

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7202368号
(P7202368)

(45)発行日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(24)登録日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(51)Int.Cl. F I

H O 1 M 10/0565 (2010.01)

C O 8 K 3/24 (2006.01)

C O 8 L 3/02 (2006.01)

C O 8 L 5/00 (2006.01)

C O 8 L 71/02 (2006.01)

H O 1 M 10/0565

C O 8 K 3/24

C O 8 L 3/02

C O 8 L 5/00

C O 8 L 71/02

請求項の数 11 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-517426(P2020-517426)	(73)特許権者	390035448
(86)(22)出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)		フォルシュングスツェントルム・ユーリッ
(65)公表番号	特表2021-500697(P2021-500697A)		ヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレン
(43)公表日	令和3年1月7日(2021.1.7)		クテル・ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/DE2018/000278		ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘ
(87)国際公開番号	W02019/080950		ルムーヨーネンーストラーセ(番地なし)
(87)国際公開日	令和1年5月2日(2019.5.2)	(74)代理人	100069556
審査請求日	令和3年5月7日(2021.5.7)		弁理士 江崎 光史
(31)優先権主張番号	102017010000.4	(74)代理人	100111486
(32)優先日	平成29年10月27日(2017.10.27)		弁理士 鍛冶澤 實
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(74)代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74)代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無溶剤の固体電解質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン伝導性のポリマーマトリックスとリチウム塩とを含み、
前記ポリマーマトリックスが、少なくとも1つの線状ポリマーと少なくとも1つの環状分子とを含む少なくとも1つの擬ポリロタキサンを有し、
前記リチウム塩が、前記ポリマーマトリックス中に配置されており、少なくとも部分的に前記ポリマーマトリックスに化学結合されている、
再充電可能なりチウムイオン二次電池に使用するための無溶剤のポリマー電解質であって、
前記ポリマーマトリックスが、

一 完全に又は部分的に化学修飾された少なくとも1つのシクロデキストリンを有する少なくとも1つの擬ポリロタキサンを有し、前記シクロデキストリンの存在するヒドロキシル基は、官能基により部分的に又は完全に修飾されており、
二前記官能基は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基(C_n、ここでn≦5)、または最大20個の繰り返し単位を有する短鎖ポリマー基を含む、
ことを特徴とする、無溶剤のポリマー電解質。

【請求項2】

前記ポリマーマトリックスの擬ポリロタキサが、線状ポリマーとしてポリエチレンオキシドを含む、請求項1に記載のポリマー電解質。

【請求項3】

前記ポリマーマトリックスの擬ポリロタキサンが、分子量が $500\text{ g/mol} \sim 1000\text{ g/mol}$ の間の線状ポリマーを有する、請求項1又は2に記載のポリマー電解質。

【請求項4】

25°C で少なくとも 10^{-4} S/cm のイオン伝導率を有する、請求項1～3のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

【請求項5】

前記擬ポリロタキサンの重量を基準として1～5重量%の重量割合で、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）、ポリ（プロピレンオキシド）（PPO）、ポリ（アクリロニトリル）（PAN）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリ（ビニリデンジフルオリド）（PVDF）、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン及びポリ（ビニリデンジフルオリド）-ヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）、並びにこれらの添加剤の誘導体及び／又はこれらの添加剤の任意の組合せの群から選択される、少なくとも1種の追加の添加剤を含む、請求項1～4のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

10

【請求項6】

過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ヘキサフルオロヒ酸（V）リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、オキサリルジフルオロホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、フルオロアルキルリン酸リチウム（ $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ ）、リチウムビスペルフルオロエチルスルホニルイミド（ LiBETI ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（ LiTFSI ）の群から選択されるリチウム塩、又はこれらの塩の任意の組合せを含む、請求項1～5のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

20

【請求項7】

アノードと、カソードと、請求項1～6のいずれか一つに記載の無溶剤の乾燥ポリマー電解質とを備える、リチウム二次電池。

【請求項8】

リチウムイオン電池、充電可能なりチウム金属電池、リチウム硫黄電池若しくはリチウム空気電池を含む、請求項7に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項9】

少なくとも1Cのレートでの充電能を有する、請求項7又は8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】

少なくとも1Cの充放電電流で、少なくとも200サイクルにわたり少なくとも 110 mAh/g の比容量で安定な長期間サイクル過程を有する、請求項7～9のいずれか一つに記載のリチウム二次電池。

【請求項11】

最初の充放電サイクルにおいて少なくとも96%のクーロン効率を有する、請求項7～10のいずれか一つに記載のリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、商業的な再充電可能なりチウムイオン電池の分野、特にそのようなりチウムイオン電池で使用できる無溶剤の乾燥固体電解質に関する。特に、本発明は、そのような電解質の新規の製造方法及び新規のリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ほとんどの商業的な再充電可能なりチウムイオン電池では、可燃性の液体電解質が使用さ

50

れる。これらの系での大きな不利点は、一方で、液体電解質の高い安全リスクであり^[1]、他方で、これらの電解質の耐劣化性である^[2, 3]。したがって、液体電解質が、例えばポリマー電解質、セラミック又はガラスに置き換えられた十分に無溶剤の全固体電池に向けてますます研究が進められている。

【0003】

無溶剤の固体電解質の使用によって、電池の安全性及び耐劣化性は明らかに高まる。無機セラミック固体電解質は高い伝導率を特徴とするが、電解質とカソードとの間の電気抵抗がしばしば非常に高く、そのような固体電解質の加工は大抵困難であり、またリチウム金属に対する十分な安定性が保証されないため、これまで工業的に使用することはできなかった^[4, 5]。

【0004】

市販のリチウムポリマー電池 (LiPo) では、しばしばポリエチレンオキシド (PEO) ポリマーが使用されるが^[6]、室温で PEO 又は PEO 誘導体の達成可能なイオン伝導率は、高い性能を達成するには低すぎる^[7, 8, 9]。

【0005】

したがって、多くの研究では、PEOの化学修飾、コポリマーの形成又は別のポリマークラス (ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリホスファゼン等) の使用によって、ポリマー電解質の伝導率を狙い通りに高めることが試みられている^[10, 11, 12, 13]。

【0006】

イオン液体^[14, 15] 又は液体溶剤^[16, 17] の (最大90重量%) の添加によって、より高いイオン伝導率の達成が試みられるゲルポリマー電解質も既に文献に記載されている。

【0007】

しかしながら、そのような場合に、もはや純粋な固体電解質については報告できず、安全リスクだけでなく、起こり得る機械的不安定性が残る。さらに、イオン液体の使用は、現在でもまだ非常に費用がかかり、多くの場合あまり環境に優しくない^[13]。

【0008】

さらに、既存の研究から、特に、商業的な用途のために非常に重要なリチウム金属電極を備える電気化学セルのサイクル過程を、達成可能なイオン伝導率 (室温で $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ の範囲)、急速充電能への可能性、及び非常に高いクーロン効率 (充電容量と放電容量との比率から計算される充放電効率) を伴う長期安定なサイクル過程に関してなお大幅に改善しなければならないことが明らかになる。

【0009】

さらに、多くの研究では、乾燥した、すなわち無溶剤のポリマー電解質は使用されない。その理由は、かなり低い割合の液体電解質によって既に、妥当に高いイオン伝導率 ($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$) だけでなく、不可欠なカソードへの接触も保証できるからである。しかし、これらの液体電解質の割合は、安全リスクを中期的に大幅に高める場合がある。純粋に乾燥した電解質のみが使用される既存の研究では、適切な使用可能な比容量を達成するために、主として非常に遅い充放電電流 (1C未満のレート) が用いられる^[10, 18, 19, 20, 21]。

