

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7084587号
(P7084587)

(45)発行日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(24)登録日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(51)Int.Cl.

F I

C O 8 G	73/06	(2006.01)	C O 8 G	73/06
H O 1 M	4/60	(2006.01)	H O 1 M	4/60
H O 1 M	4/1399	(2010.01)	H O 1 M	4/1399
H O 1 M	4/137	(2010.01)	H O 1 M	4/137
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-200532(P2018-200532)
 (22)出願日 平成30年10月25日(2018.10.25)
 (65)公開番号 特開2020-66681(P2020-66681A)
 (43)公開日 令和2年4月30日(2020.4.30)
 審査請求日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(73)特許権者 899000068
 学校法人早稲田大学
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
 (73)特許権者 000003986
 日産化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (74)代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72)発明者 小柳津 研一
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
 校法人早稲田大学内
 (72)発明者 西出 宏之
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
 校法人早稲田大学内

最終頁に続く

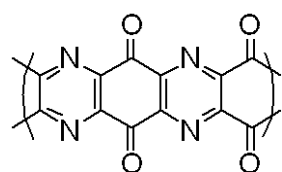
(54)【発明の名称】ポリマー、電極活物質及び二次電池

(57)【特許請求の範囲】

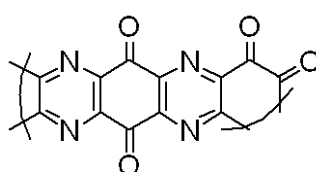
【請求項1】

アザアントラキノン骨格を有するポリマーであって、下記式(1)～(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリマー。

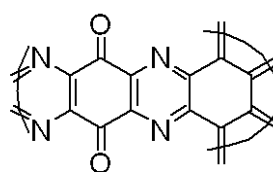
【化1】



(1)



(2)



(3)

【請求項2】

上記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のうち、式(2)及び(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を必ず含む請求項1記載のポリマー。

【請求項3】

請求項1又は2記載のポリマーからなる電荷貯蔵材料。

【請求項4】

請求項3記載の電荷貯蔵材料を含む電極活物質。

【請求項 5】

請求項 4 記載の電極活物質、及び溶媒を含む電極スラリー。

【請求項 6】

請求項 4 記載の電極活物質を含む薄膜。

【請求項 7】

請求項 5 記載の電極スラリーから得られる薄膜。

【請求項 8】

請求項 4 記載の電極活物質を含む電極。

【請求項 9】

請求項 6 又は 7 記載の薄膜を含む電極。

10

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 記載の電極を含む二次電池。

【請求項 11】

請求項 8 又は 9 記載の電極を含むリチウムイオン電池。

【請求項 12】

電解質の濃度が $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$ である電解液を含む請求項 11 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 13】

イオン伝導度が $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ である固体電解質を含む全固体電池である請求項 10 記載の二次電池。

20

【請求項 14】

1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させることを含む請求項 1 記載のポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー、特に 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させて得られるポリマー、電極活物質及び二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

30

有機二次電池は、有機電荷貯蔵材料を二次電池における電極活物質として用いた電池であり、高レート特性、充放電サイクルに伴う高容量維持率、軽量薄膜、フレキシブル化が可能等の特長から、大きな注目を集めている。有機電荷貯蔵材料としては、ニトロキシラジカル基を含有する化合物がよく用いられるが（非特許文献 1、2、特許文献 1）、有機硫黄ポリマー（非特許文献 3、4）、キノンポリマー（特許文献 2）、キノイド系材料（特許文献 3、4、5）、ジオン系材料（特許文献 6）、ルベアン酸系材料（特許文献 7）等についても報告がなされている。

【0003】

また、近年、無機電極活物質と共存させて用いることにより、リチウムイオン電池の高速充放電時における容量及び電圧維持率（以下、レート特性という。）向上、充放電サイクルにおける容量維持率（以下、サイクル特性という。）向上が可能であることが示され（非特許文献 5）、適用用途及び手法が拡大している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】 特開 2002-117852 号公報

【特許文献 2】 特開 2009-217992 号公報

【特許文献 3】 特開 2010-44882 号公報

【特許文献 4】 特開 2010-55923 号公報

【特許文献 5】 特開 2010-80343 号公報

50

【特許文献6】特開2010-212152号公報

【特許文献7】特開2008-147015号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Chem. Phys. Lett., vol. 359, pp. 351-354, 2002

【非特許文献2】Electrochem. Soc. Interface, vol. 14, pp. 32-36, 2005

【非特許文献3】J. Electrochem. Soc., vol. 136, pp. 661-664, 1989

【非特許文献4】Electrochimica Acta, vol. 46, pp. 2305-2312, 2001

【非特許文献5】Scientific Reports, vol. 4, pp. 4315-4321, 2014

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、ニトロキシラジカル系電荷貯蔵材料を電極活物質として用いた電池は、無機系電極活物質を用いたそれと比較して電荷貯蔵容量が小さく、有機硫黄ポリマー等の容量の高い有機電荷貯蔵材料を用いた場合は、電気化学的安定性が低く、十分なサイクル特性が得られない、また電圧が低いという課題があった。また、他の有機電荷貯蔵材料においても、電極活物質として単独で用いる場合、あるいは無機電極活物質と併用する場合において、上記課題に加えて、電解液に対する溶出耐性、十分なイオンの出入りを可能にする膨潤性、イオン伝導性、無機電極活物質や集電体との結着性等が不足することにより、二次電池、特にリチウムイオン電池として十分な性能が得られない場合があった。

