

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7188922号
(P7188922)

(45)発行日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(24)登録日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(51)国際特許分類

H 01 M	10/36 (2010.01)	F I	H 01 M	10/36	A
H 01 M	4/525(2010.01)		H 01 M	4/525	
H 01 M	4/505(2010.01)		H 01 M	4/505	
H 01 M	4/58 (2010.01)		H 01 M	4/58	

請求項の数 12 外国語出願 (全16頁)

(21)出願番号 特願2018-131580(P2018-131580)
 (22)出願日 平成30年7月11日(2018.7.11)
 (65)公開番号 特開2019-50183(P2019-50183A)
 (43)公開日 平成31年3月28日(2019.3.28)
 審査請求日 令和3年7月9日(2021.7.9)
 (31)優先権主張番号 15/663,262
 (32)優先日 平成29年7月28日(2017.7.28)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(73)特許権者 507342261
 トヨタ モーター エンジニアリング ア
 ンド マニュファクチャリング ノース
 アメリカ、インコーポレイティド
 アメリカ合衆国、75024 テキサス
 州、ブレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘ
 ッドクオーターズ・ドライブ、6565
 (74)代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74)代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74)代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74)代理人 100147555
 弁理士 伊藤 公一

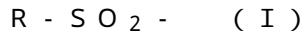
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン性イオン液体を有する水系電解質及び前記電解質を用いた電池

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

水；

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、



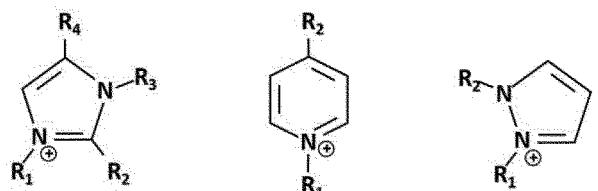
(Rは、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)；及び

プロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩であるイオン液体、

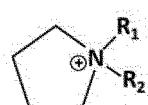
を含む、リチウム二次電池のための水系電解質であって、

前記プロトン性カチオンが、下記式からなる群より選択されており：

【化1】



イミダゾリウム ピリジニウム ピラゾリウム



ピロリジニウム

10

ここで、R₁は-Hであり、かつ
R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状の、1～6個の炭素を有するアルキル基であり；

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、水、及びイオン液体のモル比関係が、前記リチウム塩1モルに対して、0.1～20モルのイオン液体及び0.1～10モルの水が存在する関係であり、かつ

20

前記水系電解質が、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なアノード活物質に接触している。

リチウム二次電池のための水系電解質。

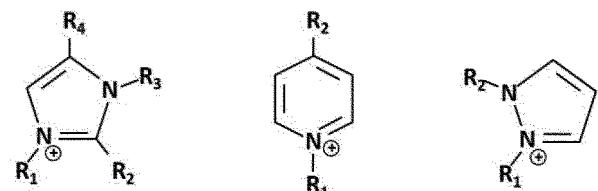
【請求項2】

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの前記リチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(LiBEtI)、及びリチウムトリフルオロメチルスルホナート(LiTFS)からなる群より選択される少なくとも一つの塩である、請求項1に記載のリチウム二次電池のための水系電解質。

30

【請求項3】

前記プロトン性カチオンは、下記式からなる群より選択される少なくとも一つであり、
【化2】



イミダゾリウム ピリジニウム ピラゾリウム

40



ピロリジニウム

かつ、

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含む前記アニオンは、ビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(TFSI)、ビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)

50

イミド(B E T I)、及びトリフルオロメチルスルホナート(T F S)からなる群より選択される少なくとも一つのアニオンであり、

ここで、R₁は-Hであり、かつ

R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状の、1~6個の炭素を有するアルキル基である、

請求項1又は2に記載のリチウム二次電池のための水系電解質。

【請求項4】

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの前記リチウム塩の濃度が、2M~20Mである、請求項1~3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池のための水系電解質。

10

【請求項5】

リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な前記アノード活物質は、Li₄Ti₅O₁₂、硫黄単体、Mo₆S₈、Cu₂V₂O₇、TiS₄、NbS₅及びLiテレフタレートからなる群より選択される少なくとも一つの活物質を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池のための水系電解質。

【請求項6】

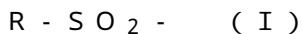
リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な活物質を有するアノード、ここで、前記活物質が、水系電解質に適合し、かつ0.5V vs Li/Li⁺よりも大きい酸化還元電位を有し；

リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なカソード；並びに
前記アノード活物質及びカソードに接触している水系電解質
を含み、

前記水系電解質が、

水；

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、

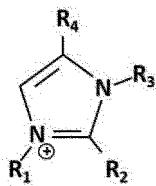


(Rは、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)；及び
プロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩
であるイオン液体、