【0010】

来たるべき全国的なエレクトロモビリティの意図において、電池の (1C以上のレートでの) 急速充電能は、電気自動車用の充電ステーションでの不可欠な滞在時間を適正に制限するために非常に重要であり、所望されている。さらに、これらの乾燥した概ね安全なポリマー電解質を商業的な用途に使用可能にするために、電池はできるだけ多くの充放電サイクルにわたって一貫して高い比容量を有することが望まれる。

【0011】

ポリロタキサンは、環状 (環式) 分子が線状ポリマー上に通されて存在する超分子構造物である (図1を参照)。シクロデキストリンは、これらの構造物でホスト分子として使用

10

20

30

40

50

される最もよく知られた環状分子である。シクロデキストリンの他に、クラウンエーテル及び別の大環式分子、例えばピラー [n] アレーン ($n = 5 \sim 10$)、ククルビットウリル又はカリックス [n] アレーン ($n = 4 \sim 8$) も線状ポリマー上に通される特性を有する。ポリロタキサンでは、主鎖型ポリロタキサンと側鎖型ポリロタキサンとの間で区別することができる。ピラー [n] アレーンは、複数の 1, 4-ヒドロキノン単位から構成されており、それらが互いにパラ位で連結されている大環式分子である。ピラー [n] アレーンは、ホスト-ゲスト化学において重要な役割を担うククルビットウリル及びカリックスアレーンに構造的に似ている。ククルビットウリルは、同様にグリコールウリル ($= C_4H_2N_4O_2$) モノマー単位から構成されており、該モノマー単位がメチレン架橋 ($-CH_2-$) によって連結されており、その縁部に酸素原子を有する大環式分子である。ククルビットウリルは、部分的に閉じた空洞を形成する。カリックス [n] アレーンは、同様にフェノールとアルデヒドとからのヒドロシアルキル化生成物を基礎とする $n = 4 \sim 8$ の大環式分子又は環式オリゴマーである。

10

【0012】

線状ポリマー鎖は、好ましくは末端に、環状分子が線状ポリマーから滑り抜けることを防ぐ立体的な要求の厳しい「ストッパー」を有し得る。この場合に、適切なストッパーとしては、特に、線状ポリマーを末端で修飾する嵩高い大きな官能基が該当する。そのため、線状ポリマー鎖は、この形状ではむしろダンベルに似ている。

【0013】

シクロデキストリンは、環式オリゴ糖に属する化合物クラスである。シクロデキストリンはデンプンの環状分解生成物である。シクロデキストリンは、 α -1, 4-グリコシド結合されたグルコース分子からなる。それによって、中央に空洞を有する円環構造が生ずる。

20

【0014】

シクロデキストリンを構成するグルコース単位の数に応じて、シクロデキストリンは違った呼び方がなされる (図2を参照)。ギリシャ文字を接頭辞として用いて、

- ・ α -シクロデキストリン: n = グルコース分子 6 個 (空洞直径/高さ: 4.7 ~ 5.3 Å / 7.9 Å)

- ・ β -シクロデキストリン: n = グルコース分子 7 個 (空洞直径/高さ: 6.0 ~ 6.5 Å / 7.9 Å)

30

- ・ γ -シクロデキストリン: n = グルコース分子 8 個 (空洞直径/高さ: 7.5 ~ 8.3 Å / 7.9 Å)

が区別される。

【0015】

この場合に、ポリマーとシクロデキストリンとの間に共有結合的な相互作用は存在しない。しかしながら、シクロデキストリンの内腔の疎水性特性は、親水性水分子と比べて疎水性ポリマーについてエネルギー的な利点をもたらす。シクロデキストリンが水に溶解して存在すると、シクロデキストリンの疎水性空洞内に常に親水性の水分子が存在することから、これはエネルギー的に見てかなり不利である。それに続いて疎水性ポリマーが加えられ、水分子が空洞から押しのけられて、エネルギーが放出される。

40

【0016】

シクロデキストリンはグルコース分子から構成されているため、シクロデキストリンは、多くのヒドロキシル基を有し、そのおかげで、それぞれのシクロデキストリン間に多数の安定促進的な水素架橋結合を形成できる。これらの水素架橋結合はシクロデキストリン環内に形成することもでき、ポリマー鎖上の、隣り合って配置されたシクロデキストリン間に形成することもでき、或いは隣接したポリマー鎖の 2 つのシクロデキストリン間に形成することもできる。これによって一般的に多かれ少なかれ硬質した整列した「チューブ」又はチャンネルも生ずる (図3、左側)。

【0017】

ポリロタキサン及び擬ポリロタキサン (ストッパーなしのロタキサン) は、時々電解質と

50

しての使用について調査され、その際、シクロデキストリンチャネルの特殊な構造によって、リチウムイオンのより迅速な輸送が保証され、したがって、高いイオン伝導率が達成されると言われている。しかしながら、これまでに公知の系で達成可能であったイオン伝導率はなお明らかに低すぎて（一般的には、 60°C で $10^{-7}\sim 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ の範囲）、それを用いて電気化学的サイクル過程を実施することはできない^[22, 23, 24]。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の課題は、これまでの従来技術からの不利点、特に低いイオン伝導率を克服し、室温で少なくとも 10^{-4} S/cm のイオン伝導率を有する、リチウムイオン電池に使用するための新規の乾燥した、すなわち無溶剤の固体電解質を提供することである。さらに、該固体電解質は、好ましくは、高められたリチウムイオン伝導率を有することが望まれる。ここで、リチウムイオン伝導率は、リチウムイオンによってのみ生ずる伝導率の割合を表す。リチウムイオン伝導率は決まって輸率によって示され、それはできる限り1の値を取ることで、すなわち、伝導率の100%がリチウムイオンの移動によってもたらされることが望まれる。

10

【0019】

さらに、本発明の課題は、そのような新規の乾燥固体電解質のための対応する製造方法を挙げることである。

20

【0020】

さらに、改善された伝導率を有するだけでなく、改善された長時間安定性を有する、改善されたりチウムイオン二次電池を提供することが課題である。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の課題は、主請求項の特徴を有する乾燥固体電解質及び従属請求項の特徴を有するリチウムイオン二次電池によって解決される。

【0022】

それらの固体電解質及びリチウムイオン二次電池の有利な実施形態は、それらに従属する請求項から明らかになる。

30

【0023】

本発明の主題

本発明の範囲において、化学修飾ポリロタキサンが、有利にはリチウムイオン電池のための乾燥固体電解質として、すなわち無溶剤のポリマー電解質として使用するのに適していることが判明した。

【0024】

ポリロタキサンは、環状分子が輪のように軸としての線状の鎖状ポリマー上に通されて存在する超分子構造物である。シクロデキストリン及びクラウンエーテルは、これらの構造物でこれまでに輪として使用されてきた最もよく知られた環状分子である。この場合に環分子と鎖分子とは機械的に連結しているが、互いに共有結合されていない。本発明によれば、主鎖型ポリロタキサンだけが含まれる。

40

【0025】

しかしながら、上述の構造物は、既に述べた分子間相互作用及び分子内相互作用に基づいて、迅速なリチウムイオン輸送を可能にするには硬質すぎるという不利点がある。

【0026】

したがって、本発明では、形成された複合体の、通常ヒドロキシル基によって生ずる分子間及び分子内水素架橋結合を減少させるために、これまで使用されていたポリロタキサンを狙い通りに化学修飾した。これにより、より低い結晶性（硬質性）の材料が得られることとなる。