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電極活物質として用いた場合に、高容量、高レート特性及び高サイクル特性を有する高性能な電池を与え得る、電荷貯蔵性を有する材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

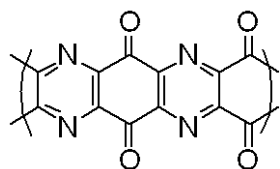
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アザアントラキノン骨格を有するポリマーを有する特定のポリマーが、電荷貯蔵材料として機能し、これを電極活物質として用いた場合に、上記課題を克服して高容量、高レート特性及び高サイクル特性を示す二次電池を与えることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

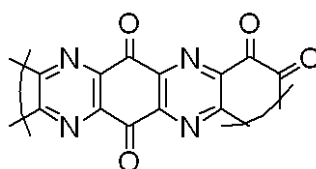
すなわち、本発明は、下記電荷貯蔵材料、電極活物質及び二次電池を提供する。

1. アザアントラキノン骨格を有するポリマーであって、下記式(1)～(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリマー。

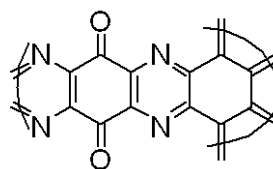
【化1】



(1)



(2)



(3)

2. 上記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のうち、式(2)及び(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を必ず含む1のポリマー。

3. 1又は2のポリマーからなる電荷貯蔵材料。

4. 3の電荷貯蔵材料を含む電極活物質。

5. 4の電極活物質、及び溶媒を含む電極スラリー。

6. 4の電極活物質を含む薄膜。

7. 5の電極スラリーから得られる薄膜。

8. 4の電極活物質を含む電極。
9. 6又は7の薄膜を含む電極。
10. 8又は9の電極を含む二次電池。
11. 8又は9の電極を含むリチウムイオン電池。
12. 電解質の濃度が $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$ である電解液を含む11のリチウムイオン二次電池。
13. イオン伝導度が $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ である固体電解質を含む全固体電池である10の二次電池。
14. 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させることを含む1のポリマーの製造方法。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明に係るポリマーは、電荷貯蔵の主体としてアザアントラキノン骨格を有し、発生するアニオンラジカルが連続するピリジン縮環構造によって安定化されるために電気化学的安定性が高く、電荷貯蔵材料として有用である。

【0011】

上記ポリマーを電極活物質として用いることで、高容量、高レート特性及び高サイクル特性を有する二次電池を作製することが可能である。上記ポリマーは、特にリチウムイオン電池の電極活物質として好適である。一般的な二次電池においては、無機系材料又は炭素材料が電極活物質として用いられるが、正極又は負極のどちらか一方を本発明の電荷貯蔵材料を含有する電極に置き換えて使用することもでき、無機材料系あるいは炭素材料系電極活物質と併用して用いることもできる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1(a)は、合成例1の1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの一部を示す図、図1(b)は、実施例1のポリマーAの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの一部を示す図である。

【図2】実施例で作製したビーカーセルの模式図である。

【図3】実施例2で作製した薄膜電極のサイクリックボルタモグラムである。

【図4】実施例3で作製したリチウムイオン電池における充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を示すグラフである。

30

【図5】実施例3で作製したリチウムイオン電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図6】実施例4で作製したリチウムイオン電池における充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を示すグラフである。

【図7】実施例5で作製したポリマーリチウム全固体電池における充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

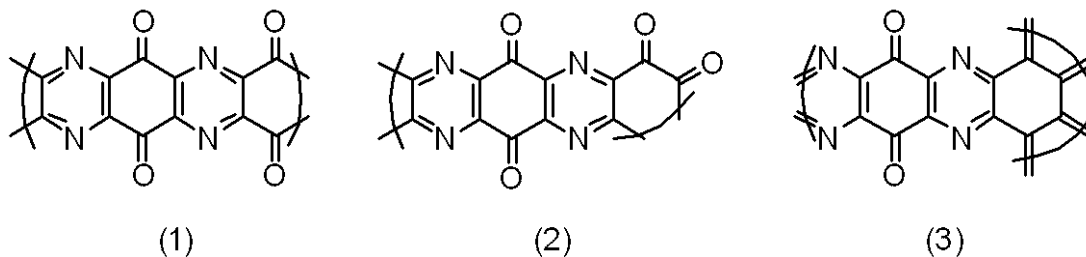
[ポリマー]

本発明のポリマーは、下記式(1)～(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む。

40

【0014】

【化 1】



【0015】

ポリマー全体としての構造は、式(1)～(3)で表される繰り返し単位の含有比率によって異なるものとなる。例えば、式(1)及び式(2)で表される繰り返し単位を多く含む場合は、ラダー型ポリマーとなり、さらに式(1)で表される繰り返し単位の比率が高いほど直線性が高いラダー型ポリマーとなる。また、式(3)で表される繰り返し単位を含む場合は、分岐構造を含む分岐型ポリマーとなり、当該繰り返し単位の比率が高いほど高分岐型ポリマーとなる。

