

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6280505号
(P6280505)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M 10/0569	(2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568	(2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 G 11/60	(2013.01)	HO 1 G 11/60
HO 1 G 11/62	(2013.01)	HO 1 G 11/62

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-552292 (P2014-552292)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月10日 (2013.1.10)
 (65) 公表番号 特表2015-513170 (P2015-513170A)
 (43) 公表日 平成27年4月30日 (2015.4.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/020983
 (87) 國際公開番号 WO2013/106537
 (87) 國際公開日 平成25年7月18日 (2013.7.18)
 審査請求日 平成28年1月7日 (2016.1.7)
 (31) 優先権主張番号 61/584,961
 (32) 優先日 平成24年1月10日 (2012.1.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 506390498
 モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 121
 88 ウォーターフォード ハドソン リバー ロード 260
 (74) 代理人 100124431
 弁理士 田中 順也
 (74) 代理人 100174160
 弁理士 水谷 韶也
 (74) 代理人 100175651
 弁理士 追田 恭子

前置審査

最終頁に続く

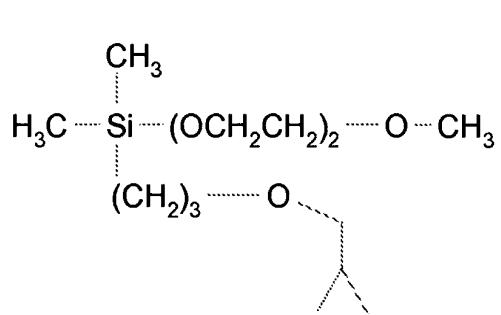
(54) 【発明の名称】シリコーンエポキシエーテル組成物、それを製造する方法およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

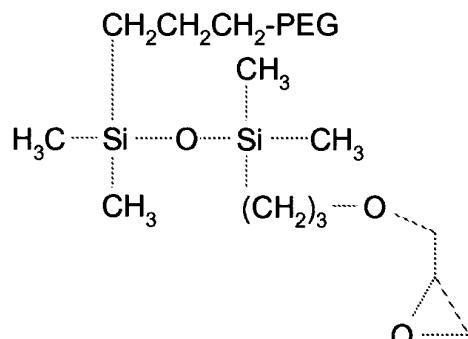
【請求項 1】

(a) 式(IV) および / または (V) :

【化 1】



(IV)



(V)

によって表される化合物から選択された少なくとも1つの化合物 [式中、式(V)の化合物のPEG部分は $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ を表す。] を含むシリコン含有ポリエーテル電解質溶媒組成物。

【請求項 2】

LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiN(SO₂)

10

20

C_2F_3)₂、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビスオキサラトホウ酸リチウム、またはその任意の2種以上の組み合わせから選択される少なくとも1種のリチウム塩のための電解質溶媒である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

該組成物が少なくとも1種のリチウム塩のための電解質溶媒であり、ここで、該電解質溶媒は、最大2Mの1種または複数のリチウム塩を可溶化することができる、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

請求項1に記載の組成物と少なくとも1種のリチウム塩の該組み合わせが、室温で1mS/cmを超えるイオン伝導率を有する溶液を与える、請求項1から3のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項5】

請求項1に記載の組成物と少なくとも1種のリチウム塩の該組み合わせが、室温で1mS/cmを超えるイオン伝導率を有する溶液を与え、ここで、そのような溶液は1種または複数の炭酸アルキル化合物を5重量パーセント未満含む、請求項1から4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】

該電解質溶媒組成物が、1種または複数のシリコン含有ポリエーテル化合物と組み合わせてアリルグリシジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、アリルメトキシポリエーテル、またはその2種以上の任意の組み合わせから選択される10体積パーセントまでの1つまたは複数の化合物をさらに含む、請求項1から5のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項7】

該電解質溶媒組成物が、1種または複数のシリコン含有ポリエーテル化合物と組み合わせて少なくとも1種の炭酸アルキル化合物をさらに含む、請求項1から4又は6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

該少なくとも1種の炭酸アルキルが、1種または複数のシリコン含有ポリエーテル化合物と1種または複数の炭酸アルキルの合計体積に対して20から50体積パーセントの範囲で存在する、請求項7に記載の組成物。

30

【請求項9】

請求項1から8のいずれかに記載の組成物を含む電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、「シリコーンエポキシエーテル組成物、それを製造する方法およびその使用」と題する、2012年1月10日に出願された米国特許仮出願第61/584,961号明細書の利益を主張し、これはその全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

発明の分野

本発明は、シリコーンエポキシ組成物、それを製造する方法およびその使用に関する。一実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシランエポキシポリエーテルである。別の実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシリコサンエポキシポリエーテルである。なお別の実施形態において、本発明は、リチウム系バッテリーおよび他のエネルギー蓄積装置中の電解質溶媒としての使用に適したシリコーンエポキシポリエーテル組成物に関する。

【背景技術】

50

【0003】

大半のリチウムイオンバッテリーは、電解質としてリチウム塩を含有する炭酸アルキル系の液体溶媒のミックスを使用している。リチウム塩と組み合わせて使用された場合、これらの溶媒は、バッテリーの滑らかで効率的な機能にとって不可欠な特性である、負極と正極のまわりに安定な不活性化膜を形成する能力を有する。しかし、これらの電解質は非常に反応性で可燃性であり、そのため潜在的に安全でない。したがってそのような電解質を用いるバッテリーは、特に過充電され、または125から130を超える温度に置かれたとき、着火または爆発する恐れがある。

【0004】

上記を鑑みると、より安全なリチウムイオンバッテリーを提供することができる代替電解質溶媒を見つけることが望まれる。様々な刊行物に開示された1つの可能な代替電解質溶媒はシリコーンポリエーテルである。これらの溶媒は、非常に高い引火点（通常250を超える）を有し、リチウムバッテリーに一般に使用される炭酸アルキル溶媒と比較してはるかに良好な難燃性を有する。

