

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7239267号

(P7239267)

(45)発行日 令和5年3月14日(2023.3.14)

(24)登録日 令和5年3月6日(2023.3.6)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0567(2010.01)

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/38

Z

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0568(2010.01)

H 0 1 M 10/0568

請求項の数 12 (全35頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-541009(P2017-541009)

(86)(22)出願日 平成28年1月29日(2016.1.29)

(65)公表番号 特表2018-504759(P2018-504759
A)

(43)公表日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(86)国際出願番号 PCT/US2016/015518

(87)国際公開番号 WO2016/126534

(87)国際公開日 平成28年8月11日(2016.8.11)

審査請求日 平成31年1月25日(2019.1.25)

審判番号 不服2022-2112(P2022-2112/J1)

審判請求日 令和4年2月14日(2022.2.14)

(31)優先権主張番号 62/111,804

(32)優先日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 590004718

ジョンソン、マッセイ、パブリック、リ
ミテッド、カンパニーJOHNSON MATTHEY PUB
LIC LIMITED COMPANY
イギリス国ロンドン、ファリドン、スト
リート、25、フィフス、フロア

(74)代理人 110002077

園田・小林弁理士法人

(72)発明者 シャオ, アン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント
ポール, ポスト オフィス ボックス 3
3427, スリーエム センター

(72)発明者 ラマンナ, ウィリアム エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ルイス酸：ルイス塩基複合物電解質添加剤を含む電気化学セル

(57)【特許請求の範囲】

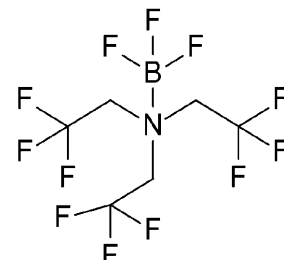
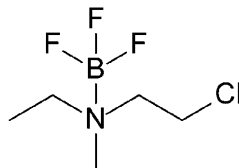
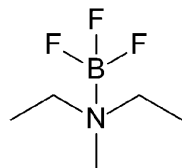
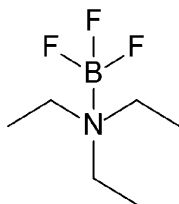
【請求項1】

有機カーボネートを含む溶媒と、

リチウム塩を含む電解質塩と、

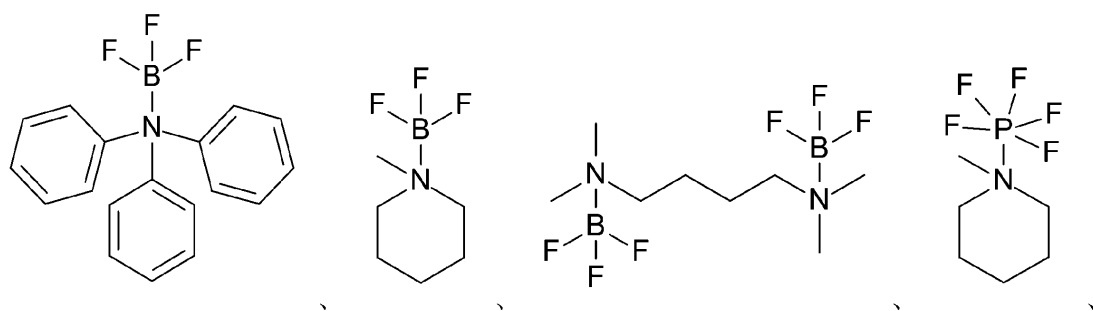
ルイス酸：ルイス塩基(LA：LB)複合物と、を含み、

LA：LB複合物が、以下：

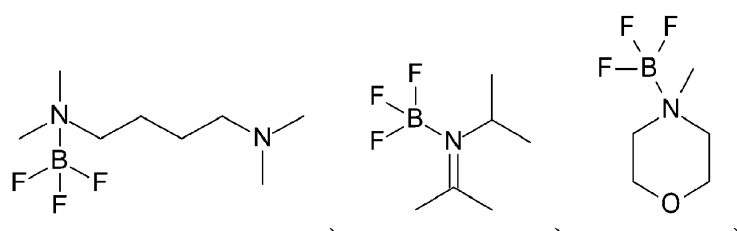


10

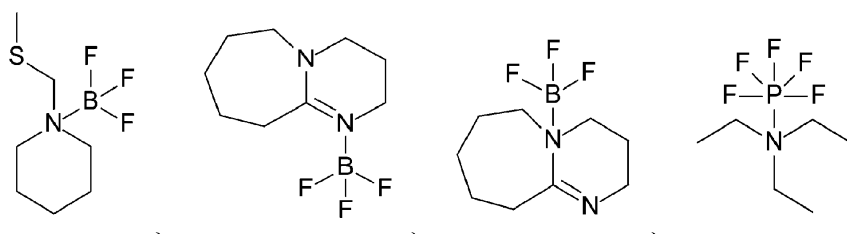
20



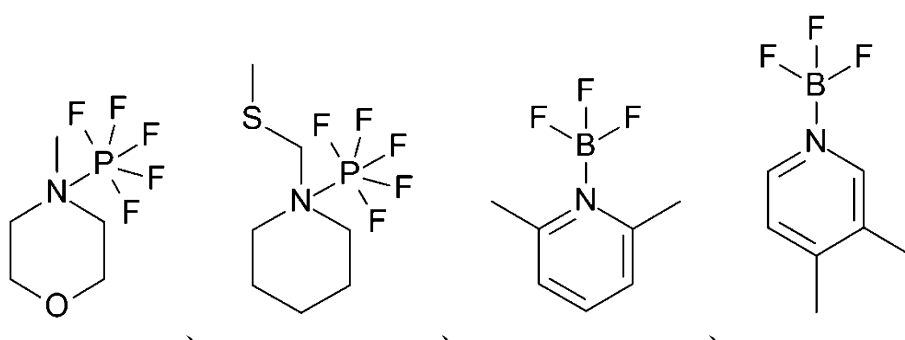
10



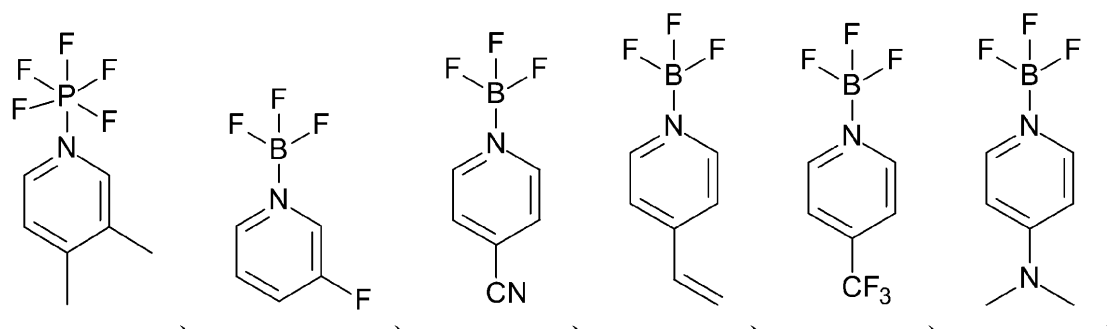
20



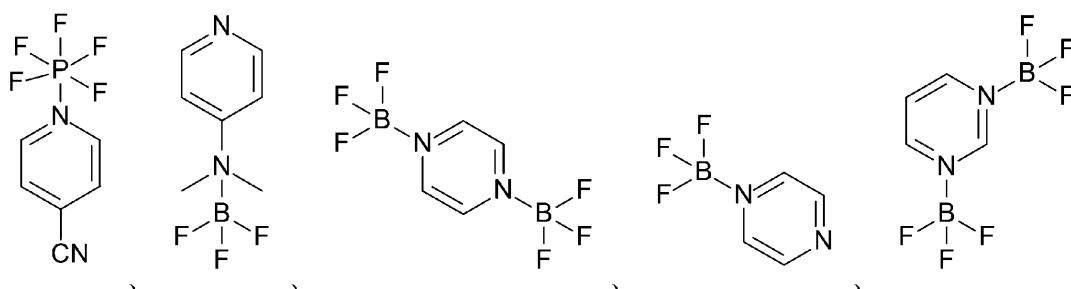
30



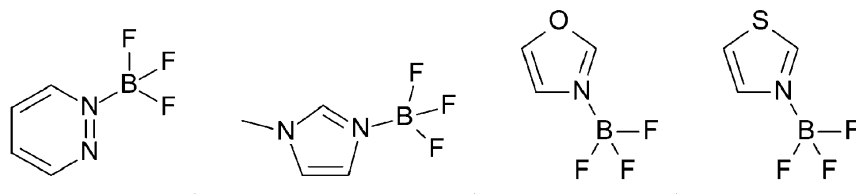
40



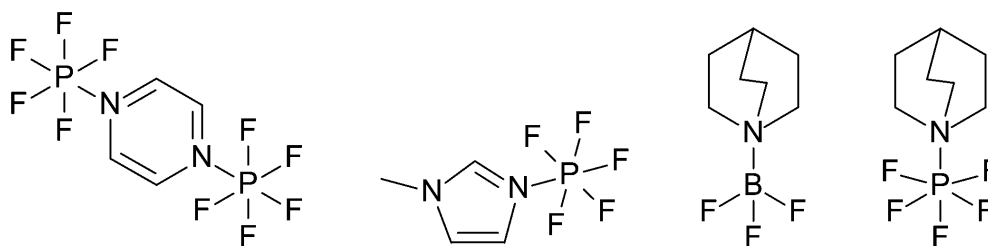
50



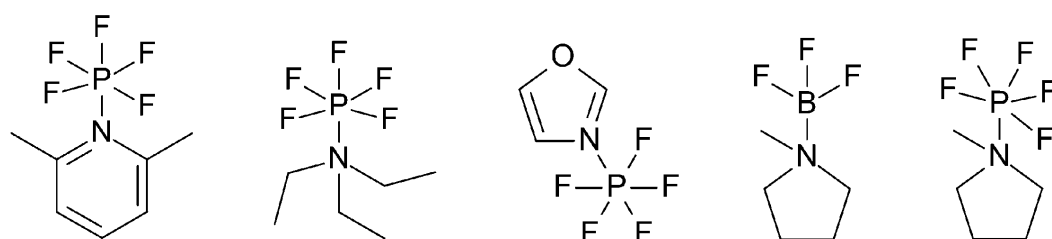
10



20



30



及びこれらの組み合わせから選択され、

前記 L A : L B 複合物の溶液中での存在量が、電解質溶液の総重量に基づき、0.01 ~ 5.0 重量%である、
電解質溶液。

【請求項 2】

ルイス酸又はルイス塩基の前記電解質溶液中に過剰に存在する量が、L A : L B 複合物の構造式中に示される化学量論に基づき、5 モル%未満である、請求項 1 に記載の電解質溶液。

40

【請求項 3】

前記溶媒が、エチレンカーボネート、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、ガンマブチロラクトン、スルフォラン、酢酸エチル、又はアセトニトリルを含む、請求項 1 又は 2 に記載の電解質溶液。

【請求項 4】

前記溶媒の、前記溶液中での存在量が、前記電解質溶液の総重量に基づき、1.5 ~ 9.8 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電解質溶液。

50

【請求項 5】

前記電解質塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウムビス(オキサレート)ボレート、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電解質溶液。

【請求項 6】

前記電解質塩の、前記溶液中での存在量が、前記電解質溶液の総重量に基づき、5～75重量%である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電解質溶液。

【請求項 7】

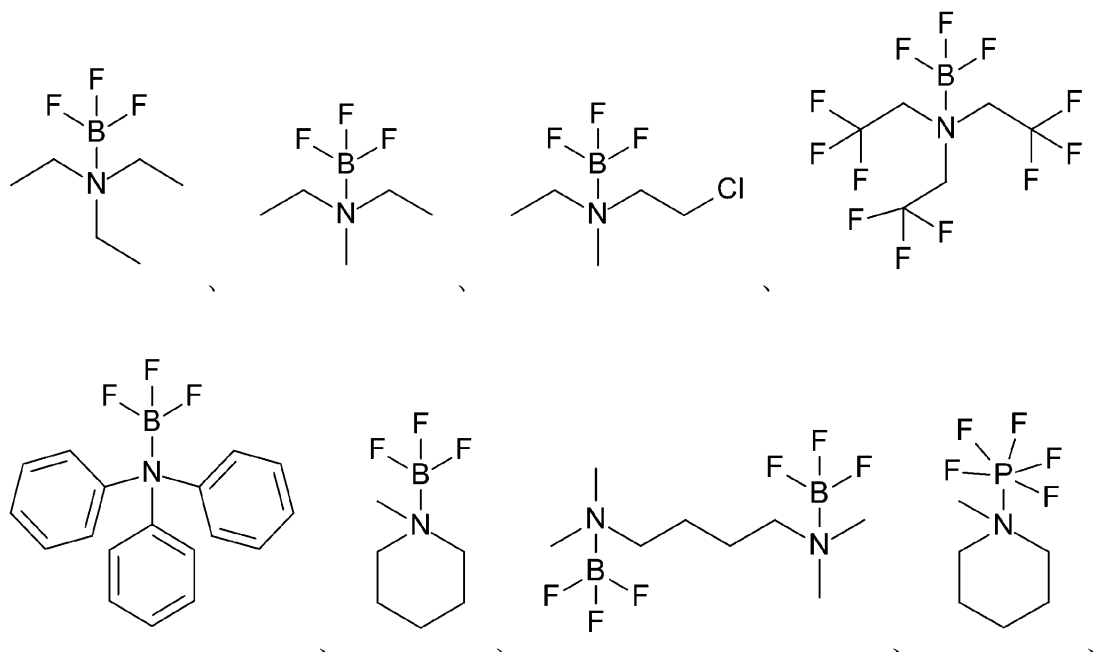
ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロパン-1,3-スルトン、プロパ-1-エン-1,3-スルトン、スクシノニトリル、1,5,2,4-ジオキサジチアン-2,2,4,4-テトラオキシド(MMDS)、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート(LiDFOB)、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト(TTSPi)、エチレンサルファイト(ES)、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-オキシド(DTD)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、トリメチレンサルファイト(TMS)、メチルフェニルカーボネート、トリアリルホスフェート(TAP)、エチルフェニルカーボネート(EPC)、ジフェニルカーボネート(DPC)、及びトリス(トリメチルシリル)ホスフェート(TTSP)を更に含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の電解質溶液。