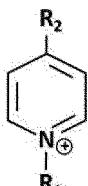
を含み、

前記プロトン性カチオンが、下記式からなる群より選択される少なくとも1つの構造を含み：

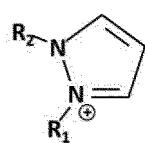
【化3】



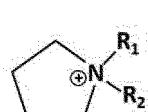
イミダゾリウム



ピリジニウム



ピラゾリウム



ピロリジニウム

ここで、R₁は-Hであり、かつ

R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状の、1~6個の炭素を有するアルキル基であり、かつ

40
50

式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの前記リチウム塩、水、及びイオン液体のモル比関係が、前記リチウム塩1モルに対して、0.1~2.0モルのイオン液体、及び0.1~1.0モルの水が存在する関係である。

リチウムイオン電池。

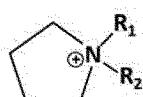
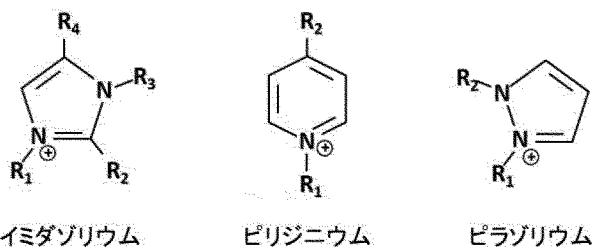
【請求項7】

式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの前記リチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(LiBEtI)、及びリチウムトリフルオロメチルスルホナート(LiTFS)からなる群より選択される少なくとも一つの塩である、請求項6に記載のリチウム電池。 10

【請求項8】

前記イオン液体の前記プロトン性カチオンは、下記式からなる群より選択される少なくとも一つであり、

【化4】



ピロリジニウム

かつ、

前記イオン液体の、式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含む前記アニオンは、ビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(TFSI)、ビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(BETI)、及びトリフルオロメチルスルホナート(TFS)からなる群より選択される少なくとも一つのアニオンであり； 30

ここで、R₁は-Hであり、かつ

R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状の、1~6個の炭素を有するアルキル基である、

請求項6又は7に記載のリチウム電池。

【請求項9】

式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの前記リチウム塩の濃度が、2M~20Mである、請求項6~8のいずれか一項に記載のリチウム電池。 40

【請求項10】

リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な前記カソードは、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiFe₂(PO₄)、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄及びLiCoPO₄からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む、請求項6~9のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項11】

リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な前記アノードは、Li₄Ti₅O₁₂、硫黄单体、Mo₆S₈、Cu₂V₂O₇、TiS₄、NbS₅及びLiテレフタレートからなる群より選択される少なくとも一つの活物質を含む、請求項6~10のいずれか一項に記載のリチウム電池。 50

【請求項 1 2】

請求項 6 ~ 11 のいずれか一項に記載のリチウム電池を含む、乗り物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本開示は、リチウムイオン二次電池を含む高エネルギー電池の使用に適した水系電解質組成物に関し、この水系電解質は、広い電気化学的窓の性能、向上された安全性、及び車両製造における便利性を提供する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

E V、P H V、H V 等の電気自動車の急速な開発及び商品化のため、本質的に安全な高エネルギー電池の需要が現在、急務となっている。現行の Li イオン二次電池は、可燃性の非水電解液を含んでいるため、外部の電池制御回路や内部安全部品を車両に搭載する必要がある。一方、Ni - MH 電池のような水系（水性）電解質を使用する電池は、電解質の不燃性のために、それらの電池より遙かに安全である。しかしながら、水系電解質の限られた電気化学的安定性に起因する低い電圧プロファイルのために、水系電解質を有する電池のエネルギー密度は非常に低い。従来の水系電解質では、水の分解電圧によって決定される電気化学的安定性（電気化学的窓）は、通常 2 V 未満である。

10

【0 0 0 3】

したがって、水系電解質の電気化学的安定性が低い電圧プロファイルを有するため、今日までに知られている水系電解質電池は、現在のリチウムイオン電池と競合又は現在のリチウムイオン電池を置換するのに必要なエネルギー密度を提供しない。分解を抑制することによって電気化学的窓を広げる努力の一つは、高濃度の水系電解質組成物を調製することを含んでおり、そのようなシステムは、約 3 V ほどの幅の電気化学的窓で実施できる。リチウムイオン電池電解質用の一つのシステムでは、組成物が、高濃度の Li 塩（21 m）を含み、この塩と水分子との間の複合体の形成によって、水を安定化させると考えられる。水分子のクラスターを有する自由水（バルク水、規則的な水）の窓は、個々の水分子の窓とは異なるため、高濃度の塩イオンによって配位された水分子は、「個々の水分子」より広い電気化学的窓を有することができる。