この場合に、ポリロタキサンの環状分子、特にこれまでに使用されていたシクロデキスト

50

リン並びにクラウンエーテル及び別の大環状分子、例えばピラー [n] アレーン (n = 5 ~ 10)、ククルビットウリル又はカリックス [n] アレーン (n = 4 ~ 8) に本発明による修飾がなされる。

【0027】

本発明によれば、シクロデキストリンのヒドロキシル基は、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基若しくはアルキニル基等の別の官能基によって、或いはまた短鎖ポリマー基（すなわち、最大20個の繰り返し単位を有する鎖）によって、部分的に又は完全に置換される（修飾される）。例えば、本発明の意味においては、メチル基又はポリカプロラクトン基も、存在するヒドロキシル基の適切な修飾であるということである。

【0028】

クラウンエーテルの場合には、その骨格に修飾が行われ、そこに、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基等の官能基、或いはまたは短鎖ポリマー基（すなわち、最大20個の繰り返し単位を有する鎖）が共有結合的に組み込まれる。

【0029】

リチウム伝導率を高めるために、いわゆる単一イオン伝導体が適していることが判明し、その場合、添加されたりチウム塩のアニオンは、有利にはポリマー側鎖に化学結合し、それによりイオン伝導率に全く寄与しないか又は少ししか寄与しない。

【0030】

この場合に、添加されたりチウム塩のアニオンおよびまたポリマー側基が、両方が互いに反応し得ることで、アニオンが側基に化学結合するように修飾される。

【0031】

特にこの場合に、効率的で立体特異的な環境に優しい反応が高収率で行われるクリックケミストリーの概念が使用される。

【0032】

具体的な場合には、チオール-エンクリック反応の概念を使用でき、その場合ポリマー側基がアリル基を備え、一方、添加されるリチウム塩のアニオンがチオール基を含む。温度及び／又はUV光の使用下及び開始剤の存在下で、チオール-エンクリック反応が狙い通りに進行し得る。

輸率を改善するために、本発明によれば、添加されるリチウム塩のアニオンをポリマー側基に化学結合させることで、リチウムイオンが唯一の移動化学種である単一イオン伝導体が生ずる。

【0033】

輸率は、カチオン（リチウムイオン）によってのみ輸送される全電流の分率を示し、0 ~ 1の間の値を取り得る。輸率は、リチウム／ポリマー電解質／リチウムの対称的なセル構造で測定される。

【0034】

本発明により修飾されたシクロデキストリン分子は、有利には、互いに化学的相互作用をほとんど示さず、一般にシクロデキストリンとポリマーとの比率も変えられる。特にこの修飾により、線状ポリマー鎖上に通した修飾シクロデキストリンは、通常、非修飾シクロデキストリンより相互の距離が長いこととなる（図2を参照）。

【0035】

この場合に、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、及びまた γ -シクロデキストリンは修飾形態で使うことができる。これらのシクロデキストリンの混合物も可能であり、本発明の範囲内では適している。

【0036】

このように、超分子構造物全体が改変され、個々の形成されたチャネル又はチューブの硬質性はより低くなる。これらのフレキシブルな構造は、またしても有利には迅速なリチウムイオン輸送を可能にする。

【0037】

化学修飾の他に、本発明により修飾されたポリロタキサンは、特定の実施形態では、環状

10

20

30

40

50

分子が線状ポリマー鎖から滑り抜けるのを有利に妨げる、嵩高い大きな末端基を少なくとも部分的に末端に有する線状ポリマー鎖も有する。

【0038】

そのような嵩高い末端基は、例えば、使用される線状ポリマー鎖がその末端に、重合し得ることで嵩高い大きな末端基をもたらす官能基を少なくとも部分的に有することによって得ることができる。

【0039】

さらに、実験的試験により、修飾シクロデキストリンに基づく複合体において、形成されたチャンネルの外側のリチウムイオンの割合が、無修飾シクロデキストリンに基づく複合体の場合よりも高いことが示される。

10

【0040】

これらの認識は、最高のコンピューターシミュレーションによっても確認される。すなわち、本発明では、リチウムイオン輸送の主要なメカニズムは、おそらく、形成されたポリロタキサンのチャンネル構造の外側のリチウムイオンが、修飾シクロデキストリンの官能基に沿って輸送され、公知の文献に記載されるようにチャンネルの内側でポリマーに沿って輸送されないことに基づくと考えられる。

【0041】

さらに、本発明による修飾によって、環状シクロデキストリン分子へのリチウムイオンの配位が改善されるため、修飾シクロデキストリンに沿ったりリチウムイオンの輸送は有利に影響されるか又は最適化される。

20

【0042】

そのような修飾ポリロタキサンの製造は、比較的簡単に実行することができる。シクロデキストリンはデンプンの分解生成物であるため、非常に廉価で環境に優しい出発物質である。また、シクロデキストリンの修飾及びポリロタキサンの製造は、簡単で廉価な拡張性の良い合成を介して実現することができる。

【0043】

結果として、乾燥した、すなわち無溶剤のポリマー電解質は、リチウムイオン伝導性ポリマーマトリックスと、該ポリマーマトリックス中に分布しており、少なくとも部分的に該ポリマーマトリックスによって化学結合されるリチウム塩とを含む充電可能なりチウム二次電池に使用するために提案される。

30

【0044】

本発明によるポリマー電解質は、少なくとも1つの線状ポリマーと、該線状ポリマーの周りに配置されている、例えば修飾されたシクロデキストリン及び／又はクラウンエーテル等の環状分子とを含む少なくとも1つのポリロタキサンを含むリチウムイオン伝導性ポリマーマトリックスを有する無溶剤の電解質である。

【0045】

線状の鎖状ポリマーは、特にポリエチレンオキシド (PEO) 又はPEO誘導体であり得る。線状分子の分子量は、500 g/mol ~ 10000 g/mol の間であり、特に有利には1000 g/mol ~ 3000 g/mol の間である。

【0046】

本発明によれば、環状分子は、完全に又は部分的に化学修飾されたシクロデキストリン及び／又はクラウンエーテルである。それは、環状分子に存在するヒドロキシル基が、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基 (C_n 、ここで $n \leq 5$) 等の官能基、或いは短鎖ポリマー基 (すなわち、最大20個の繰り返し単位を有する鎖) で、部分的に又は完全に修飾されていると理解される。

40

【0047】

リチウム塩としては、特に以下のリチウム塩：

過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、

ヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$)、

テトラフルオロボロ酸リチウム ($LiBF_4$)、

50

ヘキサフルオロヒ酸 (V) リチウム (LiAsF_6)、
 トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、
 リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、
 ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム (LiBOB)、
 オキサリルジフルオロホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、
 硝酸リチウム (LiNO_3)、
 フルオロアルキルリン酸リチウム ($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$)、
 リチウムビスペルフルオロエチルスルホニルイミド (LiBETI)、
 リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、
 リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、
 リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (LiTFSI)、
 又はこれらの塩の任意の組合せ
 が、本発明によるポリマー電解質中で使用するのに適している。