【請求項 8】

電解質溶液の製造方法であって、

有機カーボネートを含む溶媒と、リチウム塩を含む電解質塩と、ルイス酸：ルイス塩基($\text{LA}:\text{LB}$)複合物と、を組み合わせること、を含み、

前記 $\text{LA}:\text{LB}$ 複合物が、以下：



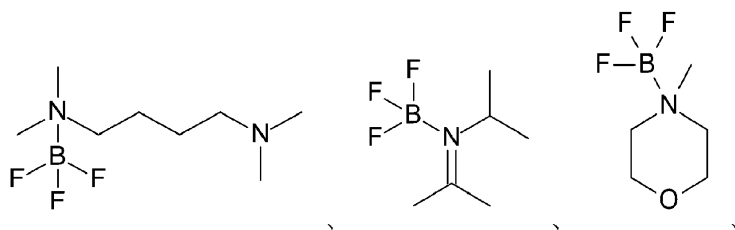
10

20

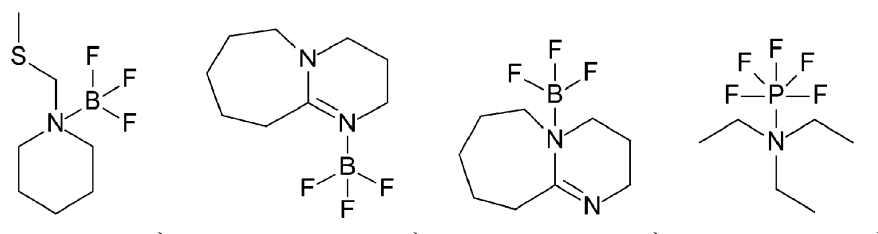
30

40

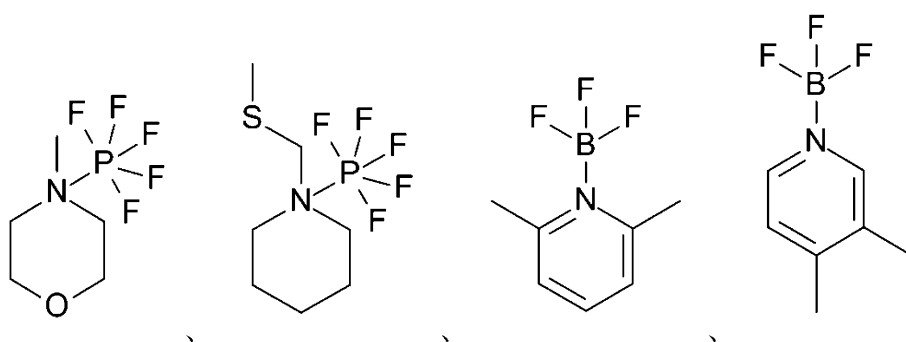
50



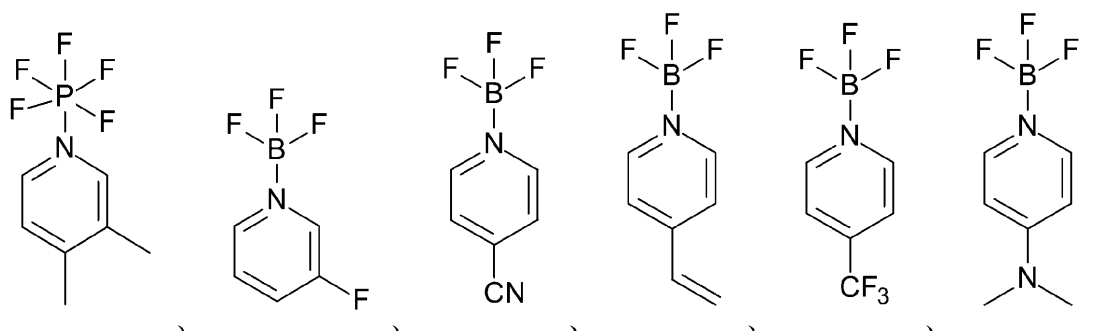
10



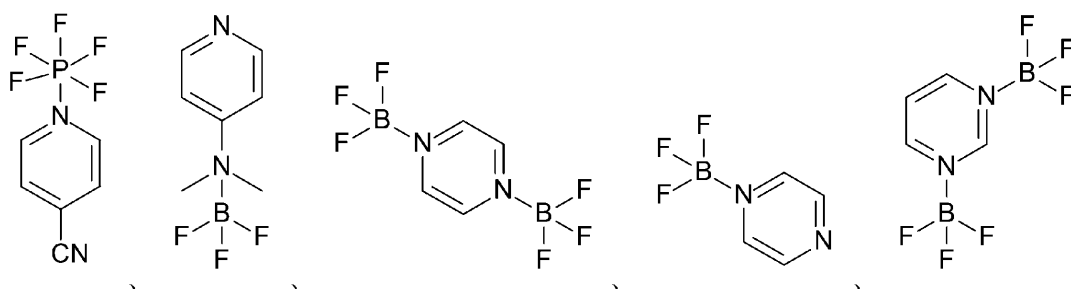
20



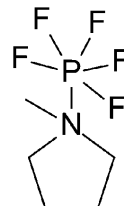
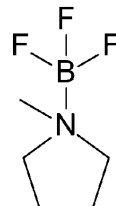
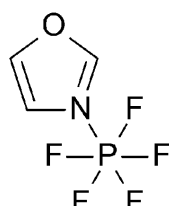
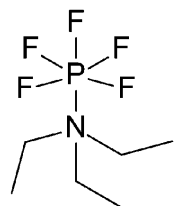
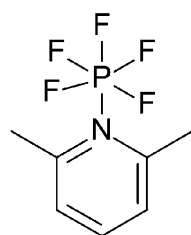
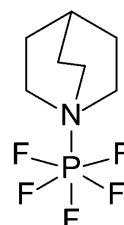
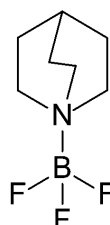
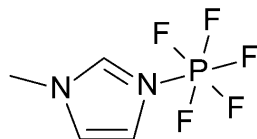
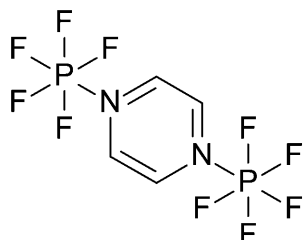
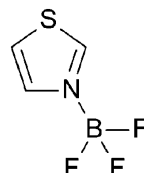
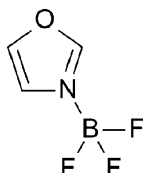
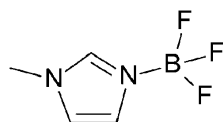
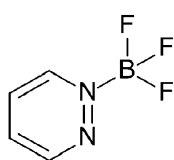
30



40



50



及びこれらの組み合わせから選択され、

前記 L A : L B 複合物の溶液中での存在量が、前記電解質溶液の総重量に基づき、0 . 0 1 ~ 5 . 0 重量%である、

電解質溶液の製造方法。

【請求項 9】

正極と、

負極と、

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解質溶液と、

を含む、電気化学セル。

【請求項 10】

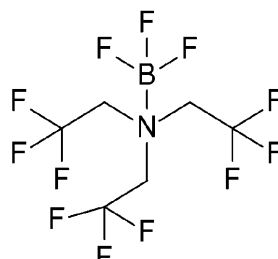
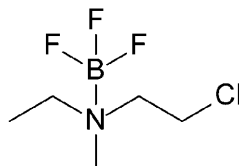
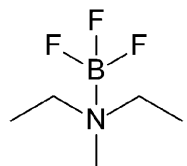
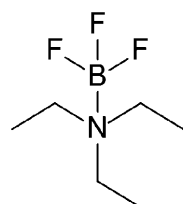
前記正極が活物質を含み、前記活物質がリチウム金属酸化物又はリチウム金属リン酸塩を含む、請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記負極が活物質を含み、前記活物質がリチウム金属、炭素質物質、又は金属合金を含む、請求項 9 又は 10 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

