

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6533305号
(P6533305)

(45) 発行日 令和1年6月19日(2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日(2019.5.31)

(51) Int.Cl.	F I
CO8G 65/323 (2006.01)	CO8G 65/323
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z
HO1M 4/38 (2006.01)	HO1M 4/38 Z
HO1M 10/052 (2010.01)	HO1M 10/052
HO1M 10/0565 (2010.01)	HO1M 10/0565

請求項の数 18 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-559425 (P2017-559425)	(73) 特許権者	516309637
(86) (22) 出願日	平成28年5月3日(2016.5.3)		シーオ インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2018-522085 (P2018-522085A)		SEE O, INC.
(43) 公表日	平成30年8月9日(2018.8.9)		米国, カリフォルニア州 94545, ヘ
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/030602		イワード, トラストウェイ 3906
(87) 国際公開番号	W02016/182797		3906 Trust Way, Hayw
(87) 国際公開日	平成28年11月17日(2016.11.17)		ard, California 9454
審査請求日	平成30年9月20日(2018.9.20)		5, U. S. A.
(31) 優先権主張番号	62/160, 375	(74) 代理人	100169904
(32) 優先日	平成27年5月12日(2015.5.12)		弁理士 村井 康司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100159916
早期審査対象出願			弁理士 石川 貴之
		(72) 発明者	ジン ヤン
			米国, カリフォルニア州 94588, プ
			レザントン, リーム ドライブ 2157
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電解質としてのPEOポリマーおよびフッ素化ポリマーを含むコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のイオン伝導性セグメントと、
 複数のフッ素化ポリマーセグメントとを含み、
 前記フッ素化ポリマーセグメントが、ペルフルオロポリエーテルを含み、
 前記ペルフルオロポリエーテルが、ジフルオロメチレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド - コ - ジフルオロメチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド - コ - ジフルオロメチレンオキシド、またはテトラフルオロエチレンオキシド - コ - ヘキサフルオロプロピレンオキシド - コ - ジフルオロメチレンオキシドのセグメントからなる群から選択されるセグメント、およびこれらの組み合わせを含む、交互コポリマー。

10

【請求項2】

前記イオン伝導性セグメントがカーボネートを含む、請求項1に記載の交互コポリマー。

【請求項3】

前記イオン伝導性セグメントがPEOまたはPPOを含む、請求項1に記載の交互コポリマー。

【請求項4】

前記PEOが、ペンダントエポキシド基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、およびこれらの組み合わせを有するオキシランからなる群から選択される架橋性モノ

20

マーをさらに含む、請求項 3 に記載の交互コポリマー。

【請求項 5】

前記イオン伝導性セグメントがカーボネートおよび P E O を含む、請求項 1 に記載の交互コポリマー。

【請求項 6】

前記イオン伝導性セグメントがアミドおよび P E O を含む、請求項 1 に記載の交互コポリマー。

【請求項 7】

前記フッ素化ポリマーセグメントが 200 から 400 , 000 D a の間の分子量を有する、請求項 1 に記載の交互コポリマー。

10

【請求項 8】

金属塩をさらに含む、請求項 1 に記載の交互コポリマー。

【請求項 9】

第 1 のブロックと、

第 2 のブロックとを含み、

請求項 1 に記載の交互コポリマーが前記第 1 のブロックを形成し、

25 で 1×10^5 Pa を超える弾性率を有する第 2 のポリマーが前記第 2 のブロックを形成する、ブロックコポリマー。

【請求項 10】

複数の前記第 1 のブロックと、複数の前記第 2 のブロックとを含み、前記第 1 のブロックが会合して第 1 のドメインを形成し、前記第 2 のブロックが会合して第 2 のドメインを形成し、前記第 1 のドメインおよび前記第 2 のドメインが一緒になってナノ秩序構造を形成する、請求項 9 に記載のブロックコポリマー。

20

【請求項 11】

前記第 2 のポリマーが 80 で 1×10^5 Pa を超える弾性率を有する、請求項 9 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 12】

前記第 2 のポリマーが、ポリスチレン、水添ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(P X E)、ポリオレフィン、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリエチレン、フルオロカーボン、ポリフッ化ビニリデン、ならびにスチレン、メタクリレート、および/またはビニルピリジンを含むコポリマーからなる群から選択される、請求項 9 に記載のブロックコポリマー。

30

【請求項 13】

リチウム金属を含むアノードと、

カソード活性材料および第 1 の電解質を含むカソードと、

第 2 の電解質を含むセパレータとを含む電池セルであって、

前記第 1 の電解質は、

請求項 1 に記載の交互コポリマー、および

金属塩

を含む、電池セル。

40

【請求項 14】

前記フッ素化ポリマーセグメントが前記ポリマーの 10 mol % 未満を構成する、請求項 13 に記載のセル。

【請求項 15】

前記第 2 の電解質が、

請求項 1 に記載の交互コポリマー、および

金属塩

50

を含む、請求項 13 に記載のセル。

【請求項 16】

電極活性材料と、
請求項 1 に記載の交互コポリマーと、
金属塩とを含む、電極。

【請求項 17】

前記フッ素化ポリマーセグメントが前記ポリマーの 10 mol % 未満を構成する、請求項 16 に記載の電極。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の交互コポリマーを含む第 1 のブロックと、
25 で 1×10^5 Pa を超える弾性率を有するポリマーを含む第 2 のブロックと、
金属塩とを含む、ブロックコポリマー電解質。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は全体として、ポリエチレンオキsidを含むコポリマーに関し、より詳細にはこのようなポリマーを使用する電解質に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

ポリ(エチレンオキsid)(PEO)は、リチウム塩を溶解することができ、高温でのイオン伝導率が比較的高いことから、リチウムイオン電池用に周知のポリマー電解質の 1 つである。しかし、室温での PEO のイオン伝導率は約 10^{-5} S/cm であり、これは商業用途で望まれるイオン伝導率 (10^{-3} S/cm 超) を下回っている。PEO のイオン伝導率が低いのは室温時での結晶性に起因している可能性がある。PEO の融解温度 (T_m) である約 55 を超えると、イオン伝導率は 10^{-4} S/cm 以上の値となる。

