

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-538246

(P2017-538246A)

(43) 公表日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 E 0 7 8
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 G 11/60 (2013.01)	HO 1 G 11/60	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-518246 (P2017-518246)	(71) 出願人	514195610 シラトロニクス, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 53704 ウィスコン シン州, マディソン, アンダーソン・スト リート 3587, スイート 108
(86) (22) 出願日	平成27年10月2日 (2015.10.2)	(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月3日 (2017.4.3)	(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/053699	(74) 代理人	100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦
(87) 国際公開番号	W02016/054493	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(31) 優先権主張番号	62/058,803		
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014.10.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 強化された電気化学的及び熱的安定性を有する有機ケイ素含有電解質組成物

(57) 【要約】

電解質組成物及びそれらを含む電気化学デバイスについて記載する。組成物は有機ケイ素化合物、イミド塩及び任意でLiPF₆を含む。電解質は改善された高温性能及び安定性をもたらす且つ250℃もの高い温度で動作する。電解質組成物は、有機ケイ素化合物及びイミド塩及び任意でUPF6を組み合わせて含み、Li/Li⁺電極に対してアルミニウムを含むカソード集電体を使用し、約3Vから約5Vの範囲の複数回のサイクルでのサイクリックボルタンメトリに供する場合、該組成物は第2及びその後のサイクルについて約0.10mA/cm²以下の酸化腐食電流を示す

【選択図】 図1

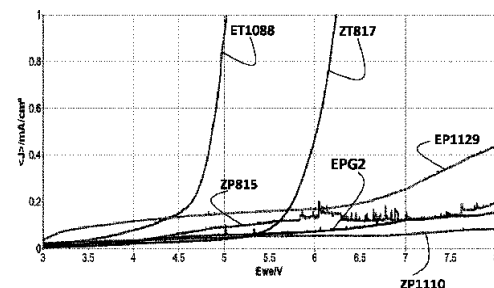


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

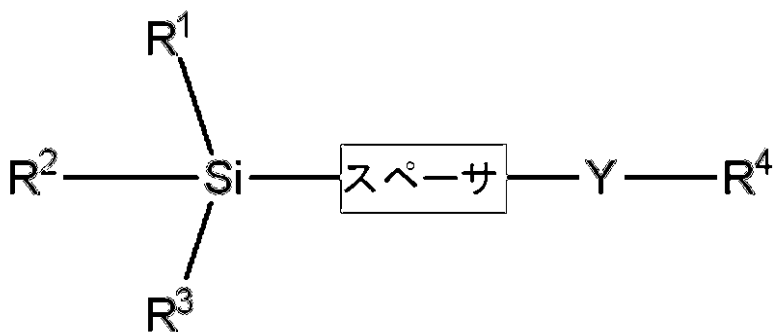
組み合わせて、有機ケイ素化合物及びイミド塩を含み、且つ LiPF_6 を含んでもよい電解質組成物であって、

Li / Li^+ 電極に対してアルミニウムを含むカソード集電体を使用し、約 3 V から約 5 V の範囲の複数回のサイクルでのサイクリックボルタンメトリに供する場合、第 2 及びその後のサイクルについて約 $0.10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下の酸化腐食電流を示す、該電解質組成物。

【請求項 2】

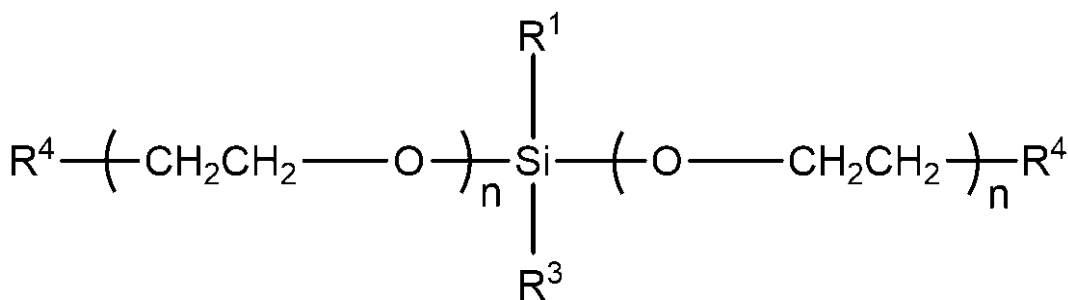
前記有機ケイ素化合物が式 I 又は式 II :

【化 1】



式 I

【化 2】



式 II

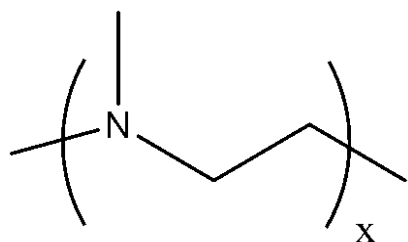
から成る群から選択され、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なり、且つ独立して $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Y は存在し、

Y は存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び

【化 3】



から成る群から選択され、

各下付き文字「n」は、同一又は異なり、且つ 1 ~ 15 の整数であり、下付き文字「x」は 1 ~ 15 の整数であり、各 R^4 は、同一又は異なり、且つシアノ ($-CN$)、シアネー

10

20

30

40

50

ト（ $-\text{O C N}$ ）、イソシアネート（ $-\text{N C O}$ ）、チオシアネート（ $-\text{S C N}$ ）及びイソチオシアネート（ $-\text{N C S}$ ）から成る群から選択される、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 3】

前記有機ケイ素化合物が式 I に示す構造を有する、請求項 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】

前記有機ケイ素化合物が式 I I に示す構造を有する、請求項 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 5】

前記イミド塩が、ビス（トリフルオロメタン）スルホンアミド（T F S I）アニオンを含む、請求項 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 6】

10

リチウムビス（オキサラト）ボレート（L i B O B）又は L i P F₆ をさらに含む、請求項 5 に記載の電解質組成物。

【請求項 7】

カーボネートをさらに含む、請求項 6 に記載の電解質組成物。

【請求項 8】

前記カーボネートが、エチレンカーボネート（E C）、ジメチルカーボネート（D M C）、ジエチルカーボネート（D E C）、エチルメチルカーボネート（E M C）、プロピレンカーボネート（P C）及びフルオロエチレンカーボネート（F E C）から成る群から選択される、請求項 7 に記載の電解質組成物。

【請求項 9】

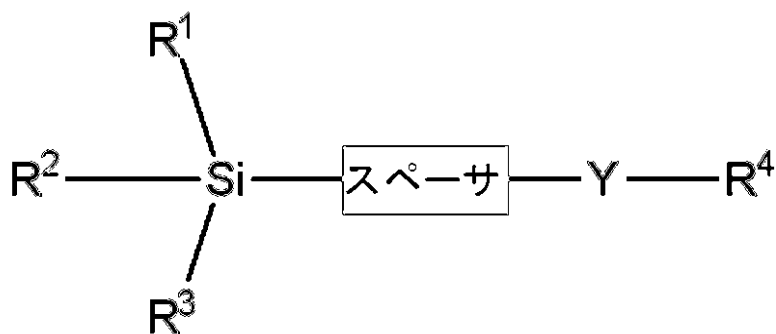
20

L i B O B を含む、請求項 7 に記載の電解質組成物。

【請求項 10】

前記有機ケイ素化合物が式 I 又は式 I I :

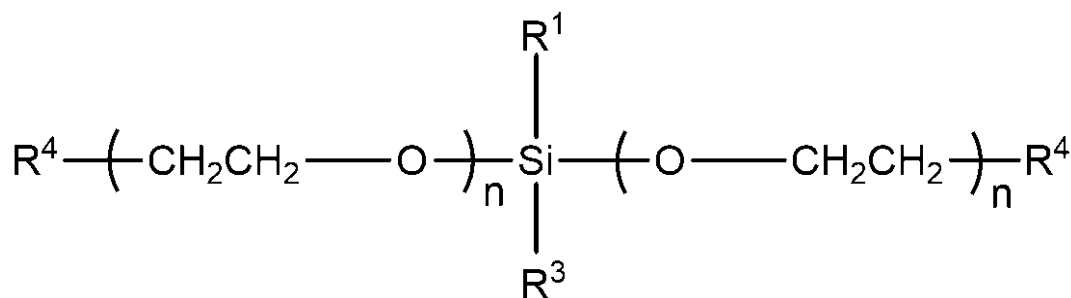
【化 4】



30

式 I

【化 5】



40

式 I I

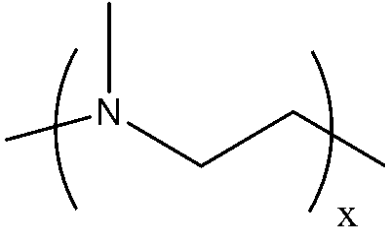
から成る群から選択され、

R¹、R²及び R³は、同一又は異なり、且つ独立して C₁～C₆直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は、C₁～C₆直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しな

50

い場合、Yは存在し、
Yは存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び
【化6】



から成る群から選択され、
各下付き文字「n」は、同一又は異なり、且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各 R^4 は、同一又は異なり、且つシアノ $(-CN)$ 、シアネート $(-OCN)$ 、イソシアネート $(-NCO)$ 、チオシアネート $(-SCN)$ 及びイソチオシアネート $(-NCS)$ から成る群から選択され、
前記イミド塩は、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩(LiTFSI)であり、及び
リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)又は $LiPF_6$ をさらに含み、且つカーボネートをさらに含む、請求項1に記載の電解質組成物。

