

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6272240号  
(P6272240)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/0567	(2010.01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	10/0568	(2010.01)	HO 1 M	10/0568
HO 1 M	10/0565	(2010.01)	HO 1 M	10/0565
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	6/16	(2006.01)	HO 1 M	6/16

請求項の数 11 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-555815 (P2014-555815)
(86) (22) 出願日	平成25年2月4日 (2013.2.4)
(65) 公表番号	特表2015-513172 (P2015-513172A)
(43) 公表日	平成27年4月30日 (2015.4.30)
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/024629
(87) 國際公開番号	W02013/116836
(87) 國際公開日	平成25年8月8日 (2013.8.8)
審査請求日	平成28年2月1日 (2016.2.1)
(31) 優先権主張番号	61/594,672
(32) 優先日	平成24年2月3日 (2012.2.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	514195610 シラトロニクス, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 53704 ウィスコン シン州, マディソン, アンダーソン・スト リート 3587, スイート 108
(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(74) 代理人	100091214 弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

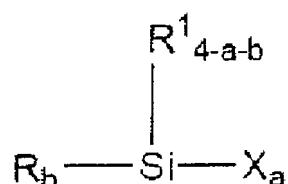
(54) 【発明の名称】ハロゲン化有機ケイ素電解質、その使用方法及びそれを含有する電気化学装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの塩及び少なくとも 1 つの化合物を含む電解質組成物であって、前記少なくとも 1 つの化合物が、以下の式、

## 【化 1 4】



10

の化合物を含む群から選択され、ここで、

下付きの “ a ” は 1 から 3 の整数であり、

下付きの “ b ” は 1 又は 2 であり、さらに、

4 “ a ” + “ b ” 2 であり、

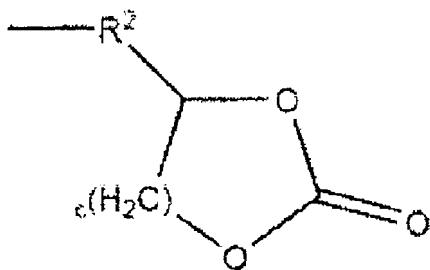
X はフッ素であり、

R は、以下の式 I の部分、

20

【化15】

Formula I:

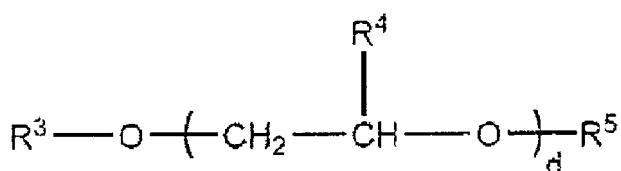


10

及び、式IIの部分、

【化16】

Formula II:



20

を含む群から選択され、ここで、

30

R<sup>2</sup>は有機スペーサーであり、R<sup>3</sup>は、無又は有機スペーサーであり、R<sup>4</sup>は、水素、アルキル又はアリールであり、R<sup>5</sup>は、アルキル又はアリールであり、

下付きの“c”は1又は2であり、さらに、

下付きの“d”は1から12であり、さらに、

R<sup>1</sup>は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される、電解質組成物。

【請求項2】

R<sup>1</sup>はメチルである、請求項1に記載の電解質組成物。

40

【請求項3】

前記少なくとも1つの塩が、リチウム含有塩である、請求項1に記載の電解質組成物。

【請求項4】

前記少なくとも1つの塩が、0.1Mから3.5Mまでの濃度で存在する、請求項1に記載の電解質組成物。

【請求項5】

前記少なくとも1つの塩が、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiDFOB、LiBOB、リチウムアルキルフルオロホスフェート、リチウムボレート及びリチウムビス(キレート)ボレートを含む群から選択される、請

50

求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 6】

液体である、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の電解質組成物を含む電気化学装置。

【請求項 8】

当該電気化学装置はアノードを含み、さらに、前記電解質組成物は、前記アノード上に不活性化層を形成する添加物をさらに含む、請求項 7 に記載の装置。

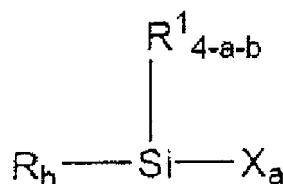
【請求項 9】

少なくとも 1 つのリチウム金属酸化物カソード及び少なくとも 1 つのアノードを含むリチウム二次電池である、請求項 7 に記載の装置。 10

【請求項 10】

以下の式、

【化 17】



20

の化合物を含む群から選択される化合物であって、ここで、

下付きの “ a ” は 1 から 3 の整数であり、

下付きの “ b ” は 1 又は 2 であり、さらに、

4 “ a ” + “ b ” 2 であり、

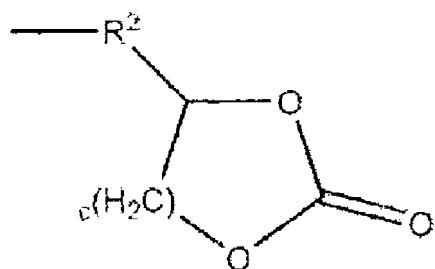
X はフッ素であり、

R は、以下の式 I の部分、

【化 18】

30

Formula I:

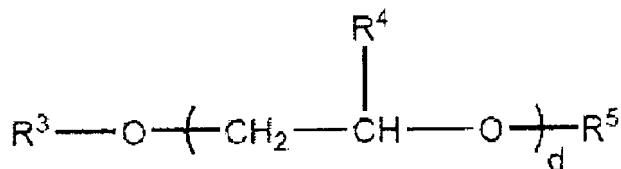


40

及び、式 II の部分、

【化 1 9】

Formula II:



10

を含む群から選択され、ここで、

$\text{R}^2$  は有機スペーサーであり、

$\text{R}^3$  は、無又は有機スペーサーであり、

$\text{R}^4$  は、水素、アルキル又はアリールであり、

$\text{R}^5$  は、アルキル又はアリールであり、

下付きの “c” は 1 又は 2 であり、さらに、

下付きの “d” は 1 から 12 であり、さらに、

$\text{R}^1$  は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される、化合物。 20

【請求項 1 1】

$\text{R}^1$  はメチルである、請求項 10 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、電解質組成物及び該電解質組成物を含む電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0002】

種々の一次電池が、ジエチルカーボネート (DEC) 及びエチレンカーボネート (EC) 30 等の有機溶剤を有した電解質を利用する。これらの電池は、使用する前に長期間保管されることが多い。しかし、これらの電池の性能は、この保管後に低下することが多い。例えば、これらの電池の容量は、長期の保管後に減ることが多くある。加えて、これらの電池のパルス容量は保管後に低下し得る。

【0003】

充電式リチウム電池は、文献において広く考察され、さらに、容易に商業的に入手可能である。充電式リチウム電池は、典型的に、セパレータによって間隔をおかれた正極及び負極、電解質、ケース、並びに、電極にそれぞれ接続され、且つ、ケースから外部に延びるフィードスルーピンを含む。各電極は、典型的に、活物質とバインダーと溶剤との混合物で被覆される金属基板から形成される。典型的な電池設計において、電極は、共に巻かれ、セパレータシートによって分けられ、次に、角型ケース内に置かれるシートを含む。正及び / 又は負のフィードスルーピン (すなわち端子) が、次に、それぞれの電極に接続され、さらに、ケースが密封される。 40