20

【0003】

ペルフルオロポリエーテル(PFPE)は、 T_g が低く (-100 未満)、不燃性の化学的に不活性なポリマーであるため、電気化学セルの電解質の優秀な候補とはなる。ただ残念なことに、ペルフルオロポリエーテルも誘電率(DC)は低く、塩を十分に溶解しないため、電気化学セルの電解質として適切ではない。

30

【0004】

PEOポリマーとPFPEポリマーとを組み合わせ、それぞれの有用な特性を利用した電解質を作製する方法を見つけられれば有益となる。

【図面の簡単な説明】

【0005】

上述の態様等は、当業者であれば、添付の図面と併せて以下に例示の実施形態の説明を読めば容易に理解されるだろう。

【0006】

【図 1 A】例示的ジブロックポリマー分子を簡単に示した図である。

40

【0007】

【図 1 B】図 1 A に示す、複数のジブロックポリマー分子を、ドメイン構造を形成するよう配列したものを簡単に示した図である。

【0008】

【図 1 C】図 1 B に示す、複数のドメイン構造を、複数の繰り返しドメインを形成するよう配列し、それにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料を形成するものを簡単に示した図である。

【0009】

【図 2 A】2つのブロックが同一である、例示的トリブロックポリマー分子を簡単に示した図である。

50

【0010】

【図2B】図2Aに示したトリブロックポリマー分子を複数、ドメイン構造を形成するよう配列したものを簡単に示した図である。

【0011】

【図2C】図2Bに示したドメイン構造を複数、繰り返しドメインを形成するよう配列し、それにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料を形成したものを簡単に示した図である。

【0012】

【図3A】どの2つのブロックも同一ではない、例示的トリブロックポリマー分子を簡単に示した図である。

【0013】

【図3B】図3Aに示したトリブロックポリマー分子を複数、ドメイン構造を形成するよう配列したものを簡単に示した図である。

【0014】

【図3C】図3Bに示したドメイン構造を複数、複数の繰り返しドメインを形成するよう配列し、それにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料を形成したものを簡単に示した図である。(課題を解決するための手段)

【0015】

本発明の実施形態において、交互コポリマーを開示する。この交互コポリマーは複数のイオン伝導性セグメントおよび複数のフッ素化ポリマーセグメントを有する。イオン伝導性セグメントはカーボネートを含むことができる。イオン伝導性セグメントはPEOを含むことができる。一配列(arrangement)において、イオン伝導性セグメントはカーボネートおよびPEOをともに含む。別の配列において、イオン伝導性セグメントはアミドおよびPEOを含む。この交互コポリマーはまた、金属塩、例えばリチウム塩を含むことができる。この交互コポリマーはまた、イオン液体を含むことができる。

【0016】

上記PEOは200から400, 000 Daの分子量を有することができる。フッ素化ポリマーセグメントは200から400, 000 Daの分子量を有することができる。

【0017】

フッ素化ポリマーセグメントは、フルオロポリエーテルおよびペルフルオロポリエーテル、ポリ(ペルフルオロアルキルアクリレート)、ポリ(ペルフルオロアルキルメタクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリフッ化ビニリデン、ならびにこれらの組み合わせの1つまたは複数であってよい。ペルフルオロポリエーテルは、ジフルオロメチレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシドなどのセグメント、またはテトラフルオロエチレンオキシド-コヘキサフルオロプロピレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシドセグメントおよびこれらの組み合わせを含むことができる。

【0018】

本発明の一実施形態において、交互コポリマーがブロックコポリマーの第1のブロックを形成する。25で 1×10^5 Paを超える弾性率を有する第2のポリマーが、第2のブロックを形成する。第1のブロックは第1のドメインの形成に会合することができ、第2のブロックは第2のドメインの形成に会合することができ、その結果、第1のドメインと第2のドメインとで1つのナノ秩序構造(ordered nanostructure)を形成する。一配列において、第2のポリマーは80で 1×10^5 Paを超える弾性率を有する。このブロックコポリマーはまた、金属塩、例えばリチウム塩を含むことができる。このブロックコポリマーはまた、イオン液体を含むことができる。このブロックコポリマーをジブロックコポリマーまたはトリブロックコポリマーのいずれかにすることができる。

【0019】

10

20

30

40

50

第2のポリマーは、ポリスチレン、水添ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサンの、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PXE)、ポリオレフィン、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリエチレン、フルオロカーボン、ポリフッ化ビニリデン、ならびにスチレン、メタクリレート、および/またはビニルピリジンを含有するコポリマーのいずれかであってよい。

【0020】

本発明の別の実施形態において、電池セルを開示する。このセルは、リチウム金属を含有するアノード、カソード活性材料および第1の電解質を含有するカソード、および第2の電解質を含有するセパレータを有する。第1の電解質は、複数のイオン伝導性PEOセグメント、複数のフッ素化ポリマーセグメント、および金属塩を有する交互コポリマーを含む。一配列において、このフッ素化ポリマーはポリマーの10mol%未満を構成する。一配列において、第2の電解質は、複数のイオン伝導性PEOセグメント、複数のフッ素化ポリマーセグメント、および金属塩から作製される交互コポリマーである。

10

【0021】

本発明の別の実施形態において、アノードである電極を提供する。このアノードは、アノード活性材料と、複数のイオン伝導性PEOセグメント、および複数のフッ素化ポリマーセグメント、および金属塩から作製される交互コポリマー電解質とを含む。フッ素化ポリマーセグメントを構成するフッ素化ポリマーはポリマーの10mol%未満を構成し得る。

20

【0022】

本発明の別の実施形態において、カソードである電極を提供する。このカソードはカソード活性材料と、複数のイオン伝導性PEOセグメント、および複数のフッ素化ポリマーセグメント、および金属塩から作製される交互コポリマー電解質とを含む。このフッ素化ポリマーセグメントを構成するフッ素化ポリマーは、ポリマーの10mol%未満を構成し得る。