【0016】

本発明では、上記ポリマーは、上記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のうち、式(2)及び(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を必ず含むポリマーがより好ましい。さらに、電気化学的安定性の観点から、特に式(1)で表される繰り返し単位の含有比率が高いラダー型ポリマー又は式(3)で表される繰り返し単位の含有比率が高い高分岐型ポリマーであることが好ましい。

【0017】

上記ポリマーは、例えば、下記式(4-1)～(4-11)に示すようなオリゴマーに由来する部分構造を含むものが好ましいが、これらに限定されない。

【0018】

10

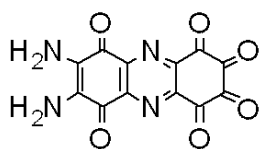
20

30

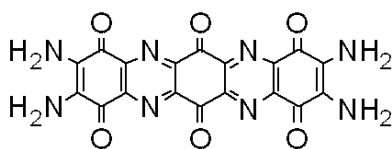
40

50

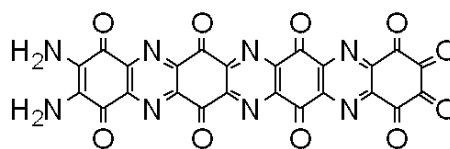
【化 2】



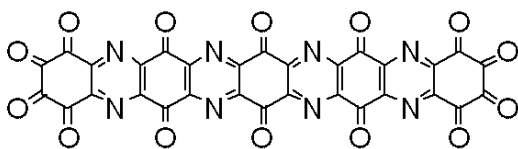
(4-1)



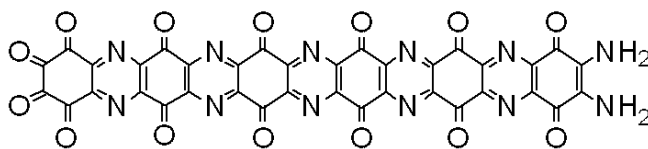
(4-2)



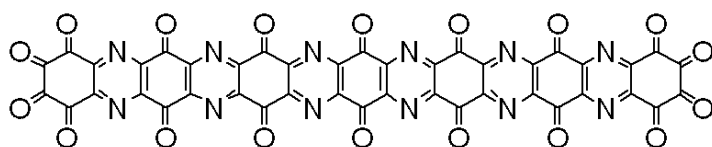
(4-3)



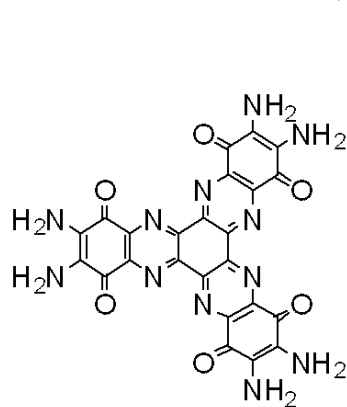
(4-4)



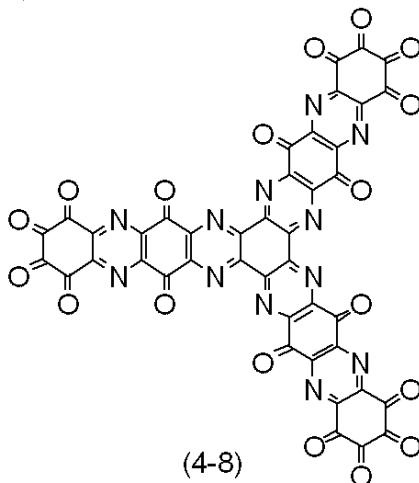
(4-5)



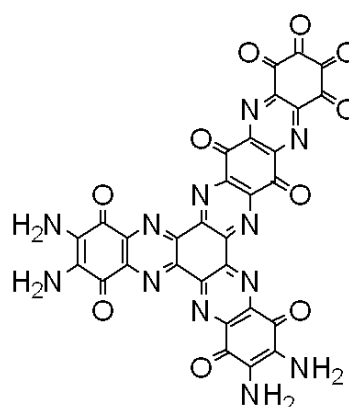
(4-6)



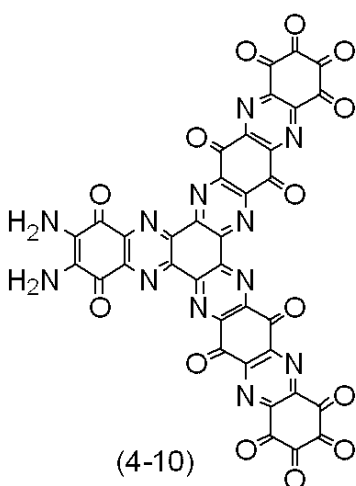
(4-7)



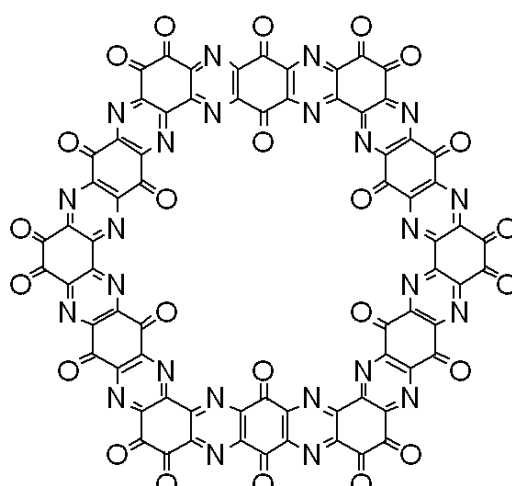
(4-8)



