

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6765504号
(P6765504)

(45) 発行日 令和2年10月7日(2020.10.7)

(24) 登録日 令和2年9月17日(2020.9.17)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	10/0567 (2010.01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	6/16 (2006.01)	HO 1 M	6/16 A
HO 1 G	11/64 (2013.01)	HO 1 G	11/64
HO 1 G	11/06 (2013.01)	HO 1 G	11/06

請求項の数 13 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2019-506479 (P2019-506479)
 (86) (22) 出願日 平成29年7月18日 (2017.7.18)
 (65) 公表番号 特表2019-525419 (P2019-525419A)
 (43) 公表日 令和1年9月5日 (2019.9.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2017/093308
 (87) 国際公開番号 W02019/006776
 (87) 国際公開日 平成31年1月10日 (2019.1.10)
 審査請求日 平成31年2月6日 (2019.2.6)
 (31) 優先権主張番号 201710540923.X
 (32) 優先日 平成29年7月5日 (2017.7.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)

(73) 特許権者 513196256
 寧徳時代新能源科技股▲分▼有限公司
 Contemporary Ampere
 x Technology Co., L
 imited
 中国福建省寧徳市蕉城区▲チャン▼湾鎮新
 港路2号
 No. 2, Xingang Road, Z
 hangwan Town, Jiaoch
 eng District, Ningde
 City, Fujian Provin
 ce, P. R. China 352100
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所

最終頁に続く

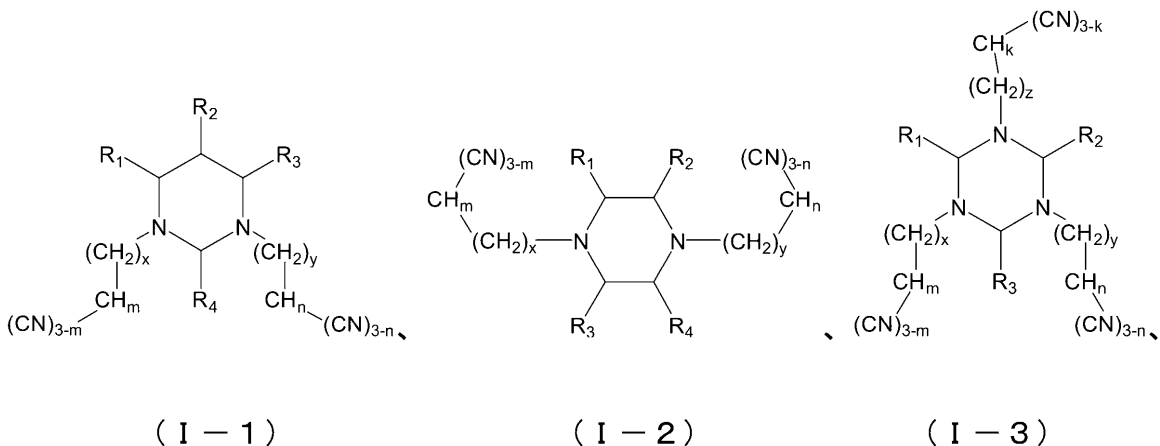
(54) 【発明の名称】 電解液及び電気化学装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I - 1、式 I - 2 又は式 I - 3 で示されるポリシアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環化合物から選ばれる少なくとも一種である添加剤 A と、

【化 1】



【但し、R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換のC₁~C₁₂アルキル基、置換あるいは無置換のC₁~C₁₂アルコキシ基、置換あるいは無置換のC₁~C₁₂アミン基、置換あるいは無置換のC₂~C₁₂アルケ

ニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{26}$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、

前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれる少なくとも一種であり、

x 、 y 、 z はそれぞれ独立に、 $0 \sim 8$ の整数から選ばれ、

m 、 n 、 k はそれぞれ独立に、 $0 \sim 2$ の整数から選ばれ、好ましくは、 m 、 n 、 k はそれぞれ独立に、 1 又は 2 から選ばれる。]

ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種である添加剤 B と、

硫酸エステル化合物及び亜硫酸エステル化合物から選ばれる少なくとも一種である添加剤 C と、を含むことを特徴とする電解液。

【請求項 2】

R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ 直鎖または分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_8$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_7$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、

前記基に置換基が存在する場合、該置換基は、ハロゲンから選ばれる、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 3】

式 I - 1 において、 R_1 及び R_3 は同一の基であり、好ましくは、 R_1 、 R_3 及び R_4 は同一の基であり、

式 I - 2 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも二つが同一の基であり、好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも三つが同一の基であり、

式 I - 3 において、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち、少なくとも二つが同一の基である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解液。

【請求項 4】

式 I - 1 において、 R_1 及び R_3 は水素であり、好ましくは、 R_1 、 R_3 及び R_4 はいずれも水素であり、

式 I - 2 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも二つが水素であり、好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも三つが水素であり、

式 I - 3 において、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち、少なくとも二つが水素である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 5】

前記電解液における前記添加剤 A の質量百分率は $0.001\% \sim 10\%$ であり、好ましくは $0.01\% \sim 6\%$ であり、より好ましくは $0.1\% \sim 3.5\%$ である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 6】

前記式 I - 1 で示されるポリシアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環化合物は、下記化合物から選ばれる少なくとも一種であり、

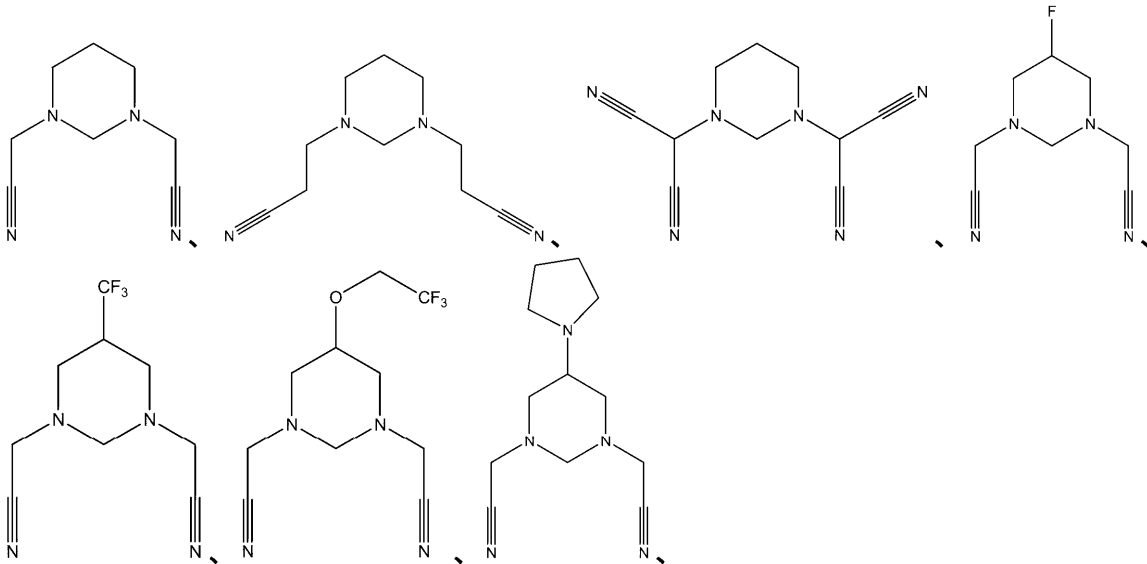
10

20

30

40

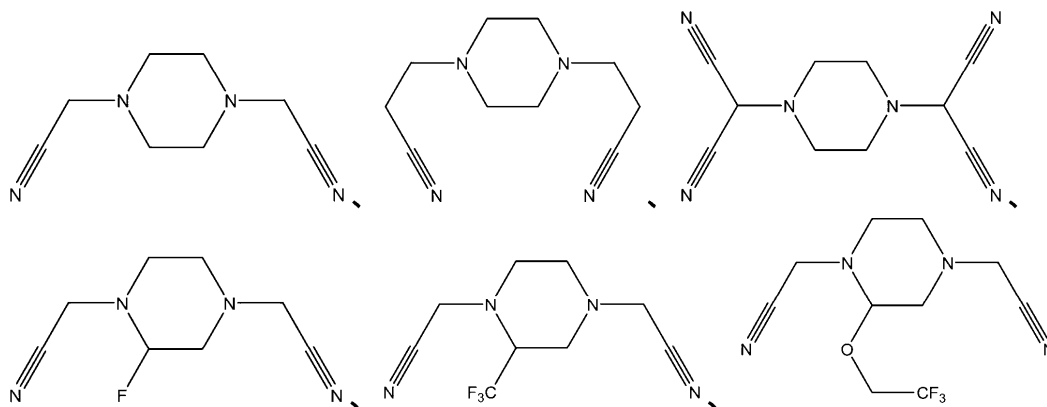
【化2】



10

前記式 I - 2 で示されるポリシアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環化合物は、下記化合物から選ばれる少なくとも一種であり、

【化3】

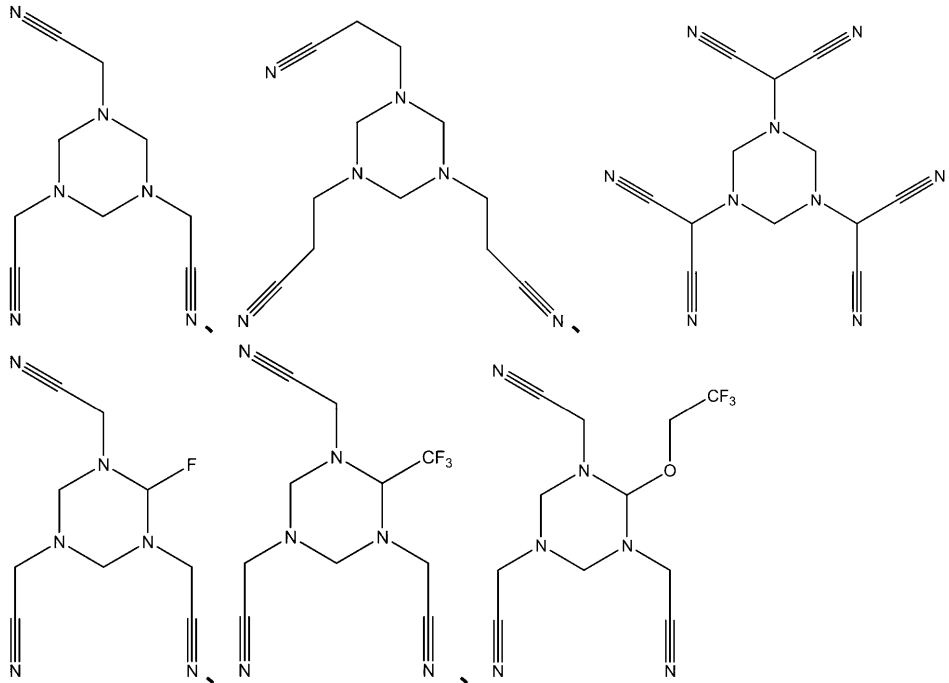


20

前記式 I - 3 で示されるポリシアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環化合物は、下記化合物から選ばれる少なくとも一種である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解液。