【0023】

本発明の別の実施形態において、ブロックコポリマー電解質を提供する。このブロックコポリマー電解質は、上記のイオン伝導性交互コポリマーを含む第1のブロック、25で 1×10^5 Paを超える弾性率を有するポリマーを含む第2のブロック、および金属塩、例えばリチウム塩を含む。このブロックコポリマーはジブロックコポリマーまたはトリブロックコポリマーのいずれかである。

30

【0024】

上記ブロックコポリマーの第2のブロックは、ポリスチレン、水添ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサンの、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PXE)、ポリオレフィン、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリエチレン、フルオロカーボン、ポリフッ化ビニリデン、ならびにスチレン、メタクリレートおよび/またはビニルピリジンを含有するコポリマーのいずれかであってよい。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

リチウム電池セルの電解質材料に関する好ましい実施形態を示す。ただし、当業者であれば本明細書に開示の材料および方法が、高いイオン伝導率が望ましく、かつ特に低温が重要となる他の多くの場合に適用可能であることは容易に理解できるであろう。

【0026】

本発明のこれらのおよび他の目的および利点は、添付の図面と併せて以下の説明から十

50

分に明らかとなるだろう。

【0027】

本開示内の分子量は加重平均法により決定している。本開示内で使用する略称の一部を以下の表1に示す。

【表1】

略称	意味
PEO	ポリ (エチレンオキシド)
PFPE	ペルフルオロポリエーテル
PFA	ペルフルオロアルカン
PEG	ポリエチレングリコール
PAGE	ポリアリルグリシジルエーテル
PPO	ポリプロピレンオキシド
¹ H NMR	プロトン核磁気共鳴分光法
GPC	ゲル浸透クロマトグラフィー
DSC	示差走査熱量測定法

10

20

【0028】

本発明の一実施形態において、イオン伝導性セグメントとフッ素化ポリマーセグメントを含む交互コポリマーを開示する。このイオン伝導性セグメントは、カーボネート、またはPEO、またはその両方であってよい。

PFPE - PEO系交互コポリマーの形成

【0029】

本発明の一実施形態において、PFPEおよびPEOをベースとした交互コポリマーを、以下のスキーム1に示すように、PFPE - ジオール (求核試薬) を求電子性PEG分子と反応させることにより得ることができる。この反応は、PFPE中のアルコール類を活性化させる基剤を使用する。得られるコポリマーの分子量をPFPE求核試薬とPEO系求電子剤との化学量論を制御することにより調整することができる。最終コポリマーが含むPFPEおよびPEGの相対量をこの2成分の分子量を変化させることにより制御することができる。PEOは200から400, 000Daまたはこの中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。フッ素化ポリマーセグメントは200から400, 000Daまたはこの中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。PFPE - PEO系交互コポリマーは、それらの分子量に応じて固体、ゲル、または液体となり得る。

30

40

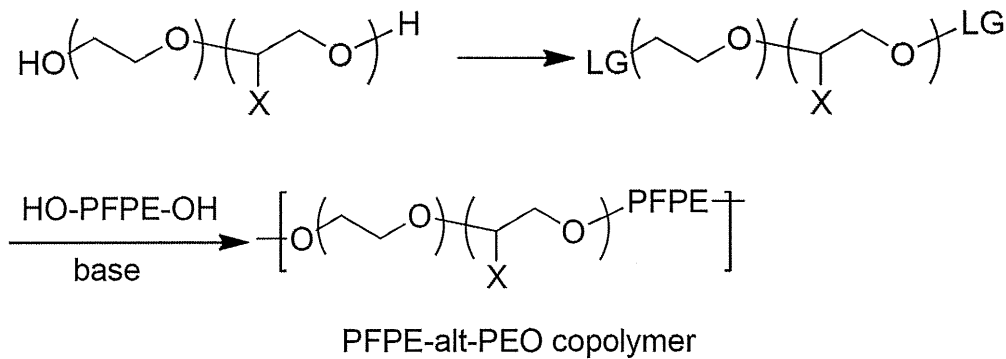
【0030】

以下のスキーム1を使用して、PEGまたはPEOの他の変形例、例えばポリプロピレンオキシド (PPO) またはポリアリルグリシジルエーテル (PAGE) を合成することができる。rの値は1から10000、sの値は1から10000、およびtの値は1から10000の範囲であってよい。また、少量の架橋性モノマーを有するPEOを利用して、架橋型電解質を得ることができる。このような架橋性モノマー (例えばX) の例とし

50

て、ペンダントエポキシド基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、およびこれらの組み合わせを有するオキシラン類が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【化1】



10

X = H, Me, -CH₂CH₃, or CH₂-O-CH₂-CH=CH₂

LG = Cl, Br, I, Ms or Ts etc.

【0031】

20

本発明の一実施形態において、PFPEおよびPEOをベースとした交互コポリマーを、以下のスキーム2に示すように、PFPE-メチルエステルをPEGジアミン分子と反応させることにより得ることができる。この反応はPEGのアミン官能基を使用して、PFPEのメチルエステルと反応させ、アミド架橋を形成するものである。得られるコポリマーの分子量を、PFPEメチルエステルとPEO系ジアミンとの化学量論を制御することにより調整することができる。最終コポリマーが含むPFPEおよびPEGの相対量を、この2成分の分子量を変化させることにより制御することができる。PEOは200から400, 000Daまたはこの中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。フッ素化ポリマーセグメントは200から400, 000Daまたはこの中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。PFPE-PEO系交互コポリマーはこれらの分子量に応じて固体、ゲル、または液体となり得る。