【請求項11】

前記有機ケイ素化合物が式1に示す構造を有する、請求項10に記載の電解質組成物。

【請求項12】

前記有機ケイ素化合物が式IIに示す構造を有する、請求項10に記載の電解質組成物。

【請求項13】

前記カーボネートが、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、プロピレンカーボネート(PC)及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)から成る群から選択される、請求項10に記載の電解質組成物。

【請求項14】

$LiBOB$ をさらに含む、請求項13に記載の電解質組成物。

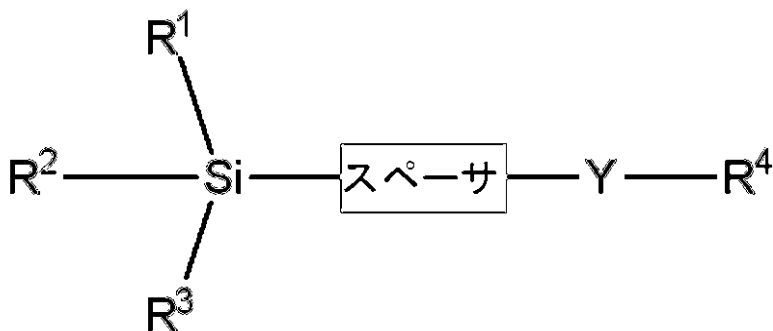
【請求項15】

前記イミド塩を欠く前記有機ケイ素化合物の対応する示差走査熱量測定(DSC)応答開始温度より少なくとも5℃高いDSC応答開始温度を示す、請求項1に記載の電解質組成物。

【請求項16】

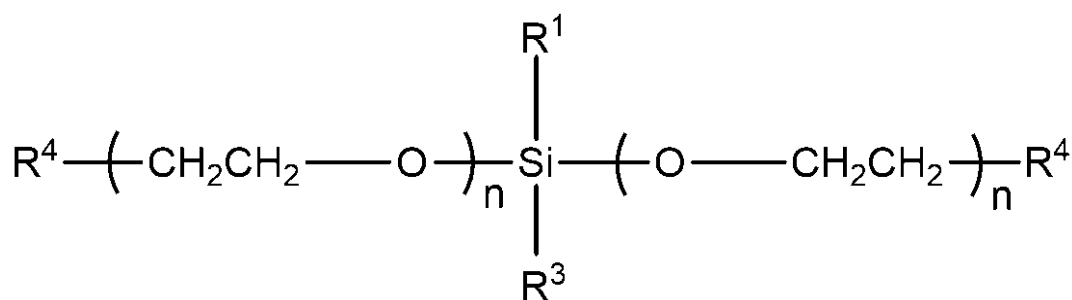
前記有機ケイ素化合物が式I又は式II：

【化7】



式 I

【化 8】



式 I I

10

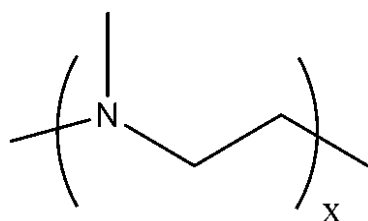
から成る群から選択され、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なり、且つ独立して $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Yは存在し、

Yは存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び

【化 9】



20

から成る群から選択され、

各下付き文字「n」は、同一又は異なり、且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各 R^4 は、同一又は異なり、且つシアノ（ $-CN$ ）、シアネート（ $-OCN$ ）、イソシアネート（ $-NCO$ ）、チオシアネート（ $-SCN$ ）及びイソチオシアネート（ $-NCS$ ）から成る群から選択される、請求項15に記載の電解質組成物

30

【請求項17】

前記有機ケイ素化合物が式Iに示す構造を有する、請求項16に記載の電解質組成物。

【請求項18】

前記有機ケイ素化合物が式IIに示す構造を有する、請求項16に記載の電解質組成物。

【請求項19】

前記イミド塩が、ビス（トリフルオロメタン）スルホンアミド（TFSA）アニオンを含む、請求項16に記載の電解質組成物。

【請求項20】

リチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）又は $LiPF_6$ をさらに含む、請求項19に記載の電解質組成物。

40

【請求項21】

カーボネートをさらに含む、請求項20に記載の電解質組成物。

【請求項22】

前記カーボネートが、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、プロピレンカーボネート（PC）及びフルオロエチレンカーボネート（FEC）から成る群から選択される、請求項21に記載の電解質組成物。

【請求項23】

50

LiBOBを含む、請求項22に記載の電解質組成物。

【請求項24】

請求項1～23のいずれか一項に記載の電解質組成物を含む電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本願に援用される2014年10月2日に出願の仮特許出願第62/058803号の優先権をここに主張する。

【0002】

リチウムイオンバッテリー中の液状電解質は従来、リチウム塩（通常は LiPF_6 ）をエチレンカーボネート（EC）と1種以上の共溶媒、例えばジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）又はエチルメチルカーボネート（EMC）との有機溶媒ブレンド物中に含む。残念ながら、 LiPF_6 は、 60°C を超えると、また充電電圧が4.3ボルトを超えるとこれらのカーボネート溶媒中で不安定となる。これらの温度又は電圧を超えた状態でリチウムイオンバッテリーを使用すると電極材料及びバッテリー性能が急速に劣化する。加えて、現行のリチウムイオン電解質溶媒の引火点は 35°C 前後であり、リチウムイオンセルに極端な異常が生じた際に放出されるエネルギーの主な供給源である。これらの大きな制約を考えると、現行の電解質は、携帯用製品、電気駆動車（EDV）を含めた全ての用途及び発電所規模用途向けの進化したリチウムイオンバッテリーの開発を妨げている。バッテリーの故障率を劇的に低下させることも、大型リチウムイオンバッテリーをEDV及び供給網での電気貯蔵における用途で効果的に役立てるために必要とされる。

【0003】

したがって、エネルギー貯蔵デバイス、例えばリチウムイオンバッテリーにおける改善された電解質溶液が求められているが、そのニーズは長きにわたって満たされていない。

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1】様々な有機ケイ素電解質組成物について電流（ mA/cm^2 ）対電位 E_{we}/V を記録した一連のトレースを示す（詳細については本文を参照のこと）。トレースは、慣用の3電極構成において1.5mmのAl作用電極（「we」）を使用して生成した。

【図2A】 30°C でのサイクリックボルタモグラムトレースであり、図1の3電極構成（1.5mmのAl作用電極）を使用し、電解質組成物は1Mの LiTFSI 及びEC/EMCを含む。トレースは第10サイクルを記録する。

【図2B】様々な有機ケイ素電解質組成物対Al作用電極について電流（ mA/cm^2 ）対電位 E_{we}/V を記録した一連のトレースを示す（詳細については本文を参照のこと）。トレースは 30°C で記録した。

【図3】図3A、図3B、図3C及び図3Dは、 30°C での一連のボルタモグラムであり、本明細書で開示の有機ケイ素ー及びイミド含有電解質の性能を対応するカーボネート含有電解質と比較している。完全な詳細については本文を参照のこと。

【図4】図4A、図4B、図4C及び図4Dは、 50°C での一連のボルタモグラムであり、本明細書で開示の有機ケイ素ー及びイミド含有電解質の性能を対応するカーボネート含有電解質と比較している。完全な詳細については本文を参照のこと。

【図5】1.5mmのAl作用電極を備えた慣用の3電極セルを使用した1Mの $\text{LiTFSI} + \text{EC}/\text{EMC}$ 電解質及び1Mの $\text{LiTFSI}/\text{F1S3MN}$ 電解質についての 50°C での一連のサイクリックボルタモグラムである。10サイクルを記録する。

【図6】図6A、図6B及び図6Cは、図5に記載の装置を使用した 30°C での一連のボルタモグラムであり、本明細書で開示の有機ケイ素ー、カーボネートー及びイミド含有電解質の性能をカーボネート添加剤だけを含有する（すなわち、イミド添加剤なし）対応する電解質と比較している。完全な詳細については本文を参照のこと。

10

20

30

40

50

【図 7】図 7 A、図 7 B 及び図 7 C は、図 5 に記載の装置を使用した 50℃での一連のボルタモグラムであり、本明細書で開示の有機ケイ素-、カーボネート及びイミド含有電解質の性能をカーボネート添加剤だけを含有する（すなわち、イミド添加剤なし）対応する電解質と比較している。完全な詳細については本文を参照のこと。

【図 8】様々な電解質の存在下、脱リチウム化された市販のニッケル-コバルト-アルミニウム（「NCA」）カソード材料を使用した示差走査熱量測定（「DSC」）分析の結果を示す。全詳細については本文を参照のこと。

【図 9】図 9 A 及び 9 B は、様々な電解質の存在下、脱リチウム化された市販のニッケルマンガンコバルト（「NMC」）カソード材料（具体的には NMC「532」、すなわち $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/10}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ である）を使用した DSC 分析の一連の結果を示す。

【図 10】OS3 電解質及び NMC カソードと組み合わせた 0.1 M の LiTFSI を他の電解質組成物と比較した別の DSC 分析である。このトレースは重要である。OS3 及び LiTFSI の組み合わせが、LiTFSI 濃度 0.1~1.0 M での NMC での DSC 試験において相乗効果を有することを示すからである。これらの組成物は 250℃を大きく超えた温度でも安定したままである。

【図 11】NMC/グラファイト電極を備えたコインセルで測定したイミド含有 OS3 電解質対慣用のカーボネート含有電解質の 70℃でのサイクル安定性を示すトレースである。