20

【0 0 0 4】

しかしながら、このようなシステムの窓の還元（負）電圧の限界は、約 1.8 V (vs Li / Li⁺) であり、この還元電圧の値は、アノード材料としての有用性に適した候補を制限する。例えば、現在注目されている一つのアノード材料、リチウムチタン酸化物 (Li₄Ti₅O₁₂) (LTO) は、LTO の酸化還元電位が約 1.5 V であるため、このような電池システムには適していない。

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 5】**

したがって、本発明の目的は、高エネルギー密度を提供するアノード及びカソード材料を有する二次電池において、互換性がありかつ機能的であるために十分に広い電気化学的窓を有する水系電解質組成物を提供することである。

40

【0 0 0 6】

本発明の他の目的は、高いエネルギー密度を提供するアノード及びカソード材料を有する二次電池において、互換性がありかつ機能的であるために十分に広い電気化学的窓を有するリチウムイオン二次電池用の水系電解質システムを提供することである。

【0 0 0 7】

本発明の更なる目的は、水系電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、従来のリチウムイオン電池と同等以上のエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

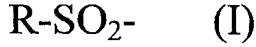
【0008】

これら及びその他の目的は本開示によって達成されており、本開示の第1の実施形態は、下記を含むリチウム二次電池のための水系電解質を包含している：

水；

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、

【化1】



10

(Rは、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)；及び
プロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩
であるイオン液体。

【0009】

この第1の実施形態の一態様において、イオン液体のプロトン性カチオンは、N-H部分を有するアンモニウムカチオン、少なくとも一つのP-H部分を有するホスホニウムカチオン、-OH基を含むアンモニウムカチオン、及び-OH基を含むホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一つの構造を含む。

【0010】

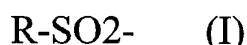
この第1の実施形態の他の態様において、式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンは、ビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(TFSI)、ビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(BETI)、ビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(FSI)、及びトリフルオロメチルスルホナート(TFS)からなる群より選択されるアニオンの少なくとも一つのアニオンである。

【0011】

第2の実施形態において、本開示は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なアノード；リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なカソード；並びにアノード及びカソードに接触している水系電解質を含むリチウムイオン電池を含み、この水系電解質は、水；式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、

【化2】

30



(Rは、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)；及び
プロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩
であるイオン液体、
を含む。

【0012】

この第2の実施形態の一態様において、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なアノードは、水に対して安定であり、かつLi/Li⁺に対して0.5Vよりも大きい酸化還元電位を有する。

【0013】

この第2の実施形態の更なる態様において、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なカソードは、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiFe₂(PO₄)、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄及びLiCoPO₄からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む。

【0014】

40

50

第3の実施形態において、第2の実施形態の電池を有する乗り物が提供される。

【0015】

上記の説明は、本開示の一般的な序論及び要約を提供することを意図しており、特に明記しない限り、その開示を限定することを意図するものではない。本発明の好ましい実施形態は、更なる利点と共に、添付の図面と併せて以下の詳細な説明を参照することによって、最もよく理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、実施例の電解質システムの評価に用いた電池セルの構成を示す図である。

【図2】図2は、実施例1、3及び4で得られたサイクリックボルタンメトリー曲線を示す図である。

10

【図3】図3は、実施例1の電解質を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

【図4】図4は、実施例電解質2を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

【図5】図5は、実施例電解質3を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

【図6】図6は、実施例電解質4を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

【図7】図7は、実施例電解質1を用いた電池(LNMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

20

【図8】図8は、実施例電解質2を用いた電池(LNMO/LTO)の充放電曲線(第1及び第10サイクル目)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本開示の説明の範囲内で、著者、共著者又は譲受人組織のメンバーに帰属する全ての引用文献、特許、出願、刊行物及び論文は、参照により本明細書に組み込まれる。数値の限定又は範囲が記載されている場合は、端点が含まれる。また、数値の限定又は範囲内の全ての値及び部分範囲は、明示的に書き出されたものとして具体的に含まれている。本明細書で使用される場合、単語「a」及び「a n」等は、「一つ又は複数」の意味を有する。

「からなる群より選択される」、「から選択される」等の語句は、特定の材料の混合物を含む。「含む」等の用語は、特記しない限り、「少なくとも含む」を意味するオープンな用語である。%組成物の記載がある場合、%値は、特に明記しない限り、重量%である。本明細書で使用される「乗り物」という用語は、自動車、トラックバン、バス、ゴルフカート及び他の実用的な輸送形態を含む輸送用に設計された動力駆動デバイスを指す。