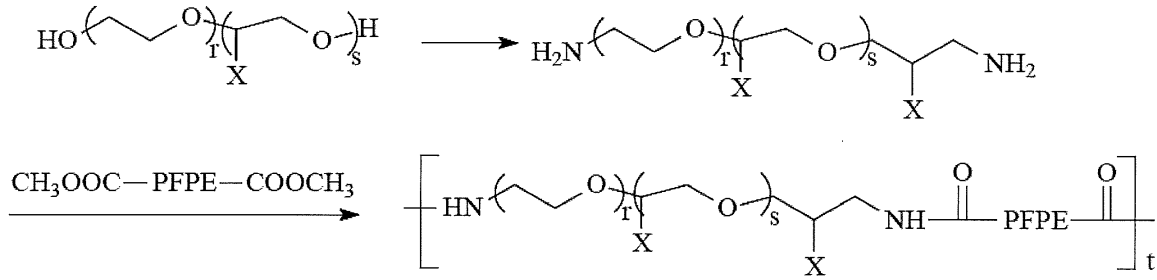
30

【0032】

以下のスキーム2を使用して、PEGまたはPEO、例えばジアミン官能基を有するポリプロピレンオキシド(PPO)またはポリアリルグリシジルエーテル(PAGE)の変形例を合成することができる。PEGまたはPEOのジアミンをエステル官能性PFPEと反応させ、PEGまたはPEOとPFPEとのアミド架橋を形成することができる。rの値は1から10000、sの値は1から10000、およびtの値は1から10000の範囲であってよい。また、少量の架橋性モノマー(例えばX)を有するPEOまたはPEGを利用して、架橋型電解質を得ることができる。このような架橋性モノマーの例として、ペンダントエポキシド基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、およびこれらの組み合わせを有するオキシランが挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【化2】



X=H, Me, -CH₂CH₃, or -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂ etc

10

【0033】

他の配列において、PFPE以外のフッ素化ポリマーを使用して、PEOを有する交互コポリマーを形成することができる。例として、フルオロポリエーテルおよびペルフルオロポリエーテル、ポリ(ペルフルオロアルキルアクリレート)、ポリ(ペルフルオロアルキルメタクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリフッ化ビニリデン、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】

ペルフルオロポリエーテルの例として、ジフルオロメチレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシドなどのセグメント、またはテトラフルオロエチレンオキシド-コ-ヘキサフルオロプロピレンオキシド-コ-ジフルオロメチレンオキシドセグメントおよびこれらの組み合わせを含むポリマーが挙げられるが、これに限定されるものではない。

20

【0035】

本発明の一実施形態において、PFPEおよびPEOをベースとした交互コポリマーを金属塩と組み合わせて、イオン伝導性電解質を形成する。有用な金属塩の幾つかを以下に挙げる。

30

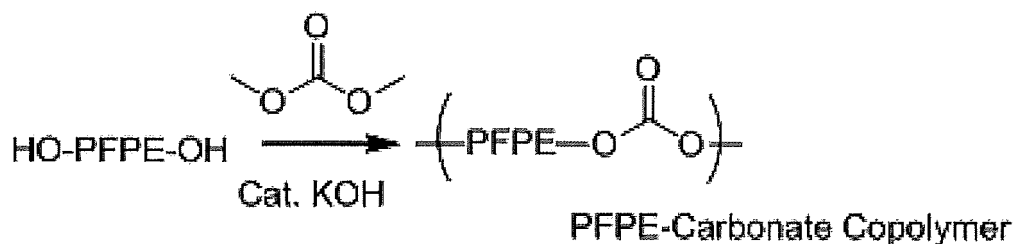
PFPE-カーボネート系交互コポリマーの形成

【0036】

以下のスキーム3は、炭酸ジメチルおよびPFPE-ジオールを用いた単純な重縮合によるPFPE-カーボネート系交互コポリマーの合成について説明している。この反応は、ある触媒量のKOHまたはNaOHなどの塩基を用いて、PFPEのヒドロキシル基を活性化させるものである。zの値は1から10000の範囲であってよい。PFPEの分子量を制御することにより、PFPEとカーボネートとの比を制御することができ、次いでこれを用いて、最終材料の誘電率を調整することができる。炭酸ジメチルを用いる代わりに、ホスゲン(ClC(O)Cl)を用いて、コポリマーを生成することができるが、反応中に遊離するHClを除去するために、過剰量の基剤が用いられる。

40

【化3】



50

【0037】

他の配列において、PFPE以外のフッ素化ポリマーを用いて、カーボネートを有する交互コポリマーを形成することができる。例として、フルオロポリエーテルおよびペルフルオロポリエーテル、ポリ(ペルフルオロアルキルアクリレート)、ポリ(ペルフルオロアルキルメタクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリフッ化ビニリデン、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0038】

フッ素化ポリマーセグメントは、200から400,000Daまたはこの中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。PFPE-カーボネート系交互コポリマーはこれらの分子量に応じて固体、ゲル、または液体となり得る。

10

【0039】

本発明の一実施形態において、PFPEおよびカーボネートをベースとした交互コポリマーを金属塩と組み合わせて、イオン伝導性電解質を形成する。有用な金属塩の幾つかを以下に挙げる。

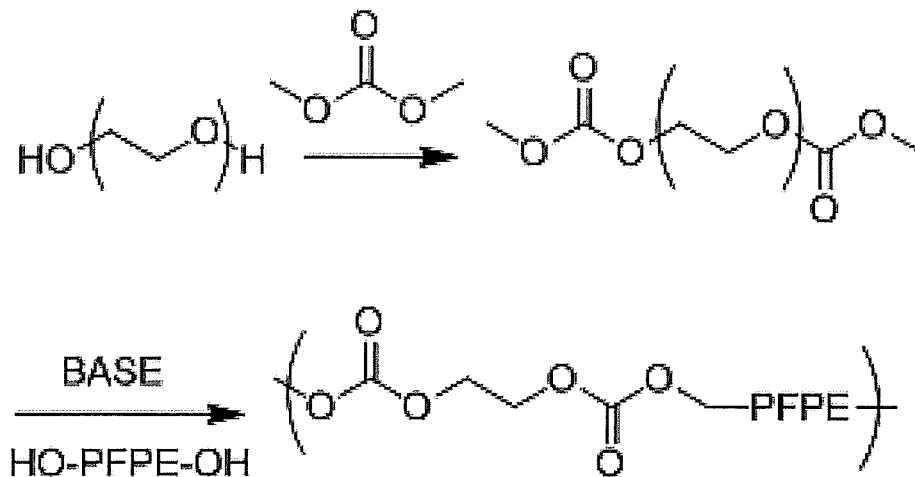
PFPE-カーボネート-PEO系交互コポリマーの形成

【0040】

以下のスキーム4は、炭酸ジメチル、PEO-ジオール、およびPFPE-ジオールを用いた単純な重縮合によるPFPE-カーボネート-PEO系交互コポリマーの合成を説明している。xの値は5から10,000、およびyの値は1から1,000の範囲であってよい。