10

【0048】

本発明によれば、ポリマーの繰り返し単位と塩との比率は、3 : 1 ~ 20 : 1 である。

【0049】

ポリマー電解質の有利な実施形態では、ポリマー電解質は、ポリマーマトリックスの他に
 なおも追加の添加剤を有し得る。これらの添加剤は、ポリロタキサン構造物の外側に存在
 し、シクロデキストリン又はクラウンエーテルによって閉じ込められない。

【0050】

添加剤は、改善された皮膜形成のため、或いはポリマー皮膜のより大きな機械的安定性の
 ために用い得る。通常、添加剤は、ポリロタキサンを基準として最大5重量%で使用し得
 る。

20

【0051】

本発明の意味において適した添加剤としては、特に

ポリプロピレンオキシド (PPO)、

ポリアクリロニトリル (PAN)、

ポリメチルメタクリレート (PMMA)、

ポリビニリデンジフルオリド (PVDF)、

ポリ塩化ビニル (PVC)、

ポリジメチルシロキサン (PDMS) 及び

ポリビニリデンジフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、

並びにこれらの添加剤の誘導体及び／又はこれらの添加剤の任意の組合せ
 を挙げることができる。

30

【0052】

また、ポリエチレンオキシド (PEO) を添加剤として添加することもできる。しかしな
 がら、この場合にそのPEO上には、もはや何も通されておらず、例えばより良好な皮膜
 形成の添加剤として用いられる。

【0053】

これらの添加剤は、好ましくは、ポリロタキサンを基準として0重量%超から5重量%ま
 での重量割合で使用し得る。

40

【0054】

本発明により化学修飾された系は、上述の構造改変に基づき、特に室温で大幅に増加した
 イオン伝導率を示す。大幅な増加とは、この場合にはこれまでの従来技術と比較して少な
 くとも3桁の改善を意味する。

【0055】

さらに、本発明により化学修飾された系は、改善された電気化学的安定性を示し、その際
 、産業用途に不可欠の安定な長期サイクル過程も、新たに開発された乾燥ポリマー電解質
 によってリチウム/ LiFePO_4 セルにおいて高い充放電電流 ($\geq 1\text{C}$) で再現性良く
 実現できる。電池のサイクル過程は、充電過程及び放電過程を含み、すなわち決められた

50

エネルギー量が蓄電池に充電され、再びまたそこから取り出された場合を含む。

【0056】

本発明の特定の実施形態では、線状ポリマーは、少なくとも1つの末端に1つ又は複数の官能基を有するが、この官能基は、重合することもでき、それにより、特に嵩高い大きな末端基を形成する。

【0057】

本発明により提供される修飾ポリロタキサンは、乾燥ポリマー電解質として使用するための新しい物質クラスとして、急速充電能において特定の利点を示し、更にエネルギー貯蔵システム、特にリチウムイオン電池における高い伝導率を示す。

【0058】

この新しい物質クラスは、更に有利には、カソード及びアノードにおけるバインダーとして、液体電解質における添加剤として、ゲルポリマー電解質として、ポリマーで被覆されたアノード及びカソードを備える全固体電池として、多層系におけるセパレーターとして、そして例えばブロックコポリマー等の様々なポリマーの組合せにおいて使用することができる。

【0059】

しかしながら、本発明により提供される修飾ポリロタキサンは、新しい物質クラスとして、しかし電解質としての使用に単に限定されるだけでなく、一般的に、種々の材料からなる個々の層が互いに組み合わせることで、有利には個々の層の肯定的特性が互いに組み合わせる多層系においても使用することができる。

【0060】

詳細な説明部

さらに、本発明を、例、図面、及び表に基づきより詳細に説明するが、それが広い保護範囲の限定をもたらすべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】ポリロタキサンの構造の概略図を示す（上部：両末端に「ストッパー」を有する主鎖型ポリロタキサン、下部：側鎖型ポリロタキサン）。

【図2】シクロデキストリンの修飾。

【図3】無修飾ポリロタキサン（左側）及び本発明により修飾されたポリロタキサン（右側）の構造の比較。

【図4】伝導率測定。

【図5】本発明による乾燥ポリマー電解質を備える本発明によるリチウム/LiFePO₄電池のサイクル過程の調査結果。

【図6】a) 無修飾ポリロタキサン及びb) 化学修飾ポリロタキサンの電気化学安定窓についての調査結果（ここで示される試料においては、ポリロタキサンのヒドロキシル基が短鎖ポリカプロラクトン鎖で修飾されている）。

【0062】

ポリロタキサンの製造において、まずシクロデキストリン又はクラウンエーテルを線状ポリマー上に通し、第2の工程でストッパーを付け加える。

【0063】

シクロデキストリン又はクラウンエーテルをアルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基で本発明により修飾する場合、まずは修飾を行い、引き続き修飾済みのシクロデキストリン又はクラウンエーテルをポリマー上に通す。シクロデキストリン又はクラウンエーテルを短鎖ポリマー基で修飾する場合、まず無修飾シクロデキストリン又はクラウンエーテルをポリマー上に通し、更なる工程ではじめてポリマー側基及びストッパーを付け加える。この場合に、ストッパーは、大きな芳香族の分子からなってもよく、或いは官能基を有してもよいが、こうした官能基は、重合することもでき、その結果これらの大きなポリマー鎖はストッパーとして働く。

【0064】

10

20

30

40

50

合成例：シクロデキストリンのメチル化：

対応するシクロデキストリンを、溶剤中に溶解させ、その溶液を0℃に冷却する。引き続き、水素化ナトリウムを過剰に添加し、その溶液を室温で30分間攪拌する。さらに0℃で、次の工程においてヨウ化メチルをゆっくり添加する。最後に、生じた生成物を精製し、乾燥させる。

【0065】

合成例：擬ポリロタキサン：

修飾シクロデキストリンの飽和溶液を製造する。さらに、ポリエチレンオキシド及びLiTFSIからの溶液（ポリマー繰返し単位とLi塩との比率5：1）を製造する。引き続き、両方の溶液を一緒にし、生じた析出物を分離し、洗浄し、そして乾燥させた。

10

【0066】

改善されたイオン伝導率の調査のために、上記の本発明による乾燥電解質と参照電解質（すなわち、無修飾ポリロタキサン）の伝導率調査を実施した。

【0067】

伝導率測定は、NovocontrolにおいてソフトウェアWindetaを用いて20℃～100℃の温度範囲で、 $2 \times 10^7 \text{ Hz} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ の周波数範囲で測定した。結果は表1に列挙されている。両方の系は、シクロデキストリンのヒドロキシル基の修飾においてのみ異なっている。測定法、リチウム塩含量、シクロデキストリンの種類等の全ての別のパラメーターは、両方の系において同一である。

【0068】

20

【表1】

表1:

	T=25℃でのイオン 伝導率(S cm^{-1})	T=60℃でのイオン 伝導率(S cm^{-1})
無修飾シクロデキストリンを 有するポリロタキサン	7.1×10^{-8}	1.0×10^{-6}
修飾シクロデキストリンを 有するポリロタキサン	2.2×10^{-4}	1.1×10^{-3}

30

【0069】

比較のために、文献^[22, 23, 24]からの室温での $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ の範囲内の伝導率も図4に示されている。

【0070】

表1からの修飾ポリロタキサンは、決まって0.6の輸率を有し、新たに採用された単一イオン伝導体は、それどころか0.8の輸率を有する。

【0071】

さらに、本発明による乾燥ポリマー電解質を用いた60℃での2.5～3.8Vの範囲におけるリチウム/LiFePO₄セルのサイクル過程についての調査を実施した（それについては、図5を参照）。1Cの高い充放電レートに調整した。第1のサイクルにおけるクーロン効率（充電容量と放電容量との比率から計算される充放電効率）は、約96%を有した。200サイクルを超えた場合でさえも、安定なサイクル過程を確認することができた。この場合に、安定なサイクル過程とは、サイクル数を高めた場合に容量がほぼ変わらないことと解釈される。