10

【0005】

リチウムイオン電池における使用に関して有機ポリマー組成物にまつわる不都合の1つは、そのような組成物が、一般に、そのような系においてイオン種の低い易動度により極端に不十分なイオン伝導率（約 10^{-14} S / cm）を有しているということである。1つの可能な解決策は、他の固体ポリマーと比較して、ポリエチレンオキシド（PEO）が数桁大きなイオン伝導率（約 10^{-6} S / cm）を有することを見いだしたWright（例えば、P. V. Wright ; Polymer ; 1973 ; 14 ; p. 589を参照）によって論じられた。伝導率のこの増加は、リチウムイオンを移動させるポリマー中のポリエチレンオキシド鎖の能力によって説明された。この移動はチェーンホッピングによって起こり、これはポリエチレンオキシド鎖の高度のセグメント運動によって容易になる。電解質としてそのような化合物を用いるリチウムイオン二次バッテリーの調製は、Armandらによって提案された（例えば、Armand et al. ; Second International Conference on Solid Electrolytes : St. Andrews, UK ; 20th to 22nd September 1978 ; Paper 6.5を参照）。

20

【0006】

30

これらの2つの刊行物に含まれる開示から、アルカリ金属塩と錯体形成したポリエチレンオキシド（PEO）はイオン導電体として働くことができるが、そのイオン伝導率は、実用化で使用される室温ではあまりに低い（約 10^{-6} S / cm）ことが示された。これは、主としてPEOの結晶性に起因していた。

【0007】

30

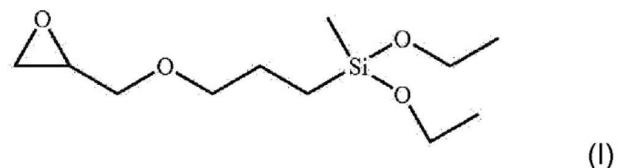
リチウムイオンバッテリーに使用される炭酸アルキル系電解質に関して、これらの化合物は一般に 10^{-3} S / cmから 10^{-2} S / cmの範囲のイオン伝導率を有する。リチウムイオンバッテリーの1つの主要な要件は、特に高い出力密度を達成するためには、室温（すなわち約25）で 10^{-3} S / cmを超えるイオン伝導率を達成することである。リチウムイオンバッテリーがこの性能水準を達成するための可能な電解質溶媒候補として、シリコーンポリエーテルは20年を超える検討がなされているが、これらのポリエーテルの大半は 10^{-3} S / cm未満であるイオン伝導率を有する。

40

【0008】

米国特許出願公開第2009/0035656号明細書に移ると、この刊行物は、グリシジルエーテル官能基を含むシロキサン組成物を開示している。この刊行物に開示された化合物の1つは、シランアルコキシグリシジルエーテル（例えば、下式（I）に示されるジメトキシまたはジエトキシシラングリシジルエーテル）である。この特許でイオン伝導率データは報告されていない。この溶媒に溶解したリチウム塩（1MのLiClO₄）を使用して行われたコイン電池試験によると、69%の充放電効率を報告している。

【化 1】

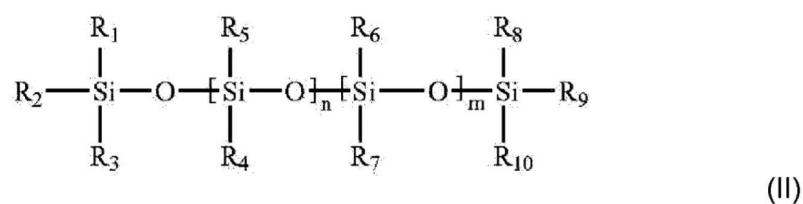


【 0 0 0 9 】

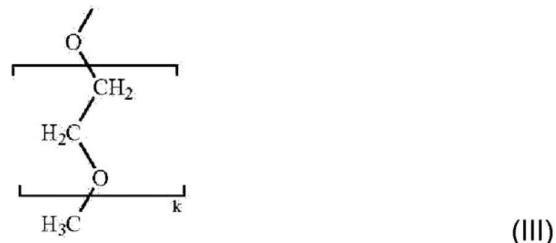
米国特許第7,695,860号明細書に移ると、この特許は、ポリエーテルがスペーサーなしでシロキサン鎖に付加されたシロキサンポリエーテル電解質を開示している。そのような電解質は、スペーサーを含むものと比較したときより高いイオン伝導率を提供すると述べられている。そのような化合物についての一般式は、下式(II)に説明され、ここでnおよびmは、米国特許第7,695,860号明細書において定義された反復単位の数を表す数(整数または分数)である。一実施形態において(米国特許第7,695,860号明細書の実施例2)、nは7と等しく、mは約6.3に等しく；R₁、R₂、R₃、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀はすべてメチル(CH₃)基であり；R₄は、下式(III)に示される群から選択され、ここで例えば、kは3に等しい。

10

【化 2】



20



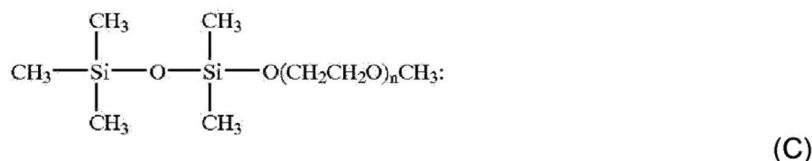
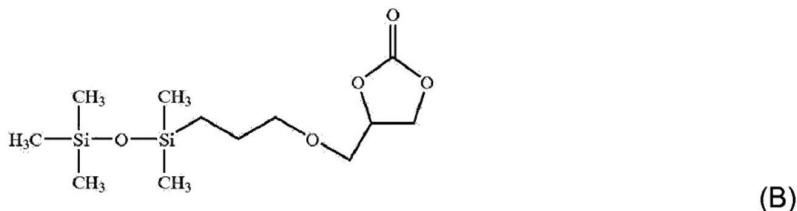
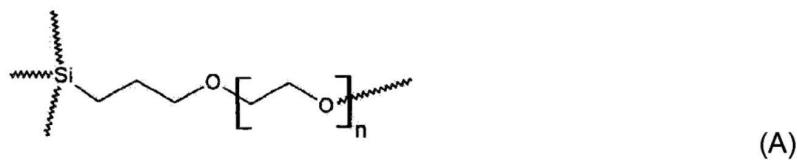
(III)