20

【化4】



30

【0041】

PFPEの分子量およびPEOの分子量を制御することにより、PFPEと導電性セグメントとの比を制御することができる。次いでこれを用いて、最終材料の誘電率を調整することができる。炭酸ジメチルを用いる代わりに、ホスゲン(ClC(O)Cl)を用いて、コポリマーを生成することができるが、反応中に遊離するHClを除去するために、過剰量の基剤が用いられる。

40

【0042】

他の配列において、PFPE以外のフッ素化ポリマーを用いて、カーボネートおよびPEOを有する交互コポリマーを形成することができる。例として、フルオロポリエーテルおよびペルフルオロポリエーテル、ポリ(ペルフルオロアルキルアクリレート)、ポリ(ペルフルオロアルキルメタクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリ

50

フルオロエチレン、およびポリフッ化ビニリデン、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0043】

PEOは、200から400,000Daまたはその中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。フッ素化ポリマーセグメントは200から400,000Daまたはその中に含まれる任意の範囲の分子量を有し得る。PFPE-カーボネート-PEO系交互コポリマーはそれらの分子量に応じて固体、ゲル、または液体となり得る。

【0044】

本発明の一実施形態において、PFPE、PEO、およびカーボネートをベースとした交互コポリマーを金属塩と組み合わせて、イオン伝導性電解質を形成する。一部の有用な金属塩を以下に挙げる。

10

【0045】

イオン液体は、PEOなどのポリマー電解質のイオン伝導率を増加させる、可塑剤のクラスとして実証されている。PEOのイオン伝導率は、イオン液体を添加することにより、添加したイオン液体の量の増加に比例して増加することができることが実証されている。

【0046】

本発明の一実施形態において、上記の交互コポリマーをイオン液体と混合させると、予測したように、イオン液体を含まないコポリマーに比べ、期待通り、低温にて高いイオン伝導率が得られる。

20

ナノ構造型ブロックコポリマー電解質

【0047】

本発明の一実施形態において、固体ポリマー電解質は、適切な塩と組み合わせると、化学的および熱的に安定し、作動温度で少なくとも $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有する。一配列において、このポリマー電解質は作動温度で少なくとも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を有する。有用な作動温度の例として、室温(25)および80が挙げられる。

【0048】

適切な塩の例として、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、バリウム、鉛、カルシウム、ルテニウム、タンタル、ロジウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステンまたはバナジウムの塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水素化物、窒化物、リン化物、スルホンアミド、トリフラート、チオシアン酸塩、過塩素酸塩、ホウ酸塩、またはセレニドからなる群から選択される金属塩が挙げられるが、これに限定されるものではない。具体的なりチウム塩の例として、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、リチウムアルキルフルオロリン酸塩、リチウムオキサラトハウ酸塩、および5から7員環を有する他のリチウムビス(キレート)ハウ酸塩、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)(LiTFSI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiDFOB 、およびこれらの混合物が挙げられる。本発明の他の実施形態において、他の電気化学物質用に、電解質を上記ポリマーと様々な種類の塩とを組み合わせることによって作製する。例として、 AgSO_3CF_3 、 NaSCN 、 NaSO_3CF_3 、 KTFSI 、 NaTFSI 、 $\text{Ba}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{TFSI})_2$ 、および $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ が挙げられるが、これに限定されるものではない。上記に詳述したように、ブロックコポリマー電解質を本発明の実施形態において使用することができる。

30

40

【0049】

図1Aは、共有結合した第1のポリマーブロック110および第2のポリマーブロック120を有する例示的ジブロックポリマー分子100を簡単に示した図である。一配列において、第1のポリマーブロック110と第2のポリマーブロック120はともに直鎖状ポリマーブロックである。別の配列において、ポリマーブロック110、120の一方ま

50

たは両方は、櫛状（または分岐鎖状）構造を有する。一配列において、このポリマーブロックのいずれも架橋していない。別の配列において、一方のポリマーブロックが架橋している。さらに別の配列において、このポリマーブロックがともに架橋している。

【 0 0 5 0 】

図 1 B に示すように、複数のジブロックポリマー分子 1 0 0 自体を配列して、第 1 のポリマーブロック 1 1 0 から作製される第 1 の相の第 1 のドメイン 1 1 5 および第 2 のポリマーブロック 1 2 0 から作製される第 2 の相の第 2 のドメイン 1 2 5 を形成することができる。図 1 C に示すように、ジブロックポリマー分子 1 0 0 自体を配列し、複数の繰り返しドメインを形成し、それにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料 1 4 0 を形成することができる。このドメインの大きさまたは幅をポリマーブロックのそれぞれの分子量を調節することにより調節することができる。種々の実施形態において、これらのドメインは、2 つのポリマーブロックの性質およびブロックコポリマーにおけるその比に応じて薄板状、円柱状、球状、または螺旋状となり得る。

10

【 0 0 5 1 】

一配列において、第 1 のポリマー ドメイン 1 1 5 はイオン伝導性であり、第 2 のポリマー ドメイン 1 2 5 は、このナノ構造型ブロックコポリマーに機械的強度を与えるものである。