30

【化 4】



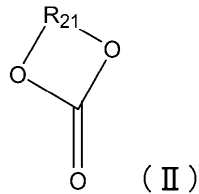
10

【請求項 7】

20

前記ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物は、式 I I で示される化合物から選ばれる少なくとも一種である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【化 5】



30

[但し、 R_{21} がハロゲンで置換された $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、及び、ハロゲンで置換された $C_2 \sim C_6$ アルケニレン基から選ばれるものである。]

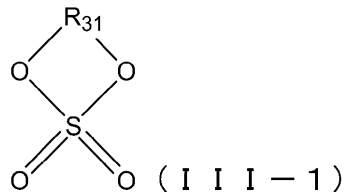
【請求項 8】

前記電解液における前記添加剤 B の質量百分率は 0.1% ~ 10% であり、好ましくは 0.5% ~ 6% であり、より好ましくは 1% ~ 3% である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 9】

前記硫酸エステル化合物は環状硫酸エステル化合物であり、前記環状硫酸エステル化合物は、式 I I I - 1 で示される化合物から選ばれる少なくとも一種であり、

【化 6】



40

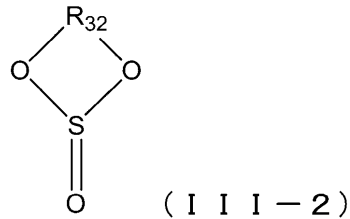
[但し、 R_{31} が、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、及び、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニレン基から選ばれるものであり、

前記基に置換基が存在する場合、該置換基が、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、および $C_2 \sim C_4$ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。]

50

前記亜硫酸エステル化合物は環状亜硫酸エステル化合物であり、前記環状亜硫酸エステル化合物は、式 I I I - 2 で示される化合物から選ばれる少なくとも一種である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【化 7】



10

【ただし、R₃₂ が、置換あるいは無置換の C₁ ~ C₆ アルキレン基、及び置換あるいは無置換の C₂ ~ C₆ アルケニレン基から選ばれるものであり、

前記基に置換基が存在する場合、該置換基が、ハロゲン、C₁ ~ C₃ アルキル基、及び C₂ ~ C₄ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。】

【請求項 1 0】

前記電解液における前記添加剤 C の質量百分率は 0 . 1 % ~ 1 0 % であり、好ましくは 0 . 5 % ~ 6 % であり、より好ましくは 1 % ~ 3 % である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 1 1】

正極シートと、負極シートと、前記正極シートと前記負極シートとの間に配置されたセパレータと、電解液とを含む電気化学装置であって、

20

前記電解液は、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の電解液である、ことを特徴とする電気化学装置。

【請求項 1 2】

前記電気化学装置は、リチウムイオン二次電池、リチウム一次電池又はリチウムイオンキャパシタである、ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 1 3】

前記電気化学装置がリチウムイオン二次電池である場合には、前記電気化学装置の充電カットオフ電圧が 4 . 2 V 以上である、ことを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載の電気化学装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願は、エネルギー貯蔵材料分野に関し、具体的に電解液及び電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムイオン電池は、エネルギー密度が大きく、出力電力が高く、サイクル寿命が長く、環境への汚染が小さいなどの利点を備えるため、電気自動車及び民生用電気製品に広く応用される。現在、リチウムイオン電池に対して、高電圧、高出力、長サイクル寿命、長保存寿命、優れた安全性が望ましい。

40

【0 0 0 3】

従来のリチウムイオン電池に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを導電性リチウム塩をとし、環状カーボネート及び / 又は鎖状カーボネートを溶剤とする電解液系が広く使用されている。しかしながら、上記電解液系には欠点が沢山残されている。例えば、上記電解液系は、高電圧及び高温の条件下でのサイクル性能及び保存性能を向上させる必要がある。

【0 0 0 4】

上記のことに鑑みて本願発明を提出する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

50

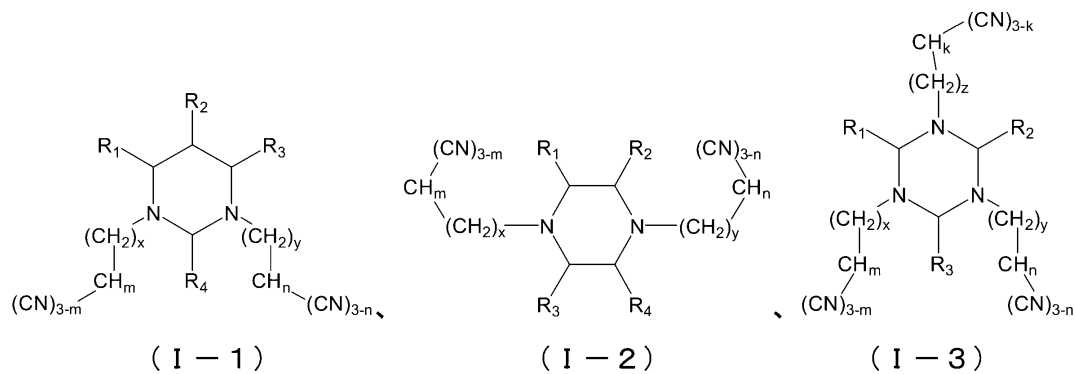
上記課題を解決するために、出願人は鋭意研究した結果、電解液の添加剤としてポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物とハロゲンで置換された環状カーボネート化合物とを同時に添加することで、正極材料の表面活性を効果的にパッシベーションさせることによって該正極材料の電解液に対する酸化作用を抑制し、電池のガス発生を効果的に抑制することができ、同時に、アノードSEI膜を形成することによってアノードと電解液との接触を阻害して副反応を効果的に減らし、電気化学装置の高温高圧下のサイクル性能と保存性能を向上させることを見出し、本願発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願発明は、式I-1、式I-2又は式I-3で示されるポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物から選ばれる少なくとも一種である添加剤Aと、ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種である添加剤Bとを含む電解液を提供することを目的とする。

【化1】



[ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{26}$ アリール基、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、

置換基はハロゲン、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれる少なくとも一種であり、

x 、 y 、 z はそれぞれ独立に、0～8の整数から選ばれるものであり、

m 、 n 、 k はそれぞれ独立に、0～2の整数から選ばれるものである。

前記添加剤Bは、ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種である。]

【0007】

本願はさらに、正極シートと、負極シートと、前記正極シートと前記負極シートとの間に配置されたセパレータと、本願発明の電解液とを含む電気化学装置を提供することを目的とする。

【0008】

本願発明は少なくとも下記の有益な効果がある。

【0009】

本願における電解液は、添加剤としてポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物とハロゲンで置換された環状カーボネート化合物を同時に添加することで、正極材料の表面活性を効果的にパッシベーションさせることによって正極材料の電解液に対する酸化作用を抑制し、電池のガス発生を効果的に抑制することができる。同時に、アノードSEI膜を形成することによってアノードと電解液との接触を阻害して副反応を顕著的に減らすことができる。

【0010】

10

20

30

40

50

本願発明の電解液を使用する電気化学装置は、優れた高温高圧下のサイクル性能と保存性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】 A2化合物の核磁気共鳴炭素スペクトルである。

【図2】 A8化合物の核磁気共鳴炭素スペクトルである。

【図3】 A13化合物の核磁気共鳴炭素スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本願発明の目的、技術方案及び有益な技術的效果がより明確にするために、実施例を参照しながら本願発明を詳細に説明する。なお、本明細書に記載の実施例は、本願を限定するつもりではなく、本願発明を説明するためのものに過ぎないと理解すべきである。実施例における配合組成、割合などは、効果に実質的な影響を与えない限り、実際の状況に応じて選択することができる。

【0013】

以下、本願実施例に係る電解液および電池を詳細に説明する。

【0014】

まず、本願の第1の発明に係る電解液について説明する。本願発明の電解液は、液体電解液であってもよく、固体電解液であってもよい。ここで、液体電解液の実施態様を挙げて本願発明をさらに説明する。

【0015】

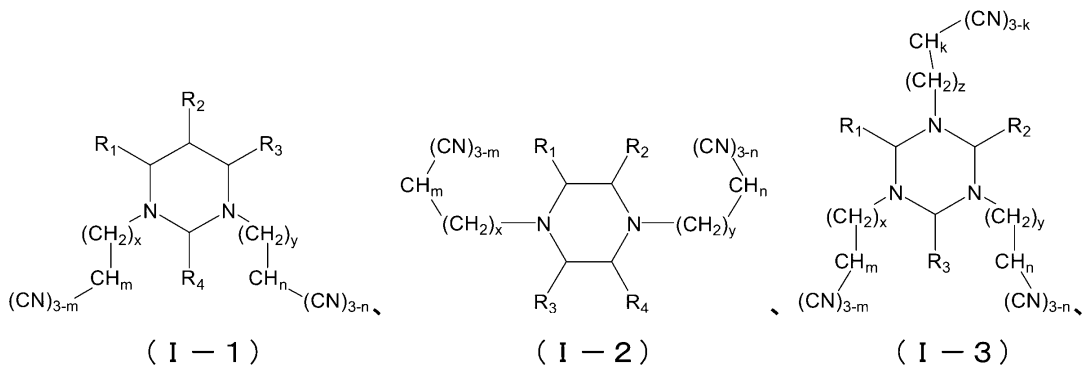
本願発明の実施例の1は、有機溶剤、電解質塩、及び添加剤を含む電解液を提供する。前記添加剤は、添加剤Aと添加剤Bを含み、添加剤Aがポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物から選択される少なくとも1つであり、添加剤Bはハロゲンで置換された環状カーボネート化合物から選択される少なくとも1つである。

【0016】

[添加剤A]

添加剤Aであるポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物として、具体的に式I-1、式I-2又は式I-3で示される化合物から選ばれる少なくとも一つであってもよい。

【化2】



[但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_{12}$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{26}$ アリール基、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロ環基から選ばれるものである。

前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれる少なくとも1種である。

x 、 y 、 z はそれぞれ独立に0～8から選ばれる整数である。

10

20

30

40

50

m、n、kはそれぞれ独立に0～2から選ばれる整数であり、好ましくは、m、n、kはそれぞれ独立に1又は2から選ばれる整数である。]

【0017】

ポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物は、その窒素原子が遷移金属に対して強い錯化作用を有するニトリル系の置換基を含むため、電解液に適用する場合、正極材料の表面に吸着された後で一層のぼくぼくした多孔性保護膜が生じることができ、リチウムイオンの正常な透過に影響を及ぼさずに正極材料表面と電解液との接触を遮断し、正極材料の表面活性を低減するとともに表面に副反応が大量に発生することを抑制することができ、これによって、副生成物を減らし、ガス発生を抑制する作用を奏する。