【0004】

負極は、典型的に、活物質としてグラファイトを保有する銅基板から形成される。正極は、典型的に、活物質として二酸化コバルトリチウムを保有するアルミニウム基板から形成される。電解質は、最も一般的には、1.0 M LiPF<sub>6</sub> 塩溶液における EC : DEC の 1 : 1 混合物である。セパレータは、ポリエチレン及び / 又はポリプロピレンの組み合わせ等、ポリオレフィンから作製されるマイクロポーラス膜であることが多い。

【0005】

50

リチウム電池に対する需要が、近年、非常に増してきている。この増した需要は、これらの電池の安全性及び性能を改善する進行中の研究及び開発をもたらしている。多くのリチウムイオン電池の電解質において利用される従来の有機カーボネート溶剤は、高い程度の揮発性、可燃性及び化学反応性を伴う。ポリシロキサン溶剤を含む種々の電解質が、これらの問題に取り組みために開発されてきた。

【0006】

ポリシロキサン溶剤を含む電解質は、典型的に、ハイレート性能を要求しない用途にその使用を制限する低いイオン伝導率を有する。加えて、従来のポリシロキサン溶剤を含む電池は、二次電池において使用される場合に、低いサイクル性能を示してきた。結果として、リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)が、これらの電解質において塩として使用してきた。LiBOBは電池の性能を改善するけれども、LiBOBは水の存在下で不安定である。電池用電解質及び/又は電極における水分の量は、約数百ppmであり得る。この水分の存在は、LiBOBがシュウ酸リチウムに分解し(LiHCO<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O)、さらに、電解質において沈殿物を形成する原因となり得る。この沈殿物は、電池等の電気装置の内部抵抗を増やす傾向がある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、リチウムベースの電池及び他の電荷蓄積装置の性能、安全性及び保管寿命を上げるといった、長年にわたり満たされていない要求が残っている。

20

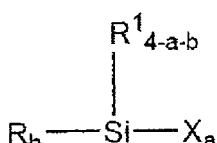
【課題を解決するための手段】

【0008】

少なくとも1つの塩及び少なくとも1つの化合物を含む電解質組成物が本明細書において開示されており、前記少なくとも1つの化合物は、以下の式、

【0009】

【化1】



の化合物を含む群から選択され、ここで、

下付きの“a”は1から3の整数であり、

下付きの“b”は1又は2であり、さらに、

4 - “a” + “b” = 2であり、

Xはハロゲンであり、

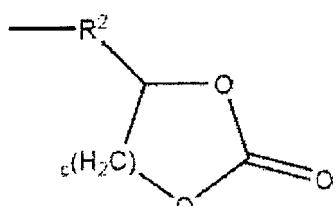
Rは、アルコキシ、置換アルコキシ、以下の式Iの部分、

【0010】

40

【化2】

Formula I:



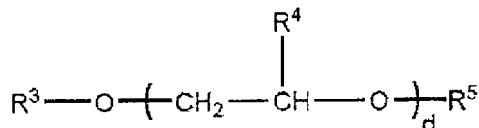
及び、式IIの部分、

50

【0011】

【化3】

Formula II:



10

を含む群から選択され、ここで、

$\text{R}^2$  は有機スペーサーであり、

$\text{R}_3$  は、無又は有機スペーサーであり、

$\text{R}^4$  は、水素、アルキル又はアリールであり、

$\text{R}^5$  は、アルキル又はアリールであり、

下付きの “c” は 1 又は 2 であり、さらに、

下付きの “d” は 1 から 12 であり、さらに、

$\text{R}^1$  は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される。

【0012】

20

当該電解質組成物の 1 つの解釈において、 $\text{X}$  は、塩素、フッ素又は臭素である。電解質組成物の別の解釈において、 $\text{X}$  はフッ素である。電解質組成物の特定の解釈において、“a” は 1 であり、“b” は 1 であり、さらに、 $\text{R}^1$  は、 $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{10}$  のアルキルである。電解質組成物のさらに他の解釈において、 $\text{R}^1$  はメチルである。

【0013】

当該組成物のさらに別の解釈において、 $\text{R}$  は、置換又は非置換の低級アルコキシであり、さらに、 $\text{R}^1$  は、置換の低級アルキル又は低級アルコキシである。

【0014】

30

本明細書において記載される当該組成物のいかなる解釈においても、少なくとも 1 つの塩は、リチウム含有塩であってもよい。少なくとも 1 つの塩は、約 0.1 M から約 3.5 M までの濃度で存在してもよい。0.1 M から 3.5 M 以外の濃度も、明白に、本明細書において記載及び請求される当該組成物の範囲内である。

【0015】

40

本明細書において記載される当該組成物のいかなる解釈においても、少なくとも 1 つの塩は、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 、 $\text{LiBOB}$ 、リチウムアルキルフルオロホスフェート (lithium alkyl fluorophosphates)、リチウムボレート及びリチウムビス(キレート)ボレートを含む群から選択することができる。他の塩も、本明細書において記載及び請求される当該組成物の範囲内である。この列挙は、単なる例としてであり、それに限定されない。

【0016】

当該電解質組成物は、液体、ゲル又は固体であってもよい。

【0017】

本明細書において記載及び請求される電解質組成物を含むことを特徴とする電気化学装置も、本明細書において記載される。電気化学装置はアノードを含んでもよく、さらに、電解質組成物は、アノード上に不活性化層を形成することをさらに特徴とすることができる。1 つの解釈において、当該装置は、少なくとも 1 つのリチウム金属酸化物カソード及び少なくとも 1 つのアノードを含むリチウム二次電池である。

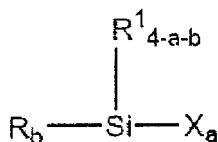
【0018】

50

本明細書において記載される化合物も本発明の一部である。従って、以下の式、

【0019】

【化4】



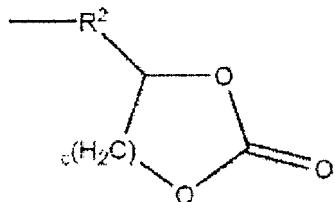
10

の化合物を含む群から選択される化合物が本明細書において開示されており、ここで、下付きの“a”は1から3の整数であり、下付きの“b”は1又は2であり、さらに、4 “a”+“b”=2であり、Xはハロゲンであり、Rは、アルコキシ、置換アルコキシ、以下の式Iの部分、

【0020】

【化5】

Formula I:



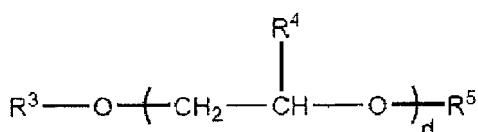
20

及び、式IIの部分、

【0021】

【化6】

Formula II:



30

を含む群から選択され、ここで、R<sup>2</sup>は有機スペーサーであり、R<sub>3</sub>は、無又は有機スペーサーであり、R<sup>4</sup>は、水素、アルキル又はアリールであり、R<sup>5</sup>は、アルキル又はアリールであり、下付きの“c”は1又は2であり、さらに、下付きの“d”は1から12であり、さらに、R<sup>1</sup>は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される。

40

【0022】

本明細書において使用される数値の範囲は、明確に開示されていようとなかろうと、その範囲内に含有される全ての数及び数の部分集合を含むよう意図される。さらに、これらの数値の範囲は、その範囲のいかなる数又は数の部分集も対象としたクレームに対するサポートを提供するとして解釈されるべきである。例えば、1から10という開示は、2から8、3から7、5、6、1から9、3.6から4.6、3.5から9.9等の範囲をサポートするとして解釈されるべきである。

【0023】

本発明の単数形の特徴又は限定に対する全ての言及は、言及された文脈によってそれと

50

は逆に特定又は明確に示唆されていない限り、対応する複数形の特徴又は限定を含むべきであり、その逆も同様である。

【0024】

本明細書において使用される方法又はプロセスのステップの全ての組み合わせを、組み合わせが言及された文脈によってそれとは逆に特定又は明確に示唆されていない限り、いかなる順序でも行うことができる。

【0025】

本発明の方法は、本明細書に記載される方法の本質的な要素及び限定だけでなく、本明細書において記載されるか或いはそれ以外の合成有機化学において有用ないかなる追加的又は任意の成分、要素、若しくは限定を含み得る、それらから成り得る、又は、それらから本質的に成り得る。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】好ましい有機ケイ素化合物の1つをどのようにして作製するかを描いた、反応を示した図である。描かれているように、化合物F1S3M3は、フッ素(F1)、2つのメチル基、トリメチレンスペーサー(S3)及び、タンデム型の3つのポリ酸化エチレン単位(M3)が結合したケイ素原子を含む。

【図2】図1において描かれているF1S3M3化合物の同族体、F1S3M2の合成を描いた図である。図2において示されているように、化合物F1S3M2は、フッ素(F1)、2つのメチル基、トリメチルスペーサー(S3)、及び、タンデム型の2つのポリエチレンオキシド単位(M2)が結合したケイ素原子を含む。

【図3】1NMC(図3A)及びF1S3M2(図3B)の熱安定性を描いたグラフである。図において注釈をつけられているように、F1S3M2は、1M LiPF<sub>6</sub>の存在下で150まで加熱した後で5%未満の分解を示した。

【図4】NMCカソードを使用した、70での、図1において示されている化合物F1S3M3の半電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA h/gで表される単位質量当たりの充放電容量(specific capacity)を記録している。充放電サイクル及びアノード/カソード構成の特質が、図の下に記録されている。(“NMC”=ニッケルマグネシウムコバルト；“CCCV”=定電流、定電圧。NMCカソードは、Targray社(Laguna Niguel、CA、USA)等の多くの商業的なサプライヤーから入手可能であり；“W-Scope”フィルムは、ダブル・スコープ株式会社(川崎、日本)によって販売されている市販の登録商標権をもつセパレータである。)

【図5】NMCカソードを使用した、70での化合物F1S3M3の半電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA h/gで表される単位質量当たりの充放電容量を記録している。充放電サイクル及びアノード/カソード構成の特質が、図の下に記録されている。(“NCA”=ニッケルコバルトアルミニウム。NCAカソードは、Targray社を含む多数の供給源から商業的に入手可能である。“Cellgard 2400”は、Cellgard社(Charlotte、NC、USA)から商業的に入手可能な単層ポリプロピレンベースのセパレータである。)

【図6】NMCカソードを使用した、70での化合物F1S3M3の全電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA h/gで表される単位質量当たりの充放電容量を記録している。充放電サイクル及びアノード/カソード構成の特質が、図の下に記録されている。(“EC”=エチレンカーボネート；“DEC”=ジエチルカーボネート。)

【図7】NCAカソードを使用した、70でのF1S3M2の全電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA hで表される放電容量を記録している。

【図8】NCAカソードを使用した、55でのF1S3M2の全電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA hで表される放電容量を記録

10

20

30

40

50

している。このグラフは、電解質としての E C : D E C 対 7 8 % F 1 S 3 M 2 / 2 0 % E C / 1 M L i P F <sub>6</sub> を使用して比較している。

【図9】N C A カソードを使用した、F 1 S 3 M 2 とカーボネットとの 3 0 での放電率を、比較したグラフである。図において注釈をつけられているように、これら 2 つは、区別不能である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本開示は、少なくとも 1 つのハロゲン化有機ケイ素溶剤を含有する電解質組成物、及び、該電解質組成物を含むことによって特徴づけられる電気化学装置に関する。好ましい電気化学装置は、本明細書において記載される電解質組成物を含むリチウム二次電池である。より具体的には、耐湿性で不燃性であり、広い温度動作ウインドウを有し、且つ、従来の電解質と比較してはるかに安全な電解質組成物が本明細書において記載される。さらに、本明細書において開示される電解質組成物は、リチウム二次電池又は他のリチウムイオン電荷蓄積装置内に組み込まれた場合の容量維持特性、電圧安定性及び耐久性を改善してきた。

【0028】

フッ素化有機ケイ素化合物は室温にて非加水分解性であるということが、指定された共同発明者等によって発見されてきた。従って、結果として生じる電解質は、湿気に対してはるかに高い耐性を有する。同時に、本明細書において記載される有機ケイ素化合物の電圧安定性は、おそらくハロゲン置換の作用のため、非常に改善される。本明細書において記載される、(一般的には液体であるが、固体でもあり得る)ハロゲン化有機ケイ素溶剤である電解質組成物は、不燃性であり、従来の電解質よりも改善された安全性及び高い電圧ウインドウを提供し、且つ、グラファイトアノード上にユニークな固体電解質界面 (S E I) フィルムを提供して、より優れた性能及び電池容量を生じる。本明細書において記載される電解質組成物を使用した電池は、容量維持率、電圧及び熱安定性を改善し、さらに、広い温度ウインドウにわたって動作させることができ、それは、上昇した温度にて最も著しい。

【0029】

本明細書において使用される場合、「アルキル」という用語は、それ自体で又は別の置換基の一部として、他に述べられていない限り、完全に飽和した直鎖、分枝鎖若しくは環状の炭化水素基又はその組み合わせを意味し、さらに、指定された炭素原子の数を有する二価及び多価の基を含み得る(例えば、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> は、1 から 10 まですべてを含んだ数の炭素原子を意味する)。アルキル基の例として、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチル、s - ブチル、シクロヘキシル、(シクロヘキシル)エチル、シクロプロピルメチル、並びに、例えば n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル等、その同族体及び異性体が挙げられるが、それに限定されない。他に言及されていない限り、「アルキル」という用語は、「シクロアルキル」も含む。

【0030】

「アルケニル」という用語は、1 つ又は複数の二重結合を含有する上記のアルキル基を意味する。アルケニル基の例として、ビニル、2 - プロペニル、クロチル、2 - イソペンテニル、2 - ブタジエニル、2, 4 - ペンタジエニル、1, 4 - ペンタジエニル等、並びに、その高級同族体及び異性体が挙げられる。