(4-9)



(4-10)



(4-11)

【0019】

上記ポリマーは、例えば、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノ

10

20

30

40

50

イル水和物とをポリリン酸中で縮合重合させることによって合成することができる。なお、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンは、例えば、米国特許第3051725号明細書に記載された方法を参考に合成することができる。また、トリキノイル水和物は、市販品を使用することができ、例えば、トリキノイル水和物（東京化成工業（株）製）が挙げられる。

【0020】

1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンはトリキノイル水和物との仕込み比（モル比）は、目的とする構造や分子量等を考慮して適宜決定されるため一概に規定できないが、ラダー型のポリマーを得る場合は、両成分のモル数を同量程度にすることが好ましい。具体的には、トリキノイル水和物1モルに対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを0.80～1.20モルとすることが好ましく、0.90～1.10モルとすることがより好ましく、0.95～1.05モルとすることがより一層好ましい。

10

【0021】

また、分岐型のポリマーを得る場合は、トリキノイル水和物に対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを過剰量使用することが好ましい。具体的には、トリキノイル水和物1モルに対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを1.20モル超とすることが好ましく、1.30～2.20モルがより好ましく、1.40～2.20モルがより一層好ましく、1.50～2.20モルがさらに好ましく、特に1.50以上とすることにより高分岐型のポリマーをより得やすくなる。なお、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの使用量を上記範囲の上限以下とすることで、末端に1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの由来するアミノ基を有する低分子量の化合物が過剰に生成せず、目的とする分子量のポリマーを得やすい。

20

【0022】

上記重合反応においては、溶媒としてポリリン酸、硫酸、五酸化二リン等を使用できる。本発明においては、ポリリン酸を好適に使用できる。溶媒の使用量は、テトラアミノベンゾキノンの1当量に対して15～30当量程度が好ましい（例えば、テトラアミノベンゾキノンの500mgに対して溶媒2～5mL）。

【0023】

反応温度は、通常条件を採用することができ、特に制限されるものではないが、通常、20～100℃程度、好ましくは75～100℃とすることができる。反応時間についても、通常条件を採用することができ、特に制限されるものではないが、通常、1～1,000時間程度、好ましくは24～72時間とすることができる。

30

【0024】

本発明のポリマーの重量平均分子量（Mw）は、電解液への溶出を抑制する観点から、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましい。また、Mwは、後述する電極スラリー用溶媒への膨潤性の観点から、50,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。また、分散度（Mw/Mn）は、1.0～2.0が好ましい。なお、本発明において、Mwは、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）を溶媒として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算測定値である。

40

【0025】

本発明のポリマーの構造は、元素分析により炭素と窒素の比率（モル比）を定量することにより推定することができる。例えば、得られたポリマーが、式（1）又は（2）で表される繰り返し単位からなるラダー型ポリマーである場合、炭素と窒素のモル比は、おおむね炭素：窒素＝3：1となり、式（3）で表される繰り返し単位からなる高分岐型ポリマーである場合は、おおむね炭素：窒素＝5：2となる。本発明のポリマーにおいて、上記モル比は、式（1）～（3）で表される繰り返し単位の含有比率に応じて変動し、3：1に近づくほどラダー型ポリマーに近くなり、5：2に近づくほど高分岐型ポリマーに近くなる。

50

【0026】

なお、本発明において、上記ポリマーは、式(1)～(3)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0027】

[電荷貯蔵材料]

本発明のポリマーは、電荷貯蔵材料として好適に使用できる。電荷貯蔵材料とは電荷を貯蔵することができる材料のことであり、これは、例えば、二次電池の電極活物質として有用である。

【0028】

[二次電池]

本発明の二次電池は、上述したポリマーからなる電荷貯蔵材料を電極活物質として用いることに特徴があり、その他の電池素子の構成部材は従来公知のものから適宜選択して用いられればよい。

【0029】

一例として、一般的な二次電池について説明する。

二次電池は、一般的に、正極層と、負極層と、正極層及び負極層の間に配されるセパレータ層と、これら全てを含む電池素子内部に充填される電解液とから構成される。正極層及び負極層は、集電体である基板上に、電極活物質と、必要に応じて電極層の導電性向上のために炭素等からなる導電助剤と、更に必要に応じて成膜均一性向上、イオン伝導性向上、電解液への溶出抑制等のためにバインダーとを含む薄膜を形成することで構成される。電解液は、イオン伝導の本体である塩からなる電解質と溶媒等とから構成される。

【0030】

この正極層又は負極層の電極活物質として、本発明の電荷貯蔵材料が用いられる。上記電極活物質を正極層、負極層のいずれの電極層に使用するかは特に限定されず、相対する電極の電位の貴、卑によって決定される。また、両極ともに上記電極活物質を使用してもよい。

【0031】

二次電池の形態は特に限定されず、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、マンガン電池、空気電池等のいずれの形態を用いてもよい。ラミネート方法や生産方法についても特に限定されない。