ルイス酸：ルイス塩基 (L A : L B) 複合物を含み、 L A : L B 複合物が、以下：



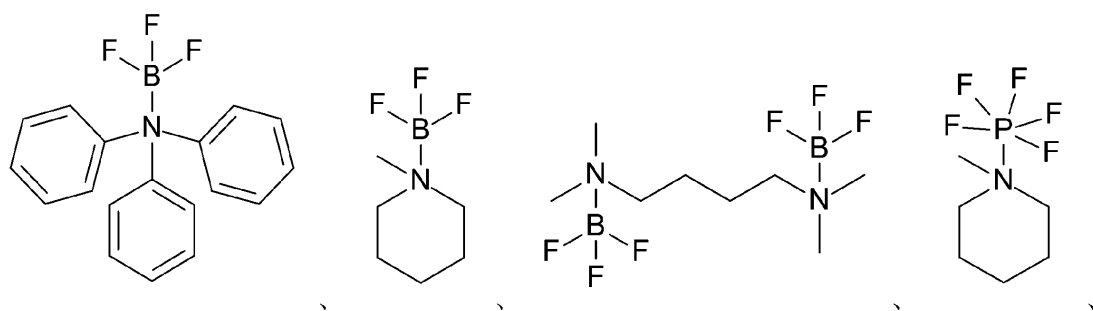
10

20

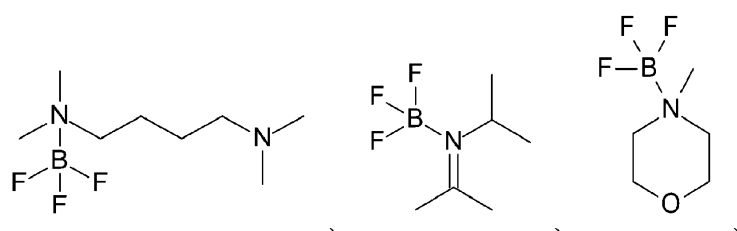
30

40

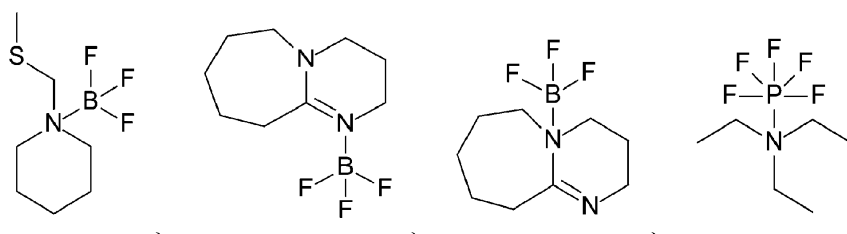
50



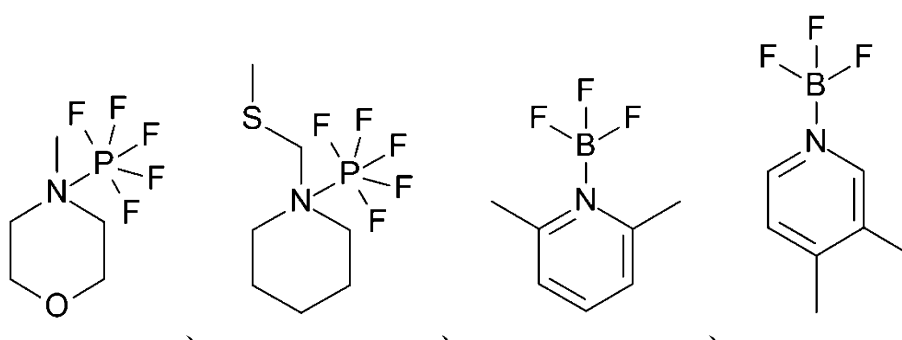
10



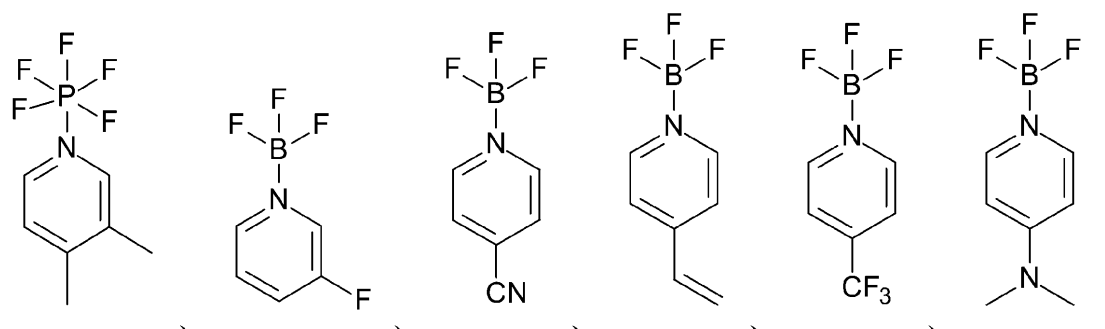
20



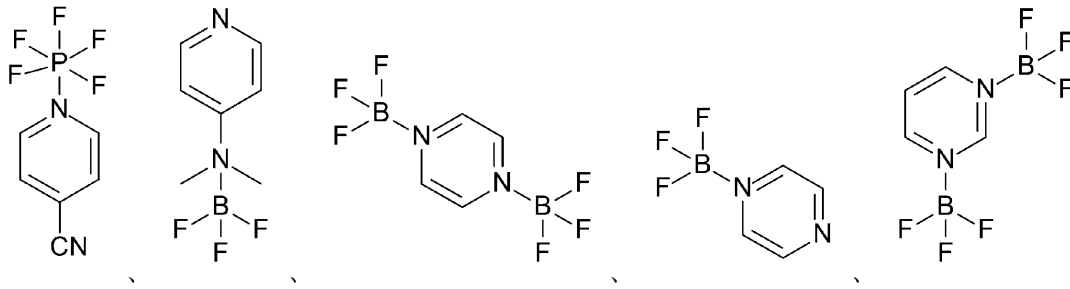
30



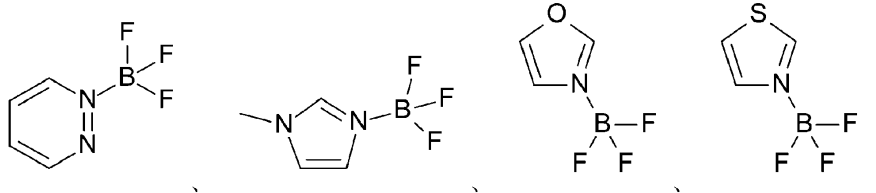
40



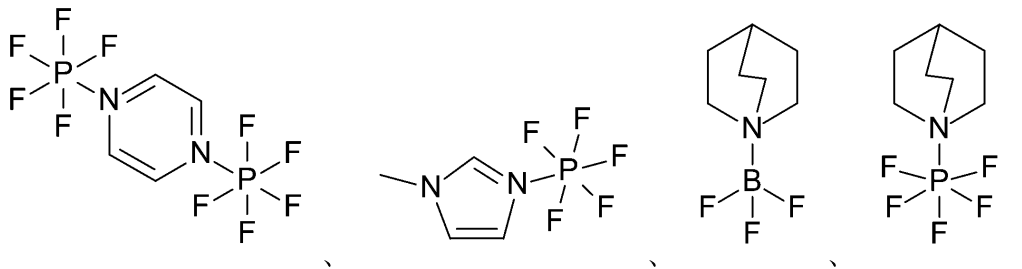
50



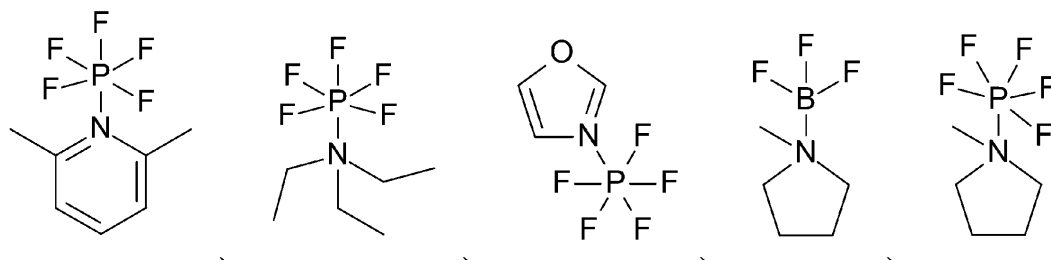
10



20



30



及びこれらの組み合わせから選択される、リチウムイオン電気化学セル用の電解質添加剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電気化学セル用電解質溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な電解質組成物が、電気化学セルに使用するため導入されてきた。このような組成物は、例えば米国特許第8,765,294(B2)号、同第8,241,787(B2)号、同第6,045,948(A)号、及びBrett L, Luchtらによる、Journal of The Electrochemical Society, 152(7), A1361-A1365(2005)に記載されている。

【発明の概要】

【0003】

いくつかの実施形態において、電解質溶液が提供される。電解質溶液は、溶媒と、電解質塩と、以下の一般式I：

50

$[(F_n A)_x - L] \quad (I)$

で表される $LA : LB$ 複合物と、を含む。

【0004】

式 I 中、A はホウ素又はリンであり、F はフッ素であり、L は非プロトン性有機アミンであり、n は 3 又は 5 であり、n = 3 の場合、A はホウ素であり、n = 5 の場合、A はリンであり、x は 1 ~ 3 の整数であり、非プロトン性有機アミン L の少なくとも 1 つの N 原子は A に直接結合している。LA : LB 複合物の溶液中での存在量は、電解質溶液の総重量に基づき、0.01 ~ 5.0 重量%である。

【0005】

いくつかの実施形態において、電解質溶液の製造方法が提供される。本方法は、溶媒と、電解質塩と、LA : LB 複合物と、を組み合わせること、を含む。LA : LB 複合物は、以下の一般式 I :

$[(F_n A)_x - L] \quad (I)$

で表される。

【0006】

式 I 中、A はホウ素又はリンであり、F はフッ素であり、L は非プロトン性有機アミンであり、n は 3 又は 5 であり、n = 3 の場合、A はホウ素であり、n = 5 の場合、A はリンであり、x は 1 ~ 3 の整数であり、非プロトン性有機アミン L の少なくとも 1 つの N 原子は A に直接結合している。LA : LB 複合物の溶液中での存在量は、電解質溶液の総重量に基づき、0.01 ~ 5.0 重量%である。

【0007】

いくつかの実施形態において、電気化学セルが提供される。電気化学セルは、正極と、負極と、上記のとりの電解質溶液と、を含む。

【0008】

いくつかの実施形態において、電解質溶液が提供される。電解質溶液は、溶媒と、電解質塩と、以下の一般式 I :

$[(F_n A)_x - L] \quad (I)$

で表される LA : LB 複合物と、を含む。

【0009】

式 I 中、A はホウ素又はリンであり、F はフッ素であり、L は非プロトン性ヘテロ芳香族アミンであり、n は 3 又は 5 であり、n = 3 の場合、A はホウ素であり、n = 5 の場合、A はリンであり、x は 1 ~ 3 の整数であり、非プロトン性ヘテロ芳香族アミン L の少なくとも 1 つの N 原子は A に直接結合している。LA : LB 複合物の溶液中での存在量は、総計に基づき、0.01 ~ 5.0 重量%である。

【0010】

上記発明の概要は、本開示の全ての実現形態の開示される各々の実施形態を説明することを意図したものではない。後続の図面の簡単な説明及び発明を実施するための形態は、代表的な実施形態をより具体的に例示する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】代表的なリチウムイオン電気化学セルの断面概略図である。

【図 2】55、2.8 ~ 4.2 V、80 mA でサイクル試験した黒鉛 / NMC 111 セルについての容量対サイクル数曲線を示す図である。

【図 3】55、2.8 ~ 4.4 V、80 mA でサイクル試験した黒鉛 / NMC 442 セルについての容量対サイクル数曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

大半の、広く利用されてきたリチウムイオンバッテリーの電解質は、熱的安定性が限定的で、電圧安定性が高い。電解質の熱及び電気化学的劣化は、リチウムイオンバッテリー性能の経時的低下の主因と考えられる。リチウムイオンバッテリーの進歩に伴う性能及び安全性

10

20

30

40

50

の課題の多くは、電解質と反応性の高い正極又は負極との間に生じる望ましくない反応の直接的又は間接的な結果である。このような反応は、サイクル寿命低下、容量漸減、気体発生（これは膨張又は漏出をもたらす恐れがある）、インピーダンス上昇、及びレート特性低下をもたらす。典型的には、より高い電圧極値まで電極を駆動すること、又はセルをより高温に曝露することは、これらの望ましくない反応を加速させ、伴う問題を大きくする。極端に悪い条件下では、制御されない反応発熱により、セルの熱暴走及び壊滅的な崩壊をもたらす恐れがある。

【 0 0 1 3 】

電極 / 電解質界面の安定化は、これらの望ましくない反応の制御及び最小化、並びにリチウムイオンバッテリーの、サイクル寿命、電圧及び温度性能限界の改善において、重要な要因である。界面を不動態化する方法で、選択的に電極表面と反応するように、電極表面に結合するように、又は電極表面にて自己組織化するように、設計された電解質添加剤は、この目標を達成するための最も単純で場合により最も費用効果のある方法の 1 つを代表する。常用の電解質溶媒及び添加剤、例えば、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）、2 - フルオロエチレンカーボネート（FEC）、及びリチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）などの、負極SEI（固体電解質界面）層の安定性に及ぼす効果は、十分に実証されている。

10

【 0 0 1 4 】

しかし、リチウムイオンセルの高温性能及び安定性（例えば、 > 55 ）の更なる改善が可能で、より高いエネルギー密度のための高電圧（例えば、 $> 4.2\text{ V}$ ）での電解質安定性を提供し、かつ高電圧電極の使用を可能とする、電解質添加剤が引き続き必要とされている。

20

【 0 0 1 5 】

本明細書において使用される単数形「a」、「an」、及び「the」は、特に内容上明示されない限り、複数の指示対象を含む。本明細書及び添付の実施形態において使用される「又は」という用語は、特に内容上明示されない限り、「及び / 又は」を含む意味で一般に用いている。

【 0 0 1 6 】

本明細書において使用される端点による数値範囲の記載は、その範囲内に含まれる全ての数を含む（例えば、 $1 \sim 5$ は、 1 、 1.5 、 2 、 2.75 、 3 、 3.8 、 4 及び 5 を含む）。

30

【 0 0 1 7 】

本明細書において使用される、「化学量論量の LA : LB 複合物」は、その成分元素が、複合物の式によって示される、実質的に正確な割合で存在するものを意味する。

【 0 0 1 8 】

本明細書において使用される「非プロトン性有機アミン」は、窒素を含む有機化合物であって、窒素に直接結合した水素原子も、又は化合物中に任意選択的に存在し得る他のヘテロ原子（O 及び S など）に直接結合した水素原子もないものを意味する。

【 0 0 1 9 】

特に指示がない限り、本明細書及び実施形態で使用する量又は成分、特性の測定値などを表す全ての数は、全ての場合、「約」という用語によって修飾されていると理解するものとする。したがって、特に別段の指示がない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の列挙において示す数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に依存して変化し得る。最低でも、特許請求される実施形態の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、報告される有効桁の数に照らして、通常の下捨五入を適用することにより、各数値パラメータは少なくとも解釈されるべきである。

40

【 0 0 2 0 】

一般に、本開示は、いくつかの実施形態において、電気化学セル（例えば、リチウムイオン電気化学セル）の電解質への性能強化用添加剤として働き得る、ある分類のルイス酸：ルイス塩基（LA : LB）複合物に関する。これらの複合物は、電解質中、比較的低担

50

持量（例えば、電解質溶液全体の、＜５重量％）で使用的した場合、電気化学セルに性能上の利点を提供し得る。例えば、本開示のＬＡ：ＬＢ複合物を含む電解質を有する電気化学セルは、公知の添加剤を含む公知の電解質に対し、高温貯蔵性能改善、クーロン効率改善、充電完了時容量ずれ改善、インピーダンス上昇の低減、気体発生減少、及び充放電サイクル改善を示し得る。更にまた、本開示のＬＡ：ＬＢ複合物は、大気中、比較的高い安定性を示し得、それにより、公知のＬＡ：ＬＢ複合物（例えば、ＢＦ₃-ジエチルエーテル、及びＢＦ₃-炭酸ジメチルであり、これらは空気中速やかに加水分解し、視認可能な白煙（ＨＦの生成に起因）が生じる）に対し、取り扱い容易性改善、及び安全性改善を提供し得る。なおも更に、低担持量の本発明のＬＡ：ＬＢ複合物の予想外の効能は、電気化学セル毎の電解質添加剤費用全体の低減につながり得る。確かに、材料費の低減は、新規用途（例えば、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵）におけるリチウムイオンバッテリー技術の採用において、重要な要因である。

10

【００２１】

いくつかの実施形態において、本開示は、電気化学セル用電解質溶液に関する。電解質溶液は、溶媒と、１つ以上の塩と、１つ以上のＬＡ：ＬＢ複合物と、を含み得る。

【００２２】

様々な実施形態において、電解質溶液は、１つ以上の溶媒を含み得る。いくつかの実施形態において、溶媒は、１つ以上の有機カーボネートを含み得る。好適な溶媒の例としては、エチレンカーボネート、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、アセトニトリル、ガンマブチロラクトン、スルフォラン、酢酸エチル、又はこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、固体ポリマー電解質又はゲルポリマー電解質を含み得る、有機ポリマー含有電解質溶媒もまた採用し得る。有機ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、及びポリ〔ビス（（メトキシエトキシ）エトキシ）ホスファゼン〕（ＭＥＥＰ）、又はこれらの組み合わせが挙げられる。溶媒の、電解質溶液中での存在量は、電解質溶液の総重量に基づき、１５～９８重量％、２５～９５重量％、５０～９０重量％、又は７０～９０重量％であり得る。

20

【００２３】

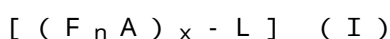
いくつかの実施形態において、電解質溶液は１つ以上の電解質塩を含み得る。いくつかの実施形態において、電解質塩としては、リチウム塩、及び任意選択的にナトリウム塩（例えば、ＮａＰＦ₆）などの他の塩が挙げられる。好適なリチウム塩としては、ＬｉＰＦ₆、ＬｉＢＦ₄、ＬｉＣｌＯ₄、リチウムビス（オキサレート）ボレート、ＬｉＮ（ＳＯ₂ＣＦ₃）₂、ＬｉＮ（ＳＯ₂Ｃ₂Ｆ₅）₂、ＬｉＡｓＦ₆、ＬｉＣ（ＳＯ₂ＣＦ₃）₃、ＬｉＮ（ＳＯ₂Ｆ）₂、ＬｉＮ（ＳＯ₂Ｆ）（ＳＯ₂ＣＦ₃）、ＬｉＮ（ＳＯ₂Ｆ）（ＳＯ₂Ｃ₄Ｆ₉）、又はこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、リチウム塩としては、ＬｉＰＦ₆、リチウムビス（オキサレート）ボレート、ＬｉＮ（ＳＯ₂ＣＦ₃）₂、又はこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、リチウム塩としては、ＬｉＰＦ₆、並びにリチウムビス（オキサレート）ボレート及びＬｉＮ（ＳＯ₂ＣＦ₃）₂のいずれか又は両者が挙げられる。塩の、電解質溶液中での存在量は、電解質溶液の総重量に基づき、２～８５重量％、５～７５重量％、１０～５０重量％、又は１０～３０重量％でよい。