【0031】

「アルキニル」という用語は、1 つ又は複数の三重結合を含有する上記のアルキル若しくはアルケニル基を意味する。アルキニル基の例として、高級同族体及び異性体を含むエチニル、1 - 及び 3 - プロピニル、3 - ブチニル等が挙げられる。

【0032】

「アルキレン」、「アルケニレン」及び「アルキニレン」という用語は、それ自体で又は別の置換基の一部として、それぞれアルキル、アルケニル又はアルキニル基から得られ

る二価の基を意味し、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-によって例証される。

【0033】

典型的に、アルキル、アルケニル及びアルキニル基（並びにアルキレン、アルケニレン及びアルキニレン基）は、より長いアルキル基が明白に「アルキル」という用語の範囲内にあるけれども、1から36の炭素原子を有することになる。主鎖において10以下の炭素原子を有する基が、本発明の組成物において好ましく、さらに、この長さの基は、「低級アルキル」、「低級アルケニル」等とひとまとめにして呼ばれる。

【0034】

「アルコキシ」という用語は、-OR基を意味するよう本明細書において使用され、ここで、Rは、本明細書において記載されるアルキルであるか、又は、その置換した類似体である。適したアルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、t-ブトキシ等を含む。アルキルに関する「低級」と同じように、「低級アルコキシ」は、主鎖における10以下の炭素原子のアルコキシ基を意味する。

【0035】

「置換」は、本明細書において記載される、低級アルキル、アリール、アシル、ハロゲン（例えばCF<sub>3</sub>等のアルキルハロ）、ヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルアミノ、アシルアミノ、チオアミド、アシルオキシ、アリールオキシ、アリールオキシアルキル、メルカブト、チア、アザ、オキソ、飽和及び不飽和両方の環状炭化水素、複素環等、1つ又は複数の置換基をさらに含む化学基を意味する。これらの基は、いかなる炭素、又は、アルキル、アルコキシ及びアリール部分の置換基に付着させてもよい。加えて、これらの基は、炭素鎖自体からぶらさがるか、又は、炭素鎖自体に統合されてもよい。

【0036】

「アシル」という用語は、ケトン置換基、-C(O)Rを表すために使用され、ここで、Rは、置換若しくは未置換の、本明細書において規定されるアルキル又はアリールである。「カルボニル」という用語は、アルデヒド置換基を表すために使用される。「カルボキシ」という用語は、エステル置換基又はカルボン酸、すなわち、-C(O)O-又は-C(O)-OHを意味する。

【0037】

「アリール」という用語は、芳香族置換基を意味するよう本明細書において使用され、1つの芳香族環、又は、共に縮合された、共有結合された、又は、ジアゾ、メチレン若しくはエチレン部分等の共通の基に結合された多数の芳香族環であってもよい。共通の結合基は、ベンゾフェノンにおけるもの等、カルボニル基であってもよい。1つ又は複数の芳香族環は、中でも、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル、ジフェニルメチル及びベンゾフェノンを含んでもよい。「アリール」という用語は、「アリールアルキル」及び「置換アリール」を包含する。フェニル基に対して、アリール環は、一置換、二置換、三置換、四置換又は五置換のものであってもよい。大きな環は、未置換であってもよく、又は、1つ若しくは複数の置換基を有してもよい。

【0038】

「置換アリール」は、低級アルキル、アシル、ハロゲン、アルキルハロ（例えばCF<sub>3</sub>）、ヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルアミノ、アシルアミノ、アシルオキシ、フェノキシ、メルカブト、並びに、1つ又は複数の芳香族環に縮合された、共有結合された、又は、ジアゾ、メチレン若しくはエチレン部分等の共通の基に結合された飽和及び不飽和両方の環状炭化水素等、1つ又は複数の官能基を含む上記のアリールを意味する。結合基は、シクロヘキシルフェニルケトンにおけるもの等、カルボニル基であってもよい。

【0039】

「ハロゲン」又は「ハロ」は、周期表の17族（IUPAC式）（以前は、VII又はVIA族）の要素、すなわち、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)及びアスタチン(At)を意味する。

【0040】

「有機スペーサー」又は「スペーサー」という用語は、アルキレン、アルケニレン及び

10

20

30

40

50

アルキニレン基を含む二価の基を意味する。他の適したスペーサーは、アルキレンオキシド及び2価のエーテル部分を含む。これらのスペーサーは、置換又は非置換であり得る。上記のスペーサーは、完全又は部分的にハロゲン化することもできる。例えば、スペーサーは、完全又は部分的にフッ素化することができる。

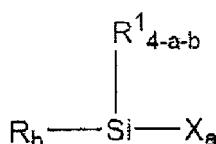
【0041】

当該電解質組成物は、少なくとも1つの塩及び少なくとも1つの化合物を含み、前記少なくとも1つの化合物は、以下の式、

【0042】

【化7】

10



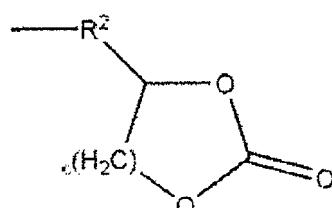
の化合物を含む群から選択され、ここで、下付きの“a”は1から3の整数であり、下付きの“b”は1又は2であり、さらに、 $4 - a - b = 2$ である。Xはハロゲンである。Rは、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される。Rは、以下の式I、

【0043】

【化8】

20

Formula I:



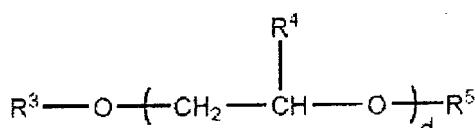
30

及び/又は、式II、

【0044】

【化9】

Formula II:



40

から選択される部分であってもよく、ここで、R<sup>2</sup>は有機スペーサーであり、R<sup>3</sup>は、無又は有機スペーサーであり、R<sup>4</sup>は、水素、アルキル又はアリールであり、R<sup>5</sup>は、アルキル又はアリールであり、下付きの“c”は1又は2であり、さらに、下付きの“d”は1から12である。

【0045】

R<sup>1</sup>は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシを含む群から選択される。

50

## 【0046】

Xは、塩素、フッ素又は臭素であることが好ましく、最も好ましいのはフッ素である。Xがフッ素である場合、“a”が1であり、“b”が1であり、さらに、R<sup>1</sup>が、C<sub>1</sub>からC<sub>10</sub>のアルキルであることも好ましい（最も好ましくは、R<sup>1</sup>はメチルである）。当該組成物の特定の好ましい実施形態において、Rは、置換又は非置換の低級アルコキシであり、さらに、R<sup>1</sup>は、置換の低級アルキル又は低級アルコキシである。