【0032】

上記電極層は、本発明の電荷貯蔵材料、溶媒、必要に応じて導電助剤、バインダー、従来公知の他の電極活物質等を混合して電極スラリーを調製し、これを用いて基板上に薄膜を形成することで作製することができる。上記薄膜の形成方法としては、特に限定されず、従来公知の各種方法を用いることができる。例えば、電荷貯蔵材料を含む材料を溶媒に溶解又は懸濁したスラリーを用いたオフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の各種印刷法、ディップコート法、スピンコート法、バーコート法、スリット(ダイ)コート法、インクジェット法等が挙げられる。

【0033】

上記電極層の下地に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、リチウム、ステンレス鋼、鉄、クロム、白金、金等の金属箔あるいは基板、これらの金属の任意の組み合わせからなる合金箔あるいは基板、インジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、アンチモン錫酸化物(ATO)等の酸化物基板、グラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、カーボンフェルト等の炭素基板、カーボン材料を上記金属箔にコートしたカーボンコート箔等が挙げられる。

【0034】

上記導電助剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン等の炭素材料、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子等が挙げられる。上記導電助剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせ

10

20

30

40

50

て用いることができる。

【0035】

上記バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（Nービニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、A B S樹脂、S B R樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、又はこれらの任意の組み合わせからなる共重合体やブレンドポリマー等が挙げられる。

10

【0036】

上記電極スラリー用溶媒としては、Nーメチルー2ーピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γーブチロラクトン（G B L）、テトラヒドロフラン（T H F）、ジオキソラン、スルホラン、DMF、N，Nージメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0037】

本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を正極層に使用する場合、負極層内に含まれる負極活物質としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、V G C F、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン等の炭素材料、L i、L iーA l、L iーS i、L iーS n等のリチウム合金、S i、S i O、S i O₂、S iーS i O₂複合体、S n、S n O、S n O₂、P b O、P b O₂、G e O、G e O₂、W O₂、M o O₂、F e₂O₃、N b₂O₅、T i O₂、L i₄T i₅O₁₂、L i₂T i₃O₇等が挙げられる。

20

【0038】

本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を負極層に使用する場合、正極層内に含まれる正極活物質としては、ニトロキシラジカル基を含有する化合物、有機硫黄ポリマー、本発明の電荷貯蔵材料以外のキノンポリマー、キノイド系材料、ジオン系材料、ルベアン酸系材料等の有機電極活物質、L i C o O₂、L i M n₂O₄、L i N i O₂、L i N i_{0.5}M n_{0.5}O₂、L i（N i_aC o_bM n_c）O₂（ただし、0<a<1、0<b<1、0<c<1、a+b+c=1）、L i F e P O₄、L i M n P O₄、L i C o P O₄、F e₂（S O₄）₃、L i M n S i O₄、V₂O₅等の無機電極活物質等が挙げられる。

30

【0039】

本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を負極層に使用する場合、上記負極活物質と併用してもよい。また、本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を正極層に使用する場合、上記正極活物質と併用してもよい。

【0040】

本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を空気極（正極）とし、空気電池として用いてもよい。この場合、負極層内に含まれる負極活物質としては、上記の負極活物質に加え、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、亜鉛等を用いることができる。

40

【0041】

なお、正極を空気極とし、空気電池として用いる場合、正極層内に含まれる酸化還元補助材として、本発明の電荷貯蔵材料に加え、酸化マンガン等の無機材料、2，2，6，6ーテトラメチルピペリジンーNーオキシルポリマー等のニトロキシラジカル材料を併用してもよい。

【0042】

上記電極層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは0．01～1，000 μ m程度、より好ましくは0．1～100 μ m程度である。

【0043】

50

上記セパレータ層に使用される材料としては、例えば、多孔質ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられる。

【0044】

上記電解液を構成する電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSiF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウム塩、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩及び過塩素酸塩、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物等が挙げられる。

10

【0045】

上記電解液を構成する溶媒は、電池を構成する物質に対して腐食や分解を生じさせて性能を劣化させるものでなく、上記電解質を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、非水系の溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、GBL等の環状エステル類；THF、ジメトキシエタン等のエーテル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類等が用いられる。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0046】

上記電解液中の電解質の濃度は $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ であることがより好ましく、より高い電池性能を発揮する電池を得る観点から、上記電解質の濃度は 0.1 mol/L 以上とすることがより一層好ましく、 0.5 mol/L 以上とすることが更に好ましい。このような濃度の電解液を用いることで、良好な電池性能を発揮することができる。本発明では、特に上記ポリマーを電極活物質として用いることで、電解質の濃度が 0.1 mol/L 未満の低濃度領域においてもその電気化学的安定性によって良好な電池性能を発揮し得る電池を得ることができる。

20

【0047】

本発明では、固体電解質を用いてもよく、硫化物系固体電解質及び酸化物系固体電解質等の無機固体電解質や、高分子系電解質等の有機固体電解質を好適に用いることができる。これらの固体電解質を用いることで電解液を使用しない全固体電池を得ることができる。

30

【0048】

上記硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ -リチウム化合物(ここで、リチウム化合物は Li_3PO_4 、 LiI および Li_4SiO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種である)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 等のチオリシコン系材料等を挙げることができる。