30

40

【００２４】

いくつかの実施形態において、電解質溶液は、１つ以上のＬＡ：ＬＢ複合物を含み得る。ＬＡ：ＬＢ複合物は、以下の式Ⅰ：



〔式中、Ａはホウ素又はリンであり、

Ｆはフッ素であり、

Ｌは非プロトン性有機アミンであり、

50

n は 3 又は 5 であり、

n = 3 の場合、A はホウ素であり、n = 5 の場合、A はリンであり、

x は 1 ~ 3 又は 1 ~ 2 の整数である。] を有し得る。

【0025】

いくつかの実施形態において、L A : L B 複合物は、化学量論量の L A : L B 複合物（すなわち、ルイス酸又はルイス塩基の電解質中に過剰に（又は複合物化せずに）存在し得る量は、あったとしても極めてわずかである）でよい。例えば、ルイス酸又はルイス塩基の電解質溶液中に過剰に存在し得る量は、L A : L B 複合物の構造式（複数可）中に示される化学量論に基づき、10 モル % 未満、5 モル % 未満、3 モル % 未満、又は 1 モル % 未満であり得る。

10

【0026】

いくつかの実施形態において、L A : L B 複合物のルイス酸成分及びルイス塩基成分は、ルイス塩基の少なくとも 1 つの N 原子上の孤立（又は非結合性）電子対の、ルイス酸（B F₃ 又は P F₅ のそれぞれ）の B 原子又は P 原子上の空（又は非占有）軌道への供与によって生成した、双極性の配位（又は供与性）共有結合を介して、1 つに結合し得る。したがって、L A : L B 複合物は、少なくとも 1 つの B - N 結合又は P - N 結合によって 1 つに保持し得るものであり、非プロトン性有機アミン L の少なくとも 1 つの N 原子は、式（I）中の A に直接結合している。

【0027】

いくつかの実施形態において、式（I）中の非プロトン性有機アミン（L）は、ルイス酸（F_nA）の空軌道との結合に利用可能な非結合性電子対を有する、少なくとも 1 つの N 原子を含み得る。例示的な実施形態において、非プロトン性有機アミンとしては、環状でも非環状でもよく、飽和でも不飽和でもよく、置換でも非置換でもよい、任意選択的に、炭素鎖若しくは炭素環中に他の鎖状連結しているヘテロ原子（O、S、及び N など）を含有し得る、三級アミンが挙げられる。いくつかの実施形態において、非プロトン性有機アミンとしては、置換でも非置換でもよい、任意選択的に、炭素鎖若しくは炭素環中に他の鎖状連結しているヘテロ原子（O、S、及び N など）を含有し得る、ヘテロ芳香族アミンが挙げられる。

20

【0028】

いくつかの実施形態において、好適な三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリフェニルアミン、N, N - ジエチルメチルアミン、N - メチルピペリジン、N - エチルピペリジン、1 - クロロ - N, N - ジメチル - メタナミン、N - エチル - N - （メトキシメチル） - エタナミン、N - メチルピロリジン、N - エチルピロリジン、N - プロピルピロリジン、N - ブチルピロリジン、1, 8 - ジアザビシクロウンデカ - 7 - エン、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカ - 5 - エン、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] - オクタン、1 - アザビシクロ [2 . 2 . 2] - オクタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 2 - プテン - 1, 4 - ジアミン、N, N, N', N' - ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 3, 5 - トリメチルヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソプロピルイミノプロパン、4 - メチルモルホリン、及び 1 - [（メチルチオ）メチル] - ピペリジンが挙げられる。

30

40

【0029】

いくつかの実施形態において、好適なヘテロ芳香族アミンとしては、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、4 - ジメチルアミノピリジン、1 - メチルイミジゾール、1 - メチルピラゾール、チアゾール、オキサゾール、並びにこれらの全ての異性体及び置換変形体が挙げられ、ここで、置換基としては、H、F、ニトリル基、別々の炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル基若しくはフルオロアルキル基であってそれぞれに若しくは共に連結して 1 単位の炭素原子 2 ~ 4 個のアルキレン基を構成し環構造が形成されたもの、アルコキ

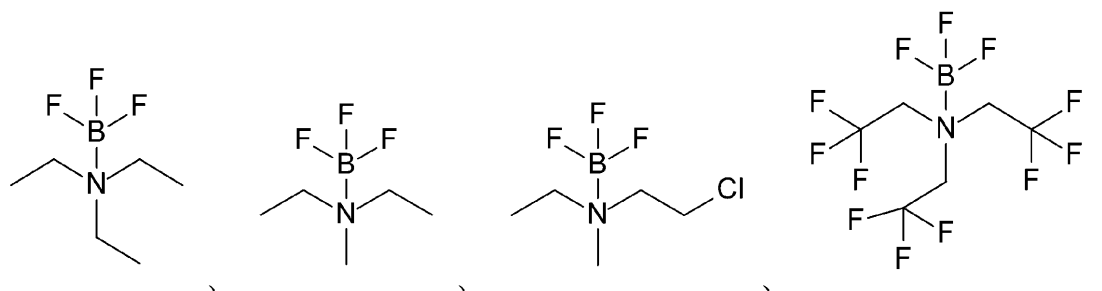
50

シ基若しくはフルオロアルコキシ基、又は別々のフルオロアリール基のアリール、のいずれかが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

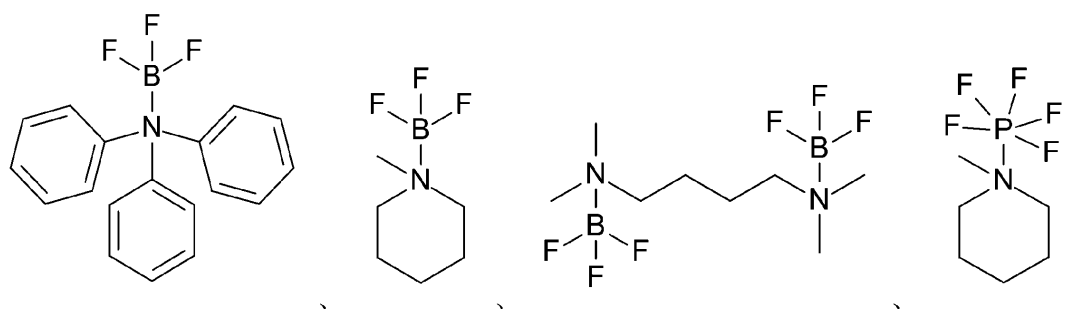
いくつかの実施形態において、L A : L B 複合物は、

【化 1】



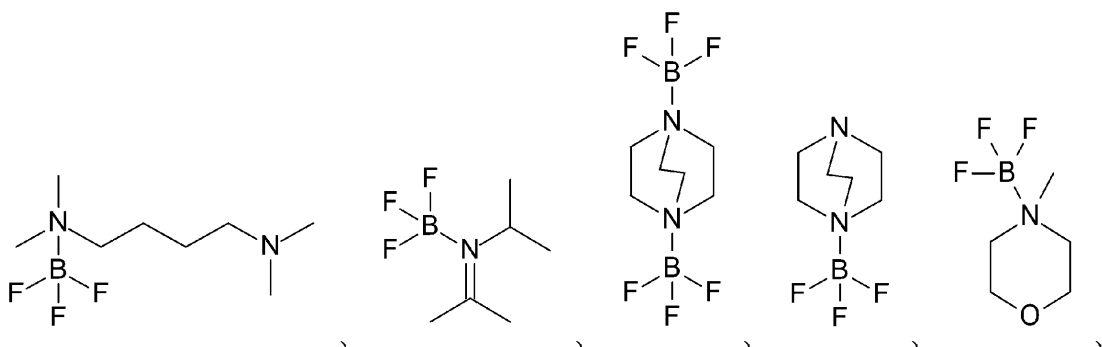
10

【化 2】



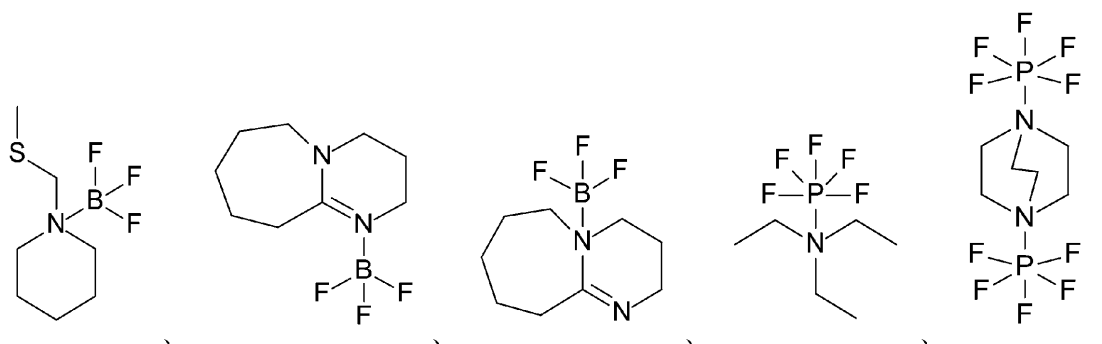
20

【化 3】



30

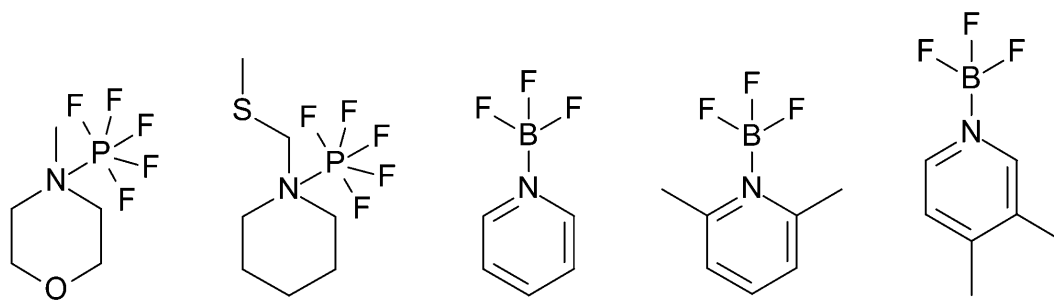
【化 4】



40

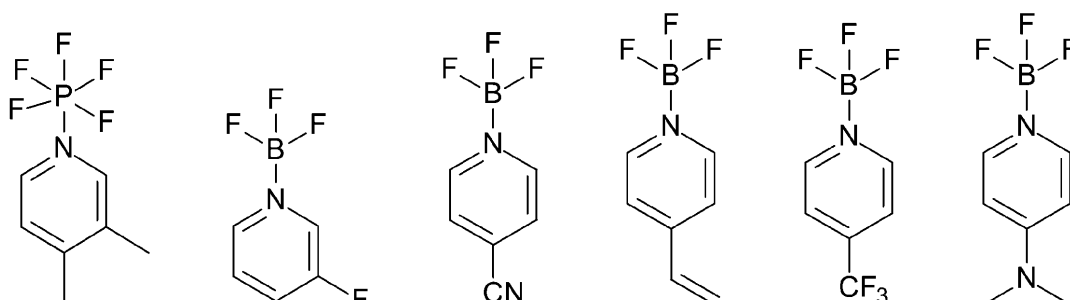
50

【化 5】



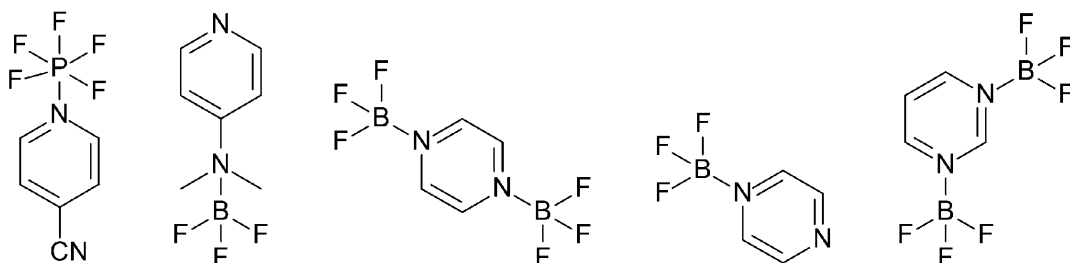
10

【化 6】



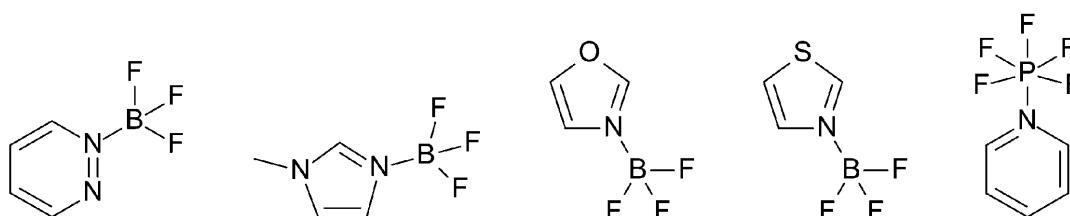
20

【化 7】



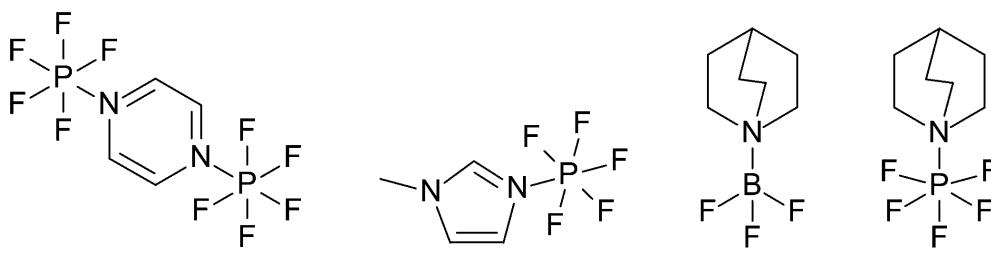
30

【化 8】



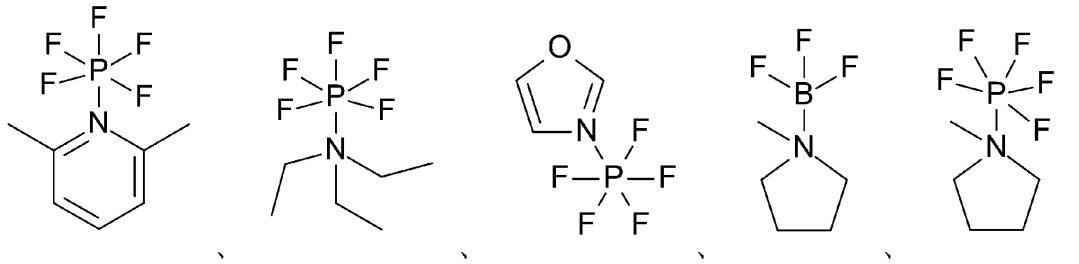
40

【化 9】



50

【化 10】



又はこれらの組み合わせ、
から選択し得る。

10

【0031】

いくつかの実施形態において、 $LA : LB$ 複合物（複数可）の、電解質溶液中での存在量は、電解質溶液の総重量に基づき、 $0.01 \sim 40.0$ 重量％、 $0.01 \sim 20.0$ 重量％、 $0.01 \sim 10.0$ 重量％、 $0.01 \sim 5.0$ 重量％、 $0.1 \sim 5.0$ 重量％、又は $0.5 \sim 5.0$ 重量％であり得る。