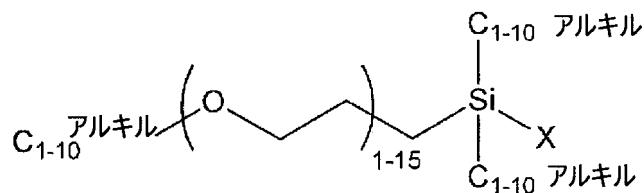
## 【0047】

本開示による特に好ましいケイ素含有化合物は、以下の式、

## 【0048】

## 【化10】

10



の化合物であり、ここで、Xは、C1、F1又はBrである。最も好ましいのは、Xがフッ素であり、さらに、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基が、C<sub>6</sub>又はそれより小さいもの（最も好ましくはメチル）である。好ましいケイ素含有化合物は、F1S3M3及びF1S3M2と称され、F1S3M3は、図1において描かれている。

20

## 【0049】

前記塩は、リチウム含有塩であることが好ましい。リチウム含有塩の中でも、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiDFOB、LiBOB、リチウムアルキルフルオロホスフェート、リチウムボレート及びリチウムビス（キレート）ボレートが好ましい。リチウム塩が使用される場合、好ましくは、約0.1Mから約3.5Mの濃度で当該組成物において存在する。上記範囲外の濃度も、明白に、本開示の範囲内である。当該組成物は、好ましくは、易流動性の液体であるよう調合される。しかし、当該電解質は、R及びR<sup>1</sup>に対して選択される部分、及び、電解質組成物全体におけるケイ素含有化合物の濃度に応じて、ゲル又は固体であるよう調合されてもよい。

30

## 【0050】

本開示は、本明細書において記載され且つ請求される電解質組成物を含むいかなる及び全ての電気化学装置を含む。そのような装置は、任意選択で、アノードを含んでもよく、さらに、当該電解質組成物は、任意選択で、アノード上に不活性化層を形成するよう大きさが決められ且つ構成される添加物をさらに含む。好ましい電気化学装置は、少なくとも1つのリチウム金属酸化物カソード及び少なくとも1つのアノードを含むリチウム二次電池である。

40

## 【0051】

F1S3M3の合成：

図1において描かれているのは、F1S3M3と称されてきた、好ましいケイ素含有化合物である。

## 【0052】

当該合成は、トリエチレングリコールアリルメチルエーテル（“TEGAM”）を用いて始まる。これは、いくつかの文献ルートによって作製することができる既知の一般的な化合物であり、その文献のほとんどが、種々の条件下で臭化アリルを使用して、及び、種々の溶剤、温度、時間及び基剤を使用して、グリコールにアリル基を添加することを含む。ここで使用されるルートは、（以下のスキーム1に例示される）以下のものであった

50

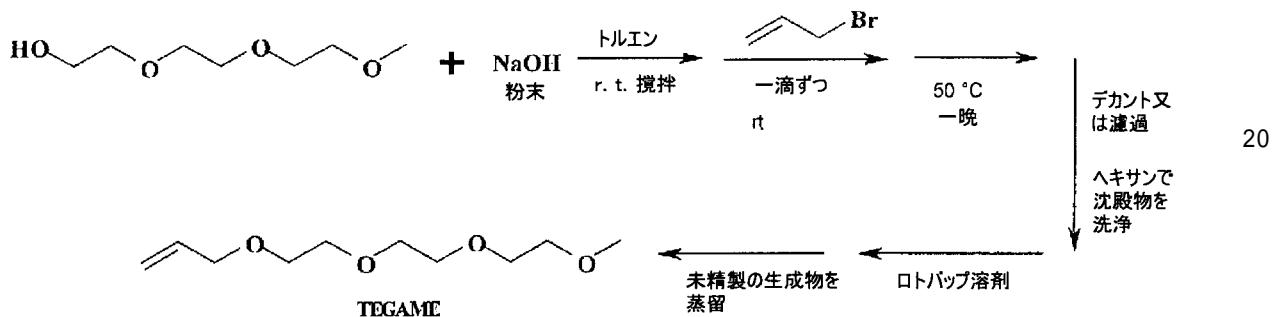
。

## 【0053】

1 L フラスコにおいて、トリエチレングリコールメチルエーテル (185 mL) を、500 mL のトルエンにおいて溶解し、さらに、47.2 g の NaOH を、力強い攪拌の下、添加した。混合物が均一であった時に、143 g の臭化アリルを、2 時間にわたりさらなる漏斗を使用して液滴で添加した。混合物が熱くなり過ぎないことを確実にするよう気をつけた。（溶液が沸騰する場合、臭化アリルの濃度は低下する。）2 時間の添加後、その混合物を約 50 °で一晩維持した。翌日、その液体をデカントし、さらに、固体物をヘキサンで洗浄した。液体部分を混ぜ合わせ、さらに、溶剤（ヘキサン及びトルエン）を、回転蒸発によって蒸発させた。未精製のオレンジの生成物を、(0.5 Torr にて約 85 °で) 真空蒸留し、中間生成物、トリエチレングリコールアリルメチルエーテルを与えた。

## 【0054】

## 【化11】



スキーム1: グリコール、NaOH及び臭化アリルは、1:1:1のモル比である。

次のステップは、ヒドロシリル化反応を使用したジシロキサン 2S3D3 の合成を含んだ。図 1 を参照されたい。この合成は、種々の条件下で、及び、種々の触媒を使用して成し遂げることもできる。ここで使用されるルートは、以下の通りであった。

## 【0055】

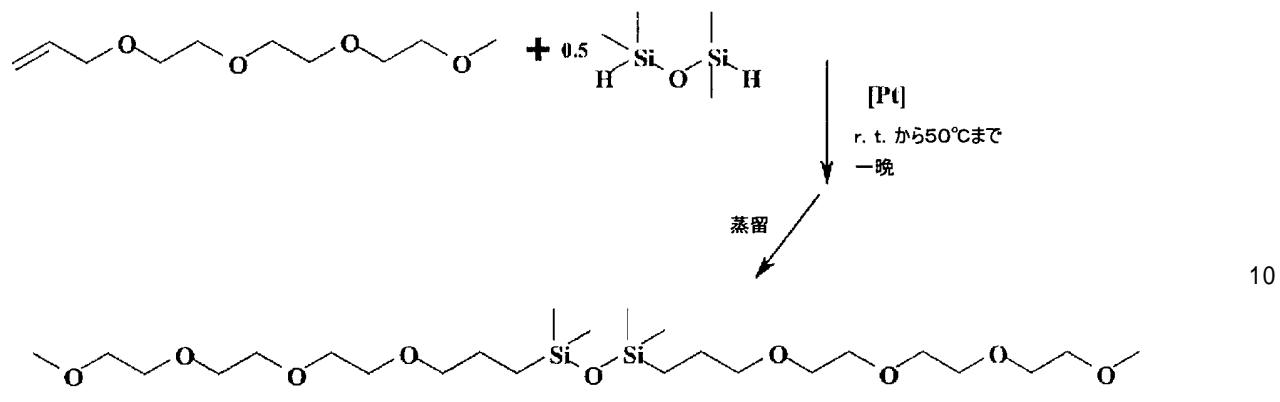
トリエチレングリコールアリルメチルエーテル (185 mL) を、66 g の 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンと混ぜ合わせ、さらに、約 100 μL の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金 (0) 錫体溶液をキシレン内に添加し、Pt ~ 2 % であった。これを、溶液が沸騰しないように気を付けながら室温にて攪拌した。次に、混合物を約 50 °まで一晩加熱した。いくつかの実行において、ジシロキサン 2S3D3 を蒸留した (~ 240 °; 1 Torr)。他の実行において、ジシロキサンを、さらなる精製を要することなく使用した。スキーム 2 を参照されたい。