【図 12】

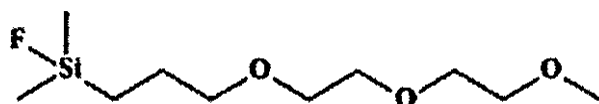
【化 1】



(F1S3MN) 電解質（単独及び 20% EC との組み合わせ）の 70℃でのサイクル安定性を示すトレースであり、LiTFSI 又は LiPF₆ を塩として使用している。測定は、リン酸鉄リチウム/グラファイト電極を備えたコインセルにおいて、1C 充電/2C 放電、3.8 V から 2.5 V、300 サイクルで行った。

【図 13】

【化 2】



(F1S3M2) 電解質（単独及び 20% EC との組み合わせ）の 70℃でのサイクル安定性を示すトレースであり、LiTFSI 又は LiPF₆ を塩として使用している。測定は、リン酸鉄リチウム/グラファイト電極を備えたコインセルにおいて、1C 充電/2C 放電、3.8 V から 2.5 V、300 サイクルで行った。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本明細書で開示するのは、少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物及び少なくとも 1 種のイミド含有化合物、典型的にはイミド塩を含む電解質組成物である。これらの組成物は予期せず上昇した熱安定性を示す。その多くは 70℃を超えた、100℃を超えた、150℃を超えた、200℃を超えた、250℃さえも超えた温度で動作する。

【0006】

本明細書で開示するのは、数ある他の用途の中でもとりわけ、電気化学デバイスにおいて電解質溶媒として使用するための有機ケイ素（OS）化合物である。概して、OS 化合物は環境に優しく、不燃性で高温耐性の材料である。こういった特徴が OS 材料を、エネ

10

20

30

40

50

ルギー貯蔵デバイスにおける電解質溶媒、バインダ及びコーティングとしての使用によく適したものにしている。OS系の電解質は、一次及び充電式バッテリーを含めた全てのリチウム(Li)系電気化学系(すなわち、リチウムイオン、リチウム空気)及びキャパシタ(すなわち、スーパー／ウルトラキャパシタ)に適合する。OS系電解質をリチウムバッテリーに取り入れる過程でのセルのデザインにおける変更は限られたものであり、これらの電解質は既存の製造工程及び設備での生産作業に組み入れることができる。

【0007】

本明細書に記載のOS含有電解質は、伝統的なリチウムイオンバッテリー中のカーボネート系溶媒系に代わる液状電解質溶媒として使用できる。このOS系溶媒によりリチウムイオンバッテリーの性能及び酷使に対する耐性は大幅に改善され、改善点にはより長い寿命にわたって高温での熱安定性が向上すること、電解質引火点が上昇して安全性が改善されること、電圧安定性が向上するため高電圧カソード材料の使用及びより高いエネルギー密度の達成が可能になること、電気駆動車及び供給網での電気貯蔵用途で使用する大型リチウムバッテリーの要件と一致する低いバッテリー故障率並びに現行のデザインで採用し易くするための、リチウムイオンバッテリーで現在使用されている材料との適合性が含まれる。電気二重層キャパシタ(EDLC)デバイスもOS系電解質で機能すると実証されている。工業、軍事及び消費者向け製品デバイスにおける特定用途の要件を満たすように、本明細書に記載のOS化合物をOS系電解質ブレンド物において使用できる。

【0008】

本明細書で特に開示するのは以下である。

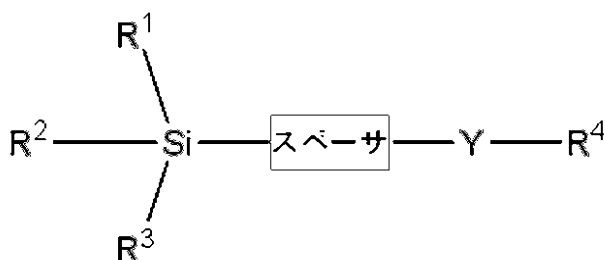
1. 組み合わせて、有機ケイ素化合物及びイミド塩を含み、且つLiPF₆を含んでもよい電解質組成物であって、

Li/Li⁺電極に対してアルミニウムを含むカソード集電体を使用し、約3Vから約5Vの範囲の複数回のサイクルでのサイクリックボルタンメトリに供する場合、第2及びその後のサイクルについて約0.10mA/cm²以下の酸化腐食電流を示す、該電解質組成物。

【0009】

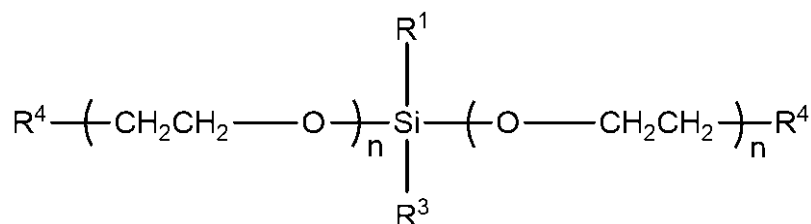
2. 有機ケイ素化合物は式I又は式II:

【化3】



式I

【化4】



式II

から成る群から選択され、

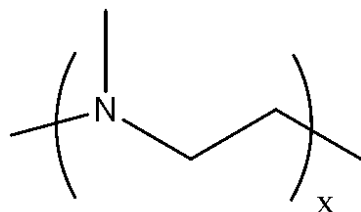
R¹、R²及びR³は同一又は異なり且つ独立してC₁～C₆直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペース」はC₁～C₆直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成

る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Yは存在し、

Yは存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び

【化5】



10

から成る群から選択され、

各下付き文字「n」は同一又は異なり且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各 R^4 は同一又は異なり且つシアノ $(-CN)$ 、シアネート $(-OCN)$ 、イソシアネート $(-NCO)$ 、チオシアネート $(-SCN)$ 及びイソチオシアネート $(-NCS)$ から成る群から選択される、請求項1に記載の電解質組成物。

【0010】

3. 有機ケイ素化合物は式Iに示す構造を有する、請求項2に記載の電解質組成物。

【0011】

4. 有機ケイ素化合物は式IIに示す構造を有する、請求項2に記載の電解質組成物。

【0012】

5. イミド塩はビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド(TFSI)アニオンを含む、請求項2に記載の電解質組成物。

20

【0013】

6. リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)又は $LiPF_6$ をさらに含む、請求項5に記載の電解質組成物。

【0014】

7. カーボネートをさらに含む、請求項6に記載の電解質組成物。

【0015】

8. カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、プロピレンカーボネート(PC)及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)から成る群から選択される、請求項7に記載の電解質組成物。

30

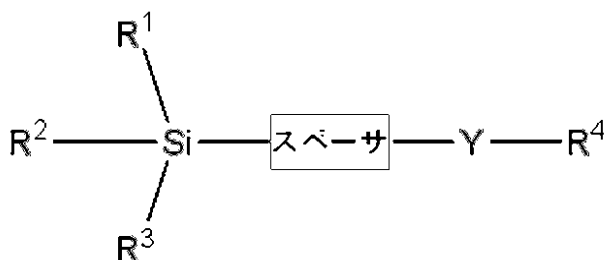
【0016】

9. LiBOBを含む、請求項7に記載の電解質組成物。

【0017】

10. 有機ケイ素化合物は式I又は式II:

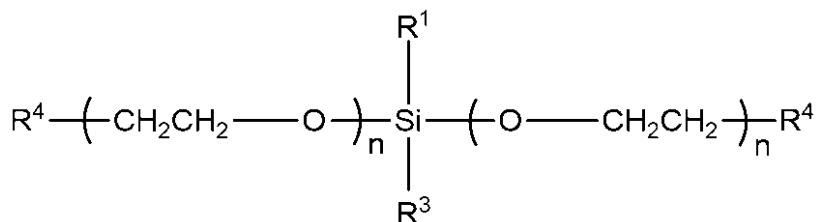
【化6】



式 I

40

【化 7】



式 I I

から成る群から選択され、

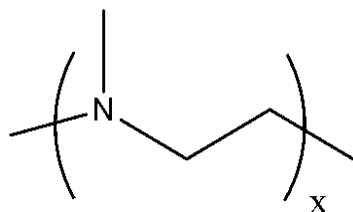
R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキル及びハロ

ゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Yは存在し、

Yは存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び

【化 8】



から成る群から選択され、

各下付き文字「n」は同一又は異なり且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各 R^4 は同一又は異なり且つシアノ($-CN$)、シアネート($-OCN$)、イソシアネート($-NCO$)、チオシアネート($-SCN$)及びイソチオシアネート($-NCS$)から成る群から選択され、

イミド塩はビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩(LiTFSI)であり、

リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)又は $LiPF_6$ をさらに含み、またカーボネートをさらに含む、請求項1に記載の電解質組成物。

【0018】

11. 有機ケイ素化合物は式1に示す構造を有する、請求項10に記載の電解質組成物。

【0019】

12. 有機ケイ素化合物は式IIに示す構造を有する、請求項10に記載の電解質組成物。

【0020】

13. カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、プロピレンカーボネート(PC)及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)から成る群から選択される、請求項10に記載の電解質組成物。

【0021】

14. LiBOBをさらに含む、請求項13に記載の電解質組成物。

【0022】

15. イミド塩が不在である有機ケイ素化合物の対応するDSC応答開始温度より少なくとも5℃高い示差走査熱量測定(DSC)応答開始温度を示す、請求項1に記載の電解質組成物。

【0023】

16. 有機ケイ素化合物は式I又は式II:

10

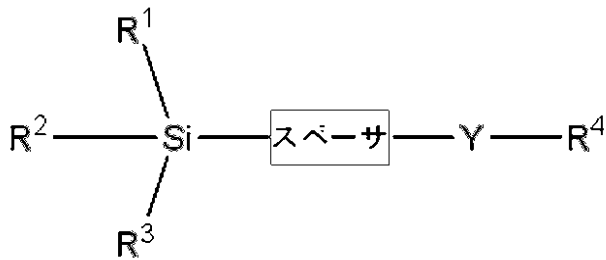
20

30

40

50

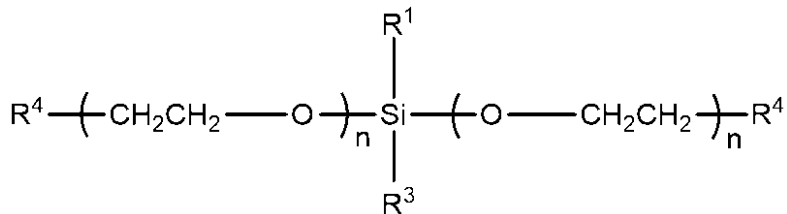
【化 9】



式 I

10

【化 10】



式 I I

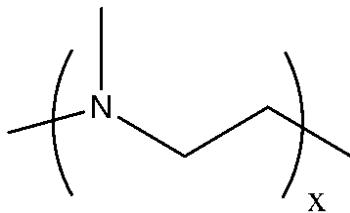
から成る群から選択され、

R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンから成る群から選択され、あるいは「スペーサ」は存在せず、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Yは存在し、

Yは存在しないか、又は $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 及び

【化 11】



から成る群から選択され、

各下付き文字「n」は同一又は異なり且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各 R^4 は同一又は異なり且つシアノ（ $-CN$ ）、シアネート（ $-OCN$ ）、イソシアネート（ $-NCO$ ）、チオシアネート（ $-SCN$ ）及びイソチオシアネート（ $-NCS$ ）から成る群から選択される、請求項15に記載の電解質組成物。

【0024】

17. 有機ケイ素化合物は式 I に示す構造を有する、請求項16に記載の電解質組成物。

40

【0025】

18. 有機ケイ素化合物は式 I I に示す構造を有する、請求項16に記載の電解質組成物。

【0026】

19. イミド塩はビス（トリフルオロメタン）スルホンアミド（TFSA）アニオンを含む、請求項16に記載の電解質組成物。

【0027】

20. リチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）又は $LiPF_6$ をさらに含む、請求項19に記載の電解質組成物。

【0028】

50

21. カーボネートをさらに含む、請求項20に記載の電解質組成物。

【0029】

22. カーボネートは、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、プロピレンカーボネート（PC）及びフルオロエチレンカーボネート（FEC）から成る群から選択される、請求項21に記載の電解質組成物。

【0030】

23. LiBOBを含む、請求項22に記載の電解質組成物。

【0031】

24. 請求項1～23のいずれか一項に記載の電解質組成物を含む電気化学デバイス。

10

【0032】

本発明の化合物及び電解質調合物の目的及び利点は、以下の詳細な説明及び添付の図面から十二分に明らかとなる。

【0033】

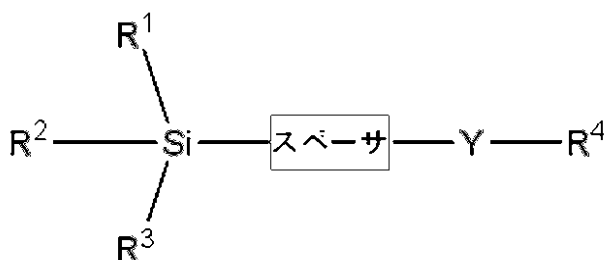
用語「有機ケイ素化合物」及び省略形「OS」は同義であり、制限なく、少なくとも1つの炭素原子、水素原子及び少なくとも1つのケイ素原子を含む、電解環境で機能可能な任意の有機化合物を指す。有機ケイ素化合物は追加で（及び任意で）少なくとも1つの酸素原子、少なくとも1つの窒素原子、少なくとも1つのハロゲン原子及び／又は少なくとも1つの硫黄原子も含み得る。用語「有機ケイ素」に明確に含まれるのは、米国特許第8765295号明細書、第8076032号明細書、第8076031号明細書、第8027148号明細書、第7695860号明細書、第7588859号明細書、第7473491号明細書及び国際公開第2013/16836号A1パンフレットで開示の有機ケイ素化合物であり、これらの文献は全て参照により本明細書に援用される。

20

【0034】

本明細書においては、用語「OS3」を使用して式I、II、III、VI及びV：

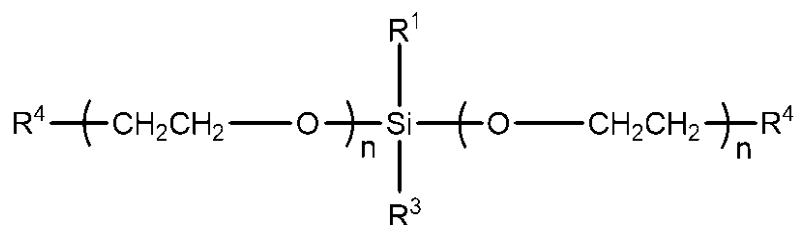
【化12】



30

式 I

【化13】



40

式 II

に示す構造を有する任意の化合物を指し、

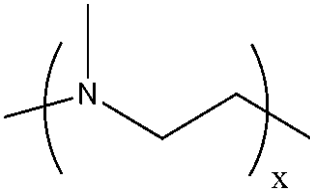
R¹、R²及びR³は同一又は異なり且つ独立してC₁～C₆直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、

「スペーサ」は存在しないか、又はC₁～C₆直鎖若しくは分岐アルキレン、アルケニレン若しくはアルキニレンから成る群から選択され、ただし「スペーサ」が存在しない場合、Yは存在し、

Yは存在しないか、又は-(O-CH₂-CH₂)_n-及び

50

【化 1 4】



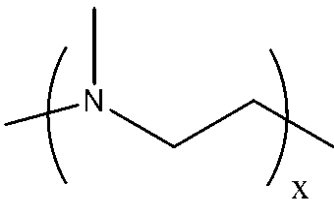
から成る群から選択され、各下付き文字「n」は同一又は異なり且つ1～15の整数であり、下付き文字「x」は1～15の整数であり、各R⁴は同一又は異なり且つシアノ（—CN）、シアネート（—OCN）、イソシアネート（—NCO）、チオシアネート（—SCN）及びイソチオシアネート（—NCS）から成る群から選択される。

10

【0035】

本明細書では、「スペーサ」が存在し、Yが—(O—CH₂—CH₂)_n—である式Iの化合物も特に開示する。加えて、本明細書では、「スペーサ」が存在し、Yが

【化 1 5】



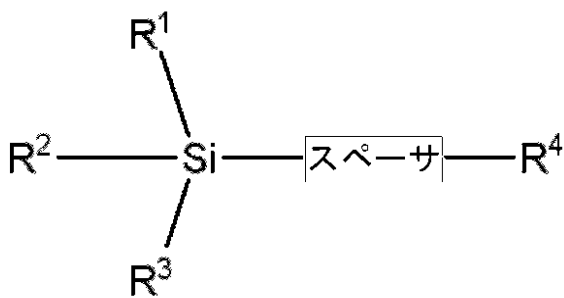
20

である化合物も特に開示する。加えて、本明細書では、「スペーサ」が不在であり、Yが—(O—CH₂—CH₂)_n—である化合物を開示する。

【0036】

本明細書では、式III、IV及びV：

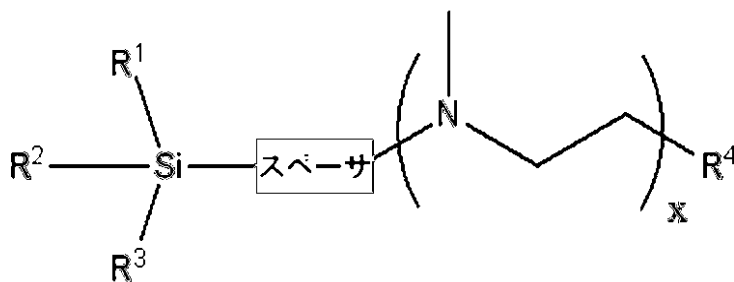
【化 1 6】



30

式III、

【化 1 7】

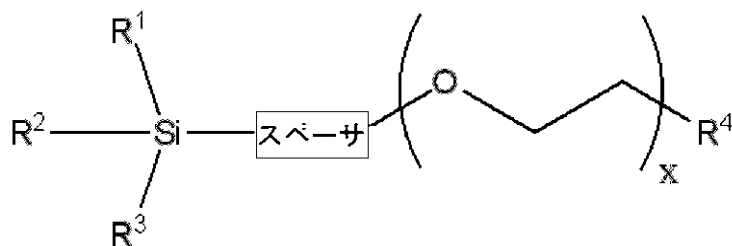


40

式IV、

及び

【化 18】



式 V

10

のいずれかで示す構造を有する化合物も開示し、

R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキル及びハロゲンから成る群から選択され、「スペーサ」は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキレン、アルケニレン又はアルキニレンであり、各 R^4 は同一又は異なり且つシアノ（ $-\text{CN}$ ）、シアネート（ $-\text{OCN}$ ）、イソシアネート（ $-\text{NCO}$ ）、チオシアネート（ $-\text{SCN}$ ）及びイソチオシアネート（ $-\text{NCS}$ ）から成る群から選択され、各下付き文字「 n 」は同一又は異なり且つ1～15の整数であり、「 x 」は1～15の整数である。本発明には、本明細書に記載の式 I ～ V の化合物の1種以上を塩、好ましくはリチウム含有塩と組み合わせて含む電解質組成物も含まれる。