【0032】

上記成分に加え、いくつかの実施形態において、本開示の電解質溶液は、1つ以上の従来の電解質添加剤を含み得、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、プロパン-1,3-スルトン（PS）、プロパ-1-エン-1,3-スルトン（PES）、スクシノニトリル（SN）、1,5,2,4-ジオキサジチアン-2,2,4,4-テトラオキシド（MMDS）、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiDFOB）、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）、エチレンサルファイト（ES）、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-オキシド（DTD）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、トリメチレンサルファイト（TMS）、トリアリルホスフェート（TAP）、メチルフェニルカーボネート（MPC）、ジフェニルカーボネート（DPC）、エチルフェニルカーボネート（EPC）、及びトリス（トリメチルシリル）ホスフェート（TTSP）などを含み得る。

20

【0033】

いくつかの実施形態において、本開示は、上記の電解質溶液を含む電気化学セル（例えば、図1に示すとおりのリチウムイオン電気化学セル）に更に関する。電解質溶液に加え、電気化学セルは、少なくとも1つの正極と、少なくとも1つの負極と、セパレータと、を含み得る。

30

【0034】

いくつかの実施形態において、正極は、正極組成物が上に配置された集電体を含み得る。正極用の集電体を、金属などの導電性物質で形成し得る。いくつかの実施形態によれば、集電体としては、アルミニウム又はアルミニウム合金が挙げられる。いくつかの実施形態によれば、集電体の厚さは $5 \mu m \sim 75 \mu m$ である。正極集電体は、薄い箔材であるものとして説明される場合があるが、正極集電体は、様々な代表的な実施形態による種々の他の構成のうちの任意のものでよいことにもまた留意されたい。例えば、正極集電体は、網状格子、エキスパンドメタル格子、又は光化学的にエッチングした格子などの格子でよい。

40

【0035】

いくつかの実施形態において、正極組成物は活物質を含み得る。活物質としては、リチウム金属酸化物、又はリチウム金属リン酸塩が挙げられる。代表的な実施形態において、活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiNiO_2$ 、又は任意の割合によるマンガン、ニッケル、及びコバルトのリチウム混合金属酸化物などの、リチウム遷移金属酸化物層間化合物が挙げられる。これらの物質のブレンドもまた、正極組成物に使用し得る。他の代表的なカソード物質は、米国

50

特許第 6,680,145 号 (O b r o v a c ら) に開示されており、リチウム含有グレインと組み合わせた遷移金属グレインが挙げられる。好適な遷移金属グレインとしては、例えば、鉄、コバルト、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、ニオブ、又はこれらの組み合わせが挙げられ、約 50 nm 以下の粒径を有する。好適なリチウム含有グレインは、酸化リチウム、硫化リチウム、ハロゲン化リチウム (例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物、又はフッ化物)、又はこれらの組み合わせから選択し得る。正極組成物は、バインダー (例えば、ポリマーバインダー (例えば、ポリフッ化ビニリデン))、導電性希釈剤 (例えば、炭素)、充填剤、接着促進剤、カルボキシメチルセルロースなどのコーティング粘性変更のための増粘剤などの添加剤、又は当業者に公知の他の添加剤を更に含み得る。

10

【0036】

正極組成物を、正極集電体の一方の側にのみ設けても、又は集電体の両側に設けるか、若しくはコーティングしてもよい。正極組成物の厚さは、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $20\text{ }\mu\text{m} \sim 90\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。

【0037】

様々な実施形態において、負極は、集電体、及び集電体上に配置した負極組成物を含み得る。負極の集電体を、金属などの導電性物質で形成し得る。いくつかの実施形態によれば、集電体としては、銅若しくは銅合金、チタン若しくはチタン合金、ニッケル若しくはニッケル合金、又はアルミニウム若しくはアルミニウム合金が挙げられる。いくつかの実施形態によれば、集電体の厚さは $5\text{ }\mu\text{m} \sim 75\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。負極の集電体は、薄い箔材であるものとして説明される場合があるが、この集電体は、様々な代表的な実施形態による種々の他の構成のうちの任意のものでよいことにもまた留意されたい。例えば、負極の集電体は、網状格子、エキスパンドメタル格子、又は光化学的にエッチングした格子などの格子でよい。

20

【0038】

いくつかの実施形態において、負極組成物は、活物質 (例えば、リチウムで層間挿入又は合金化可能な物質) を含み得る。活物質としては、リチウム金属、炭素質物質、又は金属合金 (例えば、ケイ素合金組成物若しくはリチウム合金組成物) が挙げられる。好適な炭素質物質としては、メソカーボンマイクロビーズ (M C M B) (C h i n a S t e e l , T a i w a n , C h i n a から入手可能)、S L P 30 (T i m C a l L t d . , B o d i o S w i t z e r l a n d から入手可能) などの合成黒鉛、天然黒鉛、及び硬質炭素が挙げられる。好適な合金は、ケイ素、スズ、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉛、ビスマス、及び亜鉛などの電気化学的に活性な成分を含み得、並びにまた鉄、コバルト、遷移金属ケイ化物及び遷移金属アルミニウム化物などの電気化学的に不活性な成分も含み得る。いくつかの実施形態において、負極の活物質としてはケイ素合金が挙げられる。

30

【0039】

いくつかの実施形態において、負極組成物は、バインダー (例えば、ポリマーバインダー (例えば、ポリフッ化ビニリデン若しくはスチレンブタジエンゴム (S B R))、導電性希釈剤 (例えば、カーボンブラック及び/若しくはカーボンナノチューブ)、充填剤、接着促進剤、カルボキシメチルセルロースなどのコーティング粘性変更のための増粘剤などの添加剤、又は当業者に公知の他の添加剤を更に含み得る。

40

【0040】

様々な実施形態において、負極組成物を、負極集電体の一方の側にのみ設けても、又は集電体の両側に設けるか、若しくはコーティングしてもよい。負極組成物の厚さは、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ mm}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $20\text{ }\mu\text{m} \sim 90\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。

【0041】

いくつかの実施形態において、本開示の電気化学セルは、正極と負極との中間に設けたセパレータ (例えば、ポリマー微孔質セパレータ、それは Al_2O_3 などの無機粒子の層でコーティングしたものであってもそうでないものであってもよい) を含み得る。電極は、比較的平坦

50

若しくは平面状のプレートとして設けたものでも、又は螺旋形若しくは他の構成（例えば、楕円形構成）で巻き付けるか、若しくは巻回したものでもよい。例えば、電極は、比較的矩形状の心棒の周りに巻き付けたものでもよく、これにより、それらが、比較的角柱状のバッテリーケース内への挿入のための楕円形巻線コイルを形成する。他の代表的な実施形態によれば、バッテリーは、ボタンセルバッテリー、薄膜固体バッテリー、又は別のリチウムイオンバッテリー構成としてとして設けたものでよい。

【0042】

いくつかの実施形態によれば、セパレータは、ポリプロピレン／ポリエチレンコポリマーなどのポリマー物質でも、又は別のポリオレフィン複数層積層体でもよく、その中に微孔を含み、電解質及びリチウムイオンがセパレータの一方の側から他方へ流動可能となる。セパレータの厚さは、代表的な実施形態によれば、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ でよい。セパレータの平均孔径は、約 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ でよい。

10

【0043】

いくつかの実施形態において、本開示は、上記の電気化学セルを備える電子機器に更に関する。例えば、開示した電気化学セルを、特に限定するものではないが、ポータブルコンピュータ、タブレットのディスプレイ、個人用情報端末、携帯電話、電動機器（例えば、個人用若しくは家庭用器具及び自動車）、電動工具、照明機器、及び加熱用機器を含む、様々な機器に使用し得る。

【0044】

本開示は、電気化学セルの製造方法に更に関する。様々な実施形態において、本方法は、上記の負極を提供することと、上記の正極を提供することと、負極及び正極を上記の電解質溶液が含まれるバッテリー内に導入することと、を含み得る。

20

【実施例】

【0045】

本開示の目的及び利点を、以下の例示的な実施例によって更に例示する。

[実施例]

【0046】

本開示の目的及び利点を、以下の例示的な実施例によって更に例示する。

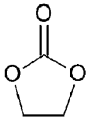
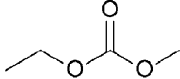
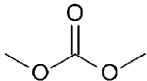
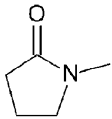
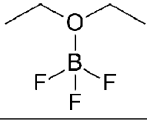
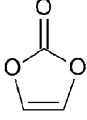
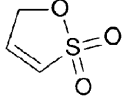
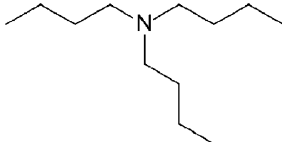
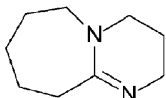
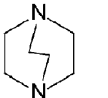
30

40

50

【表 1】

材料一覧

名称	説明	供給元
エチレンカーボネート(EC)		BASF, USA
エチルメチルカーボネート(EMC)		BASF, USA
炭酸ジメチル(DMC)		BASF, USA
リチウムヘキサフルオロホスフェート	LiPF_6	BASF, USA
NMC111	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	Umicore, Korea
NMC442	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	Umicore, Korea
リチウムコバルトオキシド(LCO)	LiCoO_2	Umicore, Korea
導電性カーボン	Super P	Timcal graphite and carbon, Switzerland
PVDF	ポリフッ化ビニリデン	Arkema, USA
MGMB	メソカーボンマイクロビーズ	China Steel, Taiwan
N-メチル-2-ピロリドン(NMP)		Honeywell, USA
トリアリルホスフェート(TAP)	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	Capchem, China
三フッ化ホウ素:ジエチルエーテル化物		Aldrich, USA
五フッ化リン	PF_5	Synquest
ビニレンカーボネート(VC)		BASF, USA
プロパー1-エン, 1, 3-スルトン(PES)		Aldrich, USA
トリブチルアミン		Aldrich, USA
1, 8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)		Aldrich, USA
1, 4-ジアザビシクロ-[2. 2. 2]-オクタン(DABCO)		Aldrich, USA

10


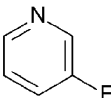
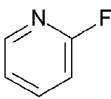
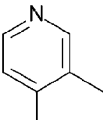
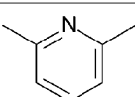
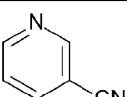
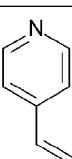
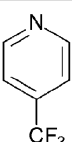
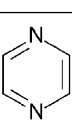
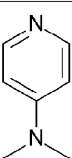
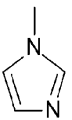
20

30

40

50

【表 2】

名称	説明	供給元
ピリジン		Aldrich, USA
3-フルオロピリジン		Aldrich, USA
2-フルオロピリジン		Aldrich, USA
3, 4-ルチジン		Aldrich, USA
2, 6-ルチジン		Aldrich, USA
3-ピリジンカルボニトリル		Aldrich, USA
4-ビニルピリジン		Aldrich, USA
4-トリフルオロメチルピリジン		Aldrich, USA
ピラジン		Aldrich, USA
4-ジメチルアミノピリジン		Aldrich, USA
1-メチルイミダゾール		Aldrich, USA

【 0 0 4 7 】

三フッ化ホウ素ピリジン 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ（N₂用側管付反応フラスコ）に、無水ピリジン（2.94 g、0.0372 モル）を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気（N₂、He、又はAr）下に置き、氷浴中で0 近くに冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物（4.602 g、0.0324 モル）を、不活性雰囲気下、シリンジでピリジンに添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 20 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、反応のジエチルエーテ

ル及び過剰のピリジンを、高真空ラインを使用して真空除去し、その一方で、生成物を 45 に加熱後、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。固体生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。更にまた、生成物を、 ^1H 及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認して同定した。

【0048】

三フッ化ホウ素 2, 6 - ルチジン 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N_2 用側管付反応フラスコ) に、無水 2, 6 - ルチジン (3.54 g、0.0330 モル) 及びジエチルエーテル (14.16 g、0.1667 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N_2 、He、又は Ar) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4.602 g、0.0324 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、-20 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、反応混合物の上澄みをシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、10 mL に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテル及び過剰のアミンを、高真空ラインを使用して真空除去し、その一方で、生成物を 45 に加熱後、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。更にまた、生成物を、 ^1H 及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認して同定した。

【0049】

三フッ化ホウ素ピラジン (2 : 1) 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N_2 用側管付反応フラスコ) に、ピラジン (3.54 g、0.0330 モル) 及びジエチルエーテル (10.08 g、0.1360 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N_2 、He、又は Ar) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (9.20 g、0.0648 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、-20 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、反応混合物の上澄みをシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、10 mL に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテルを、高真空ラインを使用して真空除去し、その一方で、生成物を 45 に加熱後、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の BF_3 : ピラジン 2 : 1 複合物の合成を確認した。

【0050】

三フッ化ホウ素 1 - メチルイミダゾール 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N_2 用側管付反応フラスコ) に、無水 1 - メチルイミダゾール (2.71 g、0.0331 モル) 及びジエチルエーテル (7.13 g、0.0962 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N_2 、He、又は Ar) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4.60 g、0.0324 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、-20 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、反応混合物の上澄みをシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、10 mL に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテルを、高真空ラインを使用して真空除去し、その一方で、生成物を 45 に加熱した。最終固体生成物を、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離し