30

[0 0 1 0]

米国特許出願公開第2005/0170254号明細書に移ると、この刊行物は、炭酸シリコーンアルキル（B）とブレンドされたシリコーンポリエーテルオリゴマー（A）を開示している。LiBOBおよびLiTFSIの塩は、例えば、下に示す式に基づく（A）+（B）または（C）+（B）の混合物に溶解される。炭酸シリコーンアルキルは所与の溶媒中でのリチウム塩の溶解を増強するために主として使用される。この刊行物において報告された最大の室温イオン伝導率は $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ である。

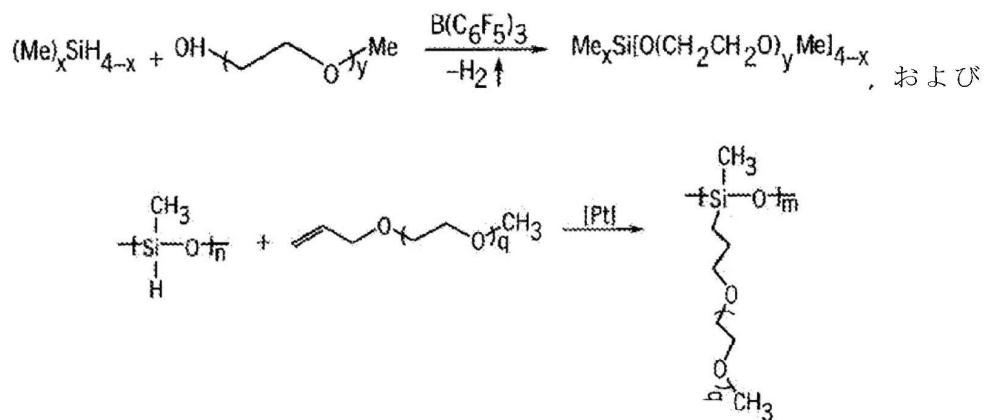
【化 3】



【 0 0 1 1 】

米国特許第7,466,539号明細書に移ると、この特許は、下記反応において説明される以下の化合物に基づく二重層コンデンサのための電解質を開示している。

【化 4】



このように、リチウム系バッテリーに使用することができる電解質組成に関して未解決の必要性および要望が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、シリコーンエポキシ組成物、それを製造する方法およびその使用に関する。一実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシランエポキシポリエーテルである。別の実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシロキサンエポキシポリエーテルである。本明細書において使用される場合、シリコーン化合物という用語は、シランおよびシロキサン化合物を包含する。なお別の実施形態において、本発明は、リチウム系バッテリー、電気化学スーパー・コンデンサおよび他の電気化学デバイス中の電解質溶媒としての使用に適するシリコーンエポキシポリエーテル組成物に関する。

[0 0 1 3]