【0018】

なお、本願におけるポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物は、ニトリル化合物であるが、特殊な6員窒素複素環構造を有するため、そのシアノ基の成膜電位及び正極材料の表面上の成膜効果などに影響を及ぼすことができ、さらに電池系全体の電気化学性能を改善し、例えば、ガス発生を低減することと、高温高圧下のサイクル寿命を高めることなどができる。

【0019】

(一)本願発明の実施例において、式I-1で示される化合物はポリシアノ基含有ピリミジン類化合物である。

式I-1で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_9$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、また、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

【0020】

式I-1で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_8$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_7$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、また、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

【0021】

ここで、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、鎖状置換基であってもよく、環状置換基であってもよい。中でも、鎖状置換基は直鎖置換基と分岐置換基を含む。

【0022】

式I-1で表される化合物において、xは、0～6の整数から選択されることが好ましく、0～4の整数から選択されることがより好ましい、1又は2から選択されることがさらに好ましい。yは、0～6の整数から選択されることが好ましく、0～4の整数から選択されることがより好ましく、1又は2から選択されることがさらに好ましい。

【0023】

式I-1で示される化合物の改良態様として、 R_1 及び R_3 は同一の基であり、好ましくは、 R_1 、 R_3 及び R_4 は同一の基である。

【0024】

式I-1で示される化合物の改良態様として、 R_1 及び R_3 は水素であり、好ましくは、 R_1 、 R_3 、及び R_4 はいずれも水素である。

【0025】

10

20

30

40

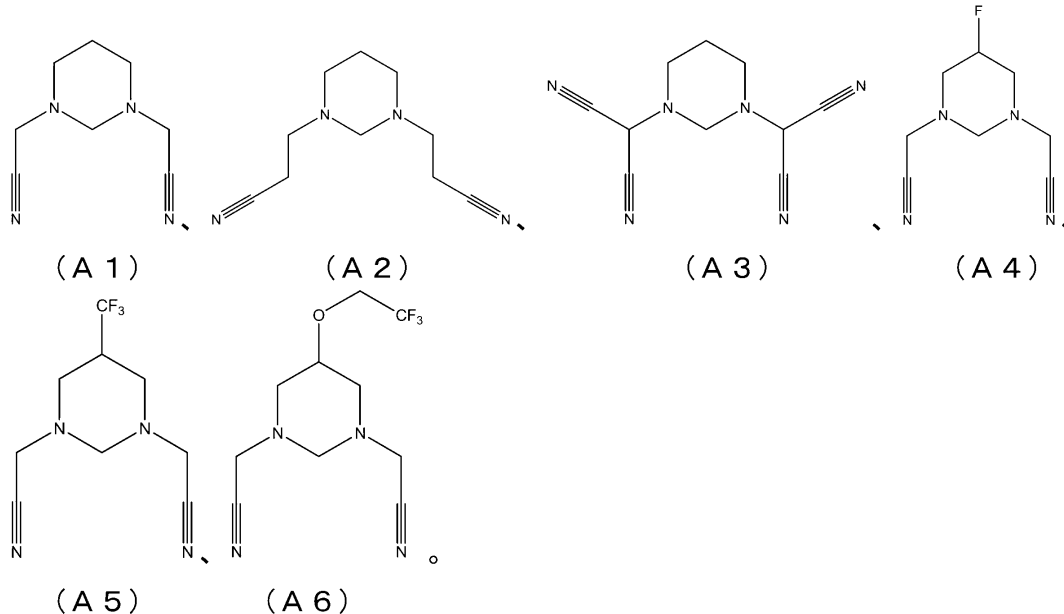
50

式 I - 1 で示される化合物の改良態様として、 $R_1 \sim R_4$ はいずれも水素である。あるいは、 R_1 、 R_3 、及び R_4 はいずれも水素であり、 R_2 はハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、及び、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものであり、好ましくはフッ素である。

【0026】

式 I - 1 で示される化合物の改良態様として、式 I - 1 で示される化合物は具体的に下記の化合物から選ばれるものであってもよいが、それらに限定されるものではない。

【化3】



10

20

【0027】

(二) 本願の実施例において、式 I - 2 で示される化合物はポリシアノ基含有ピペラジン類化合物である。

【0028】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_9$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{13}$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

30

【0029】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_8$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_7$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

40

【0030】

ここで、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、鎖状置換基であってもよく、環状置換基であってもよい。中でも、鎖状置換基は直鎖置換基と分岐置換基を含む。

【0031】

50

式 I - 2 で表される化合物において、 x は、0 ~ 6 の整数から選択されることが好ましく、0 ~ 4 の整数から選択されることがより好ましく、1 又は 2 から選択されることがさらに好ましい。 y は、0 ~ 6 の整数から選択されることが好ましく、0 ~ 4 の整数から選択されることがより好ましく、1 又は 2 から選択されることがさらに好ましい。

【0032】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のうち少なくとも二つが同一の基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のうち少なくとも三つが同一の基であってもよい。

【0033】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち少なくとも二つが水素であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のうち少なくとも三つが水素であってもよい。

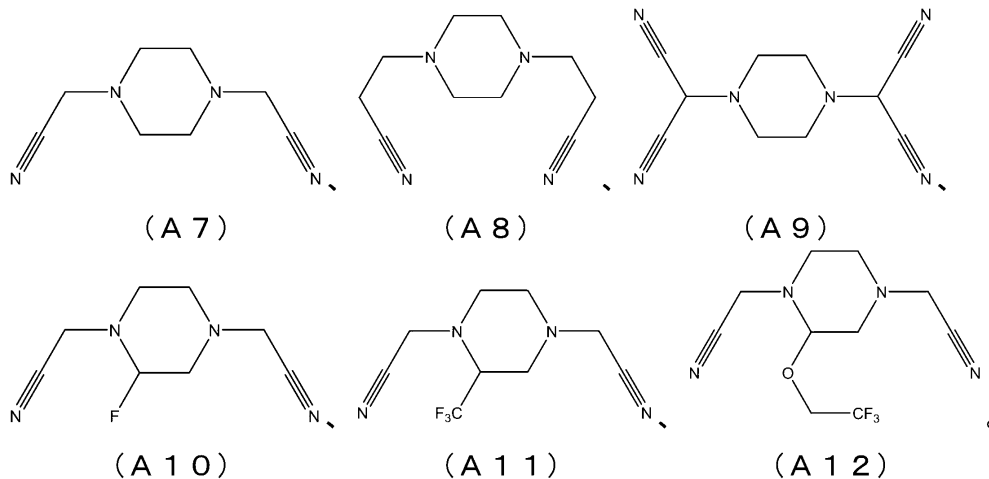
【0034】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、 $R_1 \sim R_4$ はいずれも水素である。あるいは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のうち少なくとも三つが水素であり、他の基はハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、及び、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものであり、好ましくはフッ素である。

【0035】

式 I - 2 で示される化合物の改良態様として、式 I - 2 で示される化合物は具体的に下記の化合物から選ばれるものであってもよいが、それらに限定されるものではない。

【化 4】



【0036】

(三) 本願発明の実施例において、式 I - 3 で示される化合物はポリシアノ基含有 S - トリアジン類化合物である。

式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、および R_3 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_9$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、及び、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_{13}$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

【0037】

式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、および R_3 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、置換あるいは無置換の $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アルコ

10

20

30

40

50

キシ基、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_3$ アミン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、置換あるいは無置換の $C_6 \sim C_8$ アリール基、および、置換あるいは無置換の $C_4 \sim C_7$ ヘテロ環基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものである。

【0038】

ここで、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、鎖状置換基であってもよく、環状置換基であってもよい。中でも、鎖状置換基は直鎖置換基と分岐置換基を含む。

【0039】

式 I - 3 で表される化合物において、 x は、0 ~ 6 の整数から選択されることが好ましく、0 ~ 4 の整数から選択されることがより好ましく、1 又は 2 から選択されることがさらに好ましい。 y は、0 ~ 6 の整数から選択されることが好ましく、0 ~ 4 の整数から選択されることがより好ましく、1 又は 2 から選択されることがさらに好ましい。

10

【0040】

式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、及び R_3 のうち少なくとも二つが同一の基である。

【0041】

式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、及び R_3 のうち少なくとも二つが水素である。

【0042】

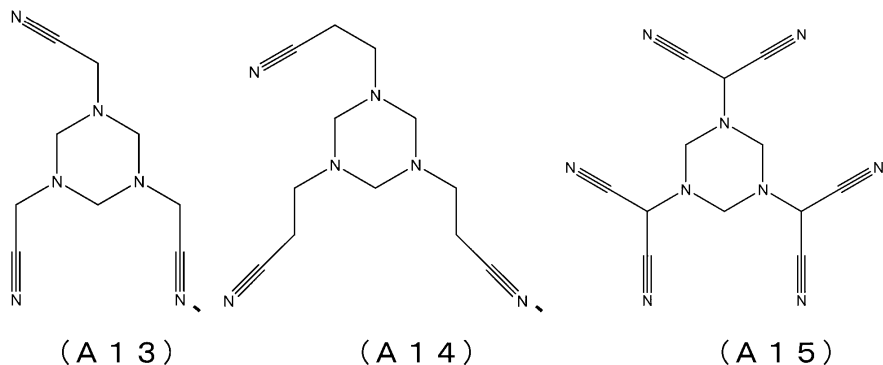
式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、 R_1 、 R_2 、及び R_3 はいずれも水素である。あるいは、 R_1 、 R_2 、及び R_3 のうち少なくとも二つが水素であり、他の基はハロゲン、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基、及び、置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選ばれるものであり、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲンから選ばれるものであり、好ましくはフッ素である。

20

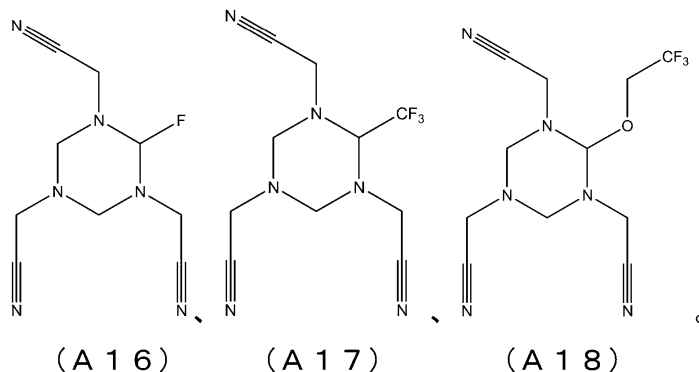
【0043】

式 I - 3 で示される化合物の改良態様として、式 I - 3 で示される化合物は具体的に下記の化合物から選ばれるものであってもよいが、それらに限定されるものではない。

