

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-531716

(P2012-531716A)

(43) 公表日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	5 G 3 0 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 H 0 2 9
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-518014 (P2012-518014)
 (86) (22) 出願日 平成22年6月28日 (2010. 6. 28)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年2月27日 (2012. 2. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/074637
 (87) 国際公開番号 W02011/000301
 (87) 国際公開日 平成23年1月6日 (2011. 1. 6)
 (31) 優先権主張番号 200910150780.7
 (32) 優先日 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 505327398
 ビーワイディー カンパニー リミテッド
 BYD COMPANY LIMITED
 中華人民共和国 518118 グアンドン
 シェンゼエン ピンシャン ビーワイ
 ディーロードナンバー3009
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者
 リャン、シーシュオ
 中華人民共和国 カントン 518118
 、シェンツェン、ロンガン、ピンシャン、
 ヘンピン ロード、ナンバー 3001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子複合電解質、高分子複合電解質を含む電池、およびそれを調製する方法

(57) 【要約】

高分子複合電解質は、第1のポリマーマトリックス(11)、第2のポリマーマトリックス(12)、及びリチウム塩(23)を含む。第1のポリマーマトリックス(11)は、気孔を含むことができる。第2ポリマーマトリックス(12)は、第1のポリマーマトリックス(11)の気孔の少なくとも一部の内部に配置されてもよい。リチウム塩(23)は、第1のポリマーマトリックス(11)の気孔の少なくとも一部の内部に配置されてもよい。第2のポリマーマトリックス(12)は気孔を含んでもよく、リチウム塩(23)の少なくとも一部は、第2ポリマーマトリックス(12)の気孔の少なくとも一部の内部に配置されている。また、本発明は、高分子複合電解質及びその製造方法を含むバッテリーを提供する。

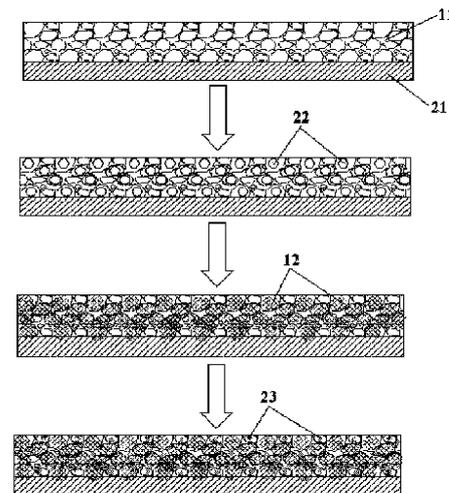


Fig. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

気孔を含む第 1 のポリマーマトリックスと、
第 1 のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置された第 2 のポリマーマトリックスと、

第 1 のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されたリチウム塩と

を含み、

第 2 のポリマーマトリックスは気孔を含み、

リチウム塩の少なくとも一部が、第 2 のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されている、高分子複合電解質。

10

【請求項 2】

リチウム塩は溶液またはゲルの形態であり、リチウム塩の量は第 1 または第 2 のポリマーマトリックスの全重量の約 30 重量% ~ 約 95 重量% である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

第 1 のポリマーマトリックスは約 0.01 μm ~ 約 1 μm の平均気孔径を有し、

第 1 のポリマーマトリックスは約 15% ~ 約 80% の気孔率を有し、

第 1 のポリマーマトリックスは約 4 μm ~ 約 50 μm の厚みを有する、請求項 1 に記載の電解質。

20

【請求項 4】

第 2 のポリマーマトリックスに対する第 1 のポリマーマトリックスの重量割合は、約 1 : 1 ~ 約 15 : 1 である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 5】

第 1 および第 2 のポリマーマトリックスの少なくとも一方は無機粒子をさらに含み、前記無機粒子の量は、第 1 または第 2 のポリマーマトリックスの全重量の約 0.5 重量% ~ 約 45 重量% である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 6】

前記無機粒子は、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化銅、 -LiAlO_2 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、前記無機粒子の平均粒径は約 1 nm ~ 約 200 nm である、請求項 5 に記載の電解質。

30

【請求項 7】

第 1 および第 2 のポリマーマトリックスは、各々、ポリオレフィン、ポリメタクリル酸、ポリエーテル、ポリスルホン、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択されたポリマーを含む、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 8】

第 1 のポリマーマトリックスのポリマーおよび第 2 のポリマーマトリックスのポリマーは同じモノマーを含み、第 1 のポリマーマトリックスのポリマーおよび第 2 のポリマーマトリックスのポリマーは異なる重量平均分子量を有し、第 1 および第 2 のマトリックスのポリマーの重量平均分子量の差は、約 20,000 ~ 約 2,000,000 ダルトンである、請求項 1 に記載の電解質。

40

【請求項 9】

前記リチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホンイル)イミドリチウム、リチウムビス(オキサレート)ポラート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 10】

多孔質基材をさらに含み、第 1 のポリマーマトリックスは前記多孔質基材の少なくとも 1 つの表面上に配置されている、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 11】

50

前記多孔質基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリウレタン、セルロース、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、それらの共重合体、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されたポリマーを含む、請求項 10 に記載の電解質。

【請求項 12】

高分子複合電解質を調製する方法であって、

気孔を含む第 1 のポリマーマトリックスを調製するステップと、

第 1 のポリマーマトリックスにポリマー溶液を適用するステップと、

第 1 のポリマーマトリックスの気孔内に第 2 のポリマーマトリックスを配置するように前記ポリマー溶液から溶媒を取り除くステップと、

リチウム塩溶液を適用して、第 1 のポリマーマトリックスの気孔内にリチウム塩を配置するステップと、

を含み、

前記リチウム塩の量は第 1 または第 2 のポリマーマトリックスの全重量の約 30 重量% ~ 約 95 重量% である、方法。

【請求項 13】

多孔質基材を設けるステップと、

前記多孔質基材の少なくとも 1 つの表面に前記第 1 のポリマーマトリックスを適用するステップと、

を含み、

前記第 1 のポリマーマトリックスを設けるステップは、

前記多孔質基材の少なくとも 1 つの表面に前記第 1 のポリマーマトリックスのポリマーおよび第 1 のポリマーマトリックス溶媒を含む溶液を適用するステップと、

前記多孔質基材の少なくとも 1 つの表面上に前記第 1 のポリマーマトリックスを形成するために前記第 1 のポリマーマトリックス溶媒を取り除くステップと、

を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 および第 2 のポリマーマトリックスは、各々、ポリオレフィン、ポリメタクリル酸、ポリエーテル、ポリスルホン、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択されたポリマーを含み、ポリマー溶液の溶媒は、各々、アセトン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ブタノン、テトラヒドロフラン、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され、

ポリマー溶液の少なくとも 1 つは造孔剤をさらに含み、

前記造孔剤は、水、トルエン、エタノール、ブタノール、グリセリン、イソプロピルアルコール、ブタンジオール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

正極と、

負極と、

高分子複合電解質と、

を含み、

前記高分子複合電解質は、

気孔を含む第 1 のポリマーマトリックスと、

前記第 1 のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置された第 2 のポリマーマトリックスと、

