサン化合物のH-Si部分との反応を介して、ポリマー(P)にグラフトされている、請求項1~6のいずれか一項に記載の正極。

【請求項8】

前記ポリマー電解質の前記正極活物質に対する重量比が、5%~50%である、請求項1~7のいずれか一項に記載の正極。 10

【請求項9】

前記正極が、LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、及びLiClO<sub>4</sub>から選択される少なくとも1つのリチウム塩を更に含む、請求項1~8のいずれか一項に記載の正極。

【請求項10】

Aが、Alであり、Aの、Ni、Mn、及び/又はCoの総量に対する原子比が、0より大きい、請求項1~9のいずれか一項に記載の正極。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか一項に記載の正極を含むポリマー電池。 20

【請求項12】

請求項1~10のいずれか一項に記載の正極を含む電気化学セル。

【請求項13】

電池における、請求項1~10のいずれか一項に記載の正極の使用。

【請求項14】

正極活物質とポリマー電解質とを含む、電池又は電気化学セルであって、前記正極活物質は、Ni、Mn、Co及びAを $(1-x-y-z):x:y:z$ のモル比で含み、前記正極活物質は、 $(1-x-y-z):(x+y+z)$ のNi:(Mn+Co+A)モル比(式中、ICPで測定した場合、 $0.00 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.40$ 、及び $0.00 \leq z \leq 0.10$ であり、Aは、存在するとき、Ni、Mn、Co及びLiとは異なる)を有し、前記ポリマー電解質は： 30

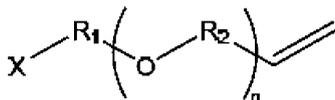
i. 少なくとも1つのポリエーテルポリマー[以下、ポリマー(P)]であって、前記ポリマー(P)は：

少なくとも70.0モル%のオキシエチレン単位(EO)、

0.0モル%~10.0モル%のオキシプロピレン単位(PO)、及び

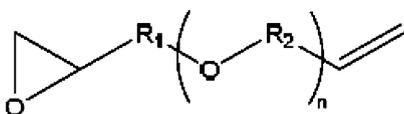
1.00モル%~4.0モル%の、一般式(I)又は一般式(II)：

【化4】



式(I)

又は



式(II)

(式中、

$R_1$ 及び $R_2$ の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、 $C_1 \sim 6$ アルカン 50

ジイルであり、前記 C<sub>1</sub> ~ 6 アルカンジイルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>8</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>8</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素及び C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルの群から選択され、n は、整数 0 又は 1 又は 2 であり、

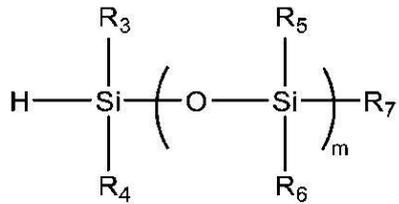
X の各々は、ハライド、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、p - トルエンシルホネート、及びメタンスルホネートからなる群から選択される脱離基である) の少なくとも 1 つのモノマー [ 以下、モノマー ( M ) ] から誘導された繰り返し単位

を含む、ポリマー ( P ) と、

i i . 式 ( I I I ) :

10

【化 5】



式 ( III )

( 式中、

20

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及び R<sub>7</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、C<sub>1</sub> ~ 6 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub> ~ 6 アルコキシ、ヘテロシクリルからなる群から選択され、前記 C<sub>1</sub> ~ 6 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub> ~ 6 アルコキシ、ヘテロシクリルは、ハライド、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 6 シクロアルキル、CF<sub>3</sub>、OR<sub>9</sub> から選択される 1 つ以上の置換基で任意選択的に置換され、R<sub>9</sub> の各々は、互いに同じか又は異なり、各出現において、独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、及びヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

m は、少なくとも 3 の整数である) を有する少なくとも 1 つのポリシロキサン化合物と、の間の反応によって得られ、

式 ( I I I ) を有する前記少なくとも 1 つのポリシロキサン化合物が、モノマー ( M ) の - CH = CH<sub>2</sub> 部分の少なくとも一部と、式 ( I I I ) を有するポリシロキサン化合物の H - Si 部分との反応を介して、前記少なくとも 1 つのポリマー ( P ) にグラフトされている、電池又は電気化学セル。

30

【請求項 1 5】

LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、及び LiClO<sub>4</sub> から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩を含む、請求項 1 4 に記載の電池又は電気化学セル。

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2021/087507

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M4/62 H01M10/052 H01M10/0565 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG Z ET AL: "Novel network polymer electrolytes based on polysiloxane with internal plasticizer", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 13, 1 March 2000 (2000-03-01), pages 2131-2138, XP004202228, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00435-1 the whole document ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 3 February 2022	Date of mailing of the international search report 11/02/2022	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Götz, Heide	

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2021/087507

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIANLONG NI ET AL: "SYNTHESIS OF A NOVEL POLYSILOXANE-BASED POLYMER ELECTROLYTE AND ITS IONIC CONDUCTIVITY", POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, vol. 4, no. 2 / 03, 1 February 1993 (1993-02-01), pages 80-84, XP000359775, ISSN: 1042-7147, DOI: 10.1002/PAT.1993.220040204 the whole document -----	1-15
A	EP 2 828 692 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MAT INC [US]) 28 January 2015 (2015-01-28) the whole document -----	1-15
A	US 4 962 218 A (BLEVINS CHARLES H [US] ET AL) 9 October 1990 (1990-10-09) the whole document -----	1-15

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
**PCT/EP2021/087507**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
<b>EP 2828692</b>	<b>A1</b>	<b>28-01-2015</b>	<b>CN 104272142 A</b>	<b>07-01-2015</b>
			<b>EP 2828692 A1</b>	<b>28-01-2015</b>
			<b>JP 6535278 B2</b>	<b>26-06-2019</b>
			<b>JP 2015515514 A</b>	<b>28-05-2015</b>
			<b>KR 20140136988 A</b>	<b>01-12-2014</b>
			<b>US 2015011669 A1</b>	<b>08-01-2015</b>
			<b>WO 2013142061 A1</b>	<b>26-09-2013</b>
-----				
<b>US 4962218</b>	<b>A</b>	<b>09-10-1990</b>	<b>AT 149540 T</b>	<b>15-03-1997</b>
			<b>BR 8905673 A</b>	<b>05-06-1990</b>
			<b>CA 2002340 A1</b>	<b>07-05-1990</b>
			<b>DE 68927817 T2</b>	<b>12-06-1997</b>
			<b>EP 0368195 A2</b>	<b>16-05-1990</b>
			<b>MX 170147 B</b>	<b>09-08-1993</b>
			<b>US 4962218 A</b>	<b>09-10-1990</b>
-----				

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

## F I

## テーマコード (参考)

**H 0 1 M** 10/052 (2010.01)  
**C 0 8 G** 65/336 (2006.01)  
**H 0 1 B** 1/06 (2006.01)

H 0 1 M 10/052  
 C 0 8 G 65/336  
 H 0 1 B 1/06

A

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

1 - 2 0 0 ・ チョナン ・ ソブク - グ ・ 3 ゴンダン ・ 2 - 口 ・ 7 1

## Fターム (参考)

4J005 AA11 BA00 BC00 BD08  
 5G301 CA30 CD01 CE01  
 5H029 AJ04 AK03 AL12 AM16 DJ09 HJ01 HJ02  
 5H050 AA09 BA16 BA17 CA08 CA09 CB12 DA02 DA13 EA11 EA22  
 EA23 HA01 HA02