【化5】



30



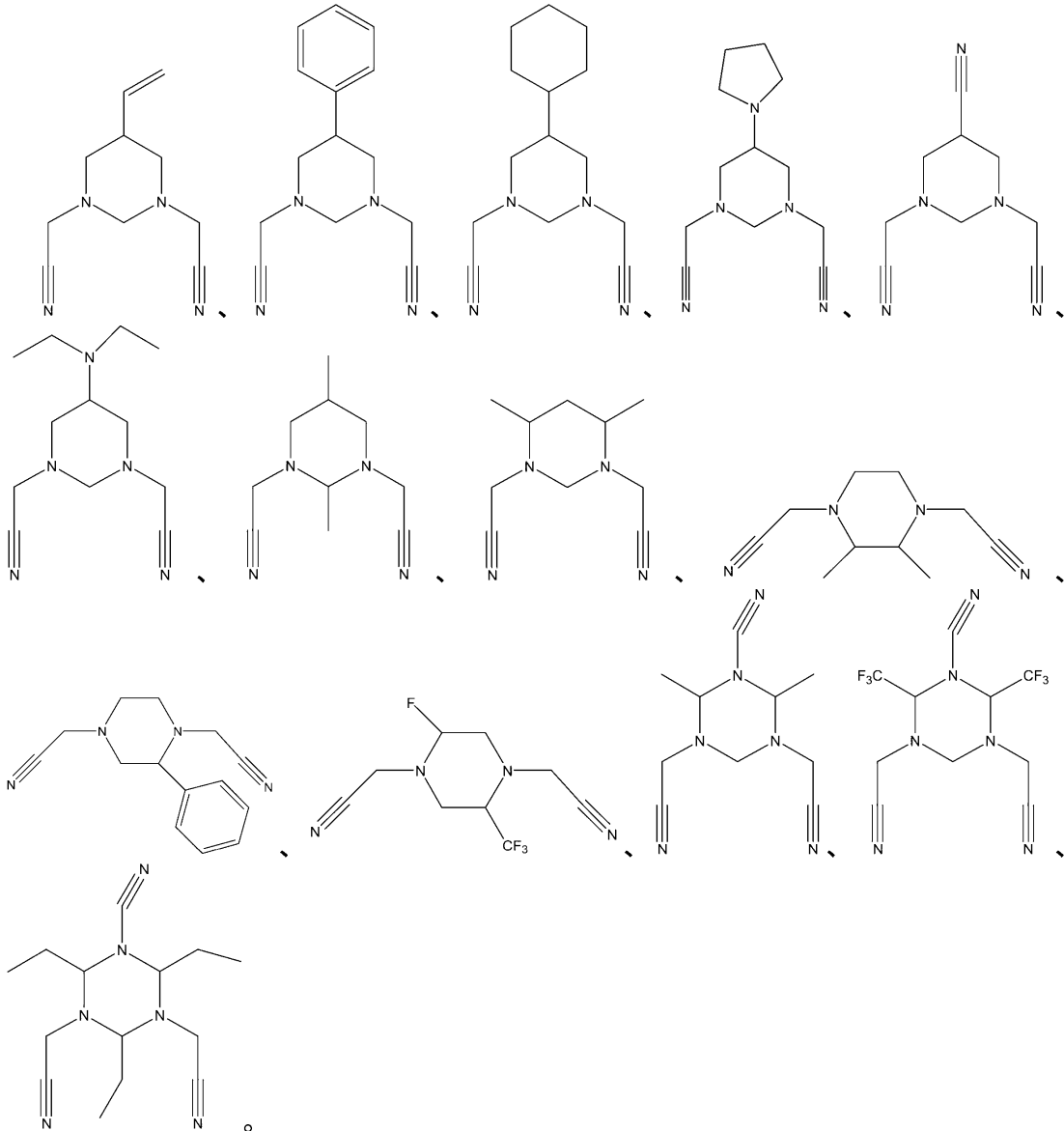
40

【0044】

50

本願の実施例の電解液の改良態様として、ポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物は下記の化合物から選ばれるものであってもよいが、それらに限定されるものではない。

【化6】



10

20

30

【0045】

本願の実施例の電解液の改良態様として、前記電解液における添加剤Aの質量百分率は0.001%~10%である。添加剤Aの含有量が低すぎると、電解液に対する改善効果が顕著でない。添加剤Aの含有量は高すぎると、それによって形成された錯体層は厚さが大きすぎ、さらに正負極インピーダンスを大幅に増加させ、電池の性能を劣化させる。

【0046】

本願発明の実施例において、電解液に含まれる添加剤Aの質量百分率の範囲は、その上限が10%、9%、8%、7%、6%、5%、4.5%、4%、3.5%、3%、2%、1%、0.8%から任意に選択することができ、その下限が0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%から任意に選択することができる。

【0047】

より好ましくは、電解液に含まれる添加剤Aの質量百分率は0.01%~6%であり、さらに好ましくは0.1%~3.5%である。

【0048】

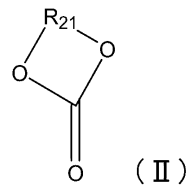
[添加剤B]

40

50

添加剤 B としてのハロゲンで置換された環状カーボネート化合物は、一種以上の式 I I で示される化合物であってもよい。

【化 7】



【0049】

ここで、 R_{21} はハロゲンで置換された $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、ハロゲンで置換された $C_2 \sim C_6$ アルケニレン基から選ばれるものである。

【0050】

さらに、 R_{21} はハロゲンで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキレン基、ハロゲンで置換された $C_2 \sim C_4$ アルケニレン基から選ばれるものであることが好ましい。

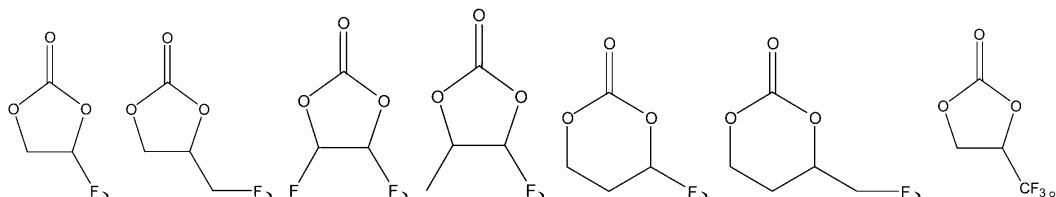
【0051】

ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物を更に添加すると、リチウムイオン電池の高温、高電圧でのサイクル性能及び高温保存性能を向上可能であり、ガス発生を更に減少する。ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物の還元電位が比較的に高いため、負極の表面に安定な SEI 膜を優先して形成可能であり、溶媒和されたりリチウムイオンの黒鉛負極に対する共同吸蔵分解反応を抑圧し、これにより高活性のリチウムが吸蔵された黒鉛と電解液との副反応を抑圧する。

【0052】

ハロゲンで置換された環状カーボネート化合物は下記の具体的な構造式で示された化合物から選ばれる少なくとも一種である。

【化 8】



【0053】

本願発明の実施例の電解液の改良態様として、電解液における添加剤 B の質量百分率は 0.1% ~ 10% である。添加剤 B は含有量が低すぎると、電解液に対する改善効果が顕著でない。添加剤 B は含有量が高すぎると、形成された SEI 膜は厚さが大きすぎ、セルのサイクル容量維持率に影響を及ぼし、電池の性能を劣化させる。

【0054】

本願発明の実施例において、電解液における添加剤 B の質量百分率の範囲の上限は 10%、9%、8%、7%、6%、5%、4.5%、4%、3.5%、3%、2%、1.8% から選ばれるものであってもよく、その下限は 0.1%、0.25%、0.3%、0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.5% から選ばれるものであってもよい。

【0055】

より好ましくは、電解液における添加剤 B の質量百分率は 0.5% ~ 6% であり、さらに好ましくは 1% ~ 4% である。

【0056】

[添加剤 C]

本願発明の実施例の電解液において、さらに添加剤 C として他の添加剤を添加してもよい。具体的に、添加剤 C は硫酸エステル化合物、亜硫酸エステル化合物から選ばれる少な

10

20

30

40

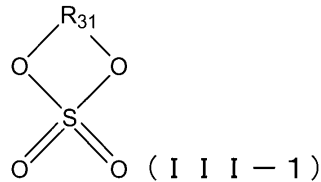
50

くとも一種であってもよい。添加剤Cは、より高い還元電位を有するため、電解液において優先的に黒鉛の表面に還元されて緻密な硫黄含有SEI膜を一層形成し、溶媒和されたリチウムイオンの黒鉛の構造への破壊を阻止する。そして添加剤Cの酸化電位も比較的に高く、比較的に良い酸化安定性を有するため、正極の表面に副反応が発生することがない。

【0057】

より好ましくは、硫酸エステル化合物が環状硫酸エステル化合物である。前記環状硫酸エステル化合物は式III-1で示された化合物から選ばれる少なくとも一種である。

【化9】



10

【0058】

ここで、 R_{31} は置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニレン基から選ばれるものである。

【0059】

前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。

20

【0060】

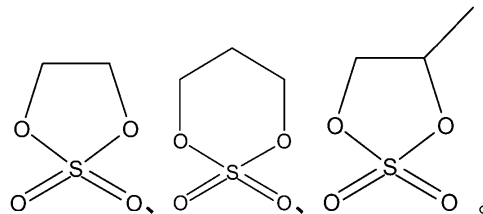
さらに、 R_{31} は置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_4$ アルキレン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_4$ アルケニレン基から選ばれるものであってもよく、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。

【0061】

本願発明の実施例の電解液の改良態様として、前記環状硫酸エステル化合物は硫酸エチレン(DTDと略称する)、硫酸プロピレン(TMSと略称する)、4-メチル硫酸エチレン(PLSと略称する)から選ばれる少なくとも一種である。それらの具体的な構造式は下記の通りである。

30

【化10】

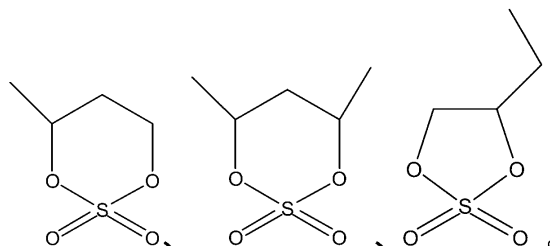


【0062】

本願発明の実施例の電解液の改良態様として、環状硫酸エステル化合物はさらに下記のものから選ばれるものであってもよい。

40

【化11】

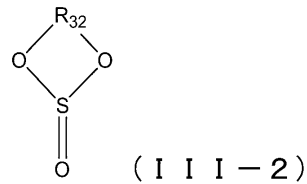


【0063】

50

亜硫酸エステル化合物は環状亜硫酸エステル化合物であることが好ましい。前記環状亜硫酸エステル化合物は式 I I I - 2 で示された化合物から選ばれる少なくとも一種である。

【化 1 2】



10

【 0 0 6 4 】

ここで、 R_{32} は置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_6$ アルケニレン基から選ばれるものである。