前記第 1 のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されたりチウム塩と、

を含み、

前記第 2 のポリマーマトリックスは気孔を含み、

前記リチウム塩の少なくとも一部は、前記第 2 のポリマーマトリックスの気孔の少なく

10

20

30

40

50

とも一部の内部に配置されている、電池。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2009年6月30日に中国特許庁(SIPO)に出願された中国特許出願第200910150780.7号に基づく優先権および利益を伴っており、引用することによってその開示内容全体を本明細書に含めることとする。

【技術分野】

【0002】

本開示は、電池に関し、より詳細には、電池用高分子複合電解質、それを調製する方法、およびそれを含む電池に関する。

10

【背景技術】

【0003】

高分子リチウム電池は、高い比エネルギー、良好な安全性能、および高度な製造工程を有する。高分子膜は、高分子リチウム電池の重要部分だけでなく、電池の性能を決定する重要な要因である。高分子膜は、均一な多孔質構造、高い気孔率、良好なイオン伝導率、高い機械的強度、および安定した界面特性を有することが必要とされる。しかし、多孔質高分子膜を製造する従来の方法は、複雑な工程、長い操作サイクル、および設備や環境に対する高い要求を有する。

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

それらに鑑みて、本開示は、従来技術に存在する少なくとも1つの問題を解決するために提供される。したがって、機械的性能が向上した優れたイオン伝導率を有することが可能であり、このようにして、操作サイクルが長く製造装置や環境における要求が厳しい従来技術における複雑さを克服する高分子複合電解質が提供される必要がある。さらに、操作性が向上し、製造工程を単純化することが可能なそれを調製する方法が提供される必要がある。さらに、それを含む電池も提供される必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

開示の態様によれば、高分子複合電解質は、第1のポリマーマトリックスと、第2のポリマーマトリックスと、リチウム塩と、を含む。第1のポリマーマトリックスは気孔を含んでいてもよい。第2のポリマーマトリックスは第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されていてもよい。リチウム塩は、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されていてもよい。

【0006】

開示の他の態様によれば、高分子複合電解質を調製する方法が提供され、当該方法は、気孔を含む第1のポリマーマトリックスを調製するステップと、第1のポリマーマトリックスにポリマー溶液を適用するステップと、第1のポリマーマトリックスの気孔内に第2のポリマーマトリックスを配置するようにポリマー溶液から溶媒を取り除くステップと、リチウム塩溶液を適用して、第1のポリマーマトリックスの気孔内にリチウム塩を配置するステップと、を含む。

40

【0007】

開示の実施形態によれば、ポリマー溶液の少なくとも1つは無機粒子をさらに含んでいてもよく、前記無機粒子の量は、第1および第2のポリマーマトリックスの全重量の約0.5重量%~約45重量%であってもよい。

【0008】

開示の実施形態によれば、無機粒子は、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化銅、 $-LiAlO_2$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されてもよく、無機粒子の平均粒径は約1nm~約200nmであってもよ

50

い。

【0009】

開示のさらに他の態様によれば、電池は、正極、負極、および高分子複合電解質を含んでいてもよい。高分子複合電解質は、第1のポリマーマトリックス、第2のポリマーマトリックス、およびリチウム塩を含んでいてもよい。第1のポリマーマトリックスは気孔を含んでいてもよい。第2のポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されていてもよい。リチウム塩は、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されていてもよい。

【0010】

本開示による高分子複合電解質では、マトリックスは互いに浸透され、その結果、高分子複合電解質の機械的性能を劇的に向上させる。さらに、上記のような特徴は、室温での高分子複合電解質のイオン伝導率を向上させる。さらに、高分子複合電解質の製造工程は容易な操作性で単純化され、それは、環境により少ない汚染をもたらすことが可能であり、したがってその製造コストを低減することが可能である。加えて、高分子複合電解質の多孔質構造は、適度な細孔径分布および気孔サイズを有して高密度であり、このようにして、高分子複合電解質の機械的強度および電解質の含有量をさらに向上させる。それを使用する電池は、より少ない短絡率およびより小さい内部抵抗を有することが可能である。電池は、長期のサイクル寿命で優れた高い高率放電性能および容量維持率を有することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

20

【0011】

本開示の例示的な実施形態を次の図に基づいて詳細に説明する。

【0012】

【図1】本開示の1つの実施形態によるポリマーマトリックスの断面図を示す。ポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスと、第1のポリマーマトリックスの気孔内に配置された第2のポリマーマトリックスと、を含む。

【図2】本開示の1つの実施形態による高分子複合電解質を調製するためのフローチャートを示す。

【図3】実施形態1による第1のポリマーマトリックスの表面の走査型電子顕微鏡写真（SEM）を示す。

30

【図4】実施形態1によるポリマーマトリックスの表面のSEMを示す。ポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスと、第1のポリマーマトリックスの気孔内に配置された第2のポリマーマトリックスと、を含む。

【発明を実施するための形態】

【0013】

開示が、その趣旨または本質的な特性から逸脱することなく他の特定の形態で具体化されてもよいことが当業者によって理解される。したがって、以下に開示される実施形態は、すべての点で例示であり、限定的でないとする。

【0014】

高分子複合電解質は、第1のポリマーマトリックスと、第2のポリマーマトリックスと、リチウム塩と、を含む。第1のポリマーマトリックスは気孔を含む。第2のポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されている。リチウム塩は、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されている。リチウム塩は、第1のポリマーマトリックス内に配置された溶液および/またはゲルの形態である。第2のポリマーマトリックスは気孔も含む。リチウム塩の少なくともいくつかは、第2のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部の内部に配置されている。

40

【0015】

第1のポリマーマトリックスは、高分子複合電解質の主構造であり、リチウム塩を収容するとともに、リチウム塩を高分子複合電解質電池内で安定した状態にする。一方では、

50

電池の正極および負極は、第1のポリマーマトリックスによって分離されている。

【0016】

図1は、ポリマーマトリックスの構造を示す。マトリックスは、第1のポリマーマトリックス11と、第2のポリマーマトリックス12と、を含む。第2のポリマーマトリックス12の少なくとも一部は、第1のポリマーマトリックス11の気孔の少なくとも一部の内部に配置されている。第1のポリマーマトリックス11の気孔の少なくともいくつかは、第2のポリマーマトリックス12で完全には満たされない。このように、第1のポリマーマトリックス11および第2のポリマーマトリックス12は、複合多孔質構造をもたらしてリチウム塩を収容する。複合多孔質構造は、マトリックスの気孔を凝結させる。したがって、それは、その機械的性質を向上させるために高分子複合電解質の厚みの著しい増大を必要としない。その上、複合多孔質構造は、リチウム塩に対するマトリックスの保持容量を増大させることも可能であり、室温における高分子複合電解質のイオン伝導率を向上させることが可能である。好ましくは、第2のポリマーマトリックスに対する第1のポリマーマトリックスの重量割合は、約1～約15である。より好ましくは、重量割合は約2～約10である。