【0037】

20

R^1 、 R^2 及び R^3 は任意で $C_1 \sim C_3$ アルキル、クロロ及びフルオロから成る群から選択し得て、 R^4 は任意でシアノになり得る。

【0038】

本発明の化合物が式 I I を含む場合、 R^1 及び R^3 は任意で $C_1 \sim C_3$ アルキル（又は単純にメチル）、クロロ及びフルオロから成る群から選択し得る。各「 n 」は任意で且つ独立して1～5の整数である。 R^4 は任意でシアノになり得る。

【0039】

本発明の化合物が式 I I I ～ V のいずれかを含む場合、 R^1 、 R^2 及び R^3 は任意で $C_1 \sim C_3$ アルキル、クロロ及びフルオロから成る群から選択し得る。式 I I I ～ V の化合物の幾つかのバージョンにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つはハロゲンであり、式 I I I ～ V の化合物の他のバージョンにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2つはハロゲンである。「スペーサ」は任意で $C_2 \sim C_4$ 直鎖又は分岐アルキレンになり得る。 R^4 は任意でシアノになり得る。

30

【0040】

本発明の化合物が式 I I I ～ V のいずれかを含む場合、 R^1 、 R^2 及び R^3 は任意で $C_1 \sim C_3$ アルキル、クロロ及びフルオロから成る群から選択し得る。式 I ～ V の化合物の幾つかのバージョンにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つはハロゲンであり、式 I ～ V の化合物の他のバージョンにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2つはハロゲンである。「スペーサ」は任意で $C_2 \sim C_4$ 直鎖又は分岐アルキレンになり得る。 R^4 は任意でシアノになり得る。式 I I の化合物の特定のバージョンにおいて、「 x 」は任意で1～4になり得る。

40

【0041】

本発明の化合物の全てのバージョンにおいて、「ハロゲン」はフルオロ、クロロ、ブromo及びヨードを含む。フルオロ及びクロロは好ましいハロゲン置換基である。用語「リチウム含有塩」には明確に、以下に限定するものではないが、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、リチウムアルキルフルオロホスフェート及びリチウムビス（キレート（*chelato*））ボレートが含まれる。

【0042】

用語「カーボネート」とは、制限なく、少なくとも1つの CO_3 （すなわち、 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ ）

50

=O) - O) 部分を含む任意の化合物のことであり、有機カーボネート、環状カーボネート等が含まれる。

【0043】

本明細書では、上で開示の化合物及びそのような化合物のそれぞれ又は組み合わせ全てを総称的に「OS」化合物と称する。

【0044】

本明細書では、これまでの段落に記載された1種以上のOS化合物をイミドと組み合わせて含む電解質組成物も開示する。本明細書では、そのような電解質組成物を含む電気化学デバイスも開示する。本明細書で開示の化合物は、ありとあらゆる種類の電荷貯蔵デバイス（例えば、セル、バッテリー、キャパシタ等）で使用するための電解質の調合に極めて有用である。

10

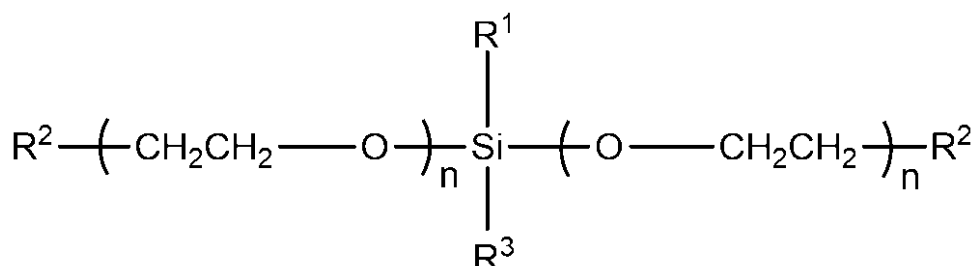
【0045】

明細書全体を通して、様々な有機ケイ素化合物をより簡単に記載するのに多数の省略した略語を用いる。以下の約束事を用いる。

【0046】

nNDnN化合物は一般式：

【化19】



20

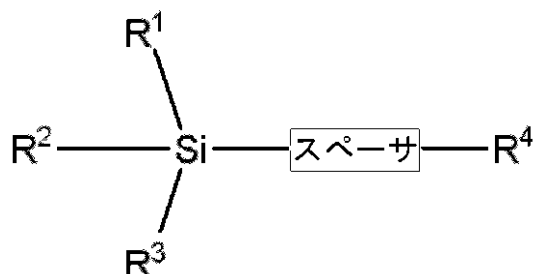
を有し、 R^1 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルから成る群から選択され、各 R^2 は同一又は異なり且つ独立してシアノ（-CN）、シアネート（-OCN）、イソシアネート（-NCO）、チオシアネート（-SCN）及びイソチオシアネート（-NCS）から成る群から選択され、2つの下付き文字「n」は同一又は異なり且つ独立して1～15である整数である。したがって、例えば、1ND1Nは、 R^1 及び R^3 がメチル（すなわち、 C_1 ）であり両方の下付き文字「n」が1である化合物である。

30

【0047】

F_nS_nMN化合物は一般式：

【化20】



40

を有し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル（好ましくは、メチル）及びハロゲン（好ましくは、F）から成る群から選択され、「スペーサ」は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐二価炭化水素（すなわち、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン）であり、 R^4 はシアノ（-CN）、シアネート（-OCN）、イソシアネート（-NCO）、チオシアネート（-SCN）及びイソチオシアネート（-NCS）から成る群から選択される。S_nMNと称される化合物は同じ構造を有し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル（好ましくは、メチル）から成る群から選択され

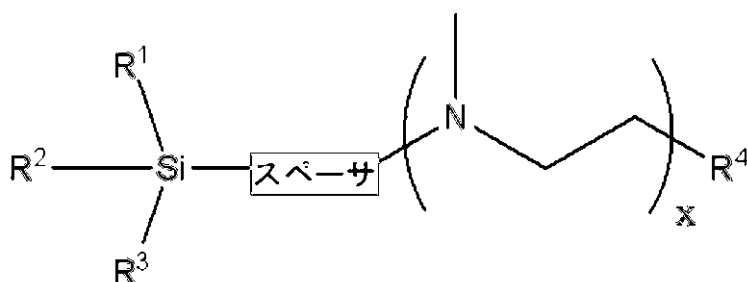
50

る。

【0048】

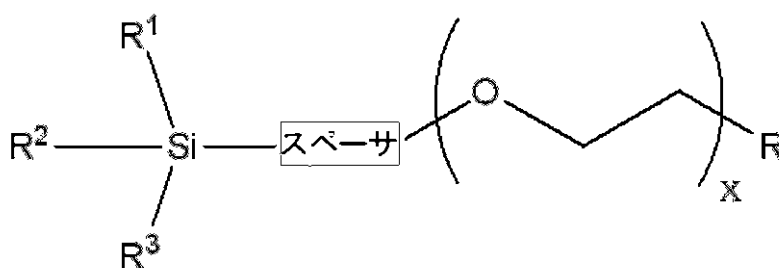
本明細書で開示の関連化合物は構造：

【化21】



10

及び



20

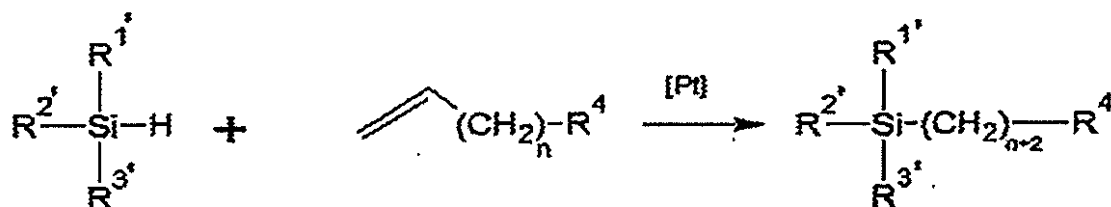
を有し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一又は異なり且つ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル（好ましくは、メチル）及びハロゲン（好ましくは、F）から成る群から選択され、「スペーサ」は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐二価炭化水素（すなわち、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン）であり、 R^4 はシアノ（ $-CN$ ）、シアネート（ $-OCN$ ）、イソシアネート（ $-NCO$ ）、チオシアネート（ $-SCN$ ）及びイソチオシアネート（ $-NCS$ ）から成る群から選択され、「x」は1～15、好ましくは1～4の整数である。

【0049】

30

本明細書で開示の化合物は多数の異なる経路で生成できる。化合物の生成に用いることができる一般的なアプローチは以下の通りである。

【化22】



$R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} = \text{アルキル、ハロゲン}$
(すなわちC1)