【 0 0 6 5 】

前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。

【 0 0 6 6 】

さらに、 R_{32} は置換あるいは無置換の $C_1 \sim C_4$ アルキレン基、置換あるいは無置換の $C_2 \sim C_4$ アルケニレン基から選ばれるものであってもよく、前記基に置換基が存在する場合、該置換基はハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基から選ばれる少なくとも一種である。

20

【 0 0 6 7 】

亜硫酸エステル化合物は、亜硫酸エチレン (E S と略称する)、亜硫酸プロピレン (P S と略称する)、亜硫酸ブチレン (B S と略称する) から選ばれるものであってもよい。

【 0 0 6 8 】

本願発明の実施例の電解液の改良態様として、電解液における添加剤 C の質量百分率は 0 . 1 % ~ 1 0 % である。添加剤 C は含有量が低すぎると、電解液に対する改善効果が顕著でない。添加剤 C は含有量が高すぎると、カソードの表面に形成された膜は厚さが大きすぎ、セルのサイクル容量維持率に影響を及ぼし、電池の性能を劣化させる。

【 0 0 6 9 】

本願発明の実施例において、電解液における添加剤 C の質量百分率の範囲の上限は 1 0 %、9 %、8 %、7 %、6 %、5 %、4 . 5 %、4 %、3 . 5 %、3 %、2 %、1 . 8 % から選ばれるものであってもよく、その下限は 0 . 1 %、0 . 2 5 %、0 . 3 %、0 . 5 %、0 . 6 %、0 . 8 %、0 . 9 %、1 . 0 %、1 . 2 %、1 . 5 % から選ばれるものであってもよい。

30

【 0 0 7 0 】

より好ましくは、電解液における添加剤 C の質量百分率は 0 . 5 % ~ 6 % であり、さらに好ましくは 1 % ~ 3 % である。

【 0 0 7 1 】

本願発明の実施例の式 I - 1、式 I - 2 又は式 I - 3 で示された一般式における基について、下記のように説明する。炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基について、該アルキル基は鎖状アルキル基であってもよく、シクロアルキル基であってもよい。シクロアルキル基の環に位置する水素がアルキル基で置換されてもよい。前記アルキル基における炭素数の下限は 1、2、3、4、または 5 であることが好ましく、その上限は 3、4、5、6、8、1 0、または 1 2 であることが好ましい。好ましくは、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の鎖状アルキル基や炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基から選ばれ、さらに好ましくは、炭素数 1 ~ 4 の鎖状アルキル基や炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基から選ばれる。アルキル基の例として、具体的に、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、2 - メチル - ペンチル、3 - メ

40

50

チル - ペンチル、1, 1, 2 - トリメチル - プロピル、3, 3 - ジメチル - ブチル、ヘプチル、2 - ヘプチル、3 - ヘプチル、2 - メチルヘキシル、3 - メチルヘキシル、イソヘプチル、オクチル、ノニル、及び、デシルが挙げられる。

【0072】

前記炭素数 1 ~ 12 のアルキル基は酸素原子を含む場合、アルコキシ基であってもよい。好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基から選ばれ、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基から選ばれる。アルコキシ基の例として、具体的に、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、n - ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、シクロペンチルオキシ、及びシクロヘキシルオキシが挙げられる。

10

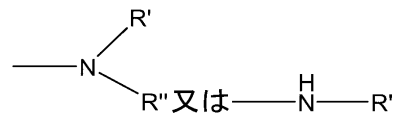
【0073】

炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基は環状アルケニル基であってもよく、鎖状アルケニル基であってもよい。また、アルケニル基における二重結合の数は 1 つであることが好ましい。前記アルケニル基における炭素数の下限は 3、4、または 5 であることが好ましく、その上限は 3、4、5、6、8、10、または 12 であることが好ましい。好ましくは、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基が選ばれ、さらに好ましくは、炭素数 2 ~ 5 のアルケニル基が選ばれる。アルケニル基の例として、具体的に、ビニル、アリル、イソプロペニル、ペンテニル、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、及びシクロオクテニル基が挙げられる。

【0074】

炭素数 1 ~ 12 のアミン基は

【化 13】



から選ばれるものであり、ここで、R'、R'' は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である。

20

【0075】

炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基は環状アルキニル基であってもよく、鎖状アルキニル基であってもよい。また、アルキニル基における三重結合の数は 1 つであることが好ましい。前記アルキニル基における炭素数の下限は 3、4 または 5 であることが好ましく、その上限は 3、4、5、6、8、10 または 12 であることが好ましい。好ましくは、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基から選ばれ、さらに好ましくは、炭素数 2 ~ 5 のアルキニル基が選ばれる。アルケニル基の例として、具体的に、エチニル、プロパルギル、イソプロピニル、ペンチニル、シクロヘキシニル、シクロヘプチニル、及びシクロオクチニルが挙げられる。

30

【0076】

炭素数 6 ~ 26 のアリール基としては、例えば、フェニル基、フェニルアルキル基、ビフェニル基などのフェニル基を少なくとも一つを含むアリール基、又は、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基などの縮合環芳香族炭化水素基であってもよく、前記ビフェニル基と縮合環芳香族炭化水素基は、さらにアルキル基又はアルケニル基で置換されてもよい。好ましくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基から選ばれ、さらに好ましくは、炭素数 6 ~ 9 のアリール基から選ばれる。アリール基の例として、具体的に、フェニル基、ベンジル基、ビフェニル基、p - トリル基、o - トリル基、及び m - トリル基が挙げられる。

40

【0077】

炭素数 4 ~ 12 はヘテロ環基は、ヘテロ原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ホウ素原子などから選ばれてもよく、ヘテロ環は脂肪族ヘテロ環又は芳香族ヘテロ環であってもよく、5 員ヘテロ環化合物、6 員ヘテロ環化合物、及びベンゾヘテロ環化合物であってもよい。好ましくは、炭素数 4 ~ 10 のヘテロ環基から選ばれ、より好ましくは、炭素数 4 ~ 7 のヘテロ環基から選ばれる。具体的に、フリル基、チエニル基、ピロリル

50

基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリン基などから選ばれることができる。

【0078】

ハロゲンは、フッ素、塩素、及び臭素から選ばれるものであり、フッ素であることが好ましい。

【0079】

本願発明の実施例における式 I I、式 I I I、式 I I I - 2 で示される一般式における基について、下記のように説明する。

【0080】

炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は直鎖又は分岐鎖アルキレン基であり、前記アルキレン基における炭素数の下限は 2 又は 3 であることが好ましく、その上限は 4、5 又は 6 であることが好ましい。好ましくは、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基から選ばれる。アルキレン基の例として、具体的に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、ペンチレン基、及びヘキシレン基が挙げられる。

10

【0081】

炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基は直鎖又は分岐鎖アルケニレン基であり、アルケニル基における二重結合の数が 1 つであることが好ましい。前記アルケニレン基における炭素数の下限は 3 又は 4 であることが好ましく、その上限は 3、4、5 又は 6 であることが好ましい。好ましくは、炭素数 2 ~ 5 のアルケニレン基から選ばれる。アルケニレン基の例として、具体的に、ビニレン基、プロペニレン基、イソプロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基が挙げられる。

20

【0082】

ハロゲンはフッ素、塩素、及び臭素から選ばれるものであり、フッ素であることが好ましい。

【0083】

[有機溶剤]

本願発明の実施例の電解液において使用される有機溶剤は、好ましくは、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、及びアミドから選択される一種又は二種以上が挙げられる。高温高圧下のサイクル性能と保存性能をさらに高めることから、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有するものが好ましい。

30

【0084】

なお、「鎖状エステル」という用語は鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルを含む概念として使用される。

【0085】

前記環状カーボネートとして、エチレンカーボネート(EC と略称する)、プロピレンカーボネート(PC と略称する)等の環状カーボネートから選ばれるものが挙げられる。

【0086】

鎖状エステルとして、エチルメチルカーボネート(MEC と略称する)、メチルプロピルカーボネート(MPC と略称する)、メチルイソプロピルカーボネート(MIPC と略称する)、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC と略称する)、ジエチルカーボネート(DEC と略称する)、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸プロピルなどのピバリン酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル和酢酸エチルから選ばれる一種又は二種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

40

【0087】

その他の有機溶剤として、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエ

50

タン、1,2-ジブトキシエタンなどの鎖状エーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、スルホランなどのスルホン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -アンゲリカラクトン等のラクトン等から選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

【0088】

[電解質塩]

本願発明において使用される電解質塩として、下記のリチウム塩が好適に挙げられる。

【0089】

[Li塩 - 1類]

LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、及び $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ から選ばれる一種又は二種以上の「ルイス酸とLiFの錯塩」が好適に挙げられる。中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 がより好ましい。

10

【0090】

[Li塩 - 2類]

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (環状)、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (環状)、及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ から選ばれる一種又は二種以上の「イミド化リチウム塩又はメチル化リチウム塩」が好適に挙げられる。中でも、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が好ましく、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ がさらに好ましい。

20

【0091】

[Li塩 - 3類]

LiSO_3F 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Li}$ 、トリフルオロ((メチルスルホニル)オキシ)ホウ酸リチウム(LiTFMSB)、及びペンタフルオロ((メチルスルホニル)オキシ)リン酸リチウム(LiPFMSP)から選ばれる一種又は二種以上の「 $\text{S}(=\text{O})_2\text{O}$ 構造を含有するリチウム塩」が好適に挙げられる。中でも、 LiSO_3F 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 又は LiTFMSB が好ましい。

30

【0092】

[Li塩 - 4類]

LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、及び LiClO_4 から選ばれる一種又は二種以上の「 $\text{P}=\text{O}$ 又は $\text{Cl}=\text{O}$ 構造を含有するリチウム塩」が好適に挙げられる。中でも、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ が好ましい。

【0093】

[Li塩 - 5類]

ビス[オキサト- O , O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、ジフルオロ[オキサト- O , O']ホウ酸リチウム、ジフルオロビス[オキサト- O , O']リン酸リチウム(LiPFO)、及びテトラフルオロ[オキサト- O , O']リン酸リチウムから選ばれる一種又は二種以上の「シュウ酸塩錯体をアニオンとするリチウム塩」が好適に挙げられる。中でも、 LiBOB 、 LiPFO が好ましい。また、それらの一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0094】

上記のリチウム塩において、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、トリフルオロ((メチルスルホニル)オキシ)ホウ酸リチウム(LiTFMSB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、ビス[オキサト- O , O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、ジフルオロビス[オキサト- O , O']リン酸リチウム(LiPFO)、及びテトラフルオロ[オキサト- O , O']リン酸リチウムから選ばれる一種又は二種以上が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、トリフルオロ((メチルスルホニル)オキシ)ホウ酸リ

50

チウム (LiTFMSB)、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、ビス[オキサト- O , O']ホウ酸リチウム (LiBOB)、及びジフルオロビス[オキサト- O , O']リン酸リチウム (LiPFO) から選ばれる一種又は二種以上がより好ましく、 LiPF_6 がさらに好ましい。