30

【0018】

リチウムイオン電池の電気化学的窓及び安全性を更に広げるための継続的な研究において、本発明者らは、水系電解質システム及びその電気化学的窓を広げる方法の徹底的な研究を行っている。本発明者らは、2016年8月31日に出願された米国特許出願第15/252,513号において、電解質系の水成分が、濃縮塩に加えて化学成分を含む組成物において強く安定化され得ることを開示した。フルオロアルキルスルホニル基を有する陰イオンのリチウム塩と直鎖又は環状エーテルとを水系組成物に含めることによって、広い電気化学的窓を有するリチウムイオン電池用の高度に安定化された電解質システムが得られることは、明白に記載されている。

40

【0019】

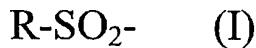
このような水系電解質システムの継続的な研究において、本発明者らは、驚くべきことに、本明細書に記載の特定の構造的及び化学的特性を有するイオン液体を含む所定の組成物で提供された場合、リチウムイオン電解質システムを大幅に安定化することができ、かつ電気化学的窓を広げることができることを発見した。

【0020】

50

したがって、第1の実施形態において、水；式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩：

【化3】



(Rは、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)；及びプロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩であるイオン液体、を含む、リチウム二次電池のための水系電解質が提供される。

【0021】

理論に縛られることは望まないが、発明者らは、Rは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であるフルオロアルキルスルホニル(R-SO₂⁻)基が、水分子と相互作用し、かつ安定化するのに役立つアニオンの分子構造に柔軟性を与えると考えている。適切なりチウム塩の非限定的な例は、リチウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(LiBE₂T₂I)、リチウムビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(LiFSI)、及びリチウムトリフルオロメチルスルホナート(LiTFS)を含む。

【0022】

本発明者らは、プロトン性カチオン及び式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンを有するイオン液体が含まれる場合、水の安定化が著しく向上することを発見した。第1の実施形態によれば、式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンは、ビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(TFSI)、ビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(BETI)、ビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(FSI)、及びトリフルオロメチルスルホナート(TFS)を含むが、これらに限定されない。

【0023】

予期しないことに、プロトン性イオン液体の適切な添加は、その活性プロトン部分によって生じる水素結合の増強により、水をより強く安定化させることができる。より広い電気化学的窓を得ることができ、これは、Li⁺又は他の従来のLi⁺アノード材料と並んで、リチウムニッケルマンガン酸化物(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、「LNMO」)の利用を可能にする。重要なことに、この第1の実施形態の電解液は、良好な流動性及び良好な伝導性を有することができる。

【0024】

イオン液体のプロトン性カチオンは、N-H部分を有するアンモニウムカチオン、少なくとも一つのP-H部分を有するホスホニウムカチオン、-OH基を含むアンモニウムカチオン、及び-OH基を含むホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一つの分子形態を含む。再度、理論に縛られることは望まないが、本発明者らは、ここに列挙した構造の存在が、水素結合の形成を介して水分子との相互作用を増強し、したがって水を電気化学反応に対して安定化させる働きをしている。

【0025】

適切なプロトン性カチオンの例は、以下の構造式を含むことができるが、これらに限定されない：

10

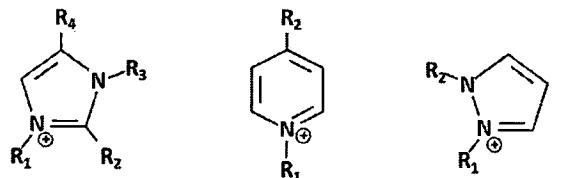
20

30

40

50

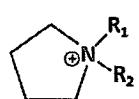
【化1】



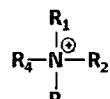
イミダゾリウム

ピリジニウム

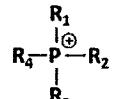
ピラゾリウム



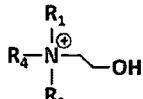
ピロリジニウム



アンモニウム



ホスホニウム



コリニウム

10

ここで、-OH基を含むコリニウムカチオンを除いて、N又はPに結合する場合、R₁、R₂及びR₃の少なくとも一つは、-Hである。-Hでない場合、R₁～R₄は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状又は環状の、1～6個の炭素を有するアルキル基である。

【0026】

プロトン性イオン液体の適切なアニオンは、リチウム塩についての上記に列挙したアニオンと同じである。

20

【0027】

十分に安定化した水を含む電解液組成物を得て、水系リチウムイオン電池を製造するためには、電解液組成物は、式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、水、及びイオン液体のモル比関係が、リチウム塩1モルに対して、0.1～2.0モルのイオン液体、及び0.1～1.0モルの水が存在する関係であり、好ましくはリチウム塩1モルに対して、1～1.0モルのイオン液体、及び0.5～5モルの水が存在する関係であり、より好ましくはリチウム塩1モルに対して、1～5モルのイオン液体、及び1～5モルの水が存在する関係であることを有してよいと、本発明者らが特定した。