上記酸化物系固体電解質としては、ナトリウム／アルミナ等を挙げることができる。

上記高分子系固体電解質としては、ポリエチレンオキシド系材料や、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレン及びフッ化ビニリデン等のモノマーを重合又は共重合して得られる高分子化合物等を挙げることができる。なお、上記高分子系固体電解質には、支持塩及び可塑剤を含んでいてもよい。

40

本発明において、上記固体電解質のイオン伝導度は、 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ が好ましく、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ がより好ましい。

【0049】

上記高分子系固体電解質に含まれる支持塩としては、リチウム(フルオロスルホニルイミド)等を挙げることができ、可塑剤としては、スクシノニトリル等を挙げることができる。

【実施例】

【0050】

50

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、使用した装置及び測定条件は以下のとおりである。

【0051】

(1) 自転・公転ミキサー

(株)シンキー製、あわとり練太郎AR-100

(2) ボールミル混錬

FRISCH社製、Mini-Mill pulverisette 23

(3) ^1H -NMRスペクトル

日本電子(株)製、核磁気共鳴装置ECX-500 (溶媒: ジメチルスルホキシド- d_6 (DMSO- d_6)、内部標準: テトラメチルシラン)

(4) IRスペクトル

日本分光(株)製、フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-6100

(5) 元素分析

Perkin Elmer社製、元素分析装置PE2400 II

(6) 分子量の測定

(株)島津製作所製 RID-10A/CBM-20A/DGU-20A3/LC-20AD/SPD-20A/CTO-20A搭載 (カラム: (株)島津製作所製 TSGel Super AW-H、カラム温度: 50°C 、溶媒: DMF、検出器: UV(275 nm)・RI検出器(内臓)、検量線: 標準ポリスチレン)

(7) CV測定

ビー・エー・エス(株)製、ALSCH1760EW

(8) 電池の特性評価

ビー・エー・エス(株)製、ALSCH1760EW

【0052】

[1] ポリマーAの合成

[合成例1] 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの合成

1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンは、米国特許第3051725号明細書に記載された方法を参考にして、以下のように合成した。

100 mLフラスコに、テトラクロロ-p-ベンゾキノン(別名クロラニル、東京化成工業(株)製) 1.0 g (4.07 mmol) 及びフタルイミドカリウム 3.77 g (20.35 mmol) を加え、脱水DMFを20 mL加えた後、 70°C で6時間反応させた。反応終了後、沈殿物をろ別し、温純水及び温エタノールの順で洗浄し、真空乾燥を経て1, 2, 4, 5-テトラフタルイミドキノンを黄緑色固体として得た。得られた1, 2, 4, 5-テトラフタルイミドキノン 2 g (2.90 mmol) を100 mLフラスコに入れ、超純水12 mL及びヒドラジン-水和物を8 mL加えて、 70°C で1時間反応させた。反応終了後、沈殿物をろ別し、純水及びエタノールの順で洗浄し、真空乾燥を経て1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを紫色固体として得た。図1(a)に、得られた1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの ^1H -NMR測定結果を示す。その結果、4.5 ppm付近にアミン由来のプロトンピークが確認された。

【0053】

[実施例1] ポリマーAの合成

100 mLフラスコに、合成例1で得た1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノン (500.0 mg, 2.97 mmol)、トリキノイル水和物(東京化成工業(株)製) (499.7 mg, 2.97 mmol) 及びポリリン酸(富士フイルム和光純薬工業(株)製) 4 g を加えて、強制攪拌機で攪拌しながら 80°C で17時間反応させた。反応溶液を100 mLの純水に滴下し、沈殿した固体をろ別し、メタノールによるソックスレー精製を経て不溶物を回収し、真空乾燥を経てポリマーAを黒色固体として得た。得られた固体の熱DMSOへの溶解部を ^1H -NMR測定したところ、4.5 ppm付近に現れていたアミン由来のプロトンピークが消失したことから、反応が進行して本発明のポリマーが合成されたことが確認された(図1(b)参照)。また、IR測定より1,622 cm

10

20

30

40

50

¹にC=O由来のピークが観測されたことから、末端官能基がカルボニル基であることが示唆された。元素分析より、炭素及び窒素のモル比は、炭素：窒素=2.55：1であった。ポリマーAの数平均分子量 M_n は1,156、重量平均分子量 M_w は1,394、分散度 M_w/M_n は1.20であった。

【0054】

[2] ポリマーを含む電極及び電池の評価

[実施例2] ポリマーAを用いた薄膜電極のCV測定

ボールミルにポリマーA 5 mg、気相成長炭素繊維 40 mg 及び2質量% P V D F の N M P 溶液 250 mg を加え15分間混練し、電極スラリーを得た。得られた電極スラリーをGC基板上に塗布し、これを80℃で16時間加熱真空乾燥して薄膜電極（膜厚約20 μ m）を得た。

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1 mol/L の LiClO_4 の G B L 溶液を用いた。

上記薄膜電極を作用極11に、白金電極を対極12に、 Ag/AgCl 電極を参照極13に用い、これらをビーカー内に設置し、この中に上記と同様の電解液14を加えて、図2に示すようなビーカーセル1を作製した。

このビーカーセル1を用いて、スキャンレート10 mV/sec でCV測定を行った。結果を図3に示す。図3に示すようにポリマーAを用いて作製した薄膜電極は、 $E_{1/2} = 0.057 \text{ V}$ 、 -0.57 に酸化還元波が現れ、繰り返し掃引の後も安定であった。