【0095】

[電解液の製造]

本願発明の実施例における電解液は、例えば、前記有機溶剤を混合し、その中に電解質塩、添加剤 A、及び添加剤 B を添加する方法によって得られる。そして、前記添加剤 C のうち少なくとも一種をさらに添加してもよい。

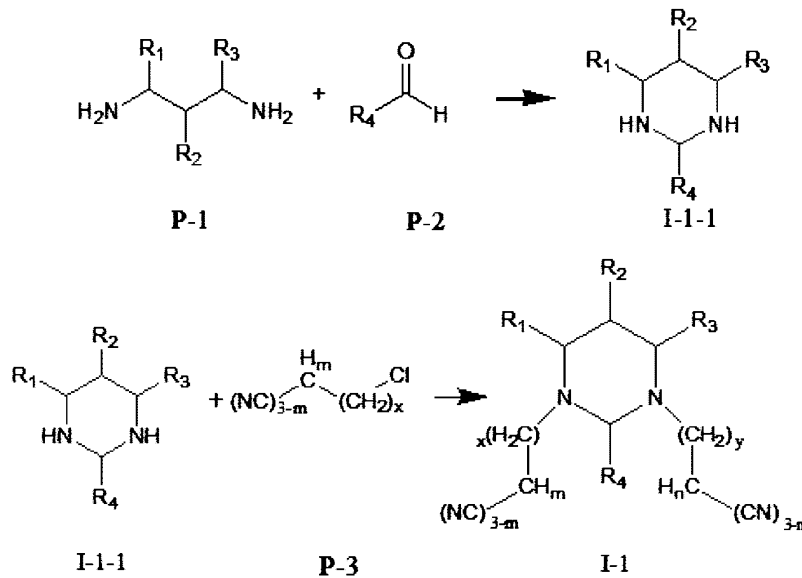
【0096】

[ポリアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環化合物の合成]

(一) 一般式 I - 1 の化合物の製造 :

その反応方程式は以下のとおりである。

【化 1 4】



【0097】

具体的な製造プロセスは以下のとおりである。

1、迅速に攪拌しながら 20 ~ 60 分間にわたって原料 P - 1 に濃度 30 ~ 40 % の P - 2 水溶液を滴下し、滴下が完了した後で 15 ~ 30 h 迅速に攪拌し、70 ~ 90 °C のオイルバスで 3 ~ 5 h 還流攪拌し、発煙性無色粘調状液体の中間生成物 I - 1 - 1 を得る。

【0098】

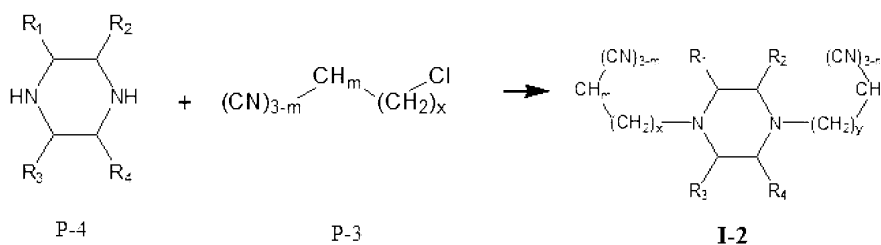
2、続いて K_2CO_3 、KI、無水アセトニトリルを添加し、固液混相になるように迅速に攪拌する。40 ~ 60 °C で原料 P - 3 を迅速に添加し、10 ~ 20 h 攪拌し続けた後、室温まで冷却し、分離精製して式 I - 1 で示された化合物を得る。

【0099】

(二) 一般式 I - 2 の化合物の製造 :

その反応方程式は下記のとおりである。

【化 1 5】



10

20

30

40

50

【0100】

具体的な製造プロセスは下記のとおりである。

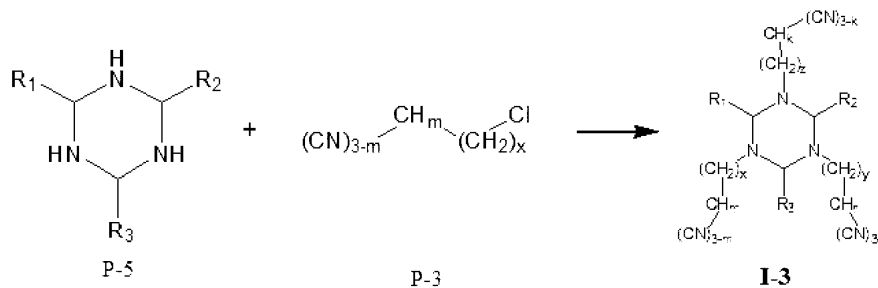
無水エタノールにおいて、無水炭酸ナトリウムと、原料 P - 4 と、原料 P - 3 とを混合し、2 ~ 5 h 攪拌しながら反応させる。熱エタノールで洗浄することを複数回繰り返して粗生成物を得、再結晶して式 I - 2 で示された化合物を得る。

【0101】

(三)一般式の I - 3 化合物の製造：

その反応方程式は下記のとおりである。

【化16】



10

【0102】

具体的な製造プロセスは下記のとおりである。

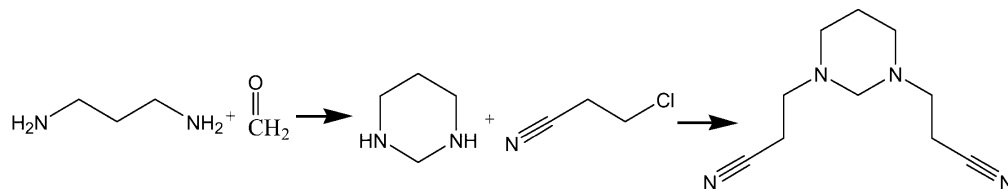
無水エタノールにおいて、無水炭酸ナトリウムと、原料 P - 5 と、原料 P - 3 とを混合し、2 ~ 5 h 攪拌しながら反応させる。熱エタノールで洗浄することを複数回繰り返して粗生成物を得て、再結晶して式 I - 3 で示された化合物を得る。

20

【0103】

合成例 1：

【化17】



30

【0104】

1、迅速に攪拌しながら0.5 h にわたって1,3-プロパンジアミンに濃度37%のホルムアルデヒド水溶液を滴下し、滴下が完了した後で20 h 迅速に攪拌し、80 のオイルバスで4 h 還流攪拌し、発煙性無色粘調状液体の中間生成物であるヘキサヒドロピリミジンを得た。

【0105】

2、続いて K_2CO_3 、KI、無水アセトニトリルを添加し、固液混相になるように迅速に攪拌した。0.5 h にわたって60 で -クロロプロピオニトリルを迅速に添加し、17 h 攪拌し続けた後、室温まで冷却し、分離精製して式 A 2 で示された化合物を得た。

40

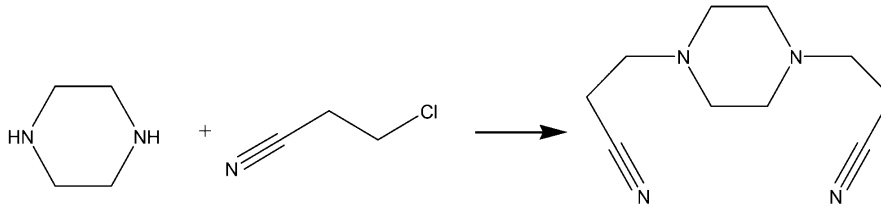
【0106】

核磁気共鳴炭素スペクトルは図1で示されている。

【0107】

合成例 2：

【化 1 8】



無水エタノールにおいて、無水炭酸ナトリウムと、ピペラジンと、 γ -クロロプロピオニトリルとを混合し、4 h 攪拌しながら反応させた。熱エタノールで洗浄することを複数回繰り返して粗生成物を得、再結晶して式 A 8 で示された化合物を得た。

10

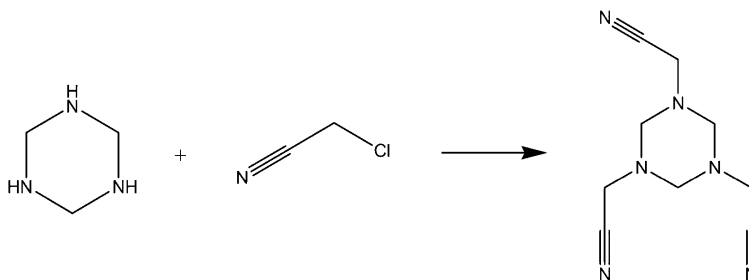
【0 1 0 8】

核磁気共鳴炭素スペクトルは図 2 で示されている。

【0 1 0 9】

合成例 3 :

【化 1 9】



20

無水エタノールにおいて、無水炭酸ナトリウムと、1,3,5-s-トリアジンと、クロロアセトニトリルとを混合し、4 h 攪拌しながら反応させた。熱エタノールで洗浄することを複数回繰り返して粗生成物を得、再結晶して式 A 1 3 で示された化合物を得た。

【0 1 1 0】

核磁気共鳴炭素スペクトルは図 3 で示されている。

【0 1 1 1】

次に、本願発明の実施例の 2 に係る電池について説明する。

30

【0 1 1 2】

本願発明の実施例に係る電気化学装置は、正極シートと、負極シートと、正極シートと負極シートとの間に配置されたセパレータと、電解液とを含む。なお、本願発明の実施例の電気化学装置はリチウムイオン二次電池、リチウム一次電池又はリチウムイオンキャパシタであってもよい。

【0 1 1 3】

電気化学装置はリチウムイオン二次電池である場合には、正極はリチウムイオンの吸蔵、放出可能な正極活物質を含み、負極はリチウムイオンの吸蔵、放出可能な負極活物質を含む。

【0 1 1 4】

40

具体的に、電気化学装置はリチウムイオン二次電池である場合には、正極活物質はリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、及び、これらのリチウム遷移金属酸化物にその他の遷移金属又は非遷移金属を添加してなる化合物から選ばれる一種又は複数種の混合物であってもよい。具体的に、層状リチウム含有酸化物、スピネル型リチウム含有酸化物、オリビン型リチウム含有リン酸塩化合物などを採用することができるが、これらの材料に限定されなく、リチウムイオン電池の正極活物質として用いられる従来公知の材料を使用することができる。これらの正極活物質は、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ使用することができる。負極活物質はソフトカーボン、ハードカーボン、人造黒鉛、天然黒鉛、シリコン

50

、シリコン酸素化合物、シリコン炭素複合体、チタン酸リチウム、リチウムとの合金を形成できる金属などであってもよい。具体的に、炭素系負極、シリコン系負極、スズ系負極等を採用することができるが、これらの材料に限定されなく、リチウムイオン電池の負極活物質として用いられる従来公知の材料を使用することができる。これらの負極活物質は、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0115】