40

【0072】

材料の酸化安定性を測定するために、線形掃引ボルタンメトリー（Linear V orschub-voltamm etrie）を使用することができる。この場合に、参照（Li/Li⁺）に対する外部電圧プロファイルを、調査されるべき試料に当てはめ、対向電極で測定された電流密度を記録する。分解に際して電子及びイオン等の電荷担体が生

50

成するので、その際に電流密度が高まる。したがって、電流密度の増加は電解質の分解を示す。

【0073】

図6において、図6a)には無修飾ポリロタキサンの、図6b)には化学修飾ポリロタキサンの電気化学安定窓についての調査結果が示されている。ここでは、ポリロタキサンのヒドロキシル基は、短鎖ポリカプロラクトン鎖で修飾されている。

【0074】

ヒドロキシル基が修飾されている全ての系は、有利には Li/Li^+ に対する4.6Vまでの安定性を示すが、無修飾系は、決まって Li/Li^+ に対する3.5Vまでの安定性しか有しない。

10

【0075】

本出願において引用された文献：

- [1] Wen, J. ; Yu, Y. ; Chen, C. , *Materials Express* 2012, 2 (3), 197-212.
- [2] Perea, A. ; Dontigny, M. ; Zaghib, K. , *J. Power Sources* 2017, 359, 182-185.
- [3] Han, X. ; Ouyang, M. ; Lu, L. ; Li, J. ; Zheng, Y. ; Li, Z. , *J. Power Sources* 2014, 251, 38-54.
- [4] Knauth, P. , *Solid State Ionics* 2009 20, 180 (14), 911-916.
- [5] Ma, C. ; Chen, K. ; Liang, C. ; Nan, C. -W. ; Ishikawa, R. ; More, K. ; Chi, M. , *Energy & Environmental Science* 2014, 7 (5), 1638-1642.
- [6] Xue, Z. ; He, D. ; Xie, X. , *J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (38), 19218-19253.
- [7] Muenchow, V. ; Di Noto, V. ; Tondello, E. , *Electrochim. Acta* 2000, 45 (8), 1211-1221.
- [8] Tanaka, R. ; Sakurai, M. ; Sekiguchi, H. ; Mori, H. ; Murayama, T. ; Ooyama, T. , *Electrochim. Acta* 2001, 46 (10), 1709-1715.
- [9] Zhao, Y. ; Wu, C. ; Peng, G. ; Chen, X. ; Yao, X. ; Bai, Y. ; Wu, F. ; Chen, S. ; Xu, X. , *J. Power Sources* 2016, 301, 47-53.
- [10] He, W. ; Cui, Z. ; Liu, X. ; Cui, Y. ; Chai, J. ; Zhou, X. ; Liu, Z. ; Cui, G. , *Electrochim. Acta* 2017, 225, 151-159.
- [11] Mindemark, J. ; Imholt, L. ; Montero, J. ; Brandell, D. , *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2016, 54 (14), 2128-2135.
- [12] Kaskhedikar, N. ; Burjanadze, M. ; Karatas, Y. ; Wiemhoefer, H. D. , *Solid State Ionics* 2006, 177 (35), 3129-3134.
- [13] Yue, L. ; Ma, J. ; Zhang, J. ; Zhao, J. ; Dong, S. ; Liu, Z. ; Cui, G. ; Chen, L. ,

30

40

50

Energy Storage Materials 2016, 5, 139–164.

[14] Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55 (2), 500–513.

[15] Karuppasamy, K.; Prasanna, K.; Kim, D.; Kang, Y. H.; Rhee, H. W., *RSC Advances* 2017, 7 (31), 19211–19222.

[16] Liu, M.; Zhou, D.; He, Y.-B.; Fu, Y.; Qin, X.; Miao, C.; Du, H.; Li, B.; Yang, Q.-H.; Lin, Z.; Zhao, T. S.; Kang, F., *Nano Energy* 2016, 22, 278–289. 10

[17] Jankowsky, S.; Hiller, M. M.; Fromm, O.; Winter, M.; Wiemhofer, H. D., *Electrochim. Acta* 2015, 155, 364–371.

[18] Karuppasamy, K.; Reddy, P. A.; Srinivas, G.; Tewari, A.; Sharma, R.; Shajan, X. S.; Gupta, D., *Journal of Membrane Science* 2016, 514, 350–357.

[19] Shim, J.; Kim, L.; Kim, H. J.; Jeong, D.; Lee, J. H.; Lee, J.-C., *Polymer* 2017, 122, 222–231. 20

[20] Benyoucef, H.; Garcia-Calvo, O.; Lago, N.; Devaraj, S.; Armand, M., *Electrochim. Acta* 2016, 220, 587–594.

[21] Zhang, J.; Zhao, N.; Zhang, M.; Li, V.; Chu, P. K.; Guo, X.; Di, Z.; Wang, X.; Li, H., *Nano Energy* 2016, 28, 447–454.

[22] Yang, L. Y.; Wei, D. X.; Xu, M.; Yao, Y. F.; Chen, Q., *Angew Chem Int Ed Engl* 2014, 53 (14), 3631–5. 30

[23] Yang, L. Y.; Fu, X. B.; Chen, T. Q.; Pan, L. K.; Ji, P.; Yao, Y. F.; Chen, Q., *Chemistry* 2015, 21 (17), 6346–9.

[24] Fu, X.-B.; Yang, L.-Y.; Ma, J.-Q.; Yang, G.; Yao, Y.-F.; Chen, Q., *Polymer* 2016, 105, 310–317.

なお、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。 40

1. リチウムイオン伝導性のポリマーマトリックスとリチウム塩とを含み、

— 前記ポリマーマトリックスが、少なくとも1つの線状ポリマーと少なくとも1つの環状分子とを含む少なくとも1つのポリロタキサンを有し、

— 前記リチウム塩が、前記ポリマーマトリックス中に配置されており、少なくとも部分的に前記ポリマーマトリックスに化学結合されている、

再充電可能なりチウムイオン二次電池に使用するための無溶剤のポリマー電解質であって

—

— 前記ポリマーマトリックスが、完全に又は部分的に化学修飾されたシクロデキストリン、クラウンエーテル、ピラー[n]アレーン(n=5~10)、ククルビットウリル又はカリックス[n]アレーン(n=4~8)を環状分子として有する、少なくとも1つの 50

ポリロタキサンを有することを特徴とする、
無溶剤のポリマー電解質。

2. 前記ポリマーマトリックスのポリロタキサンが、線状ポリマー、特にポリエチレンオキシドを有する、上記1に記載のポリマー電解質。

3. 前記ポリマーマトリックスのポリロタキサンが、分子量が $500\text{ g/mol} \sim 10000\text{ g/mol}$ の間の線状ポリマーを有する、上記1又は2に記載のポリマー電解質。

4. 前記ポリマーマトリックスのポリロタキサンが、存在するヒドロキシル基が官能基で部分的に又は完全に修飾されている少なくとも1つの環状シクロデキストリンを有する、上記1～3のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

5. 前記シクロデキストリンに存在するヒドロキシル基が、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基 (C_n 、ここで $n \leq 5$) で、或いは最大20個の繰り返し単位を有する短鎖ポリマー基で、部分的に又は完全に修飾されている、上記4に記載のポリマー電解質。