10

【0017】

第1のポリマーマトリックスは電解質の主構造を形成し、第2のポリマーマトリックスのためのスペースをもたらす。いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスは、大きな開口および高い気孔率を有し、気孔の少なくとも一部は互いに接続されている。好ましくは、第1のポリマーマトリックスの気孔率は約20%～約85%である。気孔の平均直径は約0.05 μm～約1 μmである。第1のポリマーマトリックスの厚みは約4 μm～約50 μmである。好ましくは、第1のポリマーマトリックスの気孔率は約30%～約80%である。より好ましくは、気孔の平均直径は約0.05 μm～約0.2 μmである。第1のポリマーマトリックスの厚みは約5 μm～約25 μmである。気孔率はマトリックスの全体積に対する気孔の体積の比率として定義される。いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスの平均気孔サイズおよび気孔率の両方は、水銀圧入法によって測定される。第1のポリマーマトリックスは第1のポリマーから形成されている。第2のポリマーマトリックスは第2のポリマーから形成されている。第1および第2のポリマーは任意の適切なポリマーであってもよい。好ましくは、第1および第2のポリマーは、ポリオレフィン、ポリメタクリル酸、ポリエーテル、ポリスルホン、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される。

20

30

【0018】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーは、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリメタクリル酸(PMA)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ(オキシプロピレン)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアクリルアミド(PAM)、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体またはポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、または交互共重合体であってもよい。好ましくは、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体またはポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体は、ランダム共重合体である。第1のポリマーの重量平均分子量は約20,000～約4,000,000ドルトンであってもよい。好ましくは、第1のポリマーの重量平均分子量は約100,000～約2,500,000ドルトンである。

40

【0019】

いくつかの実施形態では、第2のポリマーは、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロ

50

プロペン (P V D F - H F P) 共重合体、ポリフッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン (P V D F - C T F E) 共重合体、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリメタクリル酸 (P M A)、ポリエチレンオキシド (P E O)、ポリ (オキシプロピレン)、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリ塩化ビニル (P V C)、ポリ酢酸ビニル (P V A c)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリビニルピロリドン (P V P)、ポリスルホン (P S F)、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリアクリルアミド (P A M)、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第2のポリマーの重量平均分子量は約 20,000 ~ 4,000,000 ドルトンであってもよい。好ましくは、第2のポリマーの重量平均分子量は約 100,000 ~ 約 1,500,000 ドルトンである。

【 0 0 2 0 】

いくつかの実施形態では、第1および第2のポリマーは異なるポリマーである。他の実施形態では、第1および第2のポリマーは、同じポリマー、または異なる重量平均分子量を有する同種のポリマーである。ここで、同じポリマーとは、同じモノマーおよび同じ重量平均分子量を有するポリマーをいう。異なるポリマーとは、異なるモノマーを有するポリマーをいう。同種のポリマーは、同じモノマーおよび異なる重量平均分子量を有するポリマーである。異なるモノマーを有するポリマーは異なる物理的および化学的特性を有し、異なる重量平均分子量を有するポリマーは、異なる分節移動特性を有しているため、特性の差は、第1および第2のポリマーマトリックスのリチウム塩を維持する能力を向上させることができる。したがって、第1および第2のポリマーは、好ましくは、異なるポリマーまたは同種のポリマーである。いくつかの実施形態では、第1および第2のポリマーは、異なる重量平均分子量を有する同種のポリマーである。第1および第2のマトリックスのポリマーの重量平均分子量の差は、約 20,000 ~ 約 2,000,000 ドルトンである。

【 0 0 2 1 】

いくつかの実施形態では、第2のポリマーの少なくとも一部は、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部内に配置されており、第2のポリマーの他の部分は、第1のポリマーマトリックスの表面上に被覆されている。いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックス上に被覆された第2のポリマーの厚みは、約 1 μm ~ 約 20 μm である。他の実施形態では、それは、約 1 μm ~ 約 10 μm である。

【 0 0 2 2 】

いくつかの実施形態では、第1および第2のポリマーマトリックスの少なくとも1つは無機粒子を含む。無機粒子の量は、第1および第2のポリマーマトリックスの全重量の約 0.5 重量% ~ 約 45 重量% である。無機粒子は機械的強度および耐熱性をさらに増大させることが可能である。加えて、第1および第2のポリマーの結晶化度は無機粒子を導入することによって調整されることが可能であり、このようにして、第1および第2のポリマーマトリックスのリチウム塩を維持する能力をさらに向上させる。さらに、無機粒子の導入は、高分子複合電解質のコストをさらに減少させることが可能である。いくつかの実施形態では、無機粒子は、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化銅、 -LiAlO_2 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましくは、無機粒子の平均粒径は約 1 nm ~ 約 200 nm、より好ましくは、約 5 nm ~ 約 100 nm である。

【 0 0 2 3 】

いくつかの実施形態では、高分子複合電解質に、より優れた機械的強度、正極および負極のための良好な絶縁性能、およびより高いリチウム塩の含有量をもたせるために、第1のポリマーマトリックスの厚みは、約 4 μm ~ 約 50 μm 、好ましくは、約 5 μm ~ 約 25 μm である。気孔の平均直径は、約 0.01 μm ~ 約 1 μm 、好ましくは、約 0.01 μm ~ 約 0.1 μm である。第1のポリマーマトリックスの気孔率は、約 15% ~ 約 80%、好ましくは、約 20% ~ 約 70% である。

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態では、複合電解質は多孔質基材をさらに含む。多孔質基材は第3の

10

20

30

40

50

ポリマーマトリックスを含む。第3のポリマーマトリックスは気孔を含む。第1のポリマーマトリックスは多孔質基材の少なくとも1つの表面上に被覆されている。第2のポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部内に配置されている。第1のマトリックスの気孔および第3のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部は、高分子複合電解質の1つの表面から他の表面に接続されている。多孔質基材は、高分子複合電解質の機械的強度をさらに向上させ、電池の安全性をさらに増大させることが可能である。接続された気孔は、リチウムイオンが第1及び第2のマトリックスを通ることを可能にするとともに、電子が保持されることを可能にする。

【0025】

第3のポリマーマトリックスは第3のポリマーによって形成されている。第3のポリマーは任意の適切なポリマーであってもよい。好ましくは、第3のポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリウレタン、セルロース、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、それらの共重合体、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましくは、第3のポリマーの重量平均分子量は約20,000~約4,000,000ドルトンである。

10

【0026】

1つの実施形態では、多孔質基材の厚みは約4 μm ~約50 μm である。多孔質基材の気孔の平均直径は約0.01 μm ~約0.1 μm である。多孔質基材の気孔率は約20%~約60%である。好ましくは、多孔質基材の厚みは約8 μm ~約40 μm である。気孔の平均直径は約0.03 μm ~約0.06 μm である。多孔質基材の気孔率は約30%~約50%である。

20

【0027】

1つの実施形態では、第1のポリマーマトリックスは多孔質基材の少なくとも1つの表面上に被覆されている。他の実施形態では、第1のポリマーマトリックスは多孔質基材の2つの対向面上に被覆されている。

【0028】

リチウム塩は任意の適切なリチウム塩であってもよい。好ましくは、リチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム、リチウムビス(オキサレート)ポラート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

30

【0029】

いくつかの実施形態では、リチウム塩は溶液またはゲルの形態をして、第1のポリマーマトリックスの気孔を満たす。リチウム塩溶液またはゲルは有機溶媒をさらに含んでもよい。有機溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシカーボネート、ビニレンカーボネート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0030】