【0028】

30

式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩は、2M～20M、好ましくは2M～15M、及び最も好ましくは2M～10Mの濃度で、電解質中に存在してよい。

【0029】

第2の実施形態において、水系リチウムイオン電池が提供される。この電池は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なアノード；リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なカソード；並びにアノード及びカソードに接触している水系電解質を含み、水系電解質は、水；式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩：

【化5】

40



(Rは、炭素数1～5のパーカルオロアルキル基)；及びプロトン性カチオンと式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンとの塩であるイオン液体、を含む。

【0030】

第2の実施形態によれば、水系電解質の式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(LiBE

50

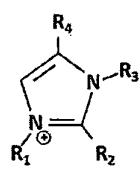
T I)、リチウムビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(L i F S I)、及びリチウムトリフルオロメチルスルホナート(L i T F S)からなる群より選択される少なくとも一つの塩である。

【0031】

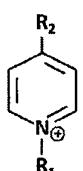
第2の実施態様の一形態において、電解質イオン液体のプロトン性カチオンは、N-H部分を有するアンモニウムカチオン、少なくとも一つのP-H部分を有するホスホニウムカチオン、-OH基を含むアンモニウムカチオン、及び-OH基を含むホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一つを含む。更にこの態様において、プロトン性カチオンは、下記式のカチオンの群から選択される一つ以上であつてよい：

【化6】

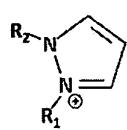
10



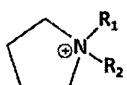
イミダゾリウム



ピリジニウム



ピラゾリウム



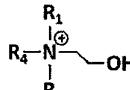
ピロリジニウム



アンモニウム



ホスホニウム



コリニウム

20

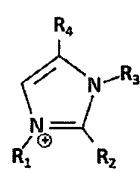
【0032】

更なる態様において、イオン液体は、

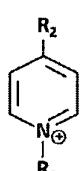
下記式からなる群より選択される少なくとも一つのプロトン性カチオン：

【化7】

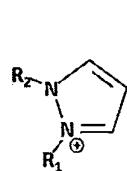
30



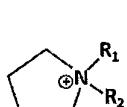
イミダゾリウム



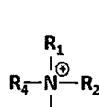
ピリジニウム



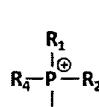
ピラゾリウム



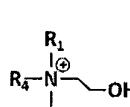
ピロリジニウム



アンモニウム



ホスホニウム



コリニウム

40

並びに

ビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド(T F S I)、ビス(ペンタフルオロエチル-スルホニル)イミド(B E T I)、ビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(F S I)、及びトリフルオロメチルスルホナート(T F S)からなる群より選択される少なくとも一つの、式(I)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンの塩である。

50

【 0 0 3 3 】

第2の実施形態の更なる一形態において、式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩、水、及びイオン液体のモル比関係は、リチウム塩1モルに対して、0.1～20モルのイオン液体、及び0.1～10モルの水が存在する関係である。

【 0 0 3 4 】

第2の実施形態によれば、式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩は、2M～20M、好ましくは2M～15M、及び最も好ましくは2M～10の濃度で電解質中に存在してよい。

【 0 0 3 5 】

水系リチウムイオン二次電池(ARLB)は、水に安定かつ適合した電極を含まなければならぬ。一般的に、電気化学的条件下で、水に曝されても安定なLi⁺イオンの挿入及び脱離が可能な任意の材料を使用することができる。

10

【 0 0 3 6 】

水系電解質に適合し、かつ5.5V vs Li⁺よりも小さい酸化還元電位を有するカソード材料は、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiFe₂(PO₄)、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄及びLiCoPO₄を含むが、これらに限定されない。任意のこれらの多孔質形態を製造されてもよく、ナノ粒子構造は活性カソード材料として特に有用であり得る。

【 0 0 3 7 】

カソードは、少なくとも一つの上記の材料にかかる粒子と、少なくとも一つのバインダー及び水系電解質システムのカソード構造体を製造するための従来に使用されてきた他の材料とを混合することによって製造してよい。これらの材料は、スラリーとして混合させ、金属箔上に塗布し、乾燥させてよい。活物質を用いたカソードの製造方法は従来から知られており、本開示の粒子に適合するいずれの方法を用いてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

電池の使用の電位窓において化学的安定で、当業者に公知の適切なバインダーは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含んでよい。例えば、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ステンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP)、テトラフルオロエチレンパーカルオロアルキルビニルエーテルコポリマー(PFA)(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂(PCTFE)、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)及びエチレン-アクリル酸共重合体。これらのバインダーは、単独で使用してもよく、混合物として使用してもよい。