一実施形態において、本発明は、(a)次の構造：

M¹_a M²_b D¹_c D²_d T¹_e T²_f Q_g

10

20

30

40

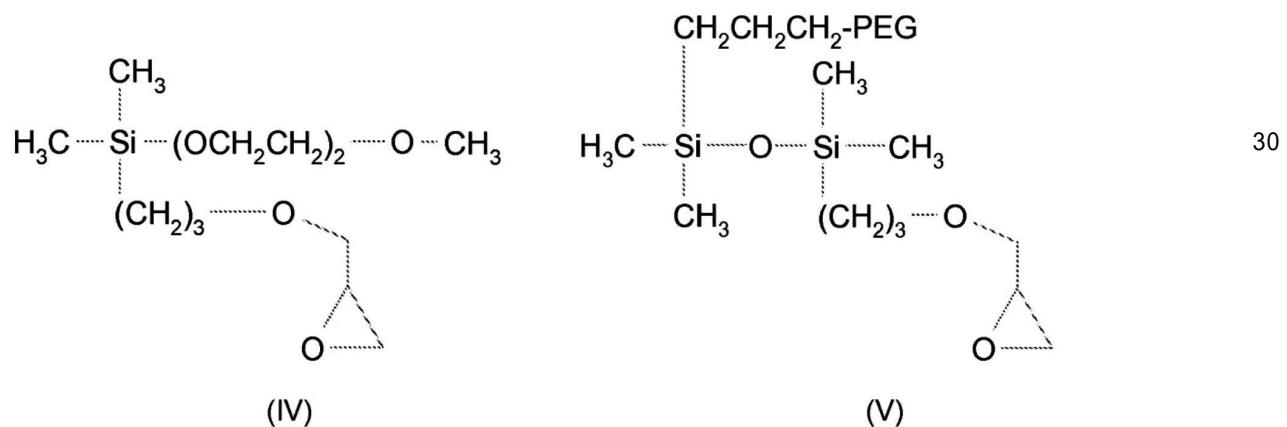
50

によって表される組成物から選択される少なくとも 1 種の化合物を含むシリコン含有ポリエーテル電解質溶媒組成物に関する [式中、 M^1 は、 $R^1 R^2 R^3 S i O_{1/2}$ 、または 1 個もしくは複数のヘテロ原子 O、N および / もしくは S を含有する一価有機ラジカル M' から選択され；ここで、 M^2 は $R^4 R^5 R^6 S i O_{1/2}$ から選択され；ここで、 D^1 は、 $R^7 R^8 S i O_{2/2}$ 、または 1 個もしくは複数のヘテロ原子 O、N および / もしくは S を含有する二価有機ラジカル D' から選択され；ここで、 D^2 は $R^9 R^{10} S i O_{2/2}$ から選択され；ここで、 T^1 は、 $R^{11} S i O_{3/2}$ 、または 1 個もしくは複数のヘテロ原子 O、N および / もしくは S を含有する三価有機ラジカル T' から選択され；ここで、 T^2 は $R^{13} S i O_{3/2}$ から選択され；ここで、 Q は、 $S i O_{4/2}$ 、または 1 個もしくは複数のヘテロ原子 O、N および / もしくは S を含有する四価有機ラジカル Q' から選択され；ここで、 a、b、c、d、e 10 、f および g は、 $0 < a + b + c + d + e + f + g < 50$ かつ $b + d + f + g > 0$ を条件として、 0 または正の整数のいずれかから独立して選択される。]。一実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、および R^{11} は、それぞれ独立して、 1 から約 10 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカル； 1 個または複数のヘテロ原子が、 1 個または複数のハロゲン、O、N またはその任意の 2 個以上の組み合わせから選択され、 1 から約 10 個の炭素原子を有する一価炭化水素ヘテロ原子含有ラジカル；または一価ポリアルキレンオキシド残基から選択される。一実施形態において、 R^4 、 R^9 および R^{13} のいずれもポリアルキレンオキシド残基を含まない場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 M' 、 D' 、 T' または Q' の少なくとも 1 つがポリアルキレンオキシド残基を含むことを条件として R^4 、 R^9 および R^{13} は、それぞれ独立して、オキシラン部分を含む一価ラジカルから選択される。 20

【0014】

別の実施形態において、本発明は、(a)次の構造によって表される組成物から選択される少なくとも 1 つの化合物を含むシリコン含有ポリエーテル電解質溶媒組成物に関する。

【化 5】

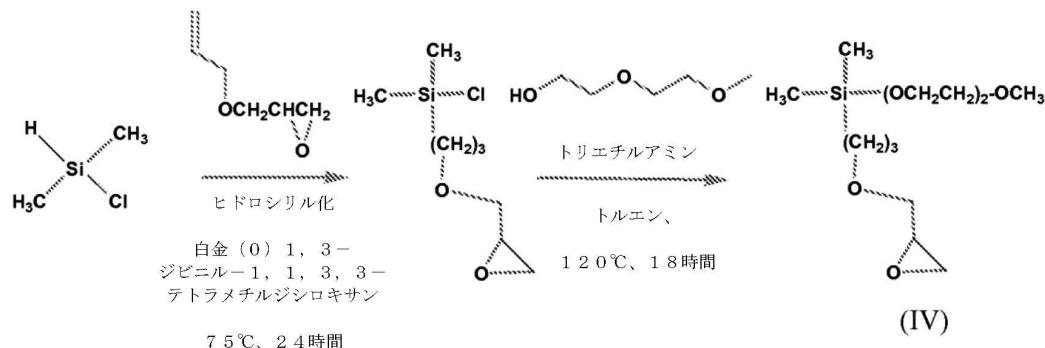


[式中、式 (V) の化合物の PEG 部分は $- (OCH_2CH_2)_4OCH_3$ を表す。]。

【0015】

なお別の実施形態において、本発明は、次の反応スキームに従ってシリコン系電解質溶媒組成物を製造する方法に関する。 40

【化6】

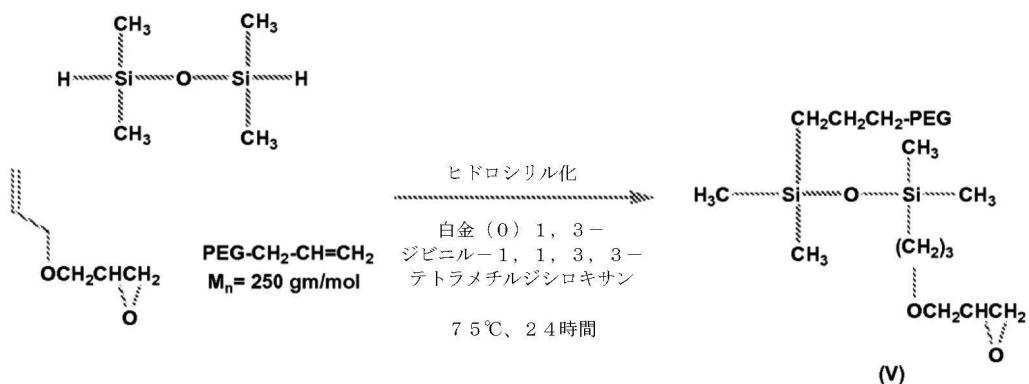


10

【0016】

なお別の実施形態において、本発明は、次の反応スキームによってシリコン系電解質溶媒組成物を製造する方法に関する。

【化7】



20

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、シリコーンエポキシ組成物、それを作製する方法、およびその使用に関する。一実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシランエポキシポリエーテルである。別の実施形態において、本発明のシリコーンエポキシエーテル組成物は、少なくとも1個のエポキシ官能基を含むシロキサンエポキシポリエーテルである。本明細書において使用される場合、シリコーン化合物という用語は、シランおよびシロキサン化合物を包含する。なお別の実施形態において、本発明は、リチウム系バッテリー、電気化学スーパーコンデンサおよび他の電気化学デバイス中の電解質溶媒としての使用に適するシリコーンエポキシポリエーテル組成物に関する。

30

【0018】

リチウムイオンバッテリーに使用される様々な炭酸アルキル系電解質は、 10^{-3} S / cmから 10^{-2} S / cmの範囲の室温イオン伝導率を有する。リチウムイオンバッテリーの、特に高い出力密度のための1つの主要な要件は、室温で 10^{-3} S / cmを超えるイオン伝導率を達成することである。上記のように、シリコーンポリエーテルは、この魔法の数字を達成するためにリチウムイオンバッテリーの可能な電解質溶媒候補として20年を超えて検討されている。再度述べると、大半のシリコーンポリエーテルは、 10^{-3} S / cm未満であるイオン伝導率を有する。