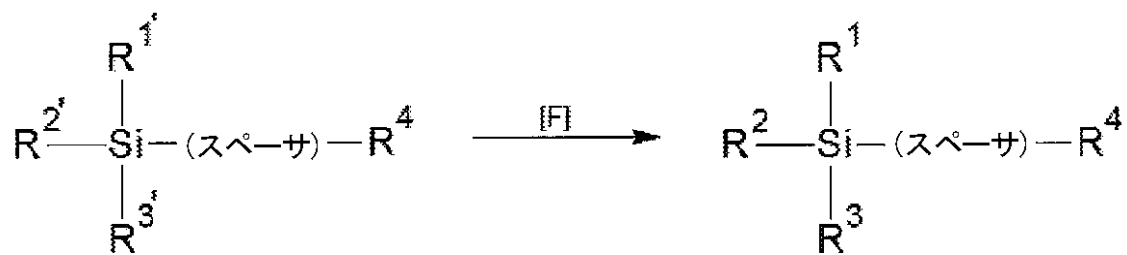
40

様々なR基は本明細書において定義した通りである。「n」は正の整数である。

【0050】

本明細書で開示の化合物は以下のアプローチでも生成できる。

【化 2 3】


 $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} = \text{アルキル、塩化物}$

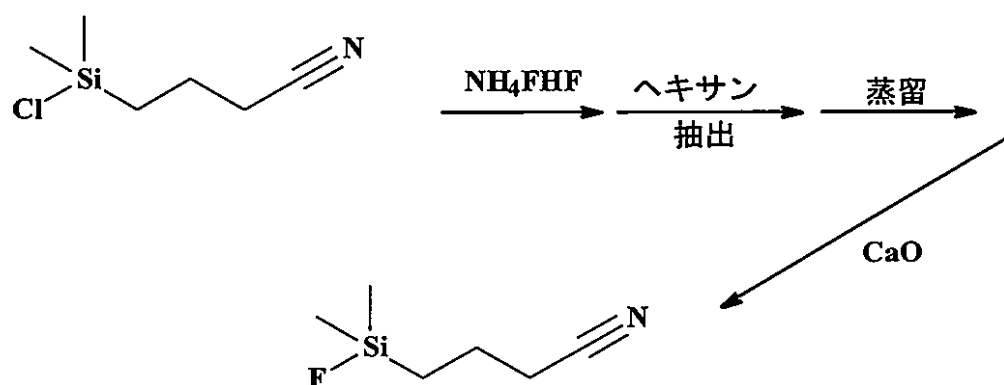
10

 $R^1, R^2, R^3 = \text{アルキル、フッ化物}$

【0051】

本明細書で開示の化合物は、以下の反応スキームを含めた多数の特定の経路でも生成される。

【化 2 4】

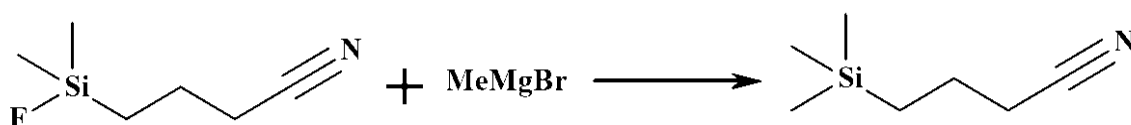


20

及び

【化 2 5】

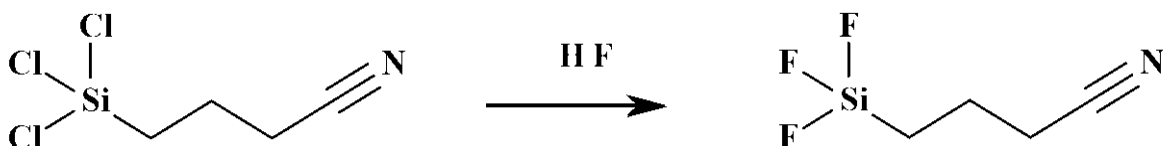
30



及び

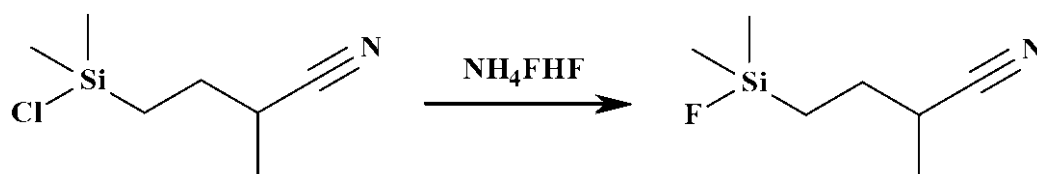
【化 2 6】

40



及び

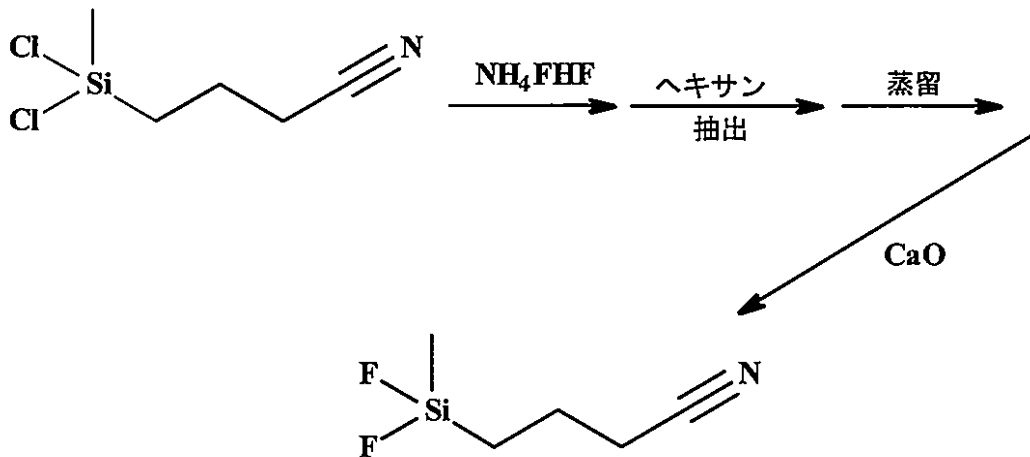
【化 2 7】



50

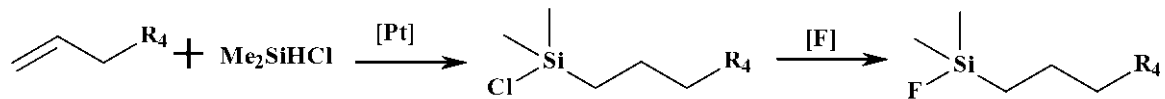
及び

【化 2 8】



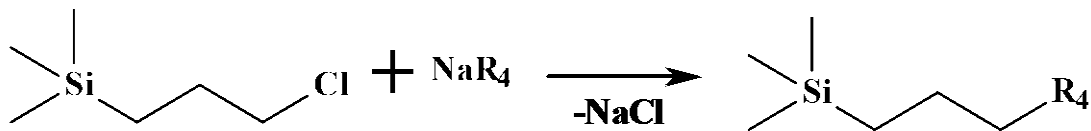
及び

【化 2 9】

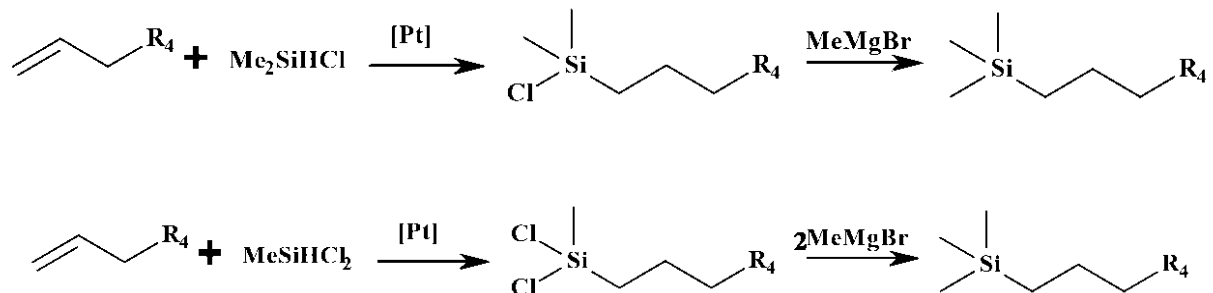


及び

【化 3 0】

(R⁴は上で定義した通りである) 及び

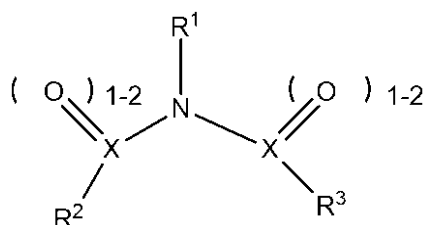
【化 3 1】



【0052】

本明細書において、「イミド」は窒素原子に結合した2つのアシル基を含む化合物と定義され、すなわち：

【化 3 2】



であり、R¹、R²及びR³は同一又は異なり且つ極めて多種多様な原子になり得て、水素

10

20

30

40

50

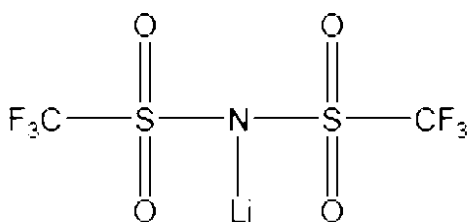
、ハロゲン、金属、脂肪族基（置換又は非置換、直鎖、分岐又は環状）、アリール基（置換又は非置換）、カーボネート、環状カーボネート等が含まれる。R¹は不在にもなり得て、この場合、中心の窒素原子は負の電荷を有し且つ塩を形成できる。「x」は少なくとも1つのアシル基をサポートする任意の原子であり、例えば炭素（炭素原子1つあたり1つのアシル基しかサポートしない）又は硫黄であり、硫黄は硫黄原子1つあたり2つのアシル基をサポートできる（すなわち、X及びその付随アシル部分はスルホン基を規定する）。