## 【0056】

30

40

## 【化12】



スキーム2: トリエチレングリコールアリルメチルエーテル及び1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンは2:1の比である。

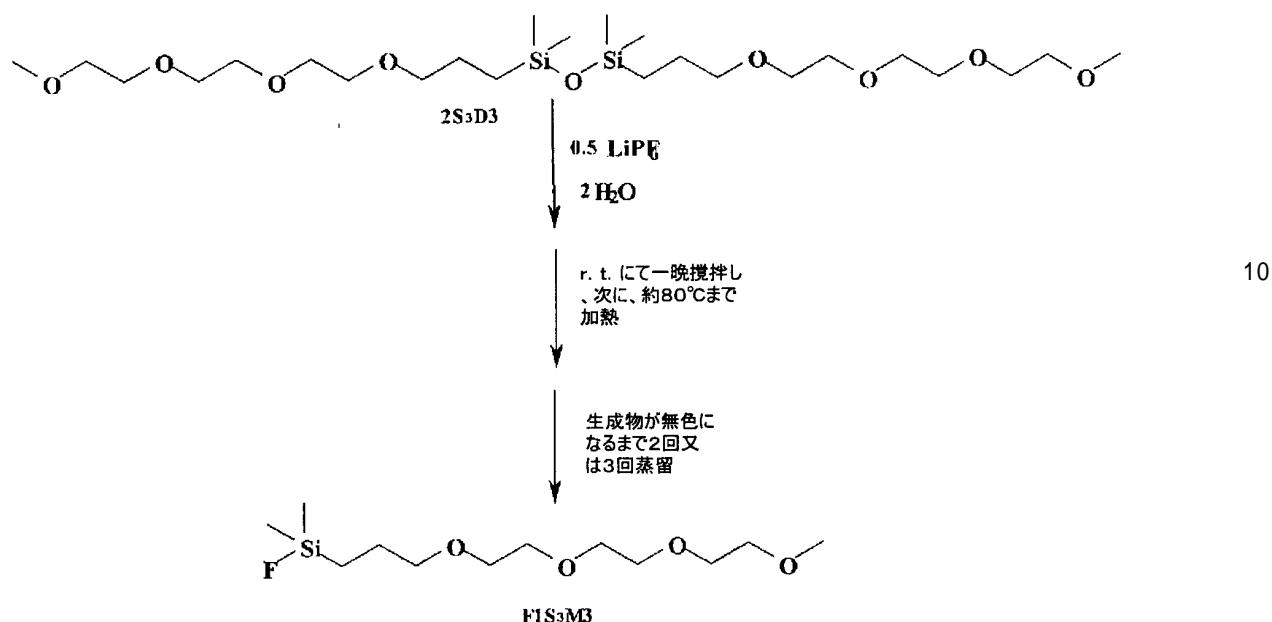
次に、2S3D3におけるSi-O-Si結合は、ハロゲン、この例においてはフッ素で置換される。これは、LiPF<sub>6</sub>、NaF、NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>FHF等を使用して行うことができる。いかなる類似のハロゲン含有（すなわち、FではなくCl又はBrを含有する）化合物も使用することができる。

## 【0057】

265gの2S3D3を、37gのLiPF<sub>6</sub>と混ぜ合わせ、その混合物を、攪拌して塩を溶解した。次に、4.5gの水を添加し、さらに、その混合物を一晩攪拌した。その溶液を、次に、約80まで3時間加熱して均一にした。未精製の色が濃い混合物を3回蒸留して、純なF1S3M3を得た。図1及びスキーム3を参照されたい。

## 【0058】

## 【化13】



スキーム3:2S3D3及びLiPF6は、1:2の比である(このスキームにおいては超過量のフッ化物を使用した)。

スキーム1においてより長い又はより短いグリコール単位を使用する、及び、開始のエーテルにおける末端部分を変えることによって、この同じ反応のセットを使用して類似化合物を作製することができる。同様に、スキーム2において、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンは、例えば異なるアルキル長、アルキルオキシ基等、異なる置換パターンを有する他のジシロキサンと交換することができる。同じように、2S3D3におけるSi-O-Si結合を交換するために使用されるハロゲン含有化合物は、最終生成物に現れるハロゲン原子に影響を与える。

## 【0059】

例えば、類似の好ましいF1S3M2の合成を描く図2を参照されたい。ここで、最初のヒドロシリル化ステップは、白金触媒にわたって開始され、塩素化した中間物を生じる。塩化中間物は、次に、NH<sub>4</sub>FHF(フッ化水素アンモニウム)で処理されて、優れた収率で生成物F1S3M2を生じる。

## 【0060】

上記の全ての類似化合物は、所望の鎖長のスペーサー(R<sup>2</sup>及び/又はR<sup>3</sup>)、所望の側鎖R及びR<sup>1</sup>、並びに、所望のハロゲンXを得るために、図1及び2において示された合成アプローチを使用して、及び、適切な出発物質使用して、作ることができる。加えて、当業者は、Me<sub>2</sub>SiHF等の試薬からの別のルートが等しく実行可能であると認識することになる。

## 【0061】

本明細書において記載される組成物は、1NM3等の他のSi含有電解質と比較して熱安定性をはるかに改善したということが顕著である。1NM3の熱安定性(図3A)対F1S3M2の安定性(図3B)を描いたグラフである図3A及び3Bを参照されたい("1NM3"=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。図3Bにおいて示されているように、F1S3M2は、1M LiPF<sub>6</sub>の存在下で150まで加熱した後で5%未満の分解を示した。全く対照的に、図3Aにおいて示されているように、1NM3は、1M LiPF<sub>6</sub>の存在下で100にてほぼ完全(~100%)な分解を

40

50

50

示した。

【0062】

図4は、NMCカソードを使用した、70での化合物F1S3M3の半電池サイクル性能を描いたグラフである。X軸はサイクル数を記録し、Y軸はmA h / gで表される単位質量当たりの充放電容量を記録している。充放電サイクル及びアノード/カソード構成の特質が、図の下に記録されている。図4において顕著であるのは、50の充電/放電サイクル後の、非常に強力な、F1S3M3半電池の単位質量当たりの充放電容量である。50の充電/放電サイクル後のF1S3M3半電池に対する単位質量当たりの充放電容量は、依然として100mA h / gをはるかに超えるものであった。対照的に、1NM3半電池の単位質量当たりの充放電容量は、たったの15サイクル後にはゼロの近くまで急落した。カーボネット対照半電池は1NM3半電池よりもはるかに優れた性能を示したけれども、その性能は、約35の充電/放電サイクルの後、F1S3M3半電池よりも有意に悪かった。