10

6. 前記ポリマーマトリックスのポリロタキサンが少なくとも1つの環状クラウンエーテルを有し、前記環状クラウンエーテルにおいて、骨格が部分的に又は完全に修飾された官能基を有する、上記1～3のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

7. 前記クラウンエーテルの骨格が、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基 (C_n 、ここで $n \leq 5$) で、或いは最大20個の繰り返し単位を有する短鎖ポリマー基で、部分的に又は完全に修飾されている、上記6に記載のポリマー電解質。

8. 前記リチウム塩のアニオンが、最大20個の繰り返し単位を有する短鎖ポリマー側基に化学結合されている、上記1～7のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

20

9. 25°C で少なくとも 10^{-4} S/cm のイオン伝導率を有する、上記1～8のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

10. 前記ポリロタキサンの重量を基準として1～5重量%の重量割合で、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(プロピレンオキシド)(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(ビニリデンジフルオリド)(PVDF)、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン及びポリ(ビニリデンジフルオリド)-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、並びにこれらの添加剤の誘導体及び/又はこれらの添加剤の任意の組合せの群から選択される、少なくとも1種の追加の添加剤を含む、上記1～9のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

30

11. 過塩素酸リチウム(LiClO_4)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF_4)、ヘキサフルオロヒ酸(V)リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(オキサト)ホウ酸リチウム(LiBOB)、オキサリルジフルオロホウ酸リチウム($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、硝酸リチウム(LiNO_3)、フルオロアルキルリン酸リチウム($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$)、リチウムビスペルフルオロエチルスルホニルイミド(LiBETI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウムトリフルオロメタンスルホニイミド(LiTFSI)の群から選択されるリチウム塩、又はこれらの塩の任意の組合せを含む、上記1～10のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

40

12. 前記線状ポリマーの少なくとも幾らかの末端が、嵩高い大きな基によって修飾されている、上記1～11のいずれか一つに記載のポリマー電解質。

13. 上記1～12のいずれか一つに記載の無溶剤のポリマー電解質を含む少なくとも1つの層を有する多層系。

14. アノードと、カソードと、上記1～12のいずれか一つに記載の無溶剤の乾燥ポリマー電解質とを備える、又は上記13に記載の多層系を備える、リチウム二次電池。

15. リチウムイオン電池、充電可能なりチウム金属電池、リチウム硫黄電池若しくはリチウム空気電池、アルカリ金属電池若しくはアルカリ土類金属電池、又はアルミニウム金属電池を含む、上記14に記載のリチウム二次電池。

50

16. 少なくとも1Cのレートでの急速充電能を有する、上記14又は15に記載のリチウム二次電池。

17. 少なくとも1Cの充放電電流で、少なくとも200サイクルにわたり少なくとも110mAh/gの比容量で安定な長期間サイクル過程を有する、上記14～16のいずれか一つに記載のリチウム二次電池。