【 0 0 5 2 】

図 2 A は、第 1 のポリマーブロック 2 1 0 a、第 2 のポリマーブロック 2 2 0、および第 1 のポリマーブロック 2 1 0 a と同じ第 3 のポリマーブロック 2 1 0 b を、全て共有結合した状態で有する例示的トリブロックポリマー分子 2 0 0 を簡単に示した図である。一配列において、第 1 のポリマーブロック 2 1 0 a、第 2 のポリマーブロック 2 2 0、および第 3 のコポリマーブロック 2 1 0 b は直鎖状のポリマーブロックである。別の配列において、ポリマーブロック 2 1 0 a、2 2 0、2 1 0 b のいずれか一部または全てが櫛状構造を有する。一配列において、いずれのポリマーブロックも架橋していない。別の配列において、1 つのポリマーブロックが架橋している。さらに別の配列において、2 つのポリマーブロックが架橋している。さらに別の配列において、全てのポリマーブロックが架橋している。

20

【 0 0 5 3 】

図 2 B に示すように、複数のトリブロックポリマー分子 2 0 0 自体を配列して、第 1 のポリマーブロック 2 1 0 a から作製される第 1 の相の第 1 のドメイン 2 1 5、第 2 のポリマーブロック 2 2 0 から作製される第 2 の相の第 2 のドメイン 2 2 5、および第 3 のポリマーブロック 2 1 0 b から作製される第 1 の相の第 3 のドメイン 2 1 5 を形成することができる。図 2 C に示すように、トリブロックポリマー分子 2 0 0 自体を配列して、複数の繰り返しドメイン 2 2 5、2 1 5（2 1 5 a および 2 1 5 b の両方を含有）を形成し、それにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料 2 4 0 を形成することができる。このドメインの大きさは、ポリマーブロックのそれぞれの分子量を調節することにより調節することができる。種々の配列において、これらのドメインは、ポリマーブロックの性質およびブロックコポリマーにおけるその比に応じて、薄板状、円柱状、球状、螺旋状、または他の十分に説明のつくトリブロックコポリマー形態のいずれかとなり得る。

30

40

【 0 0 5 4 】

一配列において、第 1 および第 3 のポリマー ドメイン 2 1 5 はイオン伝導性であり、第 2 のポリマー ドメイン 2 2 5 はこのナノ構造型ブロックコポリマーに機械的強度を与えるものである。別の配列において、第 2 のポリマー ドメイン 2 2 5 はイオン伝導性であり、第 1 および第 3 のポリマー ドメイン 2 1 5 は構造フレームワークを与えるものである。

【 0 0 5 5 】

図 3 A は、第 1 のポリマーブロック 3 1 0、第 2 のポリマーブロック 3 2 0、およびこれら 2 つのポリマーブロックとは異なる第 3 のポリマーブロック 3 3 0 を、全て共有結合した状態で有する、別の例示的トリブロックポリマー分子 3 0 0 を簡単に示した図である。一配列において、第 1 のポリマーブロック 3 1 0、第 2 のポリマーブロック 3 2 0、お

50

よび第3のコポリマーブロック330は直鎖状のポリマーブロックである。別の配列において、ポリマーブロック310、320、330のいずれか一部または全ては櫛状（または分岐鎖状）構造を有する。一配列において、いずれのポリマーブロックも架橋していない。別の配列において、1つのポリマーブロックは架橋している。さらに別の配列において、2つのポリマーブロックは架橋している。さらに別の配列において、全てのポリマーブロックが架橋している。

【0056】

図3Bに示すように、複数のトリブロックポリマー分子300自体を配列して、第1のポリマーブロック310aから作製される第1の相の第1のドメイン315、第2のポリマーブロック320から作製される第2の相の第2のドメイン325、および第3のポリマーブロック330から作製される第3の相の第3のドメイン335を形成することができる。図3Cに示すように、トリブロックポリマー分子300自体を配列して、複数の繰り返しドメインを形成し、これにより連続するナノ構造型ブロックコポリマー材料340を形成することができる。このドメインの大きさをポリマーブロックのそれぞれの分子量を調節することにより調節することができる。種々の配列において、これらのドメインは、ポリマーブロックの性質およびブロックコポリマーにおけるその比に応じて薄板状、円柱状、球状、螺旋状、または他の十分に説明のつくトリブロックコポリマー形態のいずれかとなり得る。

【0057】

一配列において、第1のポリマー ドメイン315はイオン伝導性であり、第2のポリマー ドメイン325はこのナノ構造型ブロックコポリマーに機械的強度を与えるものであるもたらす。第3のポリマー ドメイン335は、機械的強度、イオン伝導率、導電性、化学的または電気化学安定性を改良できる、材料の加工を容易にできる、またはブロックコポリマーに他の何らかの所望特性をもたらしことができる機能性を追加するものである。他の配列において、これら個々のドメインの役割を入れ替えることができる。

【0058】

上記のブロックコポリマーに適切なポリマーを選択することは、所望の電解質特性を獲得するために重要となる。一実施形態において、この導電性ポリマーは(1)適切な塩(単数または複数)、例えばリチウム塩(単数または複数)と組み合わせると電気化学セルの作動温度で少なくとも $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示し、(2)上記塩(単数または複数)に対して化学的に安定であり、(3)電気化学セルの作動温度で熱的に安定している。別の実施形態において、この導電性ポリマーは、適切な塩(単数または複数)と組み合わせると電気化学セルの作動温度、例えば25 または80 で少なくとも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示す。一実施形態において、この構造用材料は、電気化学セルの作動温度で $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ を超える弾性率を有する。1つの実施形態において、この構造用材料は電気化学セルの作動温度で $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を超える弾性率を有する。1つの実施形態において、この構造用材料は、電気化学セルの作動温度で $1 \times 10^9 \text{ Pa}$ を超える弾性率を有する。一実施形態において、第3のポリマーは、(1)ゴム状であり、(2)作動温度および加工温度より低いガラス転移温度を有する。これは全ての材料が互いに不混和性である場合に有用である。一実施形態において、ブロックコポリマーは、少なくとも $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示し、電気化学セルの作動温度で $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ を超えるかまたは $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ を超える弾性率を有する。セルの作動温度の例は25 および80 である。