第1のポリマーマトリックスの細孔径分布および気孔サイズはより適度なので、第1および第2のポリマーマトリックスはより多くのリチウム塩を吸収することが可能である。いくつかの実施形態では、第1および第2のポリマーマトリックスに対するリチウム塩の重量割合は約0.5:1~約15:1であり、好ましくは、約1:1~約8:1であり、より好ましくは、約0.5:1~約0.8:1である。他の実施形態では、高分子複合電解質が多孔質基材をさらに含む場合には、リチウム塩の量は、高分子複合電解質の全重量の約30重量%~約95重量%、好ましくは、約70重量%~約90重量%である。

40

【0031】

いくつかの実施形態では、高分子複合電解質の厚みは約4 μm ~約80 μm 、好ましくは、約10 μm ~約50 μm 、より好ましくは、約30 μm ~約50 μm である。

【0032】

上記のように開示された高分子複合電解質を調製する方法が提供される。方法は、気孔

50

を含む第1のポリマーマトリックスを調製するステップと、第1のポリマーマトリックスにポリマー溶液を適用するステップと、第1のポリマーマトリックスの気孔内に第2のポリマーマトリックスを配置するために、ポリマー溶液から溶媒を取り除くステップと、リチウム塩溶液を適用して、第1のポリマーマトリックスの気孔内にリチウム塩を配置するステップと、を含む。

【0033】

いくつかの実施形態では、高分子複合電解質を調製する方法は、多孔質基材を調製するステップと、多孔質基材の少なくとも1つの表面に第1のポリマーマトリックスを適用するステップと、をさらに含む。第1のポリマーマトリックスは、第1のポリマーマトリックスのポリマーおよび第1のポリマーマトリックス溶媒を含む溶液から調製されてもよい。第1のポリマーマトリックスは、溶媒が取り除かれた後に多孔質基材の少なくとも1つの表面上に形成される。第1のポリマーが第3のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部に充填されるので、第1のポリマーマトリックスおよび第3のポリマーマトリックスの結合強度を向上させることが可能である。

10

【0034】

第1のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液は第1のポリマーおよび第1の溶媒を含む。第2のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液は第2のポリマーおよび第2の溶媒を含む。

【0035】

ポリマー溶液を適用する方法は任意の適切な方法であってもよい。例えば、当該方法としては、コーティング、ディッピング、または吹き付けであってもよい。第2のポリマーに対する第1のポリマーの重量割合は、第2のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液の量を制御することによって、約1～約15である。

20

【0036】

1つの実施形態では、第1のポリマーマトリックスは、第2のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液に浸漬されて、約0.1～約60分間、好ましくは、2～30分間、ポリマー溶液を十分に吸収する。次いで、第1のポリマーマトリックスは、約25～約80で約10分～約60分間加熱するために送風装置を備えたオープン内に設置されて第2の溶媒を取り除き、このようにして第2のポリマーマトリックスを形成する。

【0037】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部は第2のポリマーで完全には満たされず、それは、第2のポリマーの組成、および第1のポリマーマトリックスの気孔率および平均気孔サイズを制御することによって達成される。

30

【0038】

第1の溶媒は第1のポリマーを溶解することが可能であり、揮発されて第1のポリマーマトリックス内に気孔を形成することが可能である。いくつかの実施形態では、第1の溶媒は、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ブタノン、テトラヒドロフラン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第1の溶媒に対する第1のポリマーの重量割合は約2:100～約40:100、好ましくは、約3:100～約30:100である。

40

【0039】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液は、第1のポリマー溶液の造孔性能をさらに向上し、気孔の細孔径分布および気孔サイズをさらに均一にし、より多くの開放気孔を形成することが可能な第1の造孔剤を含む。第1の造孔剤は任意の適切な材料であってもよい。好ましくは、第1の造孔剤は、水、トルエン、エタノール、ブタノール、グリセリン、イソプロピルアルコール、ブタンジオール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第1の造孔剤に対する第1のポリマーの重量割合は約1:0.5～約1:5であり、好ましくは、約1:0.5～約1:2.5である。

50

【0040】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスをもたらすポリマー溶液は第1の無機粒子をさらに含む。第1の無機粒子に対する第1のポリマーの重量割合は約1:0.1~約1:0.8、好ましくは、約1:0.1~約1:0.7である。第1の無機粒子は任意の適切な材料であってもよい。好ましくは、第1の無機粒子は、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化銅、 $-LiAlO_2$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第1の無機粒子の平均粒径は約1nm~約200nm、好ましくは、約5nm~約100nmである。

【0041】

第1のポリマー溶液の量は、約4 μ m~約50 μ m、好ましくは、約5 μ m~約25 μ mの厚みを備えた第1のポリマーマトリックスを形成するのに十分な量である。

10

【0042】

第2の溶媒は任意の適切な溶媒であってもよい。第2の溶媒は第2のポリマーを溶解することが可能であり、揮発されて第2のポリマーマトリックス内に気孔を形成することが可能である。いくつかの実施形態では、第2の溶媒は、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ブタノン、テトラヒドロフラン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第2の溶媒に対する第2のポリマーの重量割合は約1:100~約20:100であり、好ましくは、約2:100~約10:100である。

【0043】

いくつかの実施形態では、第2のポリマー溶液は、第2のポリマー溶液の造孔性能をさらに向上させ、気孔の細孔径分布および気孔サイズをさらに均一にし、より多くの開放気孔を形成することが可能な第2の造孔剤をさらに含む。好ましくは、第2の造孔剤は、水、トルエン、エタノール、ブタノール、グリセリン、イソプロピルアルコール、ブタンジオール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。第2の造孔剤に対する第2のポリマーの重量割合は約1:0.1~約1:4であり、好ましくは、約1:0.5~約1:2である。

20

【0044】

いくつかの実施形態では、第2のポリマー溶液は第2の無機粒子をさらに含む。第2の無機粒子に対する第2のポリマーの重量割合は約1:0.1~約1:0.5、好ましくは、約1:0.1~約1:0.3である。好ましくは、第2の無機粒子は、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化銅、 $-LiAlO_2$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましくは、第2の無機粒子の平均粒径は約1nm~約200nm、好ましくは、約5nm~約100nmである。

30

【0045】

さらに他の実施形態では、高分子複合電解質を調製する方法は、多孔質基材を調製するステップと、多孔質基材の表面に第1のポリマーマトリックスを適用するステップと、をさらに含む。第1のポリマーマトリックスを適用する方法は、任意の適切な方法、例えば、常温圧縮成形、ホットプレス、または接着剤の使用であってもよい。

【0046】

1つの実施形態では、多孔質基材の気孔の少なくとも一部に第1のポリマー溶液を適用する方法は、コーティング、ディッピング、または吹き付けであってもよい。1つの実施形態では、多孔質基材は第1のポリマー溶液に浸漬されて、第1のポリマー溶液を十分に吸収する。次いで、第1のポリマー溶液で被覆された多孔質基材は、約20~約200で約0.1~約600分間、好ましくは、約10~約300分間加熱するためにオープン内に設置される。

40

【0047】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部は、第2のポリマーで完全には充填されていない。これは、第2のポリマーの組成、および第1のポリマーマトリックスの気孔率および平均気孔サイズを制御することによって達成され