具体的に、電気化学装置はリチウム一次電池である場合には、リチウム一次電池の負極材料は金属リチウム又はリチウム合金であり、リチウム一次電池の正極活物質に一般的に用いられるものとして、フッ化銅 (CuF_2)、塩化銅 (CuCl_2)、塩化銀 (AgCl)、ポリフルオロカーボン ($(\text{CF})_4$) などの固体ハロゲン化物、硫化銅 (CuS)、硫化鉄 (FeS)、二硫化鉄 (FeS_2) などの固体硫化物、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化銅 (CuO)、三酸化モリブデン (MoO_3)、五酸化バナジウム (V_2O_5) などの固体酸化物、クロム酸銀 (Ag_2CrO_4)、ビスマス酸鉛 ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$) などの固体酸素酸塩が挙げられる。

10

【0116】

電気化学装置はリチウムイオンキャパシタである場合には、リチウムイオンキャパシタの負極材料は黒鉛、ポリアセン系材料であり、正極材料は活性炭である。

【0117】

上記電気化学装置において、セパレータの具体的な種類は特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、及び、これらの多層複合膜などの、従来の電池に用いられている任意のセパレータ材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0118】

電解液は前記実施例の1に記載の電解液である。

【0119】

上記電気化学装置において、正極シートはさらに接着剤及び導電剤を含む。正極活物質、接着剤、及び導電剤を含む正極スラリーを正極集電体に塗布し、正極スラリーを乾燥させて正極シートを得る。同様に、負極活物質、接着剤、及び導電剤を含む負極スラリーを負極集電体に塗布し、負極スラリーを乾燥させて負極シートを得る。

30

【0120】

さらに、電気化学装置はリチウムイオン二次電池である場合には、本願の実施例の電気化学装置は充電カットオフ電圧が4.2V以上であり、即ち、4.2V~4.9Vの範囲で動作し、さらに、4.3V~4.8Vの範囲内で動作することも可能である。高電圧状態下では、正極材料の表面における遷移金属は、価数が高いほど、添加剤におけるニトリル類の基とのクーロン相互作用が強くなり、すなわち、添加剤は対応する保護作用を大きく発揮することができる。

【0121】

実施例

本願発明の実施例の下記具体的な実施例は、リチウムイオン二次電池の実施例のみを示すが、本願発明の実施例はこれらに限定されない。

40

【0122】

以下にリチウムイオン二次電池(以下、リチウムイオン電池と略称する)の実施例に基づき、さらに本願発明を説明する。理解すべきこととして、これらの実施例は本願発明を説明するためのものに過ぎず、本願発明の範囲を限定するものではない。以下の実施例、比較例において使用される試薬、材料、及び装置は、特に断りのない限り、いずれも市販されている。

【0123】

電解液の調製：溶剤としてエチレンカーボネート(ECと略称する)、エチルメチルカーボネート(EMCと略称する)、及びジエチルカーボネート(DECと略称する)の混合液を採用し、中でも、EC、EMC、DECの重量比は1:1:1である。リチウム塩

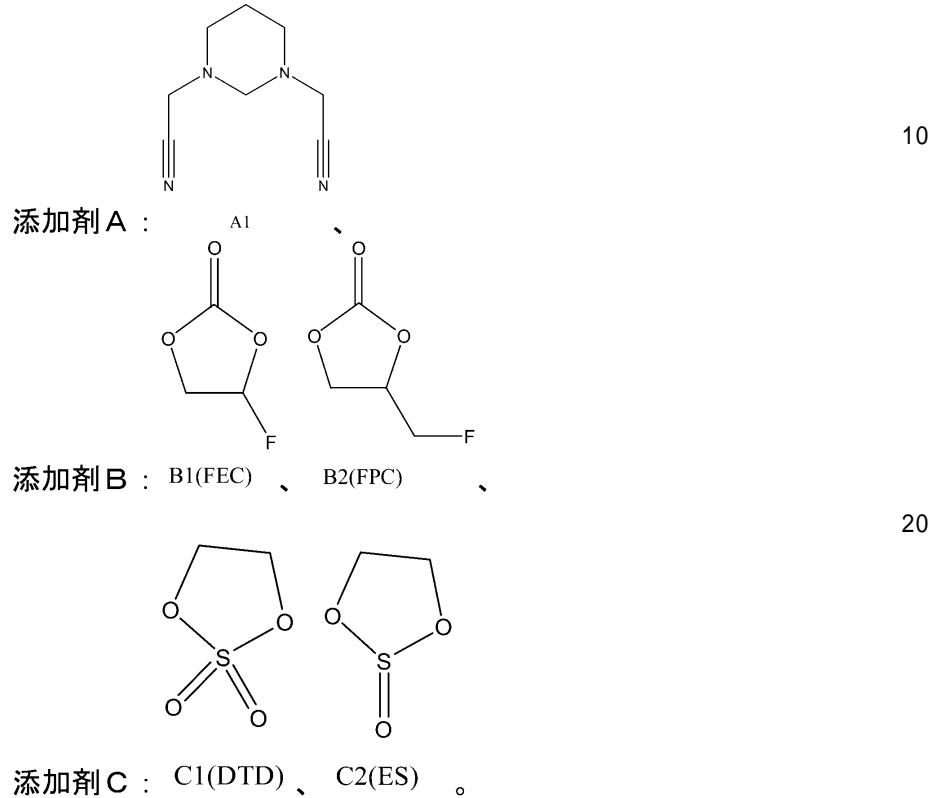
50

は LiPF_6 であり、 LiPF_6 の合計含有量は電解液の合計重量に対して 12.5% である。表 1 に示されている電解液組成に基づき添加剤を添加し、ここで添加剤の割合は電解液の合計重量に占める割合である。

【0124】

中でも、使用される添加剤は下記のとおりである。

【化20】



【0125】

正極シートの製造：正極活物質である LiCoO_2 、接着剤である PVDF、導電剤であるアセチレンブラックを質量比 98 : 1 : 1 で混合し、N-メチルピロリドンを添加し、安定して均一になるように真空攪拌機によって攪拌して正極スラリーを得た。正極スラリーを均一にアルミニウム箔に塗布し、該アルミニウム箔を室温で乾燥させた後、120 の送風乾燥箱に移行して 1 h 乾燥させ、次に冷間プレスを行い、切断して正極シートを得た。

30

【0126】

負極シートの製造：負極活物質である黒鉛、導電剤であるアセチレンブラック、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 溶液、接着剤であるスチレンブタジエンゴムエマルジョンを質量比 97 : 1 : 1 : 1 で混合し、脱イオン水を添加し、安定して均一になるように真空攪拌機によって攪拌して負極スラリーを得た。負極スラリーを均一に銅箔に塗布し、該銅箔を室温で乾燥させた後、120 の送風乾燥箱に移行して 1 h 乾燥させ、次に冷間プレスを行い、切断して負極シートを得た。

40

【0127】

電池の製造：正極シート、負極シート、及び PP / PE / PP セパレータを捲回してセルを得、該セルを包装ケースに入れた後、電解液を注入し、さらに封口、静置、熱間 / 冷間プレス、化成、排気、容量テストなどの工程を順番に行い、リチウムイオン電池を得た。

【0128】

表 1 において、添加剤 A、添加剤 B、添加剤 C の含有量は、電解液の合計重量に基づいて計算して得た重量百分率である。

【0129】

〔表1〕電池1～24及び比較例における電解液の組成及び添加割合
【表1】

番号	溶剤	添加剤A		添加剤B		添加剤C	
		種類	濃度	種類	濃度	種類	濃度
電池1	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	0.001%	B1	4.0%	/	/
電池2	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	0.01%	B1	4.0%	/	/
電池3	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	0.1%	B1	4.0%	/	/
電池4	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	1.0%	B1	4.0%	/	/
電池5	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	/	/
電池6	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	3.5%	B1	4.0%	/	/
電池7	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	6.0%	B1	4.0%	/	/
電池8	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	8.0%	B1	4.0%	/	/
電池9	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	10.0%	B1	4.0%	/	/
電池10	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	0.1%	/	/
電池11	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	0.5%	/	/
電池12	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	1.0%	/	/
電池13	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	2.5%	/	/
電池14	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	/	/
電池15	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	6.0%	/	/
電池16	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	10%	/	/
電池17	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	0.1%
電池18	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	1.0%
電池19	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	3.0%
電池20	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	6.0%
電池21	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	10.0%
電池22	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C2	3.0%
電池23	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	C1	3.0%
電池24	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	C2	3.0%
比較例1	EC:EMC:DEC=1:1:1	/	/	/	/	/	/
比較例2	EC:EMC:DEC=1:1:1	A1	2.0%	/	/	/	/

中でも、「/」は当該添加剤を添加していないという意味である。

【0130】

リチウムイオン電池のサイクル容量維持率を用いてその高電圧、高温下のサイクル性能を評価し、リチウムイオン電池の厚さ膨張率を用いてその高温保存性能を評価した。電池1～電池24に対して、下記のようなテストを行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

(1) リチウムイオン電池の高電圧状況下でのサイクル性能テスト

25 で、リチウムイオン電池をまず 1 C の定電流で電圧が 4 . 3 5 V になるまで充電し、さらに 4 . 3 5 V の定電圧で電流が 0 . 0 5 C になるまでに充電した。次に 1 C の定電流で電圧が 3 . 0 V になるまで放電した。これを 1 つの充放電サイクル過程とし、今回の放電容量は初回サイクルの放電容量である。リチウムイオン電池を上記方法によって 200 サイクル充放電テストを行い、200 サイクル目の放電容量を検出した。

【 0 1 3 2 】

リチウムイオン電池の 200 サイクル後の容量維持率 (%) = (リチウムイオン電池の 200 サイクル目の放電容量 / リチウムイオン電池の初回サイクルの放電容量) × 100 %。

10

【 0 1 3 3 】

(2) リチウムイオン電池の高温高電圧状況下でのサイクル性能テスト

45 で、リチウムイオン電池をまず 1 C の定電流で電圧が 4 . 3 5 V になるまで充電し、さらに 4 . 3 5 V の定電圧で電流が 0 . 0 5 C になるまでに充電した。次に 1 C の定電流で電圧が 3 . 0 V になるまで放電した。これを 1 つの充放電サイクル過程とし、今回の放電容量は初回サイクルの放電容量である。リチウムイオン電池を上記方法によって 200 サイクル充放電テストを行い、200 サイクル目の放電容量を検出した。

【 0 1 3 4 】

リチウムイオン電池の 200 サイクル後の容量維持率 (%) = (リチウムイオン電池の 200 サイクル目の放電容量 / リチウムイオン電池の初回サイクルの放電容量) × 100 %。