18. 最初の充放電サイクルにおいて少なくとも96%のクーロン効率を有する、上記14～17のいずれか一つに記載のリチウム二次電池。

19. Li/Li⁺に対する少なくとも4.6Vの酸化安定性を有する、上記14～18のいずれか一つに記載のリチウム二次電池。

【図1】

10



Figur 1

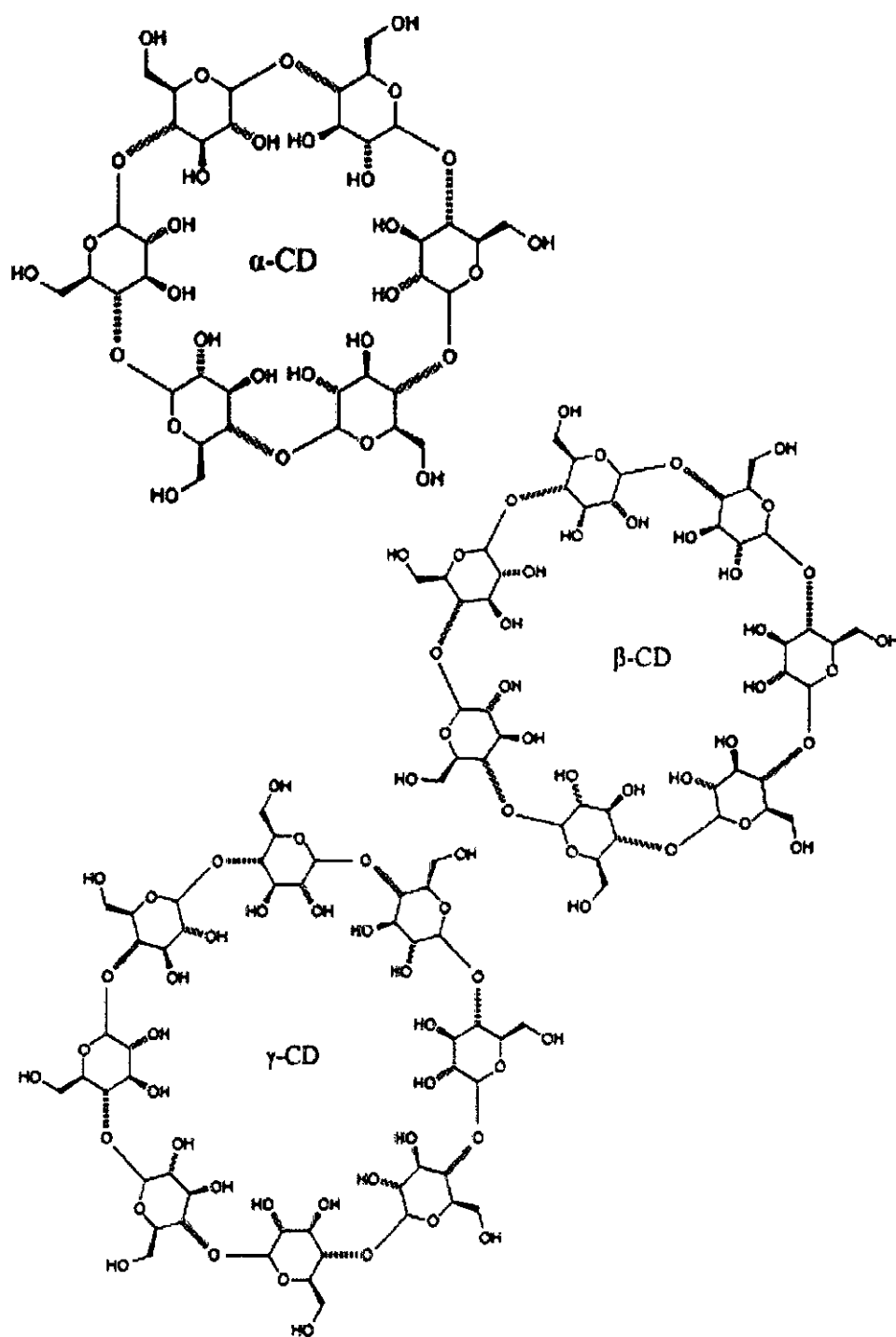
20

30

40

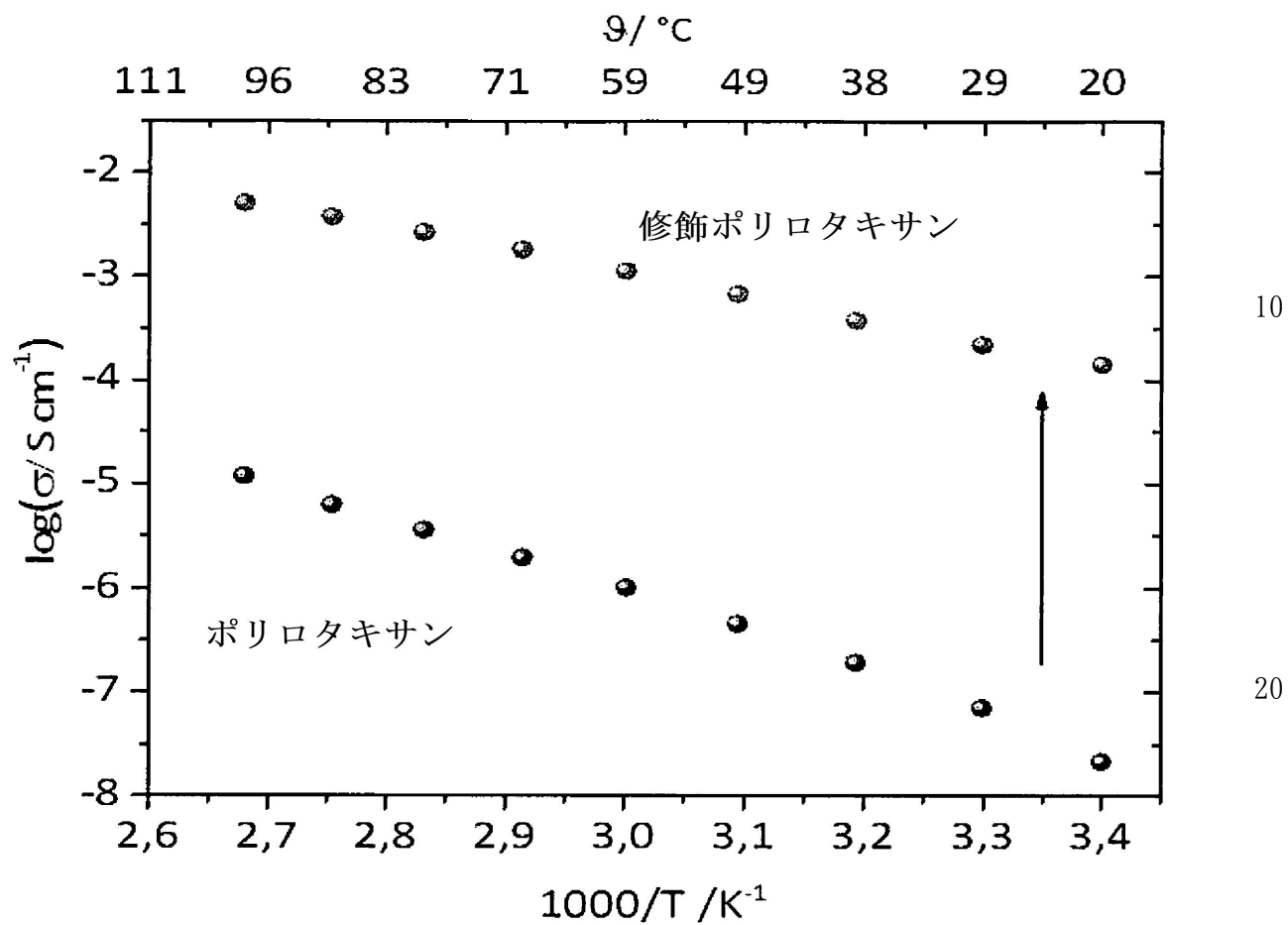
50

【図 2】

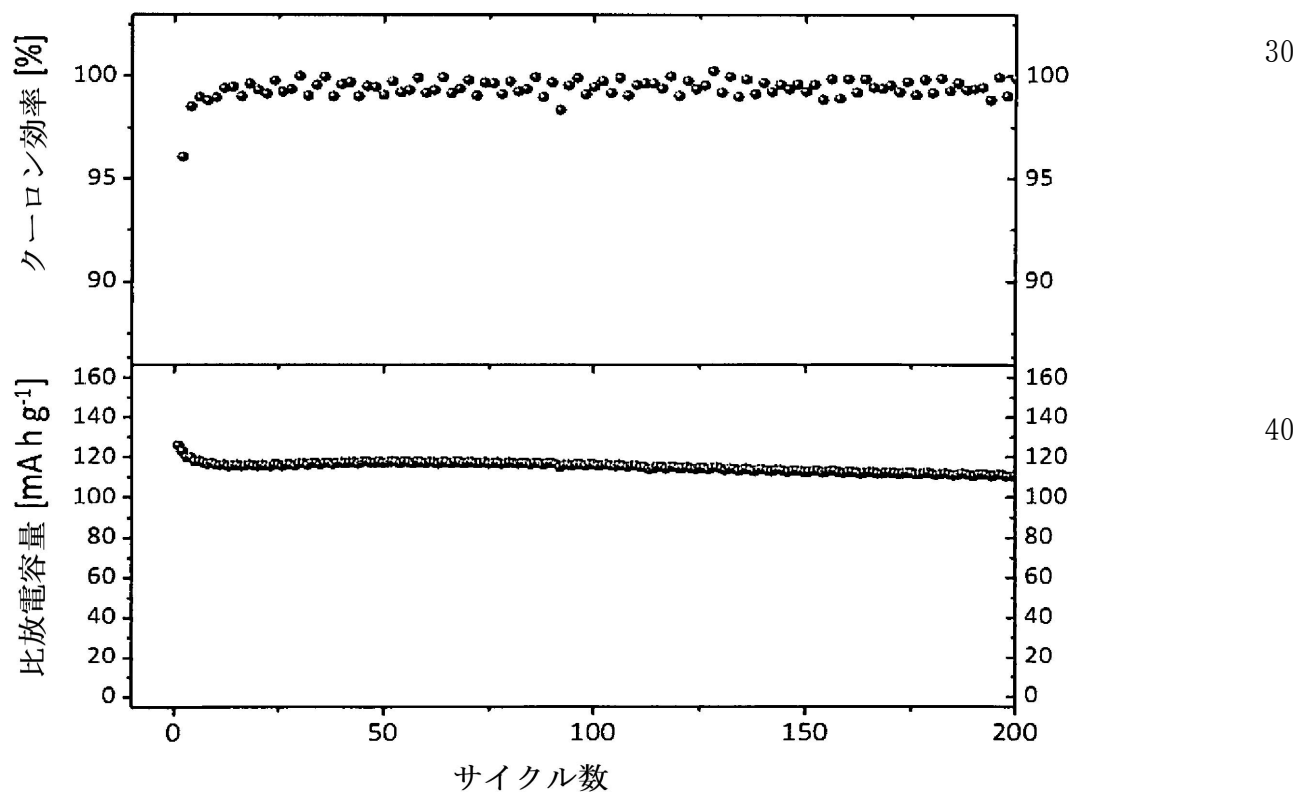


Figur 2

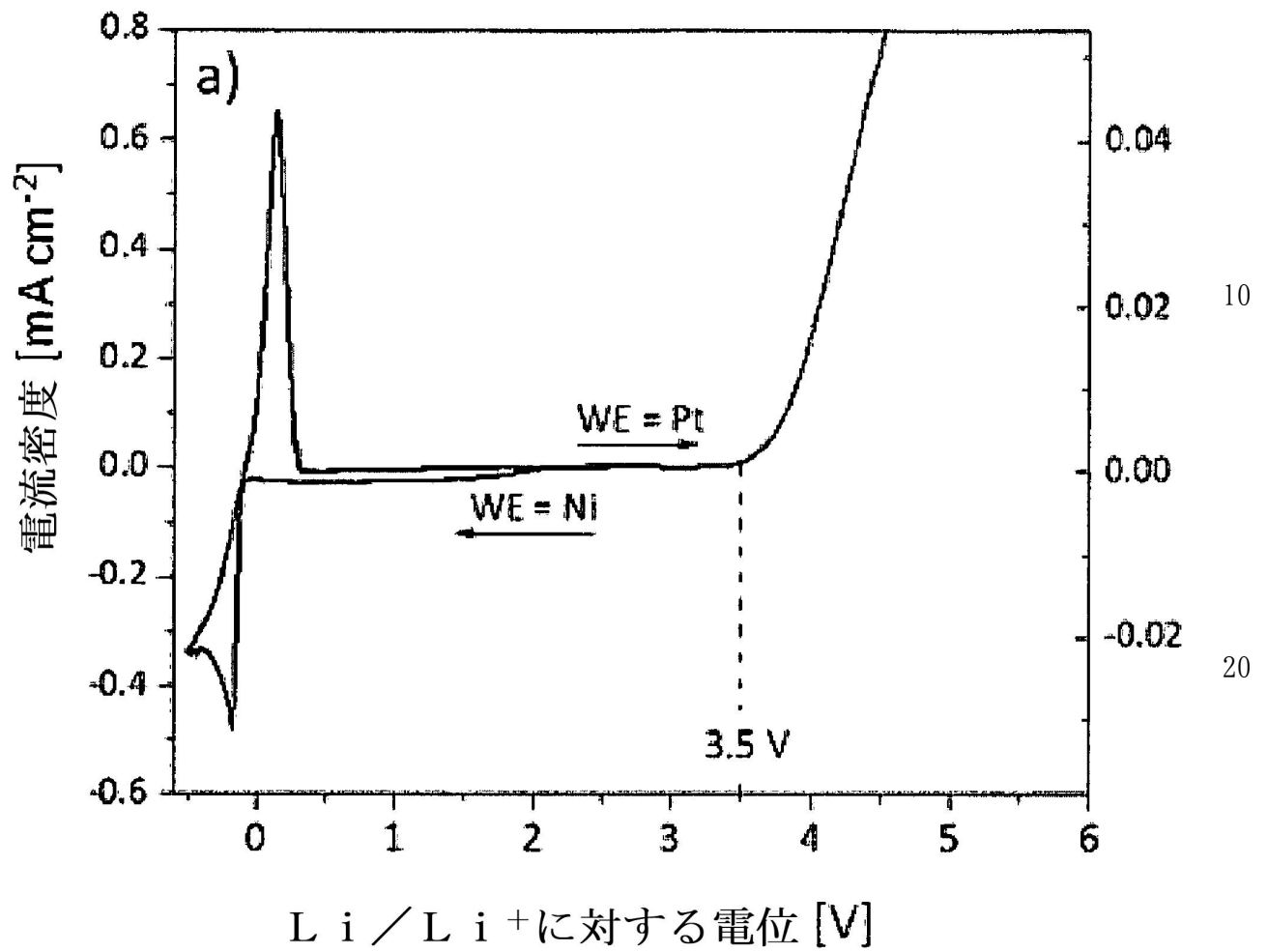
【図4】



【図5】



【図6 a)】

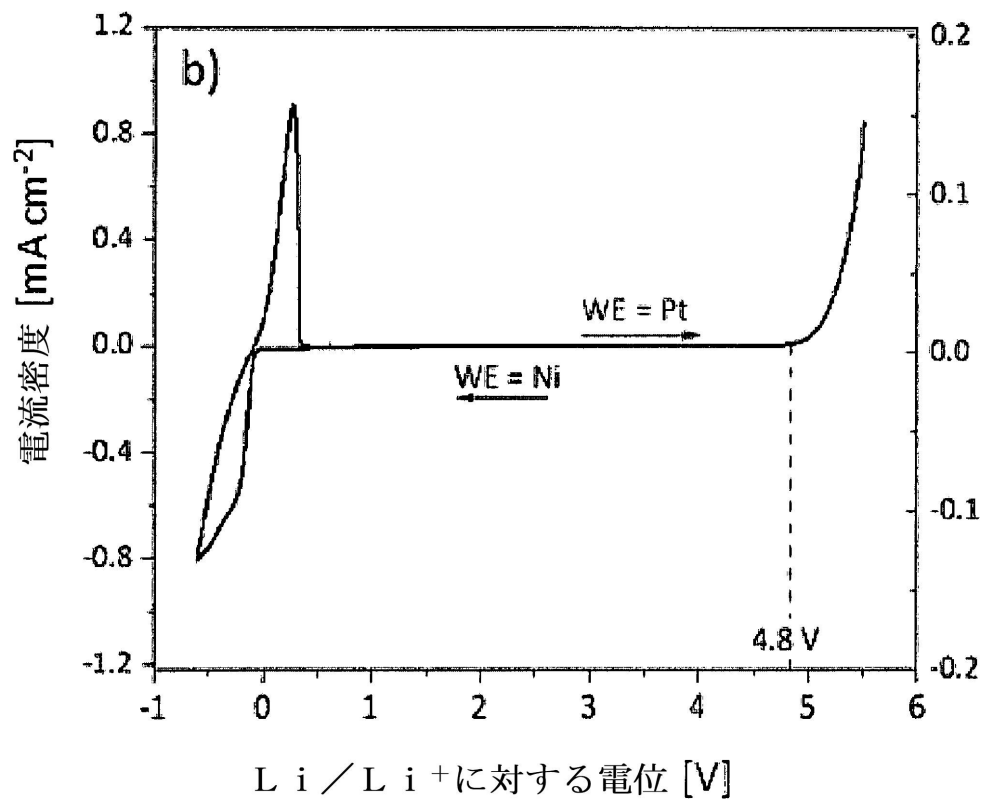


30

40

50

【図6 b)】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 12/08 (2006.01) H 0 1 M 12/08 K

(72)発明者 ボスカンプ・ラウラ
ドイツ連邦共和国、2 8 2 1 5 ブレーメン、インスブルッカー・ストラーセ、8 0
(72)発明者 ブルンクラウス・グンター
ドイツ連邦共和国、4 8 1 6 1 ミュンスター、コースフェルトヴェーク、5
(72)発明者 セキッチーラスコヴィッチ・イシドーラ
ドイツ連邦共和国、4 8 1 6 1 ミュンスター、トップハイデヴェーク、5 0
(72)発明者 ヴィンター・マルティン
ドイツ連邦共和国、4 8 1 4 9 ミュンスター、アルトウムストラーセ、1 1

審査官 川村 裕二

(56)参考文献 米国特許第0 5 1 1 0 6 9 4 (US, A)
特表平1 1－5 0 7 4 6 7 (JP, A)
特開2 0 1 5－1 9 1 8 6 6 (JP, A)
特開2 0 0 3－2 5 7 2 3 6 (JP, A)
特開2 0 0 3－2 5 7 4 8 8 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0／0 0－1 0／0 5 8 7
H 0 1 M 1 2／0 8
C 0 8 K 3／2 4
C 0 8 L 5／0 0
C 0 8 L 3／0 2
C 0 8 L 7 1／0 2