50

る。

【0048】

第1のポリマーマトリックスにリチウム塩を適用する方法は任意の適切な方法であってもよい。1つの実施形態では、第1のポリマーマトリックスは、約0.1～約60分間リチウム塩溶液に浸漬される。

【0049】

図2は、本開示の1つの実施形態による高分子複合電解質を調製するフローチャートを示す。第1のポリマーおよび第1の溶媒を含むポリマー溶液は、多孔質基材21の1つの表面上に被覆される。第1の溶媒は除去されて、多孔質基材21上に被覆された第1のポリマーマトリックス11を得る。第2のポリマーおよび第2の溶媒を含むポリマー溶液22は、第1のポリマーマトリックス11に適用される。第2の溶媒は除去されて、第1のポリマーマトリックス11の気孔内に配置された第2のポリマーマトリックス12を得る。次いで、第1のポリマーマトリックスは、リチウム塩23の溶液に浸漬される。第1のポリマーマトリックス11の気孔の毛細管作用下では、リチウム塩は、第1のポリマーマトリックスの気孔の少なくとも一部内に充填されて、高分子複合電解質を得る。

10

【0050】

正極、負極、および上記開示された高分子複合電解質を含む高分子リチウム電池も提供される。いくつかの実施形態では、正極はリチウムコバルト酸化物を含むアルミ箔であり、負極は黒鉛を含む銅箔である。

【0051】

以下に、本発明を次の実施形態を参照して詳細に説明する。

20

【0052】

いくつかの実施形態では、第1、第2、および第3ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の方法によって測定された。

【0053】

(高分子複合電解質の実施形態1～7)

(実施形態1)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【0054】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体およびトルエンをアセトンに溶解して混合物を得た。混合物を均一に攪拌して第1のポリマー溶液を作製した。第1のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約6重量%であり、トルエンの量は約14重量%であり、アセトンの量は約80重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体は約300,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

30

【0055】

第1のポリマー溶液を約45%の気孔率、約0.032 μ mの平均気孔径、および約16 μ mの厚みを有するポリエチレン多孔質基材上に被覆した。ポリエチレンは約250,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたポリエチレン多孔質基材を25の温度で30分間乾燥して、ポリエチレン多孔質基材の1つの表面上に第1のポリマーマトリックスを約12 μ mの厚みで形成した。このように形成されたポリエチレン多孔質基材の表面形状を、図3で示すように走査電子顕微鏡によって観察した。

40

【0056】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体、二酸化ケイ素粒子(約10nmの平均粒径を備えた)、およびトルエンをアセトンに溶解して混合物を得た。混合物を0.5時間攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約4重量%であり、アセトンの量は約88重量%であり、トルエンの量は約7重量%であり、二酸化ケイ素粒子の量は約1重量%であった。ポリフッ化ビ

50

ニリデン - ヘキサフルオロプロペン (P V D F - H F P) 共重合体は約 3 0 0 , 0 0 0 ドルトンの重量平均分子量を有していた。

【 0 0 5 7 】

第 1 のポリマーマトリックスを第 2 のポリマー溶液に 2 分間浸漬し、3 0 の温度で 1 0 分間乾燥して第 1 のポリマーマトリックス内に配置された第 2 のポリマーマトリックスを形成した。第 1 および第 2 のマトリックスは約 2 8 μ m の全体厚みを有していた。第 2 のポリマーに対する第 1 のポリマーの重量割合は 8 : 1 であった。図 4 に示すように、第 1 および第 2 のマトリックスの表面形状を走査電子顕微鏡によって観察した。

【 0 0 5 8 】

第 1 および第 2 のポリマーマトリックスを、1 M の六フッ化リン酸リチウムと、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートが約 1 : 1 の体積比である混合溶媒と、を含むリチウム塩溶液に 2 0 分間浸漬して高分子複合電解質を作製した。

10

【 0 0 5 9 】

(実施形態 2)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【 0 0 6 0 】

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) およびトルエンを N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解して混合物を得た。混合物を均一に攪拌して第 1 のポリマー溶液を作製した。第 1 のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 共重合体の量は約 6 重量 % であり、トルエンの量は約 1 4 重量 % であり、N - メチル - 2 - ピロリドンの量は約 8 0 重量 % であった。ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 共重合体は約 5 0 0 , 0 0 0 ドルトンの重量平均分子量を有していた。

20

【 0 0 6 1 】

第 1 のポリマー溶液を実施形態 1 と同様のポリエチレン多孔質基材上に被覆した。被覆された多孔質基材を 6 0 の温度で 2 4 0 分間乾燥して、ポリエチレン多孔質基材の 1 つの表面上に約 1 2 μ m の厚みで第 1 のポリマーマトリックスを形成した。

【 0 0 6 2 】

ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン (P V D F - H F P) 共重合体、二酸化ケイ素粒子 (約 1 0 n m の平均粒径を備えた)、およびエタノールを、アセトンに溶解して混合物を得た。混合物を 1 時間攪拌して第 2 のポリマー溶液を作製した。第 2 のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン (P V D F - H F P) 共重合体の量は約 4 重量 % であり、アセトンの量は約 8 8 重量 % であり、エタノールの量は約 7 重量 % であり、二酸化ケイ素粒子の量は約 1 重量 % であった。ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン (P V D F - H F P) 共重合体は約 3 0 0 , 0 0 0 ドルトンの重量平均分子量を有していた。第 1 のポリマーマトリックスを 3 0 分間第 2 のポリマー溶液に浸漬し、3 5 の温度で 1 5 分間乾燥して第 2 のポリマーマトリックスを形成した。第 1 および第 2 のマトリックスは約 2 8 μ m の厚みを有する。第 2 のポリマーに対する第 1 のポリマーの重量割合は約 1 0 : 1 であった。

30

【 0 0 6 3 】

第 1 および第 2 のポリマーマトリックスを、1 M の六フッ化リン酸リチウムと、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートが約 1 : 1 の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に 2 0 分間浸漬して高分子複合電解質を作製した。

40

【 0 0 6 4 】

(実施形態 3)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【 0 0 6 5 】

ポリメタクリル酸 (P M A)、二酸化チタン粒子 (5 0 n m の平均粒径を備えた)、および水を、N , N - ジメチルホルムアミドに溶解して混合物を得た。混合物を均一に攪拌して第 1 のポリマー溶液を作製した。第 1 のポリマー溶液の重量に対して、ポリメタクリル酸 (P M A) の量は約 1 0 重量 %、N , N - ジメチルホルムアミドの量は約 8 3 重量 %

50

であり、水の量は約5重量%であり、二酸化チタン粒子の量は約2重量%であった。ポリメタクリル酸(PMA)は約1,000,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

【0066】

第1のポリマー溶液を36%の気孔率、約0.046 μ mの平均気孔径、および約8 μ mの厚みを有するポリプロピレン多孔質基材上に被覆した。ポリプロピレンは約1,500,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたポリプロピレン多孔質基材を80の温度で20分間乾燥して、ポリエチレン多孔質基材の1つの表面上に約25 μ mの厚みで第1のポリマーマトリックスを形成した。

【0067】

ポリ酢酸ビニル(PVAc)およびエタノールをアセトンに溶解して混合物を得た。混合物を2時間攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリ酢酸ビニル(PVAc)の量は約4重量%であり、アセトンの量は約92重量%であり、エタノールの量は約4重量%であった。ポリ酢酸ビニル(PVAc)は約200,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