【0063】

性能結果は、NCAカソードを使用した70でのF1S3M3と比較した場合にさらにより著しかった。図5を参照されたい。この実験のセットにおいて、カーボネット対照半電池及びF1S3M3半電池は、ほぼ平行の性能を示した。対照的に、1NM3半電池の単位質量当たりの充放電容量は、約10サイクル後に急落した。このグラフは、本明細書において記載される電解質組成物が、種々のタイプのアノード、カソード及びセパレータを使用してかなりよく機能するということを示している。図4の実験は、NMCカソード、リチウムアノード及びW-Scopeフィルムセパレータで構成された半電池を使用したということに留意されたい。F1S3M3半電池は、見事に性能を示した。図5の実験は、NCAカソード、リチウムアノード及びCeldgard2400セパレータで構成された半電池を使用した。F1S3M3半電池は、これらの条件下でも見事に性能を示した。

【0064】

全電池サイクル(F1S3M3/EC)においても、本開示による組成物はうまくいった。NMCカソードを使用した70での化合物F1S3M3の全電池サイクル性能を描いたグラフである図5を参照されたい。図において示されているように、F1S3M3全電池は、これらの条件下でカーボネット対照電池の性能に匹敵した。図7において示されているように、同様の結果を、NCAカソードを使用したF1S3M2に対して得た。図7も、C/10又はC/2にて放電容量が同じ軌道に従ったため注目に値する。要するに、F1S3M2を含有する電解質組成物は、グラファイト対照及びEC/DEC対照と本質的に同じように性能を示した。(図7において描かれているグラフは、NCAカソードを使用した70でのF1S3M2の全電池サイクル性能を示している。)

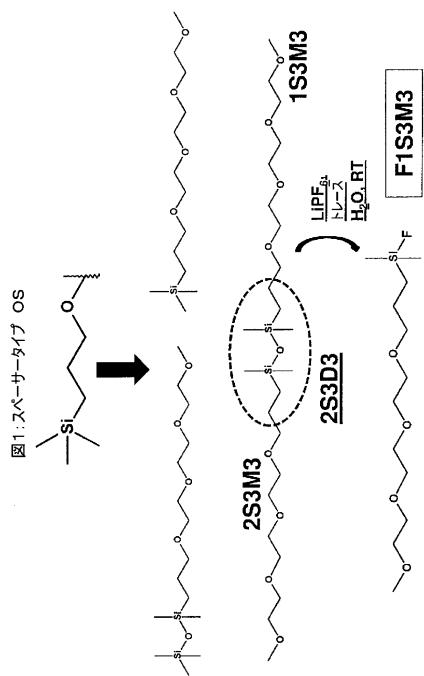
図8は、図7に類似しているが、NCAカソードを使用した55でのF1S3M2の全電池サイクル性能を描いている。図7におけるものと同じように、結果は、C/10とC/2との間でも、F1S3M2電解質及びグラファイト対照及びEC:DEC対照を含有する全電池間でも、実質的には区別がつかないものである。全ての結果は区別がつかないものであった。これは、本開示による組成物が、種々のアノード及びカソード材料、並びに、種々のセパレータを使用して、多くの異なる温度条件にて機能することができるということにおいて注目に値する。

【0065】

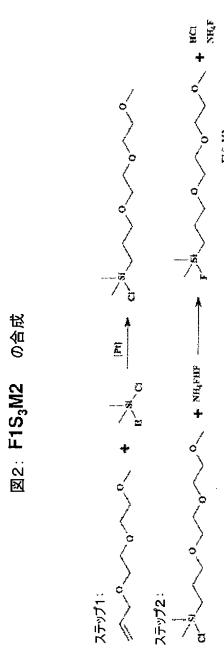
最後に、NCAカソードを使用したF1S3M2とEC:DEC対照装置との間の30での放電率を比較するグラフである図9を参照されたい。図9において明瞭に見られるように、F1S3M2装置の放電容量は、充放電サイクルのコースの間のC/10から2Cまでに変わる多くの異なる放電条件にてEC:DEC装置のものとよく似ている。ここでの結果は、放電率が、サイクル1から8において広く変わった(C/10、C/4まで、C/2まで、C/1まで、2Cまで、C/10まで、次に、C/4にてサイクル8からサイクル17まで安定を維持した)ということにおいて非常に有意である。本明細書にお

いて記載される電解質組成物を含む装置は、対照と本質的に同じように性能を示した。

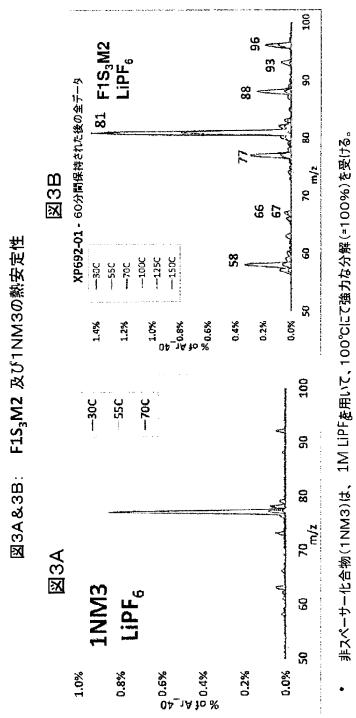
【図1】



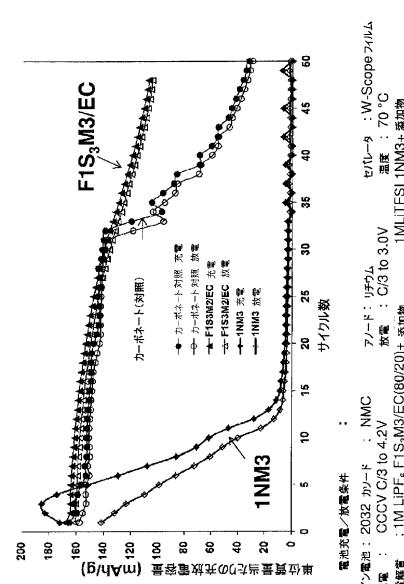
【図2】



【図3】

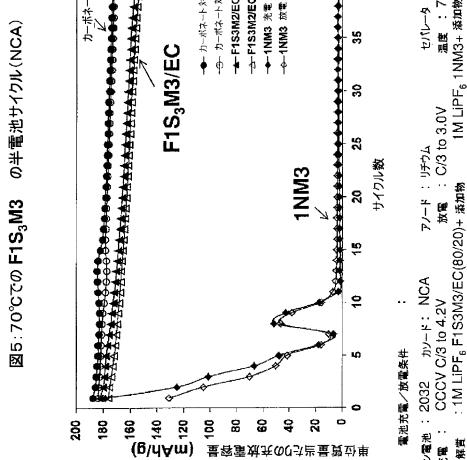
図3A&3B: F1S<sub>3</sub>M2 及び1NM3の熱安定性

【図4】

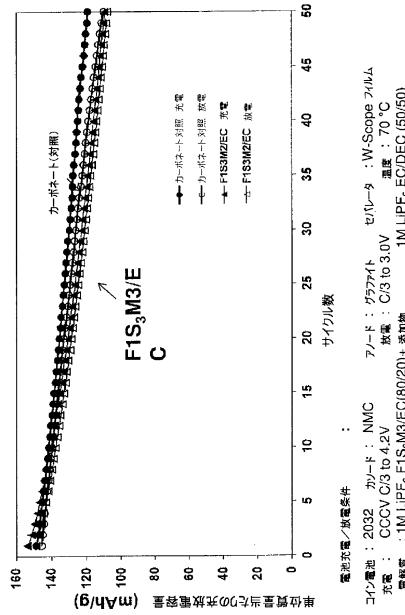
\* 非スベーサー化合物(1NM3)は、1M LiPF<sub>6</sub>を用いて、100°Cで強力な分解(=100%)を実現する。