【0059】

本発明の1つの実施形態において、導電相を、上記に開示の電解質のいずれか、つまりPFPE-PEO系交互コポリマー、PFPE-カーボネート系交互コポリマー、PFPE-カーボネート-PEO系交互コポリマー、またはそれらの変形例などから作製することができる。一般に、これらの導電相を用いて作製されるブロックコポリマーは固体である。

【0060】

10

20

30

40

50

ブロックコポリマー電解質に使用することができる電解質塩に特に制限はない。その用途に最も望ましい電荷担体として同定されたイオンを含む任意の電解質塩であればいずれも使用することができる。ポリマー電解質内の解離定数が大きい電解質塩を使用することが特に有用である。

【0061】

好適な例として、アルカリ金属塩、例えばLi塩が挙げられる。有用なLi塩の例として、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 、 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、およびそれらの混合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。アルミニウム、ナトリウム、およびマグネシウムの塩などの非リチウム塩が、その対応する金属とともに使用可能な他の塩の例である。

10

【0062】

本発明の一実施形態において、単一のイオン導電体を電解質塩と併用して、または電解質塩の代わりに使用することができる。単一のイオン導電体の例として、スルホンアミド塩、ホウ素系の塩、および硫酸塩基が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0063】

本発明の一実施形態において、その構造相を、ポリマー、例えばポリスチレン、水添ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PXE)、ポリオレフィン類、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(t-ブチルビニルエーテル)、ポリエチレン、フルオロカーボン、例えばポリフッ化ビニリデン、またはスチレン、メタクリレート、もしくはビニルピリジンを含有するコポリマー類から作製することができる。この構造相は、剛性でありかつガラス状または結晶状態である場合に特に有用である。

20

【0064】

さらなる化学種をナノ構造型ブロックコポリマー電解質に添加することにより、イオン伝導率を高める、機械特性を向上させる、または望ましいとされ得る他の特性を高めることができる。

【0065】

ナノ構造型ブロックコポリマー電解質材料のイオン伝導率を、イオン伝導相に1種または複数種の添加剤を含めることにより改良することができる。添加剤は、結晶度を低下させる、融解温度を低下させる、ガラス転移温度を低下させる、鎖運動性を増加させる、またはこれらの任意の組み合わせによってイオン伝導率を改良することができるものである。誘電性の高い添加剤であれば、塩の解離、イオン輸送に利用可能なLi⁺イオンの数の増加、およびかさ高いLi⁺[塩]錯体の減少を補助することができる。Li⁺とPEOの鎖/アニオンとの間の相互作用を弱めてLi⁺イオンの拡散を容易にさせる添加剤を、導電相に含めることができる。イオン伝導率を高める添加剤は大別すると、低分子量の導電性ポリマー、セラミック粒子、常温イオン液体(RTIL)、高誘電性有機可塑剤、およびルイス酸と分類できる。

30

40

【0066】

他の添加剤を、本明細書に記載のポリマー電解質に使用することができる。例えば、過剰電荷防止に役立つ、安定したSEI(固体の電解質界面)層をもたらす、かつ/または電気化学的安定性を改良する添加剤を使用することができる。このような添加剤は当業者には周知である。ポリマーの加工を容易にする添加剤、例えば可塑剤も使用可能である。

【0067】

本発明の一実施形態において、小分子および可塑剤のいずれもブロックコポリマー電解質に添加されず、ブロックコポリマー電解質は無水ポリマーである。

電気化学セル

【0068】

50

本発明の他の実施形態において、本明細書に開示の電解質を、電池などの電気化学セルの様々な部分に使用することができる。

【0069】

一配列において、電解質を、アノードすなわち負極にのみアノライトとして使用することができる。電解質をグラファイトなどのアノード活性材料と混合して、リチウム電池で使用するアノードを形成することができる。

【0070】

この負極活性材料は、セル設計の目的である化学物質の種類に応じて種々の材料のいずれであってもよい。本発明の一実施形態において、セルはリチウムまたはリチウムイオンのセルである。この負極材料は、リチウムイオンの母材として機能できる（すなわち、充放電ができる）材料であればいずれでもよい。このような材料の例として、グラファイト、チタン酸リチウム、リチウム金属、およびリチウム合金、例えばLi-Al、Li-Si、Li-Sn、およびLi-Mgが挙げられるが、これに限定されるものではない。ケイ素およびケイ素合金は、リチウムセルの負極材料として有用であることが知られている。例として、スズ(Sn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、およびクロム(Cr)およびそれらの混合物のケイ素合金が挙げられる。いくつかの配列において、グラファイト、金属酸化物、酸化ケイ素または炭化ケイ素も負極材料として使用可能である。

【0071】

別の配列において、電解質をカソードすなわち正極にのみカソライトとして使用することができる。電解質を、例えば以下に挙げるカソード活性材料と混合して、リチウム電池で使用するカソードを形成することができる。

【0072】

この正極活性材料は、セル設計の目的である化学物質の種類に応じて種々の材料のいずれであってもよい。本発明の一実施形態において、セルはリチウムまたはリチウムイオンのセルである。正極活性材料は、リチウムイオンの母材として機能できる材料であればいずれでもよい。このような材料の例として、一般式 $Li_x A_{1-y} M_y O_2$ （式中、AはMn、Co、およびNiからなる群から選択される少なくとも1つの遷移金属を含み、MはB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、In、Nb、Mo、W、Y、およびRhからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含み、 x は $0.05 < x < 1.1$ で示され、 y は $0 < y < 0.5$ で示される）により示される材料が挙げられるが、これに限定されるものではない。一配列において、この正極材料は $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ である。