【0053】

「イミド塩」は、本明細書で定義した「イミド」を含有する任意の塩である。この文脈での使用において、「塩」は、酸の塩基との反応で生じる化学化合物というその慣用的な意味を有する。本発明の電解質組成物で可以使用する例示的なイミド塩には、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）（すなわち、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドリチウム塩、Sigma-Aldrichカタログ番号449504）が含まれる。LiTFSIは、幾つかの国際的なサプライヤにより供給される市販品である。

10

【化33】



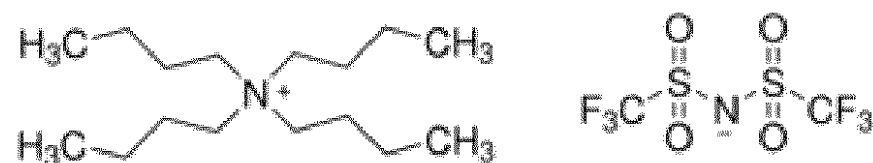
20

【0054】

TFSIアニオンは他にも多数のイミド塩を形成し、これらは明確に、「イオン液体」と称されることもあるイミド塩を含め、用語「イミド塩」の範囲内に含まれ、以下を含む。

テトラブチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンイミド）（Flukaカタログ番号86838）

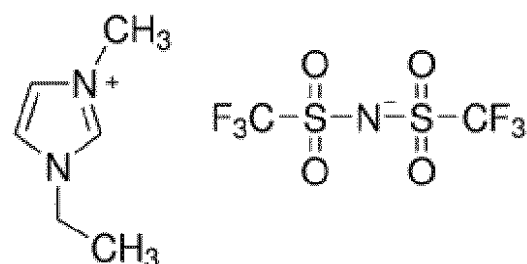
【化34】



30

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（Flukaカタログ番号11291）

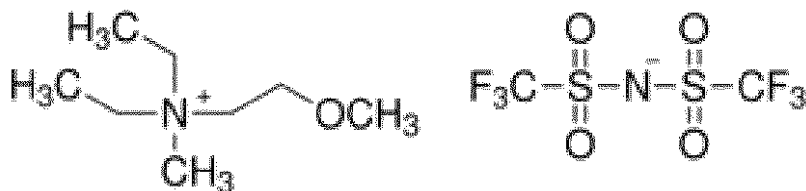
【化35】



40

ジエチルメチル（2-メトキシエチル）アンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（Sigma-Aldrichカタログ番号727679）

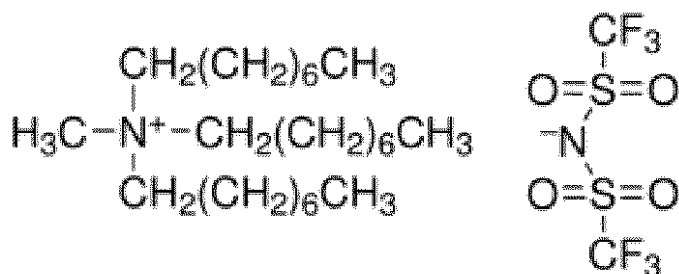
【化 3 6】



メチルトリオクチルアンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（Fluka カタログ番号 00797）

【化 3 7】

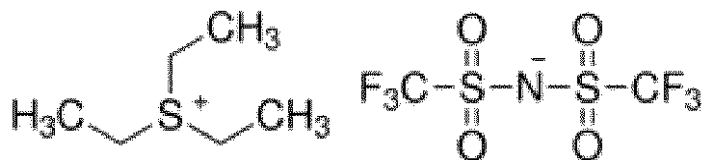
10



トリエチルスルホニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（Fluka カタログ番号 8748）

20

【化 3 8】

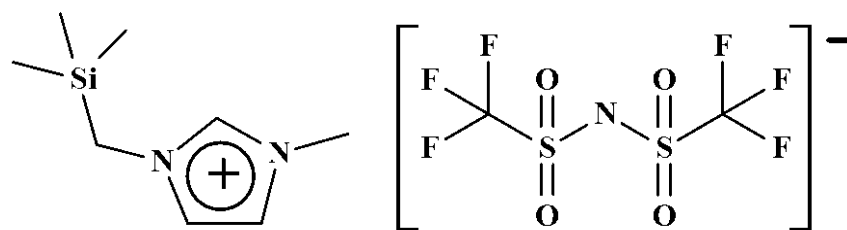


【0055】

本発明で利用できるイミド塩の追加の例は科学文献に記載されている。例えば、J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21576-21585 を参照のこと。この文献には、以下の構造：

30

【化 3 9】



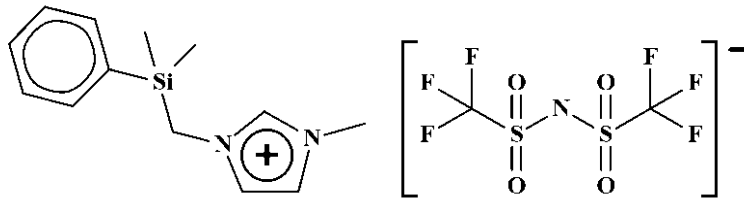
を有するイミド塩が記載されている。J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4819-4829 も参照のこと。

40

【0056】

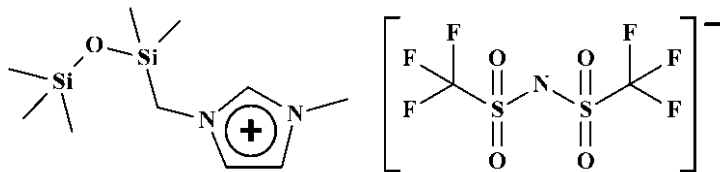
構造的に関連したイミド塩も、Chem. Commun., 2011, 47, 11969-11971 に記載されている。

【化 4 0】



および

10

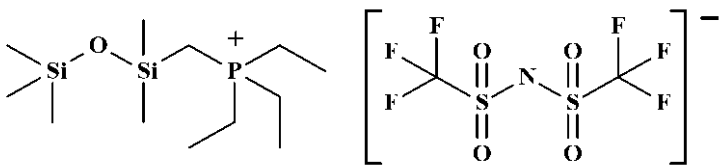


【 0 0 5 7】

さらなるイミド塩は Ionics (2014) 20:1207-1215 に記載されており、本明細書で開示及び請求の組成物で使用し得て、

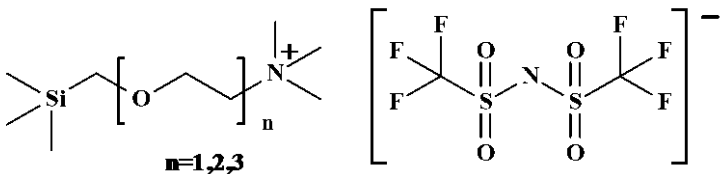
【化 4 1】

20



および

30



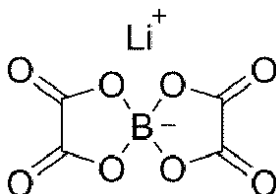
を含む。

【 0 0 5 8】

「LiBOB」とは、リチウムビス（オキサラト）ボレートのことである。

【化 4 2】

40



【 0 0 5 9】

明記されるか否かに関わらず、本明細書に記載の要素及び方法ステップは任意の組み合わせで用いることができる。

【 0 0 6 0】

そうではないと明記されない限り又は組み合わせに言及した際の文脈から反対であるとはっきりと含意されない限り、本明細書における方法ステップの組み合わせは全て任意の順序で行うことができる。

50

【0061】

本明細書において、要旨から明らかにそうではない場合を除いて、単数形は複数の指示物を含む。

【0062】

本明細書における数値範囲には、具体的に開示されているか否かに関わらず、その範囲に含まれる全ての数字及び数字の部分集合が含まれるものとする。さらに、これらの数値範囲は、その範囲内の任意の数字又は数字の部分集合を対象とした請求項をサポートすると解釈される。例えば、1～10と開示した場合、2～8、3～7、5～6、1～9、3、6～4、6、3、5～9、9等の範囲をサポートすると解釈される。

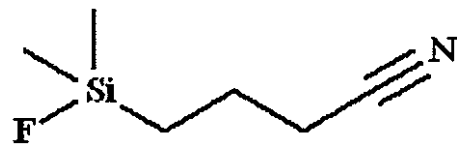
【0063】

本明細書で開示の化合物及び組成物は本明細書に図示及び記載のパーツの特定の構成及び配置に限定されず、請求項の範囲内となるようなその改変された形態をも含むと理解される。

【0064】

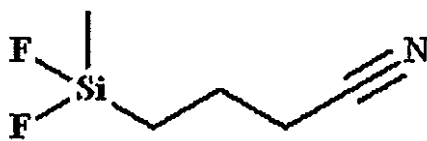
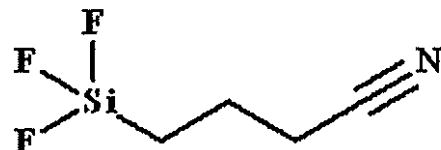
開示の電解質組成物で利用できる種類の有機ケイ素化合物は、炭素－窒素二重又は三重結合を含む1種以上の末端置換基の形態の共通する構造的特徴、例えばシアノ（ $R-C\equiv N$ ）、シアネート（ $R-O-C\equiv N$ ）、イソシアネート（ $R-N=C=O$ ）、チオシアネート（ $R-S-C\equiv N$ ）及び／又はイソチオシアネート（ $R-N=C=S$ ）を有する有機ケイ素化合物である。好ましい化合物に含まれるのは、以下の構造体である。