【0068】

第1のポリマーマトリックスを第2のポリマー溶液に5分間浸漬し、30の温度で30分間乾燥して第2のポリマーマトリックスを形成した。第1および第2のマトリックスは約37 μ mの全体厚みを有していた。第2のポリマーに対する第1のポリマーの重量割合は約15:1であった。

【0069】

ポリマーマトリックスを、1.5Mのビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミンリチウム塩と、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびビニレンカーボネートが1:1:0.1の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に30分間浸漬して、高分子複合電解質を作製した。

【0070】

(実施形態4)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【0071】

ポリアクリロニトリル(PAN)およびイソプロピルアルコールをアセトニトリルに溶解して混合物を得た。酸化銅粒子(約100nmの平均粒径を備えた)を混合物に添加した。混合物を均一に攪拌して第1のポリマー溶液を作製した。第1のポリマー溶液の重量に対して、ポリアクリロニトリル(PAN)の量は約8重量%であり、アセトニトリルの量は約81重量%であり、イソプロピルアルコールの量は約10重量%であり、酸化銅粒子の量は約1重量%であった。ポリアクリロニトリル(PAN)は約150,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

【0072】

第1のポリマー溶液を約30%の気孔率、約0.052 μ mの平均気孔径、および約20 μ mの厚みを有するポリテトラフルオロエチレン多孔質基材上に被覆した。ポリテトラフルオロエチレンは約600,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたポリテトラフルオロエチレン多孔質基材を70の温度で60分間乾燥して、ポリテトラフルオロエチレン多孔質基材の1つの表面上に約12 μ mの厚みで第1のポリマーマトリックスを形成した。

【0073】

ポリメタクリル酸(PMA)、二酸化アルミニウム粒子(約35nmの平均粒径を備えた)、およびエチレングリコールをテトラヒドロフランに溶解して混合物を得た。混合物を2時間攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリメタクリル酸(PMA)の量は約6重量%であり、テトラヒドロフランの量は約90重量%であり、エチレングリコールの量は約3重量%であり、二酸化アルミニウム粒子の量は約1重量%であった。ポリメタクリル酸(PMA)は約500,000ドルトンの重

10

20

30

40

50

量平均分子量を有していた。

【0074】

第1のポリマーマトリックスを第2のポリマー溶液に10分間浸漬し、25の温度で12分間乾燥して第2のポリマーマトリックスを形成した。第1および第2のマトリックスは約42 μm の全体厚みを有している。ポリテトラフルオロエチレン多孔質基材に対するマトリックスの重量割合は1:1であった。

【0075】

第1および第2のマトリックスを、1Mのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 と、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびエチレンカーボネートが約1:1:0.2の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に20分間浸漬して、高分子複合電解質を作製した。

10

【0076】

(実施形態5)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【0077】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体およびブタンジオールをアセトンに溶解して混合物を得た。 $-\text{LiAlO}_2$ 粒子(約25nmの平均粒径を備えた)を混合物に添加した。混合物を均一に攪拌して第1のポリマー溶液を作製した。第1のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約3.5重量%であり、ブタンジオールの量は約3重量%であり、アセトンの量は約92.5重量%であり、 $-\text{LiAlO}_2$ 粒子の量は約1重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体は約2,500,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

20

【0078】

第1のポリマー溶液を約45%の気孔率、約0.035 μm の平均気孔径、および約38 μm の厚みを有するポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)共重合体多孔質基材上に被覆した。ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)共重合体は約1,100,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたPP/PE/PP共重合体多孔質基材を25の温度で18分間乾燥して、PP/PE/PP共重合体多孔質基材の1つの表面上に約8 μm の厚みで第1のポリマーマトリックスを形成する。

30

【0079】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体およびブタンジオールをブタノンに溶解して混合物を得た。 $-\text{LiAlO}_2$ 粒子(約25nmの平均粒径を備えた)を混合物に添加した。混合物を均一に攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約3重量%であり、ブタンジオールの量は約3重量%であり、ブタノンの量は約93.5重量%であり、 $-\text{LiAlO}_2$ 粒子の量は約0.5重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体は約500,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

40

【0080】

第1のポリマーマトリックスを第2のポリマー溶液に15分間浸漬し、25の温度で30分間乾燥して第2のポリマーマトリックスを形成する。第1および第2のマトリックスは約50 μm の全体厚みを有していた。PP/PE/PP共重合体多孔質基材に対する第1および第2のマトリックスの重量割合は約6:1である。

【0081】

第1および第2のマトリックスを、1Mのビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミンリチウム塩と、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびビニレンカーボネートが約1:1:0.2の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に20分間浸漬して高分子複合電解質を作製した。

50

【0082】

(実施形態6)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【0083】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体およびブタンジオールをアセトンに溶解して混合物を得た。-LiAlO₂粒子(約25nmの平均粒径を備えた)を混合物に添加した。混合物を均一に攪拌して第1のポリマー溶液を作製した。第1のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約6重量%であり、ブタンジオールの量は約10重量%であり、アセトンの量は約80重量%であり、-LiAlO₂粒子の量は約4重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体は約570,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

10

【0084】

第1のポリマー溶液をポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)多孔質基材上に被覆し、それは、約45%の気孔率、約0.035μmの平均気孔径、および約36μmの厚みを有していた。ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)共重合体は約1,100,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたPP/PE/PP多孔質基材を30の温度で約36分間乾燥して、PP/PE/PP多孔質基材の1つの表面上に約10μmの厚みで第1のポリマーマトリックスを形成した。

20

【0085】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体およびブタンジオールをアセトンに溶解して混合物を得た。-LiAlO₂粒子(約25nmの平均粒径を備えた)を混合物に添加した。混合物を攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体の量は約2重量%であり、ブタンジオールの量は約3重量%であり、アセトンの量は約94.75重量%であり、-LiAlO₂粒子の量は約0.25重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)共重合体は約590,000ドルトンの重量平均分子量を有する。

【0086】

第1のポリマーマトリックスを第2のポリマー溶液に24分間浸漬し、27の温度で60分間乾燥して第2のポリマーマトリックスを形成した。第1および第2のマトリックスは約50μmの全体厚みを有していた。PP/PE/PP多孔質基材に対する第1および第2のマトリックスの重量割合は約7:1であった。

30

【0087】

マトリックスを、1Mのビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミンリチウム塩と、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびビニレンカーボネートが約1:1:0.2の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に40分間浸漬して高分子複合電解質を作製した。

【0088】

(実施形態7)

本実施形態は高分子複合電解質およびそれを調製する方法を開示する。

【0089】

ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体およびトルエンをアセトンに溶解して混合物を得た。二酸化ケイ素粒子(約20nmの粒子平均直径を備えた)を混合物に添加した。混合物を均一に攪拌して第1のポリマー溶液を作製した。第1のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体の量は約20重量%であり、トルエンの量は約10重量%であり、アセトンの量は約68重量%であり、二酸化ケイ素粒子の量は約2重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-