30

【 0 0 3 9 】

これらの成分は、適切な溶媒の存在下で湿式混合されてもよく、又は乳鉢若しくは他の従来公知の混合装置を用いてドライブレンドされてもよい。そして、この混合物を、従来公知の方法により、集電体に塗布してよい。任意の適切な電荷集電体を使用してよい。好ましい電荷集電体は、炭素、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム及び銅のいずれかであってよい。

40

【 0 0 4 0 】

このようにして製造されたカソードは、従来公知の水系リチウムイオン電池の構成に用いることができる。

【 0 0 4 1 】

上記で列挙した式(Ⅰ)のフルオロアルキルスルホニル基を含むアニオンのリチウム塩は、2M～20M、好ましくは2M～15M、及び最も好ましくは2M～10の濃度で電解質中に存在してよい。

【 0 0 4 2 】

アノードに関しては、水系電解質に適合し、かつ適切な酸化還元電位(0.5V vs L

50

Li^+ よりも大きい)を有する、 Li イオン電池における実用に適した任意の種類の材料を使用してよい。適切な例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硫黄単体、 Mo_6S_8 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 TiS_4 、 NbS_5 及び Li テレフタレートを含むが、これらに限定されない。任意のこれらの多孔質形態を製造されてもよく、ナノ粒子構造は特に有用であり得る。

【0043】

アノードは、少なくとも一つの上記材料にかかる粒子と、少なくとも一つのバインダー及び水系電解質システムのアノード構造体を製造するための従来に使用されてきた他の材料とを混合することによって製造してよい。これらの材料は、スラリーとして混合させ、金属箔上に塗布し、乾燥させてよい。活物質を用いたアノードの製造方法は従来から知られており、本開示の粒子に適合するいずれの方法を用いてもよい。

10

【0044】

電池の使用の電位窓において化学的安定で、当業者に公知の適切なバインダーは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含んでよい。例えば、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ステンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP)、テトラフルオロエチレンパーカルオロアルキルビニルエーテルコポリマー(PFA)(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂(PCTFE)、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)及びエチレン-アクリル酸共重合体。これらのバインダーは、単独で使用してもよく、混合物として使用してもよい。

20

【0045】

これらの成分は、適切な溶媒の存在下で湿式混合されてもよく、又は乳鉢若しくは他の従来公知の混合装置を用いてドライブレンドされてもよい。そして、この混合物を、従来公知の方法により、集電体に塗布してよい。任意の適切な電荷集電体を使用してよい。好み深い電荷集電体は、炭素、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム及び銅のいずれかであってよい。

30

【0046】

電池は更に、アノードとカソードとの間にセパレータを含み、水系電解質に適合する任意のタイプの従来知られているセパレータを使用してよい。

【0047】

電池は、容器内に封入されていてもよく、従来公知のように複数のユニットを組み合わせて電池を形成してもよい。

【0048】

図1に示す実施形態に係る電池の製造及び充放電性能評価は、以下の実施例1~6に記載されている。各電池の充放電曲線は図3~8に示されており、示されたサイクルで電池が安定し、かつ良好な容量を有することが示されている。興味深いことに、アノード活物質として LNMO を有する電池は、3Vを超える高い放電電圧を示す。

40

【0049】

更なる実施形態において、本開示は、本開示にかかる電池を含む乗り物を含み、乗り物は、自動車、トラックバン、バス、ゴルフカート及び他の実用形態の輸送手段を含む。

【0050】

本開示を一般的に記載したので、説明のみの目的のために本明細書に提供される特定の具体例を参照することによって、更なる理解を得ることができ、特に断らない限り、限定することを意図するものではない。

【実施例】

【0051】

図1に概略的に示された2032型のコインセル電池は、 LiMn_2O_4 (LMO)又は LiNiMnO_2 (LNMO)、及び導電性炭素と共にPVdFバインダーが含まれる活物質層を有するカソードを用いて準備した。アノードは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び導電性

50

炭素と共に P V d F バインダーを用いて準備した。ガラスファイバーセパレータから構成されるセパレータをアノードとカソードとの間に配置した。各実施例の電解質組成物を以下の表に示す。電池の充放電性能を評価するために、電池を最初に $1.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 3.2 V のカットオフまで充電した。そして、 25°C で、電池を $1.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 1.5 V のカットオフまで放電させた。

【0052】

【表1】

電解質 実施例	リチウム塩 (モル比)	イオン液体 (モル比)	水 (モル比)
1	LiTFSI (1)	コリン-TFSI (1)	(1)
2	LiTFSI (1)	コリン-TFSI (1)	(2)
3	LiTFSI (0.25)	コリン-TFSI (1)	(1)
4	LiTFSI (0.5)	コリン-TFSI (1)	(1)