40

【0019】

本特許出願の本文および特許請求の範囲において使用される場合、シリコーンは、シロキサンおよびシラン組成物の両方を包含することを意味する。新規の電解質の合成における支配原理は、低い粘度を有する溶媒である。イオン伝導率が溶液の粘度に反比例し、粘度は一般に直接分子量に比例するので、そのため、イオン伝導率を高めるためには、低分子量シリコーンポリエーテルコポリマーまたはシリコーンポリエーテルオリゴマーが潜在

50

的な液体電解質溶媒と考えられる。

【0020】

当業者に知られているように、最も広く使用されるリチウム塩の1つであるLiPF₆は、シリコーンポリエーテルに十分に溶解せず（約0.3M未満の最大溶解度）、その結果、そのような電解質のイオン伝導率は不十分である。LiBOB（ビスオキサラトホウ酸リチウム）、およびLiTFSI（リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド）などの代替塩は、代替電解質塩と考えることができる。しかし、これらの塩もまたシリコーンポリエーテル中で限られた溶解度を有する。また、これらの塩は、LiPF₆ほど良好なSEI層を形成しない。Rossiら（Polymer Int. 2009, 58, p. 267）およびRossiら（Silicon, 2010, 2, p. 201）に報告されたこれらの溶液のイオン伝導率は、0.8MのLiBOB塩をシランポリエーテルに溶解した場合、室温で 0.89×10^{-3} S/cm、0.8MのLiBOBをシロキサンポリエーテルに溶解した場合、室温で 0.2×10^{-3} S/cmである。
10

【0021】

一実施形態において、本発明は、新規のシリコーンポリエーテル溶媒の選択によってLiPF₆塩の低い溶解性の問題に取り組む。一実施形態において、本発明のシリコーンポリエーテル溶媒は、シリコーンポリエーテルに結合した少なくとも1個のエポキシ基（例えば、グリシジル基）を含む。一実施形態において、そのような組成物が電解質溶媒として使用された場合、LiPF₆の溶解度は、エポキシシリコーンポリエーテル溶媒中で約2Mまで増加する。エポキシポリエーテルのシランおよびシロキサンのどちらのバージョンも本発明の範囲内であり、本明細書において論じられる。エポキシポリエーテル（式（IV））のシランバージョンにおいて、1.25MのLiPF₆を式（IV）に基づく電解質溶媒に溶解した場合、溶解度が増した結果、室温でイオン伝導率が約 1.15×10^{-3} S/cmとなる。下式（V）に基づく電解質溶媒に関して、イオン伝導率は、1MのLiPF₆を溶解した場合、室温で 0.6×10^{-3} S/cmと測定される。
20

【0022】

何らの理論にも束縛されたくないが、本発明の一実施形態において、シリコーン（すなわち、シラン化合物またはシロキサン化合物）上のグリシジル官能基（例えば、エポキシ基）は、溶媒中に存在する微量の水を捕捉する。グリシジル基はまた、LiPF₆の水との反応により形成され得るHFの少なくともいくらかをさらに捕捉することができ、それによって例えば、リチウムイオンバッテリーのサイクル寿命および保存寿命を含むがこれらに限定されない様々な性能基準を改善する。
30

【0023】

一実施形態において、本発明のシリコン含有ポリエーテルは、次の構造：

$$M^{1a}M^{2b}D^{1c}D^{2d}T^{1e}T^{2f}Q_g$$
 によって表されるシランおよび/またはシロキサン組成物のいずれかである[式中、M¹は、R¹R²R³SiO_{1/2}またはM'（1個もしくは複数のヘテロ原子O、Nおよび/またはSを含有する一価有機ラジカル）から選択され；ここで、M²はR⁴R⁵R⁶SiO_{1/2}から選択され；ここで、D¹は、R⁷R⁸SiO_{2/2}またはD'（1個もしくは複数のヘテロ原子O、Nおよび/またはSを含有する二価有機ラジカル）から選択され；ここで、D²はR⁹R¹⁰SiO_{2/2}から選択され；ここで、T¹は、R¹¹SiO_{3/2}またはT'（1個もしくは複数のヘテロ原子O、Nおよび/またはSを含有する三価有機ラジカル）から選択され；ここで、T²はR¹³SiO_{3/2}から選択され；ここで、Qは、SiO_{4/2}またはQ'（1個もしくは複数のヘテロ原子O、Nおよび/またはSを含有する四価有機ラジカル）から選択され；ここで、a、b、c、d、e、fおよびgは、 $0 < a + b + c + d + e + f + g < 50$ かつ $b + d + f + g > 0$ を条件として、0または正の整数のいずれかから独立して選択される。]。R¹、R²、R³、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰、およびR¹¹に関して、これらの基は、それぞれ独立して、1から約10個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカル；1個または複数のヘテロ原子が、1個または複数のハロゲン（すなわち、Br、Cl、Fおよび/またはI）、O、N、またはその任意の2個以上の組み合わせから選択さ
40
50

れ、1から約10個の炭素原子を有する一価炭化水素ヘテロ原子含有ラジカル；または一価ポリアルキレンオキシド残基から選択される。R⁴、R⁹およびR¹³に関して、R⁴、R⁹およびR¹³のいずれもポリアルキレンオキシド残基を含んでいない場合、R¹、R²、R³、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹、M'、D'、T'またはQ'の少なくとも1つがポリアルキレンオキシド残基を含むことを条件として、これらの基は、それぞれ独立して、オキシラン部分を含む一価ラジカルから選択される。

【0024】

一実施形態において、ポリアルキレンオキシドは次の構造：

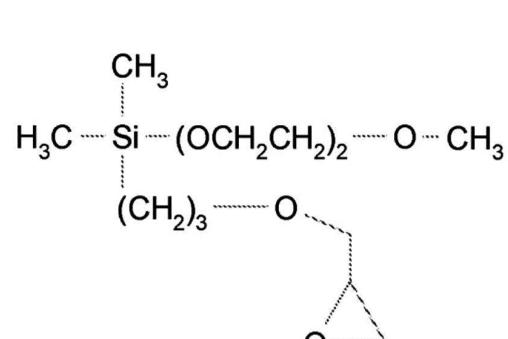


によって表される群から選択される [式中、0 < m + n + z < 20 であることを条件として、mは正の整数であり；ここで、nおよびzは独立して0または正の整数のいずれかである。]。 10