40

50

CTFE)共重合体は、約1,200,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

【0090】

第1のポリマー溶液を45%の気孔率、約0.036 μ mの平均気孔径、および約16 μ mの厚みを有するポリプロピレン多孔質基材上に被覆した。ポリプロピレンは約600,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。被覆されたポリプロピレン多孔質基材を30の温度で10分間乾燥して、ポリプロピレン多孔質基材の1つの表面上に約16 μ mの厚みで第1のポリマーマトリックスを形成した。

【0091】

ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体およびブタノールをブタノンに溶解して混合物を得た。混合物を1.5時間攪拌して第2のポリマー溶液を作製した。第2のポリマー溶液の重量に対して、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体の量は約5重量%であり、ブタノールの量は約85重量%であり、ブタノールの量は約10重量%であった。ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)共重合体は約700,000ドルトンの重量平均分子量を有していた。

10

【0092】

第1のポリマーマトリックスを第2のポリマー溶液に10分間浸漬し、30分間60の温度で乾燥して第2のポリマーマトリックスを形成した。第1および第2のマトリックスは約40 μ mの全体厚みを有していた。ポリプロピレン多孔質基材に対する第1および第2のマトリックスの重量割合は約5:1であった。

20

【0093】

第1および第2のマトリックスを、1Mの過塩素酸リチウムと、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、およびビニレンカーボネートが約1:1:0.2の体積比である混合溶媒と、を含む溶液に60分間浸漬して、高分子複合電解質を作製した。

【0094】

(比較形態1)

比較形態1は、第2のポリマーが第1のポリマーマトリックスに適用されなかったことを除いて、実施形態1に実質的に類似した。代わりに、第1のポリマーマトリックスをリチウム塩溶液に20分間直接浸漬して高分子複合電解質を作製した。

【0095】

30

(比較形態2)

比較形態2は、第2のポリマーが第1のポリマーマトリックスに適用されなかったことを除いて、実施形態2に実質的に類似した。代わりに、第1のポリマーマトリックスをリチウム塩溶液に20分間直接浸漬して高分子複合電解質を作製した。

【0096】

(試験)

1. SEM

実施形態1のポリマーマトリックスの表面を走査電子顕微鏡でテストした。

【0097】

2. 気孔率および平均気孔径

40

実施形態1~7および比較形態1、2のポリマーマトリックスを、GBT21650.1-2008の基準にしたがって、気孔率および平均気孔径に関してそれぞれテストした。多孔質基材は試験前に取り除かれた。結果を表1に示した。

【0098】

3. 電解質吸収力

実施形態1~7および比較形態1~2のポリマーマトリックスを、1Mの六フッ化リン酸リチウムと、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートが1:1の体積比である混合溶媒と、を含むリチウム塩溶液に1時間それぞれ浸漬した。ポリマーマトリックスを取り出し、ポリマーマトリックスの表面上の電解質をそれぞれ取り除いた後、ポリマーマトリックスを計量して電解質吸収効率をそれぞれ計算した。

50

【0099】

リチウム塩吸収効率を以下の式によって計算した。

$$\text{電解質吸収効率 (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

ここで、 W_1 はポリマーマトリックス (g) の原重量であり、 W_2 はリチウム塩 (g) 吸収後のポリマーマトリックスの重量であった。結果を表 1 に記録した。

【0100】

4. イオン伝導率

実施形態 1 ~ 7 の高分子複合電解質および比較形態 1、2 のインピーダンス R_b を、Chenhua Instruments Co., Ltd. (中国、上海) の CHI 660 電気化学ワークステーションによって約 0.01 Hz ~ 約 106 Hz の周波数でテストした。イオン伝導率を下記式によって計算した。

$$= d / (S \times R_b)$$

ここで、 d は高分子複合電解質の厚みであり、 S は電解質と接触する電極の表面積である。結果を表 1 に示した。

【0101】

【表 1】

	第 1 のポリマーマトリックス		第 1 および第 2 のポリマーマトリックスを含むポリマーマトリックス		リチウム塩吸収力 (%)	イオン伝導率 (mS/cm)
	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)		
実施形態 1	60	0.121	50	0.08	340	1.8
実施形態 2	55	0.109	42	0.069	390	2.5
実施形態 3	51	0.128	40	0.078	364	2.4
実施形態 4	80	0.15	70	0.1	360	3.0
実施形態 5	54	0.114	36	0.058	370	2.8
実施形態 6	30	0.05	20	0.01	350	1.9
実施形態 7	62	0.112	43	0.065	385	2.0
比較形態 1	60	0.121	\	\	240	0.8
比較形態 2	55	0.112	\	\	210	0.7

【0102】

表 1 に示すように、ポリマーマトリックスの電解質吸収力は、先行技術のポリマーマトリックスよりはるかに高く、高分子複合電解質のイオン伝導率も、先行技術の高分子複合電解質よりはるかに高い。

【0103】

(電池の実施形態 1 ~ 7)

電池実施形態は高分子リチウム二次電池およびそれを調製するための方法を開示する。

【0104】

実施形態 1 ~ 7 の高分子複合電解質を負極と正極の間に配置して電池コアをそれぞれ形成した。次いで、電池コアを包んで 463446 型高分子リチウム充電電池 1 ~ 7 をそれぞれ作製した。負極は、6.3 g のリチウムコバルト酸化物を含むアルミ箔であり、正極は、3.0 g の人造黒鉛を含む銅箔であった。

【0105】

(電池の比較形態 1、2)

電池の比較形態は、電解質が比較形態 1、2 で調製された電解質であることを除いて、電池実施形態 1 ~ 7 に実質的に類似した。比較電池 1、2 を得た。

【0106】

(高分子リチウム二次電池の試験)

1. 抵抗

高分子リチウム二次電池 1～7 および比較電池 1、2 (1100 mA × h の標準容量を備えた) を、電池の抵抗試験装置 (BS-VR、Kinte Co., Ltd. (中国、広洲) から入手可能) でそれぞれテストした。結果を表 2 に記録した。

【0107】

2. サイクル能力

高分子リチウム二次電池 1～7 および比較電池 1、2 を 4.2 V にそれぞれ充電した。電池の電圧を 10 分間維持した。電池をそれぞれ 3.0 V に放電して 1 回サイクルを完了した。500 回サイクルを行った後の容量維持率を表 2 に記録した。

【0108】

【表 2】

10

	抵抗 (mΩ)	容量維持率
電池 1	33.9	91.6%
電池 2	32.2	94.0%
電池 3	33.9	92.3%
電池 4	33.7	91.2%
電池 5	32.7	93.7%
電池 6	32.7	92.9%
電池 7	33.8	93.5%
比較電池 1	35.2	88.5%
比較電池 2	35.3	89.2%

20

【0109】

表 2 に示すように、高分子リチウム二次電池 1～7 は、従来の高分子リチウム二次電池と比較してより小さな抵抗およびより高い容量維持率を有する。

【0110】

3. 高率放電能力

高分子リチウム二次電池 1～7 および比較電池 1、2 を 4.2 V にそれぞれ充電した。電池の電圧を 20 分間維持した。電池を、3 C の電流下で 3.0 V にそれぞれ放電した。次いで、電池を 4.2 V にそれぞれ再充電した。電圧を 20 分間維持し、電池を、4 C の電流、3 C の電流、2 C の電流、1 C の電流、および 0.2 C の電流下で、3.0 V に連続的にそれぞれ放電した。次いで、放電容量を記録した。