【0055】

[実施例3] ポリマーAを電極に用いた電池の特性評価1（コインセル）

実施例1で合成したポリマーA/炭素複合電極を正極、金属リチウムを負極とし、電解液は1 mol/L のヘキサフルオロリン酸リチウムの EC/DEC ($=3/7$ (v/v)) 溶液を選択しポリマーリチウム二次電池を作製した。なお、ポリマーリチウム二次電池は以下の手法で作製した。アルミ箔上にポリマー/炭素複合電極を作製し半径6 mmに、セパレータは半径8.5 mmにそれぞれ切り抜いた。プラス端子ケース上にプラスチック製ガasket、炭素複合電極、セパレータ、金属リチウム、スペーサー及びワッシャーの順に積層し、キャップをはめカシメ機ホルダーを用いて十分にカシメることでポリマーリチウム二次電池を作製した。

作製した電池を4.04 μA (0.2 C) の定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、4.04 μA (0.2 C) で放電を行った。その結果、電圧が2.0 V付近で秒間ほぼ一定となった後、急速に低下し、放電容量は145 mAh/g (理論容量比72%) となった。クーロン効率は約90%であった。これにより、ポリマーAが効果的な電荷貯蔵材料として動作していることを確認した。電圧が4.0 Vまで上昇したところで再び充電を行い、更に2.0~4.0 Vの範囲で充放電を240回繰り返した。充放電量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を図4に、及び充放電した時のサイクル特性を図5に示す。充放電を100回繰り返した後も充放電容量は95%以上を維持した。

【0056】

[実施例4] ポリマーAを電極に用いた電池の特性評価2（コインセル）

電解液の濃度を0.001 mol/Lとしたこと以外は実施例3と同様の手順でポリマーリチウム二次電池を作製した。作製した電池について、実施例3と同様の条件で充放電を240回繰り返した。充放電量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を図6に示す。その結果、低濃度の電解液を用いた場合でも良好な電池性能が得られることが確認された。

【0057】

[実施例5] ポリマーAを電極に用いた電池の特性評価3（コインセル）

電解質としてポリエチレンオキシド (PEO)、支持塩としてリチウム (フルオロスルホンイミド)、可塑剤としてスクシノニトリルを用いたPEO系固体電解質 (イオン伝導度 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) を電解液兼セパレーターに用いたこと以外は同様のポリマーリチウム全固体電池を作製した。作製した電池について、58℃以上1時間加熱し、室温

10

20

30

40

50

に戻した後に充放電試験を実施した。結果を図7に示す。その結果、低レートでは100 mA h/g以上の容量を確認し、リチウムイオン伝導性の低い全固体電池としても良好な性能が得られることを確認された。