た生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。

【 0 0 5 1 】

三フッ化ホウ素 1 , 8 - ジアザピシクロウンデカ - 7 - エン 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N₂ 用側管付反応フラスコ) に、無水 1 , 8 - ジアザピシクロウンデカ - 7 - エン (5 . 0 3 g 、 0 . 0 3 3 0 モル) 及びジエチルエーテル (7 . 1 3 g 、 0 . 0 9 4 6 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N₂ 、 H e 、又は A r) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4 . 6 0 2 g 、 0 . 0 3 2 4 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、 - 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、上澄み液をシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、1 0 m L に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテルを、高真空ラインを使用して真空除去し、その一方で、生成物を 4 5 に加熱した。その後、最終固体生成物を、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。

10

【 0 0 5 2 】

三フッ化ホウ素 4 - ジメチルアミノピリジン 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N₂ 用側管付反応フラスコ) に、無水 4 - ジメチルアミノピリジン (4 . 0 4 、 0 . 0 3 3 1 モル) 及びジエチルエーテル (7 . 1 3 g 、 0 . 0 9 4 6 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N₂ 、 H e 、又は A r) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4 . 6 0 2 g 、 0 . 0 3 2 4 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、 - 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、上澄み液をシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、1 0 m L に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテルを、高真空下、真空除去し、その一方で、生成物を 4 5 に加熱した。その後、最終固体生成物を、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。

20

30

【 0 0 5 3 】

三フッ化ホウ素 1 , 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン 2 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N₂ 用側管付反応フラスコ) に、無水 1 , 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (D A B C O) (1 . 9 1 、 0 . 0 1 7 0 モル) 及びジエチルエーテル (9 . 2 7 g 、 0 . 1 0 8 1 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N₂ 、 H e 、又は A r) 下に置き、氷浴中で 0 に冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4 . 6 0 g 、 0 . 0 3 2 4 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでアミン溶液に添加した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を反応混合物に添加していくと固体が沈殿した。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、 - 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、上澄み液をシリンジで除去した。固体生成物を、不活性雰囲気下、1 0 m L に小分けした無水ジエチルエーテルにより 2 回洗浄した後、そのジエチルエーテルを、高真空下、真空除去し、その一方で、生成物を 4 5 に加熱した。その後、最終固体生成物を、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率は、所望の B F₃ : D A B C O₂ ; 1 複合物が生成したことを示した。

40

【 0 0 5 4 】

三フッ化ホウ素トリブチルアミン 1 : 1 複合物の調製

オープン乾燥したシュレンクチューブ (N₂ 用側管付反応フラスコ) に、無水トリブチ

50

ルアミン (6 . 1 2 7 , 0 . 0 3 3 1 モル) を入れた。反応フラスコを封止し、不活性雰囲気 (N_2 、He、又は Ar) 下に置き、氷浴中で 0 近くに冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (4 . 6 0 2 g、0 . 0 3 2 4 モル) を、不活性雰囲気下、シリンジでトリブチルアミンに添加した。固体は沈殿しなかった。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進したが、固体は生成しなかった。翌朝、反応のジエチルエーテルを真空除去した。溶媒を除去していく間に、ワックス状固体が生成し始めた。生成物を 4 5 に加熱し、全てのジエチルエーテルを確実に除去した後、貯蔵用窒素グローブボックスに移した。固体生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。単離した生成物の質量収率により、所望の物質の合成を確認した。更にまた、生成物を、 1H 及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認して同定した。

10

【 0 0 5 5 】

三フッ化ホウ素 4 - シアノピリジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (Ar) グローブボックス内で、4 - シアノピリジン (1 . 0 0 g、0 . 0 0 9 6 モル) を、乾燥したナルゲンボトル内でクロロホルム (2 . 9 8 g、0 . 0 2 5 0 モル) 中に溶解した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (1 . 4 1 g、0 . 0 0 9 9 モル) を、反応混合物にゆっくり入れ、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、溶媒をデカンテーションで出し、生成物をクロロホルムで 2 回洗浄した後、残留溶媒を除去するため、高真空下、4 5 で真空除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 1H 、 ^{11}B 、及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認して同定した。

20

【 0 0 5 6 】

三フッ化ホウ素 4 - (トリフルオロメチル)ピリジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (Ar) グローブボックス内で、4 - (トリフルオロメチル)ピリジン (2 . 0 0 g、0 . 0 1 3 6 モル) を、乾燥したナルゲンボトルに入れた。次に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (2 . 3 0 g、0 . 0 1 6 2 モル) をゆっくり添加し、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、生成物を、高真空下、4 5 で真空除去して残留揮発成分を除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 1H NMR スペクトルにより確認して同定した。

30

【 0 0 5 7 】

三フッ化ホウ素 2 - フルオロピリジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (Ar) グローブボックス内で、2 - フルオロピリジン (1 . 2 0 g、0 . 0 1 2 4 モル) を、乾燥したナルゲンボトルに入れた。次に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (2 . 3 0 g、0 . 0 1 6 2 モル) をゆっくり添加し、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、生成物を、高真空下、4 5 で真空除去して残留揮発成分を除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。

40

【 0 0 5 8 】

三フッ化ホウ素 3 , 4 - ルチジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (Ar) グローブボックス内で、3 , 4 - ルチジン (1 . 5 0 g、0 . 0 1 4 0 モル) を、乾燥したナルゲンボトルに入れた。次に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (2 . 3 0 g、0 . 0 1 6 2 モル) をゆっくり添加し、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、- 2 0 に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、生成物を、高真空下、4 5 で真空除去して残留揮発成分を除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 1H 及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認し

50

て同定した。

【 0 0 5 9 】

三フッ化ホウ素 4 - ビニルピリジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (A r) グローブボックス内で、4 - ビニルピリジン (1 . 5 0 g 、 0 . 0 1 4 2 モル) を、乾燥したナルゲンボトルに入れた。次に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (2 . 3 0 g 、 0 . 0 1 6 2 モル) をゆっくり添加し、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、 - 2 0 °C に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、生成物を、高真空下、4 5 °C で真空除去して残留揮発成分を除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 ^1H 及び ^{11}B NMR スペクトルにより確認して同定した。

10

【 0 0 6 0 】

三フッ化ホウ素 3 - フルオロピリジン 1 : 1 複合物の調製

不活性雰囲気 (A r) グローブボックス内で、3 - フルオロピリジン (1 . 5 0 g 、 0 . 0 1 5 4 モル) を、乾燥したナルゲンボトルに入れた。次に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物 (2 . 3 0 g 、 0 . 0 2 0 2 モル) をゆっくり添加し、固体沈殿の生成を引き起こした。全ての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物を入れた後、反応混合物を、冷凍機内で、 - 2 0 °C に終夜冷却し、結晶成長を促進した。翌朝、生成物を、高真空下、4 5 °C で真空除去して残留揮発成分を除去した。生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 ^1H NMR スペクトルにより確認して同定した。

20

【 0 0 6 1 】

五フッ化リンピリジン 1 : 1 複合物の調製

ピリジン (1 2 . 5 6 g 、 0 . 1 5 8 8 ミリモル) を、オープン乾燥した P a r r 反応器本体に入れた。ピリジンの添加に続き、反応器の組立てを完成し、封じた後、ドライアイス浴中で冷却した。冷却してから反応器の内容物を、水アスピレータの真空ポンプを使用して真空引きした。反応器の内容物を室温に加温していく際、撹拌した。次に、気体五フッ化リン (1 0 . 0 0 g 、 0 . 7 9 3 9 ミリモル) を、空の反応器に、強化耐圧配管を通し室温で入れた。P F₅ の添加の間に、反応器内の温度が 5 3 °C に急上昇し、発熱反応が起こったことを示した。反応混合物を室温で終夜撹拌した。翌朝、P a r r 反応器全体を、窒素グローブボックスに移動し、開けて固体生成物が見えるようにした。粗生成物を 1 0 m L 分ずつのヘプタンにより 3 回洗浄した後、昇華器に移し、1 2 0 °C、 10^{-2} トルで真空昇華により精製した。固体生成物の外観は、無色から淡黄色の、非晶質から結晶質固体の範囲であった。生成物を、 ^1H 及び ^{19}F NMR スペクトルにより確認して同定した。

30

【 0 0 6 2 】

電解質の調製

1 M の L i P F₆ E C / E M C (3 : 7 の重量 % 比、B A S F) を、本明細書に報告する検討における、塩基電解質として使用した。この電解質に、表 1 に列挙した様々なルイス酸 : ルイス塩基複合物電解質添加剤を、単独、又は他の添加剤との組み合わせ、のいずれかで添加した。添加剤成分を、電解質中に特定の重量百分率で添加した。他の電解質添加剤もまた、比較例において使用し、示した。これらとしては、ビニレンカーボネート (V C)、プロパ - 1 - エン - 1 , 3 - スルトン (P E S)、トリアリルホスフェート (T A P)、エチレンサルフェート [1 , 3 , 2 - ジオキサチオラン - 2 , 2 - ジオキサン (D T D)] B F₃ : ジエチルエーテル (B F E)、及び B F₃ : 炭酸ジメチル (D M C) が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 6 3 】

各添加剤の塩基電解質溶液中への溶解度測定結果を、表 1 に報告する。全ての添加剤は、電解質添加剤として有用であるために十分な溶解度 (> 0 . 1 重量 %) を有する。

50

【表 3】

表 1. ルイス酸：ルイス塩基電解質添加剤の溶解度

ルイス酸：ルイス塩基複合物	1MのLiPF ₆ EC/EMC(重量比3:7)中への溶解度
三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素2, 6-ルチジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素ピラジン(2:1)	約0.5%
三フッ化ホウ素1-メチルイミダゾール(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素1, 8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素4-ジメチルアミノピリジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(2:1)	約0.5%
三フッ化ホウ素トリブチルアミン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素4-シアノピリジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素4-(トリフルオロメチル)ピリジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素2-フルオロピリジン(1:1)	約2%
三フッ化ホウ素3, 4-ルチジン(1:1)	>2%
三フッ化ホウ素4-ビニルピリジン(1:1)	約2%
三フッ化ホウ素3-フルオロピリジン(1:1)	>2%
五フッ化リンピリジン(1:1)	>2%

10

【0064】

電気化学セルの調製

Li[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O₂(NMC111)/黒鉛ポーチ乾電池(240mAh)、Li[Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}]O₂(NMC442)/黒鉛ポーチ乾電池(240mAh)、及びLi[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂(NMC532)/黒鉛ポーチ乾電池(220mAh)を、電解質無しで、Li-Fun Technology Corporation(Xinma Industry Zone, Golden Dragon Road, Tianyuan District, Zhuzhou City, Hunan Province, PRC, 412000, China)から入手した。セル内の電極組成物は以下のとおりとした。正極は、96.2%:1.8%:2.0%=活物質:カーボンブラック:PVDフバインダー。負極は、95.4%:1.3%:1.1%:2.2%=活物質:カーボンブラック:CMC:SBR。正極のコーティングの厚さは105μmであり、密度3.55g/cm³にカレンダー掛けした。負極のコーティングの厚さは110μmであり、密度1.55g/cm³にカレンダー掛けした。正極のコーティングの面密度は16mg/cm²であり、負極の面密度は9.5mg/cm²であった。正極の寸法は、200mm×26mmであり、負極の寸法は、204mm×28mmであった。両極を、両面上に、一方の面の箔の端部での小領域以外にコーティングした。中国において電解質無しの全てのポーチセルを、真空シールした。電解質の充填前に、セルをヒートシールの真下で切断し、真空下、80℃で14時間乾燥し、残留水分を全て除去した。その後すぐに、セルをアルゴン充填したグローブボックスに、充填及び真空シールのために移動した。4.4V/40℃での貯蔵、4.5V/40℃での貯蔵、及び長期間サイクルの実験のためのNMC/黒鉛ポーチセルを、0.9gの電解質により充填し、一方で4.4V/60℃での貯蔵実験のための同じポーチセルを、0.75gの電解質により充填した。充填後、セルを小型真空シール機(MSK-115A、MTI Corp.)により真空シールした。まず、セルを40.0±0.1℃の温度のボックス内に置き、1.5Vで24時間保持し、調湿を完了させた。次に、セルを11mA(C/20)で3.8Vに充電した。この工程の後、セルを移動させてグローブボックス内に動かし、切開して発生した気体を逃がした後、再び真空シールした。脱気後、セルのインピーダンススペクトルを、下記のとおり3.8Vで測定した。4.5Vでの作動に向けたNMC/黒鉛セルを、4.5Vで2回目として脱気した。3.8Vまでの、及び3.8V~4.5Vでの形成の間に生じた気体の量を測定し、NMC111及びNMC442について記録した。3.5Vまでの、及び3.5V~4.5Vでの形成の間に生じた気体の量を測定し、NMC532セルについて記録した。

20

30

40

【0065】

50

超精密サイクル試験プロトコル

セルを、Dalhousie University (Halifax, CA) にて、超精密充電器 (UHP C) を使用し、 $3.0 \sim 4.2 \text{ V}$ 、又は $3.0 \sim 4.4 \text{ V}$ のいずれかにて、 40 ± 0.1 で、 $C/20$ に相当する電流を使用し 15 サイクルでサイクル試験し、比較を得た。いくつかのセルを UHP C サイクル試験の前に保管し、その負極 SEI を熟成後、試験した。クーロン効率、充電完了時容量ずれ、気体体積、及び電荷移動インピーダンス上昇を、UHP C サイクル試験の間に測定した。クーロン効率は、所与のサイクルの、放電容量の充電容量に対する比である。充電完了時容量ずれは、各充電サイクルにより、充電完了時の頂点が、より高い容量にずれる程度として定義される。これは、典型的には、前のサイクルの充電容量から所与のサイクルの充電容量を差し引くことによって測定される。