- F1S<sub>3</sub>M2 は、テスラいたいかなる温度でも強力な分解を受けない。(1M LiPF<sub>6</sub>を用いて150分まで加熱した後、くろい分解を示した)。

【図5】

図5: 70°CでのF1S<sub>3</sub>M3 の半電池サイクル(NCA)

【図6】

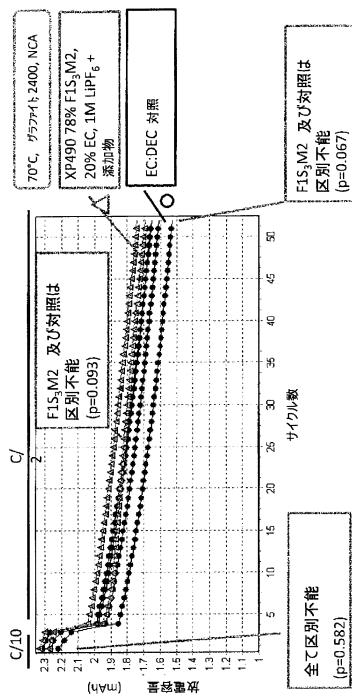
図6: 70°CでのF1S<sub>3</sub>M3 の全電池サイクル(NMC)

充電電池 : 2032 カード : NMC アード : レガム セルダ : Calgard 2400  
充電電池 : CC CV C3 to 4.2V 放電 : C3 to 3.0V 温度 : 70°C  
充解質 : 1M LiPF<sub>6</sub> F1S3M3/EC(80/20)+添加物 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (50/50)

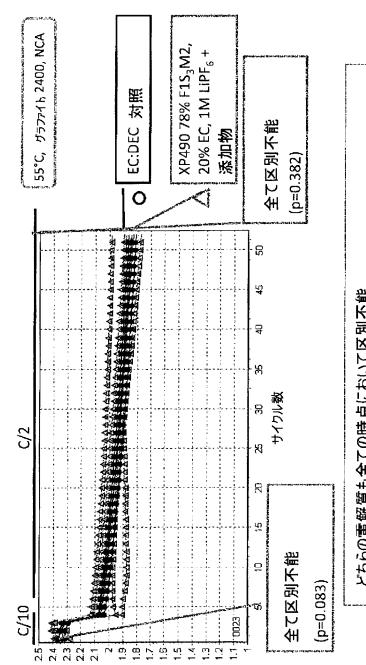
充電電池 : 2032 カード : NMC アード : レガム 温度 : C3 to 3.0V  
充電電池 : CCCV C3 to 4.2V 放電 : C3 to 3.0V 温度 : 70°C  
充解質 : 1M LiPF<sub>6</sub> F1S<sub>3</sub>M3/EC(80/20)+添加物 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (50/50)

充電電池 : 2032 カード : NMC アード : レガム 温度 : C3 to 3.0V  
充電電池 : CCCV C3 to 4.2V 放電 : C3 to 3.0V 温度 : 70°C  
充解質 : 1M LiPF<sub>6</sub> F1S<sub>3</sub>M3/EC(80/20)+添加物 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (50/50)

【図7】

図7:70°CでのF1S<sub>3</sub>M2 の全電池サイクル(NCA)

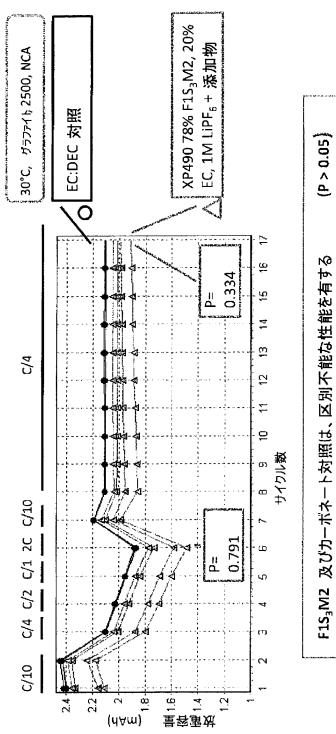
【図8】

図8:55°CでのF1S<sub>3</sub>M2 の全電池サイクル(NCA)

どちらの電解質も全ての時点において区別不能

【図9】

図9:30°Cでの放電率:F1S3M2対ボネット(NCA)



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 01 M	6/18 (2006.01)	H 01 M 6/18 E
C 07 F	7/12 (2006.01)	C 07 F 7/12 L
C 08 G	65/336 (2006.01)	C 08 G 65/336
C 08 L	71/00 (2006.01)	C 08 L 71/00 Y
C 08 K	3/16 (2006.01)	C 08 K 3/16

- (72)発明者 ペーニヤ ウエソ, ホセ エイドリアン  
 アメリカ合衆国 53705 ウィスコンシン州, マディソン, シェボイガン・アヴェニュー 4  
 701, アパートメント 107
- (72)発明者 ドン, ジアン  
 アメリカ合衆国 53590 ウィスコンシン州, サンプレイリー, トール・グラス・トレイル  
 309
- (72)発明者 ポリナ, マイケル, エル  
 アメリカ合衆国 53705 ウィスコンシン州, マディソン, プロディ・ドライヴ 5311,  
 #201
- (72)発明者 アスレイ, モニカ, エル  
 アメリカ合衆国 53045 ウィスコンシン州, ブルックフィールド, ノーハード・ドライヴ  
 1900, アパートメント 215
- (72)発明者 ハマーズ, ロバート, ジェイ  
 アメリカ合衆国 53705 ウィスコンシン州, マディソン, シロー・ドライヴ 221
- (72)発明者 ウエスト, ロバート, シー  
 アメリカ合衆国 53705 ウィスコンシン州, マディソン, ノーティラス・ドライヴ 305
- (72)発明者 オスマロフ, デイヴィッド  
 アメリカ合衆国 53716 ウィスコンシン州, モナ, ウオレス・アヴェニュー 4805

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開2012-174450 (JP, A)  
 特開2008-044934 (JP, A)  
 特開2006-137741 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2009/0286157 (US, A1)  
 特開平4-331235 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |        |                                     |
|--------|-------------------------------------|
| H 01 M | 6 / 00 - 6 / 22、10 / 05 - 10 / 0587 |
| C 08 G | 65 / 336                            |
| C 07 F | 7 / 12                              |
| C 08 K | 3 / 16                              |
| C 08 L | 71 / 00                             |