【符号の説明】

【0058】

1 ビーカーセル

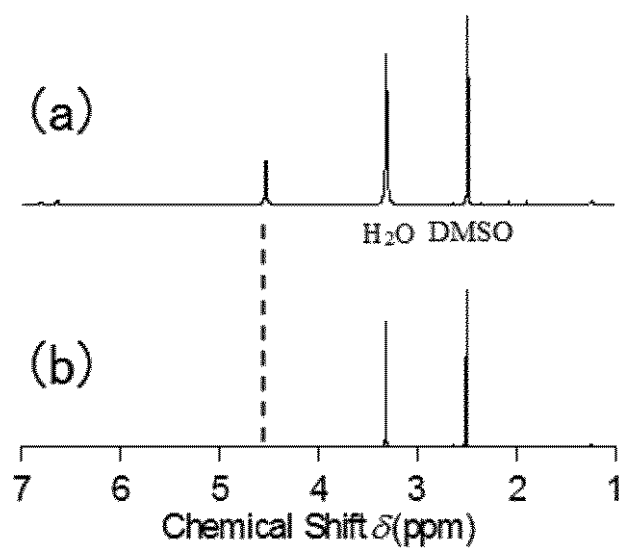
1 1 作用極（薄膜電極）

1 2 対極

1 3 参照極

1 4 電解液

【図1】



10

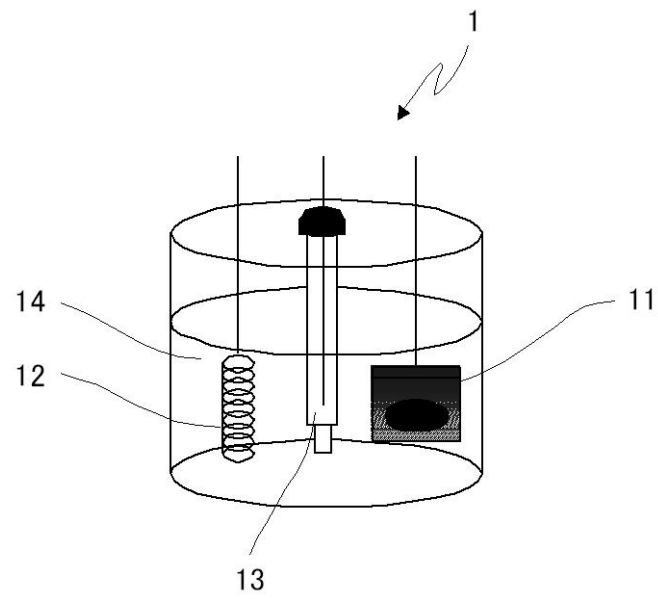
20

30

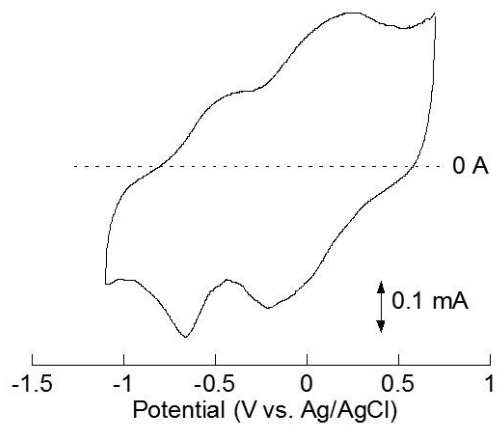
40

50

【図 2】



【図 3】



10

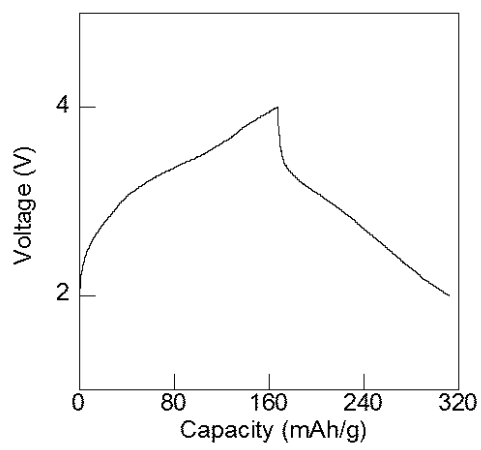
20

30

40

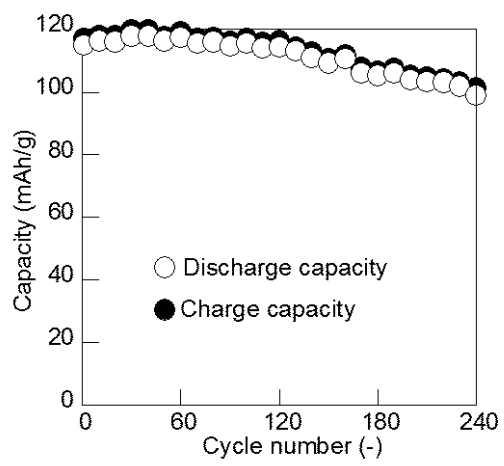
50

【図 4】



10

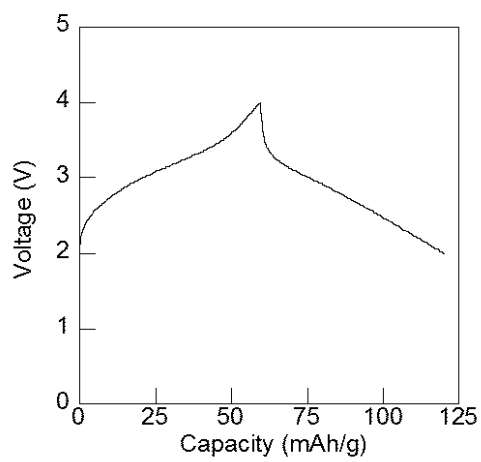
【図 5】



20

30

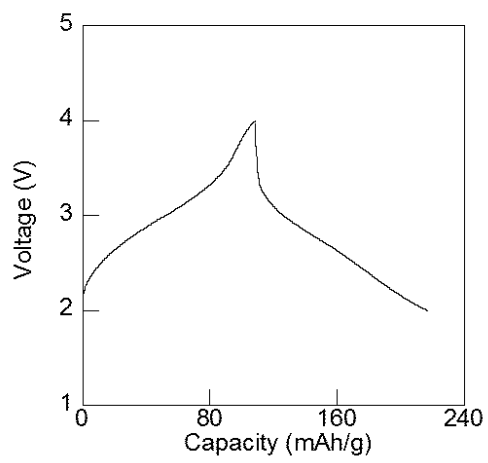
【図 6】



40

50

【図 7】



10

20

30

40

50

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0562 (2010.01) H 0 1 M 10/0562
H 0 1 M 10/0568 (2010.01) H 0 1 M 10/0568

特許法第30条第2項適用 平成30年6月18日に、http://ispe-16.jp/_img/program/Abstract_Book_Data_for_web_rev.pdfを通じて The 16th International Symposium on Polymer Electrolytes の予稿集において公開 平成30年6月26日に、The 16th International Symposium on Polymer Electrolytesにおいて公開 平成30年10月24日に、http://main.spsj.or.jp/ipc2018/tentative_program.pdfを通じて The 12th SPSJ International Polymer Conference の暫定予稿集においてタイトルのみ公開

(72)発明者 畠山 敏
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
 (72)発明者 鈴木 美結
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
 (72)発明者 赤羽 智紀
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
 (72)発明者 俣山 高大
 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特表2001-512526 (JP, A)
 特表2000-516037 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 G 7 3 / 0 6
 H 0 1 M 4 / 6 0
 H 0 1 M 4 / 1 3 9 9
 H 0 1 M 4 / 1 3 7
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)