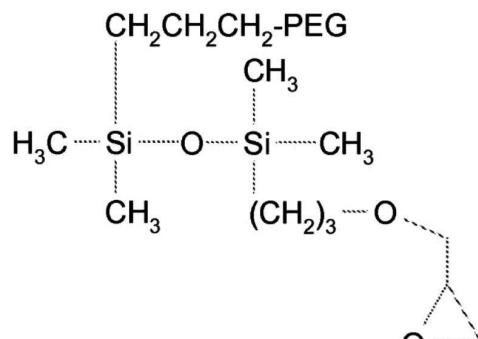
【0025】

別の実施形態において、本発明のシリコン含有ポリエーテルは、下に示す式(IV)および/または(V)によって表されるシランおよび/またはシロキサン組成物である。

【化8】



(IV)



(V)

この実施形態において、式(IV)および/または(V)による化合物は、先行技術の電解質溶媒にとって可能でない水準で様々なリチウム塩（例えば、LiPF₆、LiBOBおよび/またはLiTFSI）を溶解することができる。式(V)の化合物に関して、この化合物のPEG部分は、一実施形態において、-(OCH₂CH₂)₄OCH₃である。しかし、式(V)の化合物はこれに限定されず、むしろ、任意の適切な数の反復単位が式(V)の化合物のPEG部分に含まれてよい。 30

【0026】

一実施形態において、本発明によるシリコン含有電解質溶媒は、最大約2Mの濃度で、最大約1.9Mの濃度で、最大約1.8Mの濃度で、最大約1.7Mの濃度で、最大約1.6Mの濃度で、最大約1.5Mの濃度で、最大約1.4Mの濃度で、最大約1.3Mの濃度で、最大約1.2Mの濃度で、最大約1.1Mの濃度で、または最大約1Mの濃度でも、リチウム塩（例えば、LiPF₆、LiBOBおよび/またはLiTFSI）を溶解することができる。本明細書および特許請求の範囲中のどこか他のところのように、ここでも、個別の範囲が限界を組み合わせて折一式範囲および/または未開示の範囲を形成してもよい。 40

【0027】

一実施形態において、本発明のシリコン系組成物は、様々なリチウム塩の電解質溶媒であり、室温（すなわち標準圧力で約25）で、約0.5mS/cmを超える、または約1mS/cmを超えるイオン伝導率を提供する。本発明の電解質溶媒組成物と組み合わせた使用に適するリチウム塩は、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiTFSI、LiBOB、またはその任意の2種以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない。当業者にとっては明白であろうが 50

、本発明の1種または複数のシリコン系電解質溶媒組成物に少なくとも約0.5Mの、または少なくとも約0.75Mの、または少なくとも約1Mもの水準でそのようなリチウム塩が可溶である限り、当業者に知られている他の適切なリチウム塩を、本発明の1種または複数のシリコン系電解質溶媒組成物と組み合わせて使用することができる。本明細書および特許請求の範囲中のどこか他のところのように、ここでも、個別の範囲が限界を組み合わせて折一式範囲および/または未開示の範囲を形成してもよい。

【0028】

一実施形態において、本発明のシリコン系電解質溶媒組成物は、1種または複数の炭酸アルキル化合物を使用せずに1種または複数の適切なリチウム塩を可溶化することができる。したがって、この実施形態において、本発明の1種または複数のシリコン系電解質溶媒組成物の1種または複数のリチウム塩との混合物は、1種または複数の炭酸アルキル「を含まない」。「～を含まない」によって、本発明の1種または複数のシリコン系電解質溶媒組成物の1種または複数のリチウム塩との混合物は、本発明の1種または複数のシリコン系電解質溶媒組成物と存在する1種または複数のリチウム塩の合計重量に対して、5重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、3重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、1.5重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、1重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、0.5重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、0.1重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、0.01重量パーセント未満の1種または複数の炭酸アルキル、または皆無(すなわち0重量パーセント)の1種または複数の炭酸アルキルを含むことを意味する。本明細書および特許請求の範囲中のどこか他のところのように、ここでも、個別の範囲が限界を組み合わせて折一式範囲および/または未開示の範囲を形成してもよい。

【0029】

別の実施形態において、本発明は、1種または複数のシリコーンエポキシポリエーテル溶媒の1種または複数の炭酸アルキル溶媒とのブレンドに関する。一実施形態において、そのようなブレンドを調製して本発明のシリコーンエポキシポリエーテル溶媒のイオン伝導率をさらに増強することができる。一実施形態において、本発明の約90体積パーセントの1種または複数のシランエポキシポリエーテルを含むブレンドは、約10体積パーセントの1種または複数の炭酸アルキル溶媒とブレンドされる。一事例において、90体積パーセントのシランエポキシポリエーテルは、10体積パーセントの炭酸エチレンと炭酸ジメチルの1対1混合物とブレンドされる。次いで、この混合物は1MのLiPF₆を使用して、イオン伝導率測定にかける。別の実施形態において、本発明の約80体積パーセントの1種または複数のシランエポキシポリエーテルは、20体積パーセントの炭酸エチレンと炭酸ジメチルの1対1混合物とブレンドされる。一事例において、80体積パーセントのシランエポキシポリエーテルは、20体積パーセントの炭酸エチレンと炭酸ジメチルの1対1混合物とブレンドされる。次いで、この混合物は1MのLiPF₆を使用してイオン伝導率測定にかける。なお別の実施形態において、90体積パーセントのシランエポキシポリエーテルは、10体積パーセントの炭酸エチレンと炭酸ジメチルの1対1混合物とブレンドされる。次いで、この混合物は1MのLiTFSIを使用してイオン伝導率測定にかける。なおまた別の実施形態において、本発明の約80体積パーセントの1種または複数のシランエポキシポリエーテルは、20体積パーセントの1種または複数の炭酸アルキル溶媒とブレンドされる。一事例において、80体積パーセントのシランエポキシポリエーテルは、20体積パーセントの炭酸エチレンと炭酸ジメチルの1対1混合物とブレンドされる。次いで、この混合物は1MのLiTFSIを使用してイオン伝導率測定にかける。