10

【0066】

電気化学貯蔵試験プロトコル

これらの試験に使用するサイクル試験 / 貯蔵手順を、以下に記載する。セルを、 4.4 又は 4.5 V にまず充電し、 2.8 V に 2 回放電した。次に、セルを、 $C/20$ (11 mA) の電流で、 4.4 又は 4.5 V に充電した後、測定される電流が $C/1000$ に減少するまで、 4.4 又は 4.5 V で保持した。Maccor series 4000 サイクル試験機を、貯蔵に先立ってのセルの調製のため使用した。サイクル試験前の手順後、セルを注意深く貯蔵システムへと動かし、その開路電圧を 6 時間毎に監視した。貯蔵実験を、 40 ± 0.1 、合計貯蔵時間 500 時間で行ない、又は 60 ± 0.1 で NMC 442 / 黒鉛セルの場合には合計貯蔵時間 350 時間、若しくは NMC 532 / 黒鉛セルの場合には合計貯蔵時間 500 時間で行なった。電圧降下、インピーダンス、及びセル体積を、貯蔵前後に測定した。

20

【0067】

長期間サイクル試験

長期間サイクル試験を、Neware (Shenzhen, China) 充電器システムを使用し、 4.2 V 及び 4.4 V で実施し、NMC 111 / 黒鉛セルを、 80 mA 、 $2.8 \sim 4.2 \text{ V}$ で充放電し、一方、NMC 442 / 黒鉛セルを、 $2.8 \sim 4.4 \text{ V}$ 、 55 ± 0.1 でサイクル試験した。容量保持、インピーダンス上昇、及びセル体積増大を、500 サイクル後に測定した。

30

【0068】

貯蔵時の電圧降下の測定

Li イオンポーチセルの開路電圧を、 60 350 時間又は 40 500 時間のいずれかでの貯蔵前後に測定した。電圧降下 (V) は、式 1 にて記載される。

【0069】

$V = \text{貯蔵前電圧} - \text{貯蔵後電圧}$ 式 1

電気化学インピーダンススペクトル

電気化学インピーダンススペクトル (EIS) 測定を、NMC / 黒鉛ポーチセルについて、貯蔵前後に実施した。セルを 3.80 V に充電又は放電した後、 10.0 ± 0.1 の温度のボックスに動かした。AC インピーダンススペクトルを、 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ の 10 進法の桁毎に 10 点で、信号振幅 10 mV 、 10.0 ± 0.1 で収集した。表 3 に記録したインピーダンス上昇 (オーム) を、以下の式：

40

$R = \text{貯蔵後インピーダンス} - \text{貯蔵前インピーダンス}$ 式 2

により計算した。

【0070】

気体発生 の測定

外的 (静的) 測定を使用し、形成の間及びサイクル試験の間の気体発生を測定した。測定を、アルキメデスの原理を用い、天秤から吊り下げたセルにより、液体に沈めている間に行なった。流体中に吊り下げたセルの、試験前後の重量変化は、浮力の影響に起因し、セル体積の変化と直接関連する。密度が の流体中に吊り下げたセルの質量変化、 m は

50

、セル体積の変化、 V に関連し、

$$V = -m / \quad \text{式 3}$$

によって関連付けされる。

【0071】

外的測定を、Shimadzu天秤(AUW200D)の下に取り付けた細いワイヤ「フック」から吊り下げられているポーチセルによって行なった。ポーチセルを、測定用の 20 ± 1 である脱イオン水「ナノピュア」($18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$)のビーカー内に漬けた。

【0072】

比較例1～8及び実施例1～20

表1に示す添加剤を、表2に記載のとおり1.0MのLiPF₆を3:7重量比のEC:EMC中に含有する、処方した電解質保存溶液に添加した。次に、これらの電解質を、NMCカソード及び黒鉛アノードが入っているリチウムイオンポーチセルに使用した。

【表4】

表2. 処方した電解質保存溶液に添加した添加剤

実施例	添加剤及び充填量(重量% 処方した電解質中の添加剤)
比較例1	非添加
比較例2	2%のビニレンカーボネート(VC)
比較例3	1%の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物(1:1)
比較例4	2%の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル化物(1:1)
比較例5	1%の三フッ化ホウ素炭酸ジメチル(1:1)
比較例6	2%の三フッ化ホウ素炭酸ジメチル(1:1)
比較例7	2%のプロパー1-エン, 1, 3-スルトン(PES)
比較例8	2%のトリアリルホスフェート(TAP)
実施例1	0.5%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例2	1%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例3	1.5%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例4	1%の三フッ化ホウ素2, 6-ルチジン(1:1)
実施例5	0.5%の三フッ化ホウ素ピラジン(2:1)
実施例6	0.5%の三フッ化ホウ素1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(2:1)
実施例7	1%の三フッ化ホウ素4-ジメチルアミノピリジン(1:1)
実施例8	1%の三フッ化ホウ素1, 8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(1:1)
実施例9	1%の三フッ化ホウ素トリブチルアミン(1:1)
実施例10	1%の五フッ化リンピリジン(1:1)
実施例11	1%の三フッ化ホウ素4-ビニルピリジン(1:1)
実施例12	1%の三フッ化ホウ素2-フルオロピリジン(1:1)
実施例13	1%の三フッ化ホウ素3, 4-ルチジン(1:1)
実施例14	2%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例15	2%の三フッ化ホウ素3-フルオロピリジン(1:1)
実施例16	2%の三フッ化ホウ素4-(トリフルオロメチル)ピリジン(1:1)
実施例17	2%の三フッ化ホウ素3, 4-ルチジン(1:1)
実施例18	2%の三フッ化ホウ素4-ビニルピリジン(1:1)
実施例19	2%の三フッ化ホウ素2-フルオロピリジン(1:1)
実施例20	2%の三フッ化ホウ素4-シアノピリジン(1:1)
実施例21	2%の五フッ化リンピリジン(1:1)

【0073】

NMC442カソード及び黒鉛アノードが入っているリチウムイオンポーチセルを、上記のとおり、4.4V、60で保管した。電圧降下、インピーダンス上昇、及び気体発生の結果を、表3にまとめる。データは、電解質添加剤として本発明のルイス酸:ルイス塩基複合物を含有する電解質により、高温高電圧で貯蔵時の電圧降下、インピーダンス上昇、及び気体発生が低減することを、明らかに示している。

10

20

30

40

50

【表 5】

表 3. 60℃4. 4Vで貯蔵時のNMC442／黒鉛セル特性表

電解質	電圧降下(V)	インピーダンス上昇(オーム)	Δ気体体積(mL)
比較例1	0.17	0.34	0.63
実施例2	0.14	0.24	0.40
実施例4	0.17	0.11	0.48
実施例5	0.17	0.10	0.38
実施例6	0.15	0.25	0.22
実施例7	0.14	0.11	0.54
実施例8	0.16	0.21	0.46
実施例9	0.09	0.07	0.29
実施例10	0.10	0.07	0.07

10

【0074】

NMC442カソード及び黒鉛アノードが入っているリチウムイオンポーチセルを、上記のとおり、4.4V、40で保管した。電圧降下の結果を、表4にまとめる。データは、電解質添加剤として本発明のルイス酸：ルイス塩基複合物を含有する電解質により、高温高電圧で貯蔵時の電圧降下、インピーダンス上昇、及び気体発生が低減することを、明らかに示している。

【表 6】

表 4. 40℃4. 4Vで貯蔵時のNMC442／黒鉛セル特性表

電解質	電圧降下(V)	インピーダンス上昇(オーム)	Δ気体体積(mL)
比較例3	0.16	0.14	0.015
比較例4	0.24	0.26	0.034
比較例5	0.20	0.08	0.027
比較例6	0.22	0.57	0.174
実施例2	0.12	0.12	-0.003
実施例3	0.11	0.05	-0.004
実施例11	0.12	0.01	-0.006
実施例12	0.13	-0.10	0.003
実施例13	0.11	-0.07	-0.004

20

【0075】

表5に、NMC442／黒鉛ポーチセルについての、404.4Vでサイクル試験した、超精密サイクル試験データを示す。本発明に開示される添加剤を含有する電解質は、クーロン効率(CE)、充電完了時容量ずれ、気体体積の変化、及び電荷移動インピーダンス上昇に関して、比較例2(2%のVC添加剤によるもの)と比較し、匹敵する、又はより良好な特性を提供する。

【表 7】

表 5. 40℃4. 4VでUHPサイクル試験時のNMC442／黒鉛セル特性表

電解質	CE	充電ずれ(mAh／サイクル)	Δ気体体積(mL)	Rct(オーム)
比較例2	0.9973	0.31	0.03	4.19
実施例2	0.9982	0.29	0.04	1.21
実施例3	0.9983	0.30	0.05	0.48
実施例11	0.9981	0.28	0.02	0.83
実施例12	0.9981	0.34	0.04	0.37
実施例13	0.9977	0.36	0.05	0.41

30

40

【0076】

NMC442／黒鉛ポーチセルを、554.4Vでサイクル試験した。表6に、長期間サイクル試験の際の容量保持、インピーダンス上昇、及びセル体積増大を示す。明白に、本発明に開示の添加剤による全てのセルが、比較例8(2%のTAP添加剤によるもの)より良好なサイクル特性を示した。

50

【表 8】

表 6. 55℃4. 4Vで長期間サイクル試験時のNMC442／黒鉛セル特性表

電解質	容量保持%	インピーダンス上昇(オーム)	Δ気体体積(mL)
比較例8	52.1	3.65	0.35
実施例14	73.7	-0.21	0.24
実施例15	68.4	0.11	0.22
実施例16	67.6	1.01	0.16
実施例17	65.5	0.96	0.33
実施例18	65.3	1.65	0.18
実施例19	65.1	0.21	0.20
実施例20	63.2	1.93	0.22

10

【0077】

NMC442カソード及び黒鉛アノードが入っているリチウムイオンポーチセルを、上記のとおり、4.5V、40で保管した。電圧降下の結果を、表7にまとめ、これは、電解質添加剤として本発明のルイス酸：ルイス塩基複合物を含有する電解質により、高温高電圧でのセルの貯蔵特性が改善したことを明らかに示している。

【表 9】

表 7. 40℃4. 5Vで貯蔵時のNMC442／黒鉛セル特性表

電解質	電圧降下(V)	インピーダンス上昇(オーム)	Δ気体体積(mL)
比較例1	0.22	0.45	0.017
比較例3	0.29	0.41	0.056
比較例5	0.26	0.17	0.027
比較例7	0.18	-0.43	0.039
実施例1	0.16	0.28	-0.002
実施例2	0.15	0.13	-0.003
実施例12	0.17	0.02	0.017
実施例13	0.16	0.05	0.008

20

【0078】

NMC111／黒鉛セルを、80mA、2.8～4.2V、55で充放電した。図2に、55での長期試験(～6ヶ月)の間のNMC111／黒鉛セルの放電容量を、サイクル数に対して示す。曲線の比較を明らかにするため、セルの容量を同じ開始値(210mAh)に正規化した。実際の容量は、205～217mAhの範囲であった。対照電解質によるセルは、最初の200サイクルにおいて初期容量の20%超が減少した。図2は、実施例2により、リチウムイオンセルのサイクル寿命が比較例1及び2と比べ顕著に改善したことを、明らかに示している。

30

【0079】

NMC442／黒鉛セルを、2.8～4.4V、55でサイクル試験した。図3に、異なる添加剤を含有するNMC442／黒鉛ポーチセルの、極度に過酷なサイクル試験条件下での放電容量をサイクル数に対して示す。セルを、2.8V～4.4V、55、80mA(レート～C/3)で、クランプ無しでサイクル試験し、それにより発生した気体は、スタック圧の減少を促進するものであった。500サイクル(4ヶ月超)後、全てのこれらのセルは、初期容量の80%未満を保持していたが、実施例14の特性が最良であった。本発明に開示の添加剤によるセルは、高電圧(4.4V)及び高温(55)で、比較例8(2%のTAP添加剤によるもの)に対し、有望な長期間サイクル試験結果を示した。

40

【0080】

NMC532カソード及び黒鉛アノードが入っているリチウムイオンポーチセルを、上記のとおり、4.5V、60で保管した。電圧降下の結果を、表8にまとめ、これは、電解質添加剤として本発明のルイス酸：ルイス塩基複合物を含有する電解質により、高温高電圧でのセルの貯蔵特性が改善されたことを、明らかに示している。これらの貯蔵条件

50

下での気体発生量もまた、大幅に低減した。

【表 10】

表 8. 60℃4.5Vで貯蔵時のNMC532／黒鉛セル特性表

電解質	電圧降下(V)	インピーダンス上昇(オーム)	Δ気体体積(mL)
比較例1	0.42	85	0.66
実施例22	0.24	84	0.13

【0081】

Si合金アノードによる電気化学セルの調製

ポーチ乾電池(200mAh)を、電解質無しで、Li-Fun Technology Corporation(Xinma Industry Zone, Golden Dragon Road, Tianyuan District, Zhuzhou City, Hunan Province, PRC, 412000, China)から、入手した。セル内の電極組成物は以下のとおりとした。正極は、96.2%:1.8%:2.0%=LiCoO₂:カーボンブラック:PVDフバインダー。負極は、17.2%:62.8%:10%:10%=Si合金(C7-6W34, 3M Company):黒鉛(MAGE, Hitachi Chemical):導電性カーボン(KS6L, Timcal):バインダー(250kのLiPAA)。正極のコーティングの厚さは93μmであった。負極のコーティングの厚さは44μmであり、充填量は6.6mg/cm²であり、空隙率30%にカレンダー掛けした。正極の寸法は、187mm×26mmであり、負極の寸法は、191mm×28mmであった。これらのセルを、LiFunSi-v1と呼ぶ。

【0082】

別のパッチのポーチ乾電池(200mAh)を、Li-Fun Technologyから入手した。それらは、負極処方を15%:72.3%:10%:1.5%:1.2%=Si合金(C7-4A36, 3M Company):黒鉛(MAGE, Hitachi Chemical):導電性カーボン(KS6L, Timcal):SBR(X3, Zeon):CMC(2200, DiaCell)に変更したこと以外がLiFunSi-v1と同等であった。これらを、LiFunSi-v2と呼ぶ。