【0073】

一配列において、この正極活性材料は、一般式 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_2$ （式中、MはMn、Ni、Co、および/またはCrから選択され、 x は $0.05 < x < 1.1$ で示され、 y は $0 < y < 2$ で示される）により示される。別の配列において、この正極活性材料は、一般式 $Li_x M_y Mn_{4-y} O_8$ （式中、MはFeおよび/またはCoから選択され、 x は $0.05 < x < 2$ で示され、 y は $0 < y < 4$ で示される）により示される。別の配列において、この正極活性材料は、一般式 $Li_x (Fe_y M_{1-y}) PO_4$ （式中、Mは遷移金属、例えばMn、Coおよび/またはNiから選択され、 x は $0.9 < x < 1.1$ で示され、 y は $0 < y < 1$ で示される）により得られる。さらに別の配列において、この正極活性材料は、一般式 $Li(Ni_{0.5-x} Co_{0.5-x} M_{2x}) O_2$ （式中、MはAl、Mg、Mn、および/またはTiから選択され、 x は $0 < x < 0.2$ で示される）により得られる。いくつかの配列において、この正極材料は $LiNiVO_2$ を含む。

【0074】

本発明のさらに別の実施形態において、電解質を電池のセパレータに使用して、アノードとカソードとの間のイオン連通のための媒体とすることができる。この電解質が液体またはゲルである場合、当該技術分野において知られているように、セパレータ膜、例えば

10

20

30

40

50

Celgard (登録商標)を併用することができる。電解質が固体または高粘性のゲルである場合、セパレータ膜を用いずに使用することができる。

【0075】

上記の使用法の組み合わせも可能である。一配列において、電解質を、電池の全ての部分に使用する。別の配列において、電解質を、カソードに、およびリチウム金属またはリチウム合金箔のアノードを有するセパレータに使用する。

【0076】

本明細書において、本新規原理の適用および上記特定の成分の構成および使用に関連した情報を必要に応じて当業者に提供するため、本発明をかなり詳細に記載した。しかし、本発明を異なる装置、材料およびデバイスにより実施することができ、また装置および操作手順の両方に関する様々な変更を本発明自体の範囲を逸脱することなく行うことができると解釈すべきである。

10

【図1A】

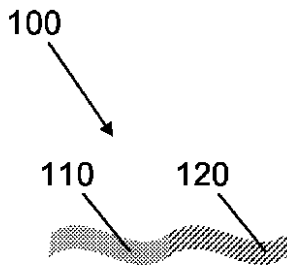


FIG. 1A

【図1B】

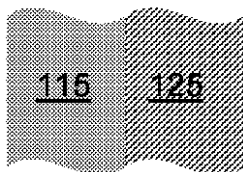


FIG. 1B

【図1C】

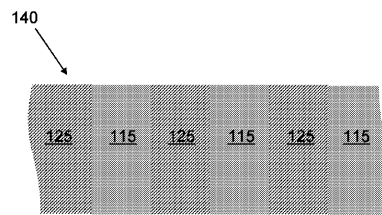


FIG. 1C

【図2A】

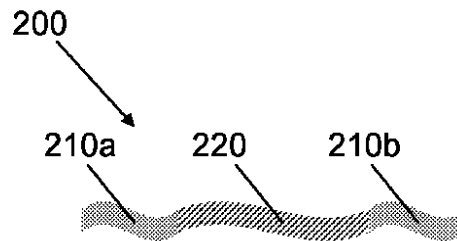



FIG. 2A

【 2 B】

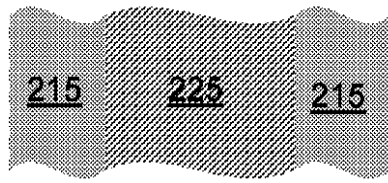



FIG. 2B

【 3 A】

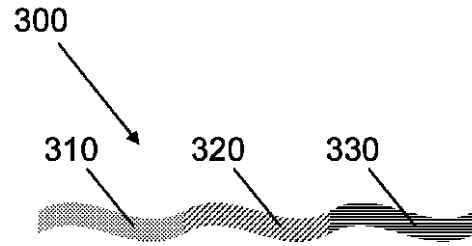



FIG. 3A

【 2 C】

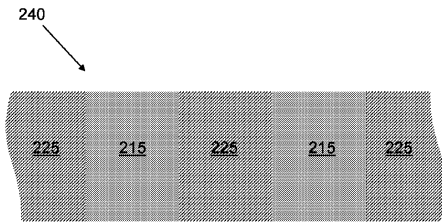



FIG. 2C

【 3 B】

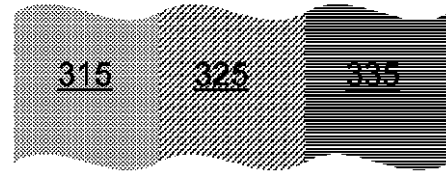



FIG. 3B

【 3 C】

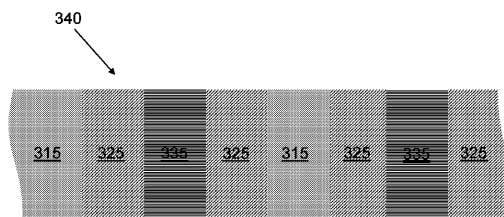


FIG. 3C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	6/18	(2006.01)	H 0 1 M	6/18	E
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
C 0 8 G	64/10	(2006.01)	C 0 8 G	64/10	
C 0 8 G	81/00	(2006.01)	C 0 8 G	81/00	

(72)発明者 ジョナサン シー . ビストリーノ
 米国, カリフォルニア州 94610, オークランド, イースト トゥエンティーエイス ストリート 809、アパートメント 1

(72)発明者 ラッセル クレイトン プラット
 米国, カリフォルニア州 94404, フォスター シティ, シェル ブルヴァード 939, アpartment 102

(72)発明者 ハニー バサン アイトウニ
 米国, カリフォルニア州 94618, オークランド, マニラ アヴェニュー 5364

審査官 尾立 信広

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0063092 (US, A1)
 特開2006-114400 (JP, A)
 特表2011-510456 (JP, A)
 特開平08-222270 (JP, A)
 国際公開第2004/035656 (WO, A1)
 特開2007-231056 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 65/00 - 65/48
 C 0 8 G 81/00 - 81/02
 C 0 8 G 64/00 - 64/42
 H 0 1 M 10/05 - 10/0587
 H 0 1 M 4/00 - 4/62