20

【 0 1 3 5 】

(3) リチウムイオンの高温状況下での保存性能テスト

85 で、リチウムイオン電池をまず 0 . 5 C の定電流で電圧が 4 . 3 5 V になるまで充電し、さらに 4 . 3 5 V の定電圧で電流が 0 . 0 5 C になるまでに充電した。この時のリチウムイオン電池の厚さを測定して h 0 と記す。その後、リチウムイオン電池を 85 の恒温箱に入れ、24 h 保存した後に取り出し、この時のリチウムイオン電池の厚さを測定して h 1 と記す。

【 0 1 3 6 】

リチウムイオン電池の 24 h 保存後の容量維持率 (%) = [(h 1 - h 0) / h 0] × 100 %。

30

【 0 1 3 7 】

〔表 2〕サイクル容量維持率及び厚さ膨張率の実験結果

【表 2】

番号	25℃/4.35V/200 サイクル容量維持率	45℃/4.35V/200 サイクル容量維持率	85℃24h膨張 率
電池 1	87%	83%	16%
電池 2	88%	84%	14%
電池 3	90%	86%	11%
電池 4	95%	92%	9%
電池 5	98%	96%	5%
電池 6	97%	95%	3%
電池 7	93%	90%	2%
電池 8	91%	88%	2%
電池 9	87%	83%	1%
電池 10	95%	92%	8%
電池 11	96%	93%	6%
電池 12	97%	94%	5%
電池 13	98%	96%	4%
電池 14	98%	97%	3%
電池 15	95%	93%	2%
電池 16	92%	89%	1%
電池 17	98%	97%	3%
電池 18	98%	98%	2%
電池 19	99%	98%	2%
電池 20	91%	89%	1%
電池 21	85%	83%	2%
電池 22	99%	98%	2%
電池 23	99%	98%	2%
電池 24	99%	98%	2%
比較例 1	83%	75%	67%
比較例 2	94%	91%	7%

10

20

30

【0138】

電池 1 - 24 と比較例 1 との対比から分かるように：リチウムイオン電池の電解液に本願発明の添加剤の組み合わせを添加したことによってリチウムイオン電池の高電圧、高温下のサイクル性能及び高温保存性能を顕著に向上させることができる。

【0139】

電池 1 - 9 から分かるように、充電カットオフ電圧が 4.35V である場合には、添加剤 A の増加（0.001% から 10% まで）に伴い、セルは 25 と 45 でのサイクル容量維持率が最適に達した後に低下する傾向を示し、85 で 24h 保存したセルの膨張率が減少しつつある。

【0140】

これは、添加剤 A におけるポリシアノ基含有 6 員窒素ヘテロ環分子が 2 つ又は複数のニトリル系の基を同時に備えているからである。これらのニトリル系の基における窒素原子に含まれる非共有電子対は、正極材料の表面における遷移金属の 3d 空軌道と強く錯形成することができ、正極の表面活性を低減させるとともに（特に高 SOC 場合に）電解液と正極表面との直接接触を遮断する。これによって表面副反応が大きく減少し、副反応で消費されるリチウムイオンもそれに応じて減少する。すなわち、可逆リチウムイオンの消費速度が大きく低減し、最終的に現わせる実際の効果はサイクル容量維持率が大幅に向上することである。また、一部の表面副反応によりガスを生成することがあるため、表面副反応の減少はガス発生量の減少に繋がり、それにより高温下での電池の厚さ膨張効果を明らかに軽減する。

40

50

【0141】

添加剤Aにおけるシアノ基は、正極材料表面における遷移金属の他に、 Li^+ とも錯形成することができる。そのため、添加剤Aの添加量が多すぎると、過剰な添加剤A(LCO表面に吸着されたもの以外の部分)は Li^+ を消費し、セル内を循環する Li^+ を減少させる一方、電解液全体の粘度を上昇させ、イオン伝導度を低下させ、それによりセルのサイクル容量保持率を低下させる。添加剤Aの添加量が少なすぎると、効果が顕著ではない。

【0142】

電池1-16と比較例2との対比から分かるように、添加剤Aを単独で添加した電池に対して、添加剤Aと添加剤Bとを同時に添加することでセルの85で保存の膨張率を効果的に低減させることができ、25と45でのサイクル性能を効果的に向上させることもできる。

10

【0143】

これは、添加剤Bの還元電位が比較的が高く、負極の表面に安定なSEI膜を優先して形成可能であり、溶媒和されたりリチウムイオンの黒鉛負極に対する共同吸蔵分解反応を抑圧することにより、高活性のリチウムが吸蔵された黒鉛と電解液との副反応を抑圧するからである。添加剤Bの添加量が少なく過ぎると、効果が顕著ではない。添加剤Bの添加量が多すぎると、負極成膜過程において厚いSEI膜が形成される。ガス発生が大幅に減少されたが、成膜過程に大量のリチウムイオンが消耗されて深刻な可逆容量損失を引き起こし、電池性能が劣化する。

20

【0144】

添加剤Aの添加量が2%、添加剤Bの添加量が4%であるとき、の添加剤Aと添加剤Bとは相乗的に作用し、電池の高温サイクル及び保存性能を更に向上させ、ガス発生も更に改善する。

【0145】

電池17-24から分かるように、さらに電解液に添加剤Cを添加することで、電池の高電圧、高温下のサイクル性能と高温保存性能とをさらに向上させることができる。添加剤Cの添加量が増加する(0.1%から10%まで)に伴い、セルの25と45でのサイクル容量維持率が最適に達した後に低下する傾向を示す一方、高温保存性能が上昇しつつある。

30

【0146】

添加剤Aは、主にそのシアノ基によって正極材料におけるコバルト原子と錯形成するので、コバルト原子が露出しない表面に対して保護作用を奏することができない。添加剤Cは、より低い被占軌道エネルギーを有し、電子をより取得しやすい。電解液における他の物質よりも、添加剤Cは、より高い還元電位を有するため、電解液において優先的に黒鉛の表面に還元されて緻密な硫黄含有SEI膜を1レイヤ形成し、溶媒和されたりリチウムイオンの黒鉛の構造への破壊を阻止する。そして、添加剤Cの酸化電位も比較的が高く、比較的良い酸化安定性を有するため、正極の表面に副反応が発生することがない。したがって、添加剤A、添加剤B、及び添加剤Cは相乗的に作用し、セルのサイクル性能と保存性能をさらに向上させることができる。

40

【0147】

添加剤Cの添加量が少なく過ぎると、効果が顕著ではない。添加剤Cの添加量がさらに増加すると、カソードの表面に形成された膜が厚くなり、高温保存性能をさらに向上させることが可能であるが、膜厚の増加にしたがってカソードのインピーダンスも顕著に増加し、リチウムイオンの拡散移動に影響を及ぼす恐れがある。また、多すぎる添加剤Cは、負極の表面に副反応が発生しやすく、電池の性能に不利になり、性能を劣化させる。したがって、添加剤Cの含有量が大きすぎると、セルの高電圧、高温下のサイクル性能を低減する傾向が生じる恐れがある。そのため、添加剤Cの添加量は、1%~3%であることが好ましい。

【0148】

50

以上をまとめると、添加剤 A、添加剤 B、及び添加剤 C の添加量はそれぞれ 2 %、4 %、3 % である場合、最適な相乗作用を達成する。

【 0 1 4 9 】

他の実施例

上述した実施例における方法によって続けてリチウムイオン電池を製造した。それぞれの電解液の組成は表 3 に示すとおりである。

【 0 1 5 0 】

表 3 において、添加剤 A 及び添加剤 B の含有量は、電解液の合計重量に基づいて計算して得た重量百分率である。

【 0 1 5 1 】

〔表 3〕電池 2 5 ~ 4 1 における電解液の組成及び添加割合

【表 3】

番号	溶剤	添加剤 A		添加剤 B	
		種類	濃度	種類	濃度
電池 2 5	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 2	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 2 6	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 3	2. 0 %	B 2	4. 0 %
電池 2 7	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 4	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 2 8	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 5	2. 0 %	B 2	4. 0 %
電池 2 9	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 6	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 3 0	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 7	2. 0 %	B 2	4. 0 %
電池 3 1	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 8	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 3 2	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 9	2. 2 %	B 2	4. 0 %
電池 3 3	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 0	2. 2 %	B 1	4. 0 %
電池 3 4	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 1	2. 0 %	B 2	4. 0 %
電池 3 5	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 2	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 3 6	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 3	2. 0 %	B 2	4. 0 %
電池 3 7	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 4	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 3 8	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 5	2. 0 %	B 1	4. 5 %
電池 3 9	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 6	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 4 0	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 7	2. 0 %	B 1	4. 0 %
電池 4 1	EC : EMC : DEC = 1 : 1 : 1	A 1 8	2. 0 %	B 1	4. 0 %

【 0 1 5 2 】

表 3 に示されている電解液を採用する電池 2 5 ~ 4 1 は、高圧、高温条件下でのサイクル性能及び高温保存性能が電池 5、1 4 と類似しており、文面の都合上から、重複する説明については省略する。

【 0 1 5 3 】

上記説明書の記載及び教示に基づき、当業者はさらに上記実施形態に対して適切な変更及び修正を行うことができる。したがって、本願発明は上記記載や説明された具体的な実施形態に限定されるものではなく、本願発明に対していくつか修正及び変更を行ったものも本願の特許請求の範囲の保護範囲内に含まれるべきである。なお、本明細書においていくつかの特定の用語を用いるが、これらの用語は説明の便宜上のものであり、本願に対していかなる制限を構成するものではない。

【 図 1 】

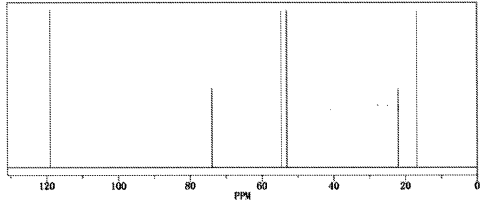


图 1

【 图 2 】

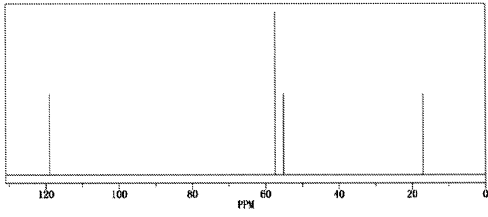


图 2

【 图 3 】

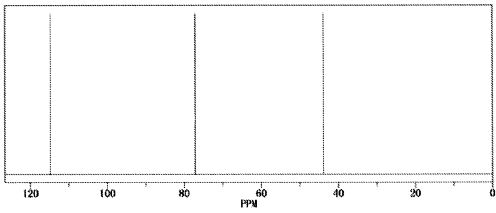


图 3

フロントページの続き

- (72)発明者 苗 露
中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 胡 春華
中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 伊 天成
中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 蒋 耀
中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 梁 成都
中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特表2019-530180(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0064578(US,A1)
特開2014-209479(JP,A)
中国特許出願公開第103078140(CN,A)
特表2011-525173(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567
H01G 11/06
H01G 11/64
H01M 6/16
CAplus/REGISTRY(STN)