【0030】

上記を鑑みると、一実施形態において、本発明は、本発明の1種または複数のシランおよび/またはシロキサン組成物の、1種または複数の炭酸アルキル溶媒とのブレンドに関する。一実施形態において、そのようなブレンド中の本発明の1種または複数のシランおよび/またはシロキサン組成物の量は、少なくとも約90体積パーセント、少なくとも約

10

20

30

40

50

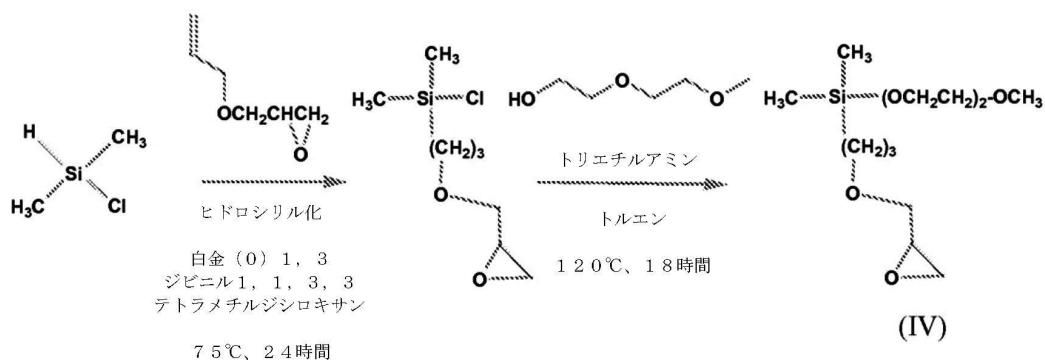
80 体積パーセント、少なくとも約 60 体積パーセント、少なくとも約 70 体積パーセント、少なくとも約 60 体積パーセント、または約 50 体積パーセントであり、ブレンドの残りは 1 種または複数の炭酸アルキルである。適切な炭酸アルキルは、炭酸エチレン、炭酸ジメチルまたはその混合物を含むがこれらに限定されない。一実施形態において、炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合物が使用される場合、約 95 : 5 から約 5 : 95 の範囲で炭酸エチレンと炭酸ジメチルの任意の体積比を使用することができる。一実施形態において、炭酸エチレンと炭酸ジメチルの 1 : 1 混合物は、本発明によるブレンドの炭酸アルキル部分として使用される。本明細書および特許請求の範囲中のどこか他のところのように、ここでも、個別の範囲が限界を組み合わせて折一式範囲および / または未開示の範囲を形成してもよい。

10

【0031】

式 (IV) および (V) の化合物の合成のための代表的な合成経路を以下に論じるが、これに限定されない。上式 (IV) の化合物は、下記の反応に従って合成することができる。

【化9】



20

スキーム 1 一式 (IV) の合成

【0032】

クロロジメチルシラン (15.0 グラム、0.159 モル) およびアリルグリシジルエーテル (19.10 グラム、0.167 モル) を、三首丸底フラスコ中の THF 50 mL に溶解する。これに、白金触媒 (白金 (0) 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン) を添加し、反応は窒素雰囲気中で 75 で 24 時間遂行して付加したグリシジルエーテル部分を有する生成物が得られる。24 時間後、反応混合物を室温に冷却し、トルエン中のジエチレングリコールモノメチルエーテル (19.1 グラム、0.158 モル)、トリエチルアミン (16.08 グラム、0.158 モル) の混合物を滴下添加し、混合物を 120 で 18 時間還流する。反応後、析出した固体は濾過し、新鮮なヘキサンを添加する。固体を濾過し、溶媒は真空中で除去する。スキーム 1 の反応生成物の NMR を実施して、式 (IV) の化合物が形成されたことを確認する。少量の反応体、すなわち、アリルグリシジルエーテルおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルの存在も NMR スペクトルから明白である。

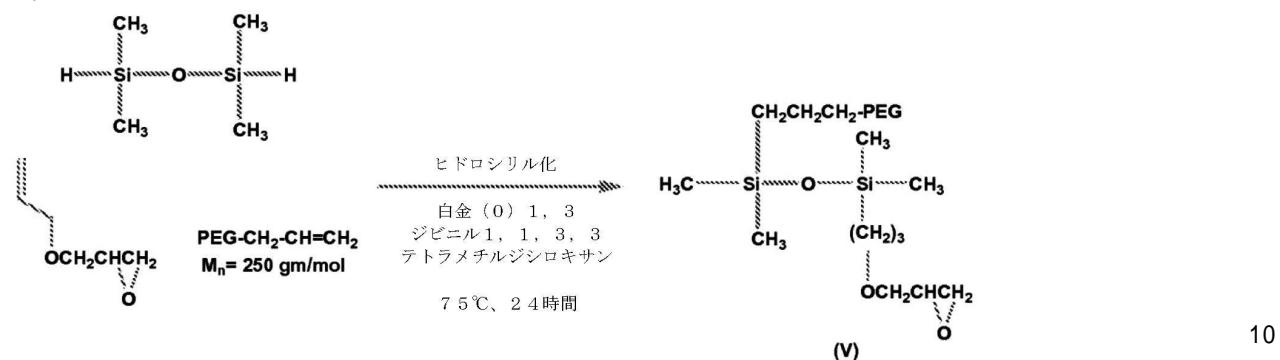
30

【0033】

式 (V) の化合物に移ると、この化合物は下記に示す反応によって合成される。

40

【化10】



スキーム2-式 (V) の合成

【0034】

テトラメチルジシロキサンジヒドリド(20グラム、0.149モル)を、三首丸底フラスコ中のアリルグリシジルエーテル(16.98グラム、0.164モル)およびアリルメトキシポリエーテル($M_n = 250$ グラム/モル-37.25グラム、0.149モル)と合わせる。これに、白金触媒(白金(0)1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)を添加し、反応物は窒素雰囲気下に75で24時間加熱して式(V)の化合物が得られる。スキーム2の反応生成物のNMRを実施して、式(V)の化合物が形成されたことを確認する。少量の反応体、すなわち、アリルグリシジルエーテルおよびアリルメトキシポリエーテルの存在もNMRスペクトルから明白である。