10

20

【0053】

図2は、実施例電解質1、3及び4のサイクリックボルタントリー分析を示す。実施例電解質1～4を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(第1回目(1st)及び第10回目(10th)のサイクル)は、図3～6に示されている。これらの図は、これらの実施例による電池は、安定したサイクルで2Vを超える高い放電電圧を達成できたという明確な証拠を示す。

【0054】

実施例電解質1及び2を用いた電池(LMO/LTO)の充放電曲線(1サイクル目及び10サイクル目)を図7及び8に示す。これらの図は、これらの実施例による電池は、安定したサイクルで3Vを超える高い放電電圧を達成できたという明確な証拠を示す。

30

40

50

【図面】

【図 1】

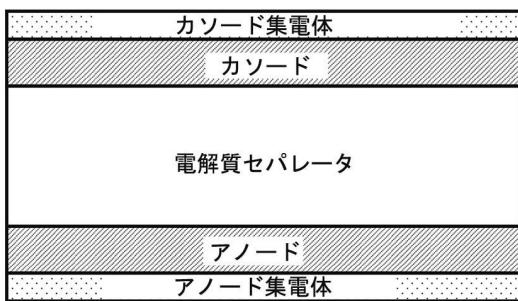
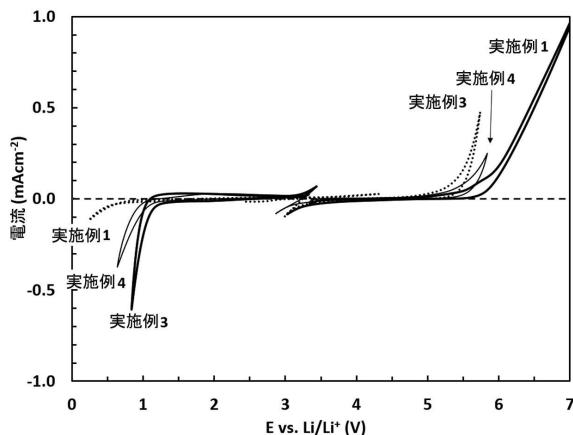


Fig. 1

【図 2】



10

Fig. 2

20

【図 3】

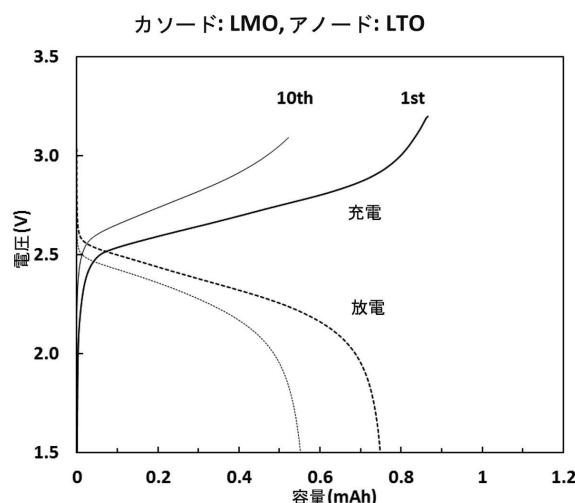
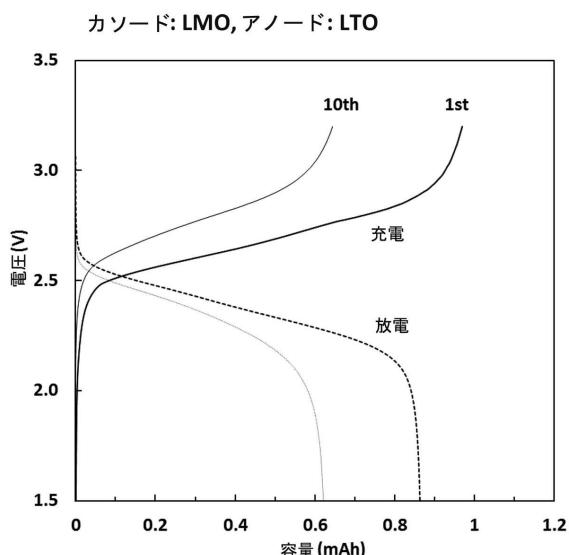