【0083】

両極を、両面上に、一方の面の箔の端部での小領域以外にコーティングした。中国において電解質無しの全てのポーチセルを、真空シールした。電解質の充填前に、セルをヒートシールの真下で切断し、真空下、80℃で少なくとも14時間乾燥し、残留水分を、露点-40℃の乾燥室内で全て除去した。なおも乾燥室内にある間に、セルを電解質により充填し、真空シールした。全てのポーチを0.65mLの電解質により充填した。充填後、セルを真空シール機(MSK-115A, MTI Corp.)により真空シールした。まず、セルを2Vに充電し、次に12時間開路で休止した後、2Vに再充電し、次に12時間休止した。次に、セルを、10mA(C/20)で、3.8V以下に充電し、乾燥室に持ち込み、切開して発生した気体を逃がした後、再び真空シールした。次に、セルを、10mA(C/20)で、4.35V以下に充電し、10mA(C/20)で2.75Vに放電した。この構成を、引き続いてのサイクル試験と同じ温度で実施した。いずれかの室温(22℃又は45℃)。

【0084】

Si合金セルの室温サイクル試験

LiFunSi-v1セルを、Neware BTS4000サイクル試験機により、22±2℃で温度制御した室内にて、サイクル試験した。上記の形成サイクル後、セルを、100mA(C/2)で、4.35V以下に充電し、電流が10mA(C/20)に降下するまで、4.35Vで保持し、15分間開路で休止した後、電圧が2.75Vに達するまで、100mA(C/2)で放電し、次に15分間開路で休止した。このサイクル試験を繰り返し、50サイクル毎に、10mA(C/20)で、4.35V以下に充電し、

15分間休止し、10mAで2.75Vに放電して下げ、15分間休止することで構成される、ゆっくりした1サイクルを実施した。このサイクル試験手順を、少なくとも200サイクル実施した。表9に、電解質中に使用した添加剤を列挙する。電解質を、列挙した添加剤、10%のFEC、及びEC/EMC3/7と1MのLiPF₆との残部を使用して処方した。

【表11】

表9. Si合金セル内の評価用に調製した電解質

	添加剤
比較例9	非添加
実施例22	2%のペンタフルオロホスフェートピリジン(1:1)
実施例23	2%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)

10

【0085】

セルの特性を、200サイクル後の容量保持によって定量する。表10に、セルの特性を列挙し、添加剤によりサイクル試験結果が改善されたことを示す。

【表12】

表10. Si合金セルについての室温サイクル試験による放電保持データ

	セルID	サイクル1 放電容量(mAh)	サイクル200 放電容量(mAh)	保持 (サイクル200/サイクル1)
比較例9	32008p1c	210	169	80.5%
実施例23	32604p2c	203	170	83.9%
実施例24	32627p2b	199	166	83.5%

20

【0086】

Si合金セルについての高温精密サイクル試験

LiFunSi-v2セルを、電解質及び表11に列挙した添加剤、並びにEC/EMC3/7と1MのLiPF₆との残部により、上記のとおりに充填した。セルを形成し、超精密サイクル試験機、モデルUHPcv1(Novonix, Halifax, NS, Canada)により、45±0.1に保持し温度制御したチャンバ内にて、サイクル試験した。セルを、20mA(C/10)で、4.35V以下に充電し、15分間開路で休止し、20mAで2.75Vに放電して下げ、15分間開路で休止することによってサイクル試験した。少なくとも40サイクルを実施した。

30

【表13】

表11. Si合金セルについての高温精密サイクル試験用の電解質調製

	セルID	電解質、添加剤
比較例10	32902p[12]	10%のFEC
実施例24	32903p[12]	10%のFEC、2%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例25	32904p[12]	5%のFEC、2%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)
実施例26	32905p[12]	2%のFEC、5%の三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)

【0087】

表12に、CE、容量及び保持を示す。ルイス複合物添加剤による試料は、より良好なCE及び容量保持を示している。

【表14】

表12. Si合金セルについてのデータ

	セルID	CE (平均サイクル35~40)	サイクル1 容量(mAh)	サイクル40 容量(mAh)	保持 (サイクル40/サイクル1)
比較例10	32902p2c	0.9960	215.1	177.6	82.6%
実施例24	32903p2c	0.9966	214.1	192.0	89.7%
実施例25	32904p2c	0.9965	213.3	190.1	89.1%
実施例26	32905p1c	0.9962	199.6	176.0	88.2%

50

【 0 0 8 8 】

少なくとも40サイクル後、セルをサイクル試験機から取り出した。反対例Si2のセルは、内部気圧が周囲の大気圧より大きくなるのに十分に、気体を放出していた。他方、実施例Si3～Si5は、それらの元の外観を維持していた。

【 0 0 8 9 】

したがって、ルイス複合物添加剤は、Si合金材との組み合わせで、容量保持の増大及びクーロン効率の改善を含む、顕著な利点を提供する。更にまた、フルオロエチレンカーボネート(FEC)との組み合わせで付加的な利点を得られ、容量保持の増大及びクーロン効率の改善に加え、ルイス複合物添加剤は、ガス放出を抑制する。

【 0 0 9 0 】

Li-Fun Technologyから入手した、LiFunSi-v2と呼ばれるポーチ乾電池(200mAh)を、表13に使用した。負極の処方は、15%:72.3%:10%:1.5%:1.2%=Si合金(C7-4A36, 3M Company):黒鉛(MAGE, Hitachi Chemical):導電性カーボン(KS6L, Timcal):SBR(X3, Zeon):CMC(2200, Diacell)とした。カソードは、96.2%:1.8%:2.0%=LiCoO₂:カーボンブラック:PVPDFバインダーである。電解質の充填前に、ポーチセルを切開して、真空下、80で少なくとも14時間乾燥し、残留水分を、露点-40の乾燥室内で全て除去した。なお乾燥室内にある間に、セルを電解質により充填し、真空シールした。全てのポーチを0.65mLの電解質により充填した。充填後、セルを真空シール機(MSK-115A, MTI Corp.)により真空シールした。塩基電解質は、LiPF₆/PC/EC/DEC=13重量%/25重量%/25重量%/37重量%である。(PC=プロピレンカーボネート、EC=エチレンカーボネート、DEC=炭酸ジエチル)。以下の表13のとおり添加剤を、塩基電解質中にそれぞれ添加し、総計が確かに100%になるように、DECの相対含有量を低減した。(FEC=フルオロエチレンカーボネート、DEFEC=ジフルオロエチレンカーボネート、MMDS=1, 5, 2, 4-ジオキサジチアン-2, 2, 4, 4-テトラオキシド、TAP=トリアリルホスフェート、PyBF₃=三フッ化ホウ素ピリジン(1:1)、PyPF₅=五フッ化リンピリジン(1:1)、HQ115=LiN(SO₂CF₃)₂, 3Mから)。以下の表のとおり電解質を含有するポーチセルを、室温でC/20により3.9Vに充電し、充電電流の桁がC/40に下がるまで3.9Vに保持した。(1C=200mAh)。これらを、形成する工程1(FM1)と呼ぶ。FM1前後のポーチセル体積変動は、FM1の間に生成した気体(FM1生成気体)体積である。(測定の詳細を「気体発生測定」の節に記載する。)

【表15】

表13. 電解質の種類、及びSiポーチセルの、形成する工程1の間に生成した気体体積

試料一覧	EL番号	添加剤	FM1生成気体(mL)
比較例11	AE32	2% MMDS/ 2% PyPF5	7.22
比較例12	AE23	2% MMDS/ 2%PyBF3	6.08
比較例13	AE34	2% TAP/ 2%PyPF5	5.97
比較例14	AE29	2% TAP/ 2% PyBF3	5.25
比較例15	AE30	No additives	5.15
実施例27	AE33	5% FEC/ 2% PyPF5	0.18
実施例28	AE20	5% FEC/2% MMDS/2% TAP/2% PyBF3	0.18
実施例29	AE35	5% FEC/2% MMDS/2% TAP	0.17
実施例30	AE24	5% FEC/ 2% PyBF3	0.16
実施例31	AE31	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% PyPF5	0.16
実施例32	AE21	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% TAP/ 2% PyBF3/ 4% HQ-115	0.16
実施例33	AE22	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% PyBF3	0.16
実施例34	AE05	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% TAP/ 2% PyPF5	0.04

【 0 0 9 1 】

上記表13から、PyBF₃、PyPF₅、MMDS、及びTAPの添加剤を含有し、

F E C 無しのシリコンポーチセルにより、大量の気体が生成したことは明らかである。F E C を入れると、生成した気体が劇的に減少する。換言すれば、P y B F 3、P y P F 5、M M D S、及びT A P の添加剤は、F E C により、良好に働く。

【 0 0 9 2 】

L i - F u n T e c h n o l o g y から入手した、L i F u n S i - v 2 と呼ばれるポーチ乾電池 (2 0 0 m A h) を使用し、表 1 4 における電解質もまた評価した。ポーチ乾電池を表 1 4 のとおりの電解質により充填後、真空シール機 (M S K - 1 1 5 A、M T I C o r p .) により真空シールした。室温で、形成する工程 1 (F M 1) を経た後、セルを、好適な加圧下、2 枚のプレートに挟み、7 0 で 4 時間経時劣化させた。セルを切開し、再び真空シールして、生成した気体を除去 (脱気) した。次に、セルを、C / 2 0 の電流により、電流の桁が室温で C / 4 0 に下がるまで 4 . 3 5 V にトリクル充電し、次に 2 . 8 V に放電した。最後に、セルを脱気し、再び真空シールした。

【 0 0 9 3 】

形成後、セルを、1 0 0 m A (C / 2) により、4 . 3 5 V 以下に充電し、電流が 1 0 m A (C / 2 0) に降下するまで、4 . 3 5 V で保持し、1 5 分間開路で休止させた後、電圧が 3 . 0 V に達するまで、2 0 0 m A (1 C) で放電し、次に 1 5 分間開路で休止した。このサイクル試験手順を、少なくとも 5 0 0 サイクル実施した。室温での試験とした。表 1 4 に、サイクル 5 及びサイクル 2 0 0 での容量を示した。

【 0 0 9 4 】

F E C 及び D F E C の総量が約 1 0 重量 % 又は 1 5 % であった場合、セルは最良の容量保持を示すことが明らかである。F E C 及び D F E C の量が約 5 重量 % のみ又は 2 0 % である場合、特性は劇的に悪化する。

【 表 1 6 】

表 1 4 . 電解質の種類及び S i ポーチセルの容量保持

試料一覧	添加剤	セルID	サイクル5 (mAh)	サイクル200 (mAh)	保持 (サイクル200 / サイクル5)
比較例 16	2% MMDS / 2% TAP 2% PyPF5 / 5% FEC	42AE37	177.9	100.6	56.5%
実施例 35	2% MMDS / 2% TAP 2% PyPF5 / 5% FEC / 5% DFEC	43AE38	171.6	146.7	85.5%
実施例 36	2% MMDS / 2% TAP 2% PyPF5 / 10% FEC / 5% DFEC	44AE39	168.9	145.6	86.2%
比較例 17	2% MMDS / 2% TAP 2% PyPF5 / 10% FEC / 10% DFEC	45AE40	156.2	108.0	69.1%

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

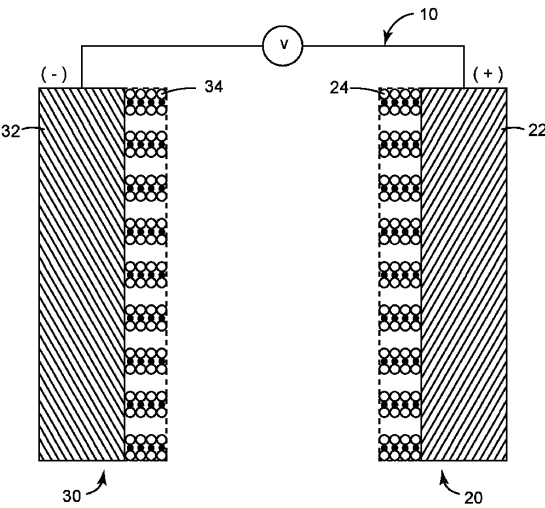


FIG. 1

【図 2】

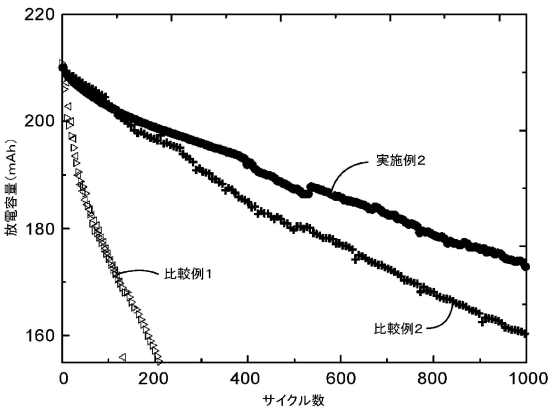


FIG. 2

10

20

30

40

50

【 図 3 】

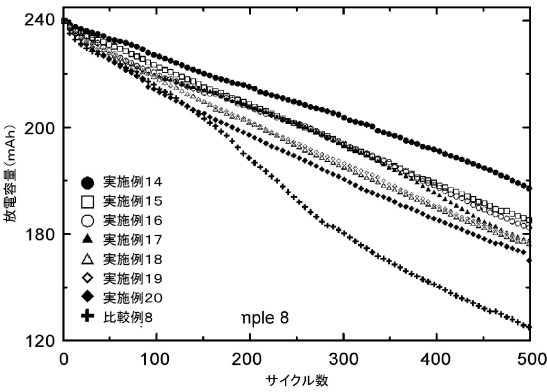


FIG. 3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/0569(2010.01)

F I

H 0 1 M 10/0569

- (72)発明者 ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
ダーン, ジェフリー アール.
カナダ, ビー3エイチ 4アール2 ノバスコシア, ハリファクス, オックスフォード ストリート 1 4 5 9
- (72)発明者 ニエ, メンギユン
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州, ウォルサム, アpartment 7, ベーコン ストリート 4 7
- (72)発明者 スミス, キア エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 シェブリエ, ビンセント ジェー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

合議体

審判長 山田 正文

審判官 須原 宏光

審判官 畑中 博幸

(56)参考文献

米国特許出願公開第2004/0091772(US, A1)

特開2011-187232(JP, A)

Brett L. Lucht, et al, Additives for Stabilizing LiPF₆-Based Electrolytes Against Thermal Decomposition, Journal of The Electrochemical Society, 2005年 6月 7日, 152(7), A1361-A1365

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/0587

H01G 11/54-11/64