30

【0111】

1 C の電流、2 C の電流、3 C の電流、および 4 C の電流下での放電容量の、0.2 C の電流下で放電されたものに対する比率を計算し、電池の高率放電能力を評価した。容量比が大きいほど、高率放電能力は良好である。結果を表 3 に示した。

【0112】

【表 3】

	1 C / 0.2 C	2 C / 0.2 C	3 C / 0.2 C	4 C / 0.2 C
電池 1	99.1%	96%	90.8%	81.3%
電池 2	100%	97.8%	93.4%	84.3%
電池 3	99.4%	96.5%	91.6%	82.6%
電池 4	99.5%	95.5%	92.4%	82.4%
電池 5	99.8%	96.3%	92.4%	81.9%
電池 6	99.3%	96.1%	92.1%	83.5%
電池 7	99.9%	97.5%	93.2%	84.0%
比較電池 1	99.5%	92.4%	85.3%	70.5%
比較電池 2	99.3%	90.4%	80.8%	65.4%

10

【0113】

表 3 に示すように、本開示のいくつかの実施形態による高分子リチウム二次電池における、1 C の電流、2 C の電流、3 C の電流、および 4 C の電流下での放電容量の 0.2 C の電流下のものに対する比率は、すべて先行技術における高分子リチウム二次電池のものより大きい。加えて、放電電流がより大きいと、傾向はより明らかとなる。このようにして、上記の実施形態から、電池は、先行技術における高分子リチウム二次電池と比較して劇的に向上した高率放電性能、つまり、大電流放電性能を有していることが明らかである。

20

【0114】

開示をいくつかの実施形態を参照して詳細に説明したが、さらなる変形および修正が次の特許請求の範囲で説明し定義する開示の範囲および趣旨内に存在する。

【0115】

本開示の多くの変更および他の実施形態が、本開示が前述の説明でもたらされた教示の利益を受けることにふさわしい当業者の頭に浮かぶ。本開示の変形および修正は本開示の範囲または趣旨を逸脱することなくなされてもよいことが当業者に明らかである。したがって、本発明は、開示された特定の実施形態に限定されず、変更および他の実施形態が、添付の特許請求の範囲に含まれることが意図されることが理解される。特定の用語を本明細書で使用するが、それらを限定の目的ではなく総括的で説明の意味のみで使用する。

30

【 図 1 】

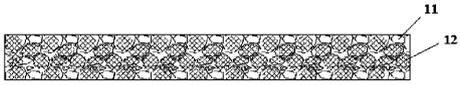


Fig. 1

【 図 2 】

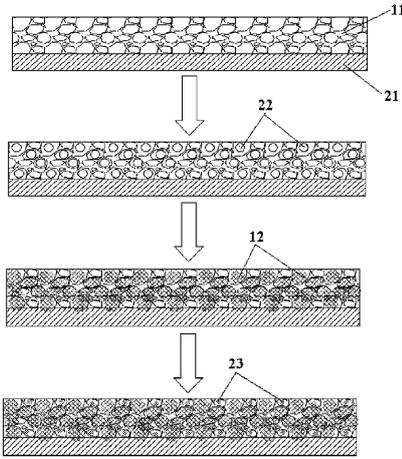


Fig. 2

【 図 3 】

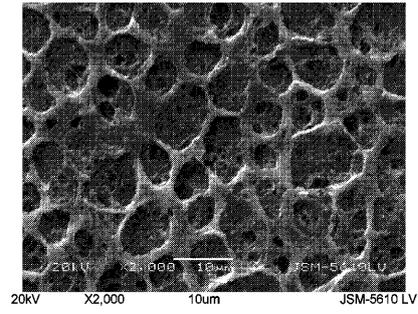


Fig. 3

【 図 4 】

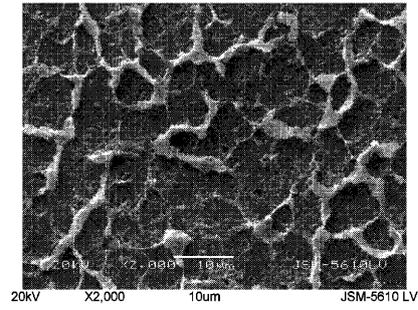


Fig. 4

【 国际調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2010/074637
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/056(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: composite, polymer, polymeric, electrolyte, matrix, lithium, cell, battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1610170A (KOREA ELECTRONICS TELECOMM) 27 Apr. 2005(27.04.2005) claims 1-13 and Example 1, 7 in the description	1-15
X	CN1298558A(SANKAR DASGUPTA) 06 Jun. 2001(06.06.2001) claims 1-11	1, 7, 9
A	CN1259773A (HUIZHOU TCL JINNENG BATTERY CO LTD) 12 Jul. 2000(12.07.2000) the whole document	1-15
A	US6537703B2 (VALENCE TECHNOLOGY INC) 25 Mar. 2003(25.03.2003) the whole document	1-15
A	US2009087728A1 (A123 SYSTEMS INC) 02 Apr. 2009(02.04.2009) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&"document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 25 Sep. 2010(25.09.2010)		Date of mailing of the international search report 21 Oct. 2010 (21.10.2010)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer WU, Junxia Telephone No. (86-10)62411619

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2010/074637

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1610170A	27.04.2005	US2004214089A1	28.10.2004
		JP2004327423A	18.11.2004
		KR20040092189A	03.11.2004
		KR100496642B	20.06.2005
		US7211352B2	01.05.2007
		CN1306644C	21.03.2007
		JP4249607B2	02.04.2009
CN1298558A	06.06.2001	WO9954953A1	28.10.1999
		AU3021199A	08.11.1999
		BR9909761A	19.12.2000
		EP1082776A1	14.03.2001
		EP1082776B1	10.10.2001
		US2001038948A1	08.11.2001
		DE69900347E	15.11.2001
		CA2321431C	04.12.2001
		KR20010072575A	31.07.2001
		JP2002512430T	23.04.2002
		AU757759B	06.03.2003
		KR100414985B	13.01.2004
		US6753114B2	22.06.2004
		US2004175626A1	09.09.2004
		CN1167163C	15.09.2004
US7588862B2	15.09.2009		
CN1259773A	12.07.2000	US2010075232A1	25.03.2010
		CN1157817C	14.07.2004
US6537703B2	25.03.2003	US2001/0008734A1	19.07.2001
US2009087728A1	02.04.2009	WO2009043011A1	02.04.2009
		TW200931702A	16.07.2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ルオ、 ヨン

中華人民共和国 カントン 5 1 8 1 1 8、 シェンツェン、 ロンガン、 ピンシャン、 ヘンピン
 ード、 ナンバー 3 0 0 1

(72)発明者 ユ、 シェンリ

中華人民共和国 カントン 5 1 8 1 1 8、 シェンツェン、 ロンガン、 ピンシャン、 ヘンピン
 ード、 ナンバー 3 0 0 1

Fターム(参考) 5G301 CA16 CA30 CD01 CE10

5H029 AJ14 AK03 AL07 AM16 BJ04 BJ12 DJ09 DJ13 DJ16 EJ12

HJ01 HJ04 HJ06 HJ09