Fig. 3

【図 4】



30

Fig. 4

40

50

【図 5】

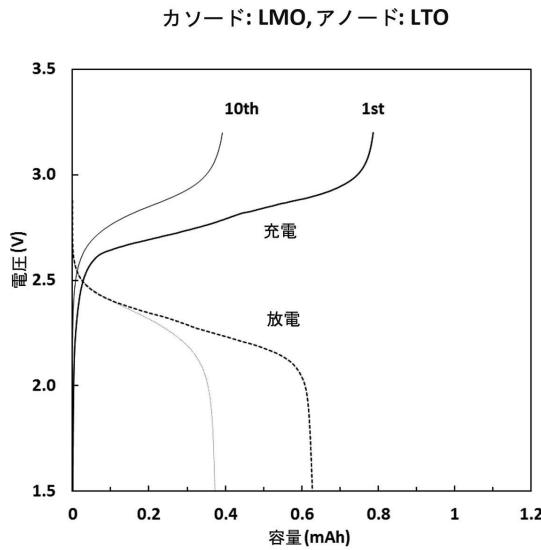


Fig. 5

【図 6】

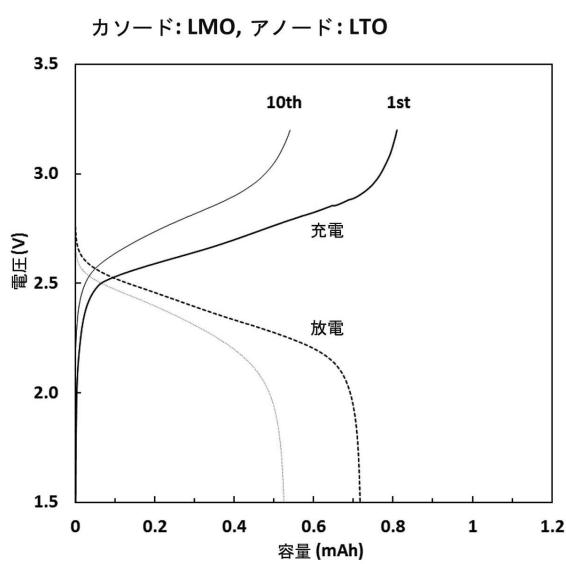


Fig. 6

10

【図 7】

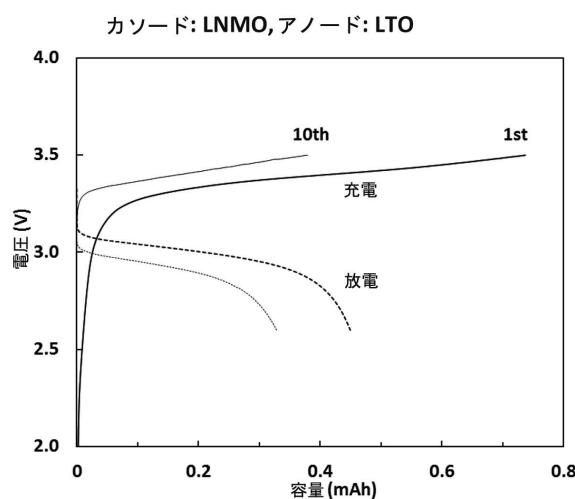


Fig. 7

20

【図 8】

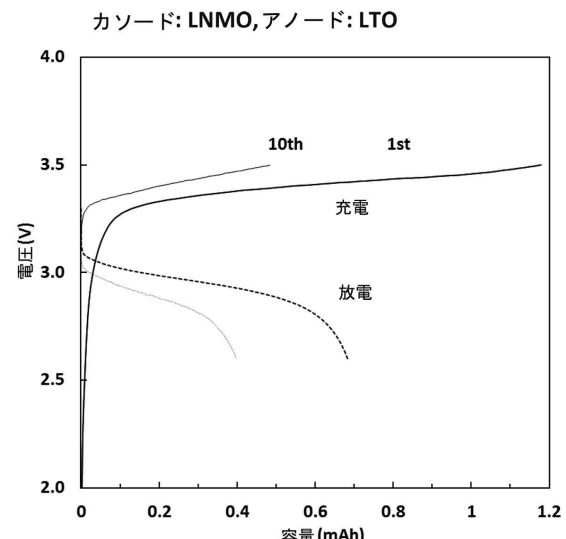


Fig. 8

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100123593

弁理士 關根 宣夫

(72)発明者 武市 憲典

アメリカ合衆国, テキサス 75024, プレイノ, ヘッドクォーターズ ドライブ ダブリュ1 -
3シー 6565, シー / オー トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリ
ング ノース アメリカ, インコーポレイティド

(72)発明者 ヤン ルイトン

アメリカ合衆国, テキサス 75024, プレイノ, ヘッドクォーターズ ドライブ ダブリュ1 -
3シー 6565, シー / オー トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリ
ング ノース アメリカ, インコーポレイティド

審査官 小川 進

(56)参考文献 国際公開第2017/105578 (WO, A2)

国際公開第2016/114141 (WO, A1)

特開2006-344433 (JP, A)

特開2017-059551 (JP, A)

特開2018-049819 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M10/05 - 10/39

H01M 4/525

H01M 4/505

H01M 4/58