20

【0035】

イオン伝導率の測定：

下表1に詳述される様々な濃度で溶媒として働く式(IV)および(V)の化合物を用いて、LiPF₆塩を式(IV)および式(V)の両方に様々な濃度で溶解する。本明細書に含まれる実施例のすべてで得られた溶液のイオン伝導率は、Hach Sension 7伝導率計を使用して測定する。イオン伝導率の値は、下表1から3に報告する。

【表1】

LiPF₆を使用するイオン伝導率測定

溶媒	イオン伝導率 (mS/cm)	温度 (°C)
式(IV) - 1.00M	1.01	24.6
式(IV) - 1.25M	1.15	25.0
式(IV) - 1.50M	1.10	25.1
式(V) - 1.00M	0.60	27.1

30

【0036】

同様に、イオン伝導率測定は、式(IV)の化合物中の様々な濃度でLiTFSIを使用して求められる。この事例において、式(IV)の化合物は、表2に詳述するLiTFSIの様々な濃度について溶媒として働く。

【表2】

LiTFSIを使用するイオン伝導率測定

溶媒	イオン伝導率 (mS/cm)	温度 (°C)
式(IV) - 0.8M	1.35	25.0
式(IV) - 1.0M	1.40	25.0
式(IV) - 1.25M	1.27	25.0

40

【0037】

炭酸エチレン(EC)と炭酸ジメチル(DMC)の1:1混合物を式(IV)の化合物と共に使用して調製した溶媒ブレンドに溶解した1MのLiPF₆のイオン伝導率を、表3に詳述するように調製する。一事例において、90体積パーセントの式(IV)を、10体積パーセントの炭酸エチレン(EC)と炭酸ジメチル(DMC)の1対1混合物とブレンドする。別の実施形態において、約80体積パーセントの式(IV)を、20体積パ

50

一セントの炭酸エチレン(E C)と炭酸ジメチル(D M C)の1対1混合物とブレンドする。次いで、結果として得られた溶液のイオン伝導率が上記のように求められる。その結果は表3に含まれている。

【表3】

1 MのL i P F₆を使用するブレンド溶媒中のイオン伝導率測定

1 MのL i P F ₆ のための溶媒ブレンド	イオン伝導率 (mS/cm)	温度 (°C)
90%の式(IV) / 10%の1:1 E C / D M C	1.7	26.0
80%の式(IV) / 20%の1:1 E C / D M C	2.5	26.0

10

【0038】

さらに、炭酸エチレン(E C)と炭酸ジメチル(D M C)の1:1混合物を式(IV)の化合物と共に使用して調製した溶媒ブレンドに溶解した1 MのL i T F S Iのイオン伝導率を、表4に詳述するように調製する。一事例において、90体積パーセントの式(IV)を、10体積パーセントの炭酸エチレン(E C)と炭酸ジメチル(D M C)の1対1混合物とブレンドする。別の実施形態において、約80体積パーセントの式(IV)を、20体積パーセントの炭酸エチレン(E C)と炭酸ジメチル(D M C)の1対1混合物とブレンドする。次いで、上記のように、結果として得られた溶液のイオン伝導率が求められる。その結果は表4に含まれている。

20

【表4】

1 MのL i T F S Iを使用するブレンド溶媒中のイオン伝導率測定

1 MのL i T F S Iのための溶媒ブレンド	イオン伝導率 (mS/cm)	温度 (°C)
90%の式(IV) / 10%の1:1 E C / D M C	2.1	26.0
80%の式(IV) / 20%の1:1 E C / D M C	3.1	26.0

【0039】

したがって、表1から4に含まれるデータからわかるように、本発明のシリコン系電解質溶媒組成物は、室温で様々な濃度で望ましいイオン伝導率を与える。上記の観点から、本発明の化合物は、一実施形態において、リチウムイオンバッテリー、電気化学スーパー・コンデンサ(ウルトラコンデンサ)、リチウムイオンコンデンサなどにおける電解質溶媒として使用するのに適している。

30

【0040】

特許法にしたがって本発明の最良の態様および特定の実施形態が述べられたが、本発明の範囲はこれに限定されず、むしろ添付の請求の範囲による。したがって、本発明の趣旨および範囲内の他の変形が可能であり、当業者に想起されよう。

フロントページの続き

(72)発明者 グプタ ニーラジ

インド共和国 560037 バンガロール マラサハリ エアポート ロード プルヴァ リヴィ
イエラ アールジェイ 807

(72)発明者 シバスプラマニアン カルティケヤン

インド共和国 560048 バンガロール ガルダチャパルヤ ホワイトフィールド フーディ
ロード ブリゲード メトロポリス イー 402

(72)発明者 ブカン モンジット

インド共和国 560066 バンガロール ホワイトフィールド ロード エピップ 122

審査官 市川 篤

(56)参考文献 特開2004-235141(JP,A)

特開2009-038028(JP,A)

特開2005-154697(JP,A)

特開2003-208816(JP,A)

特開2001-118578(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M10/05-10/0587

C07F 7/08

H01G 9/00- 9/28

H01G11/00-11/86

H01M 6/16

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)