【化43】

1S₃MNF1S₃MN

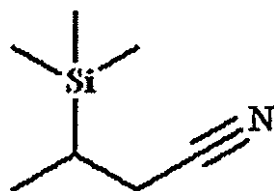
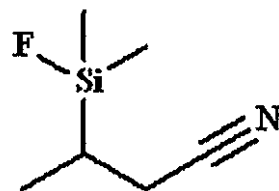
4-（トリメチルシリル）ブタンニトリル
3-シアノプロピルトリメチルシラン

4-（フルオロジメチルシリル）ブタンニトリル
3-シアノプロピルジメチルフルオロシラン

DF1S₃MNTF1S₃MN

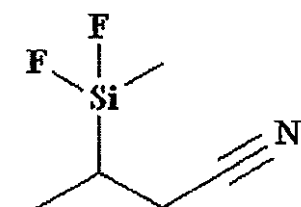
4-（ジフルオロメチルシリル）ブタンニトリル
3-シアノプロピルメチルジフルオロシラン

4-（トリフルオロシリル）ブタンニトリル
3-シアノプロピルトリフルオロシラン

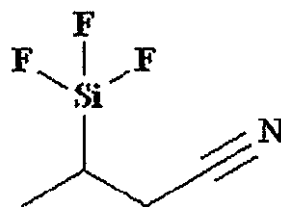
イソ1S₃MNイソF1S₃MN

3-（トリメチルシリル）ブタンニトリル

3-（フルオロジメチルシリル）ブタンニトリル

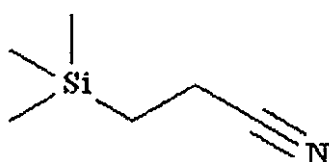
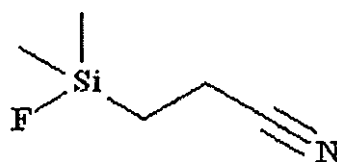
イソDF1S₃MN

3- (ジフルオロメチルシリル) ブタンニトリル

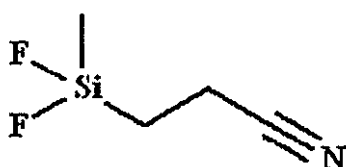
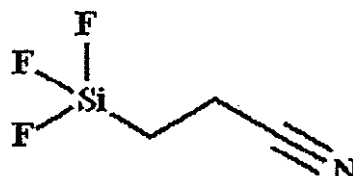
イソTF1S₃MN

3- (トリフルオロシリル) ブタンニトリル

10

1S₂MN3- (トリメチルシリル) プロパンニトリル
2-シアノエチルトリメチルシランF1S₂MN3- (フルオロジメチルシリル) プロパンニトリル
2-シアノエチルジメチルフルオロシラン

20

DF1S₂MN3- (ジフルオロメチルシリル) プロパンニトリル
2-シアノエチルメチルジフルオロシランTF1S₂MN3- (トリフルオロシリル) プロパンニトリル
2-シアノエチルトリフルオロシラン

30

【0065】

本発明の電解質において特に注目すべきことは、OS化合物をイミド化合物全般（リチウム含有イミド塩）、特にLiTFSIと調合した場合の、追加のカーボネート添加剤の存在下及び不在下の両方での、全く予期せぬ相乗作用である。イミド塩と混合したOS化合物を含む電解質組成物は、予期せず改善された電気化学的及び熱的性質を示す。したがって、本明細書で開示するのは、OS化合物をイミドと組み合わせて含む改善された電解質である。

40

【0066】

ここで図面を参照するが、イミド塩は、OS化合物とブレンドすると、カーボネート添加剤とだけ組み合わせたOS化合物から成る電解質より低いアルミニウム酸化電位を有する電解質組成物をもたらすことが判明している。後述するように、OS化合物とLiTFSIとの組み合わせは、NMC+LiTFSI、OS濃度約0.1～約1.0MでのDSC試験で相乗効果を示す（この範囲を超える及び下回る濃度は明確に、添付の請求項の範囲内にある）。この結果は、完全なセル及び他の電気化学デバイスにおける、酷使に対する改善された耐性についての基本的な性質を示す。イミド塩は過去にもリチウムイオンバッテリーで使用されたことがある。しかしながら、カーボネートだけの電解質と共に使用した場合の著しいアルミニウム腐食及び高電圧での電気化学的ブレイクダウンから、その使

50

用には限界があった。本明細書に記載の電解質、すなわちイミド塩と組み合わせたOS化合物は、イミド塩含有電解質による、リチウムイオンバッテリー及び他の電気化学デバイスにおける大きく改善された熱及び電気化学的安定性の達成を可能にする。

【0067】

図1は、本明細書で開示の電解質組成物が示す上昇したAl酸化電位を示す。図1は、様々な有機ケイ素電解質組成物について電流 (mA/cm^2) 対電位 E_{we}/V を記録した一連のトレースを示す。トレースは、慣用の3電極構成において1.5mmのAl作用電極(「we」)を使用して生成した(本明細書で提示したサイクリックボルタメトリデータは全てこの同じ1.5mmのAl作用電極を使用して収集した)。試験した電解質組成物には、カーボネート添加剤及びLiTFSI及びLiPF₆と組み合わせたOS化合物が含まれる。図1において特に関連しているのは、試験した組成物で見られた最も低いAl腐食が0.25MのLiTFSI及びOSについてであったことである。加えて、OS+LiTFSIは、カーボネート+LiTFSI塩、LiTFSI+LiPF₆塩とブレンドしたカーボネートだけから成る組成物より低い腐食度を有した。試験した様々な電解質組成物を表1.1にまとめる。得られた酸化電圧を表1.2に示す。表1.3は、試験した様々な電解質組成物を試験結果を提示した図とマッチさせている。

【0068】

【表1】

表1.1: 試験した電解質組成物

電解質組成物		
塩	溶媒	
	F1S ₃ MN	EC/EMC (3/7v)
1M LiPF ₆	ZP815	EPG2
1M LiTFSI	ZT817	ET1088
0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	ZP1110	EP1129

【0069】

【表2】

表1.2: 酸化電圧

電解質	酸化電圧 @ 1 mA/cm ²
EPG2-03	>8V
ET1088-01	5.0V
EP1129-01	>8V
ZP815-17	>8V
ZT817-02	6.2V
ZP1110-01	>8V

【 0 0 7 0 】

【 表 3 】

表 1. 3 : 図で使用する電解質コードによる電解質組成物

図	電解質コード	溶媒	塩	添加剤
1	ET1088	EC/EMC: 30/70 体積%	1M LiTFSI	なし
	ZT817	100% F1S ₃ MN	1M LiTFSI	なし
	ZP815	100% F1S ₃ MN	1M LiPF ₆	なし
	EPG2	EC/EMC: 30/70 体積%	1.2M LiPF ₆	なし
	EP1129	EC/EMC: 30/70 体積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	なし
	ZP1110	100% F1S ₃ MN	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	なし
8	(1) EP1094	EC/EMC: 30/70 体積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	2% VC
	(2) EPG6	EC/EMC: 30/70 体積%	1M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(3) ZP1102	F1S ₃ MN /EC/DEC: 2/2 /6 体積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(4) ZP967	F1S ₃ MN /EC/EMC: 2/2 /6 体積%	1M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(5) ZP1132	F1S ₃ MN /EMC: 5/5 体 積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(6) ZP937	F1S ₃ MN /EMC: 5/5 体 積%	1M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(7) ZP1131	F1S ₃ MN /EC: 8/2 体 積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	(8) ZP826	F1S ₃ MN /EC: 8/2 体 積%	1M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
12	ZT1534	98% F1S ₃ MN	1M LiTFSI	2% VC + 0.1M Li DFOB
	ZT1529	F1S ₃ MN /EC: 78/20 体積%	1M LiTFSI	2% VC + 0.05M L iBOB
	ZP826	F1S ₃ MN /EC: 78/20 体積%	1M LiPF ₆	2% VC + 0.05M L iBOB
	ZP1533	98% F1S ₃ MN	1M LiPF ₆	2% VC + 0.1M Li DFOB
13	XT1532	98% F1S ₃ M2	1M LiTFSI	2% VC + 0.1M Li DFOB
	XT1530	F1S ₃ M2/EC: 78/20 体 積%	1M LiTFSI	2% VC + 0.05M L iBOB
	XP1531	98% F1S ₃ M2	1M LiPF ₆	2% VC + 0.1M Li DFOB
	XP490	F1S ₃ M2/EC: 79/20 体 積%	1M LiPF ₆	1% VC + 0.05M L iBOB
9A	EPG2	EC/EMC: 30/70 体積%	1.2M LiPF ₆	なし
	ET1088	EC/EMC: 30/70 体積%	1M LiTFSI	なし
	EP1129	EC/EMC: 30/70 体積%	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	なし
9B	EPG2	EC/EMC: 30/70 体積%	1.2M LiPF ₆	なし

10

20

30

40

50

	ZP815	100% F1S ₃ MN	1M LiPF ₆	なし
	ZP817	100% F1S ₃ MN	1M LiTFSI	なし
	ZP1110	100% F1S ₃ MN	0.25M LiTFSI + 0.75M LiPF ₆	なし
11	EP1173	EC/EMC/DEC (3/3.5/3 .5v)	0.1M LiTFSI + 1 M LiPF ₆	1%VC, 1%PS 0.1M LiBOB, 0.1M LiDFOB
	ZP1168	F1S ₃ MN /EC/EMC/DEC (2/2/3/3v)	0.1M LiTFSI + 1 M LiPF ₆	1%VC, 1%PS 0.1M LiBOB, 0.1M LiDFOB

10

【0071】

図2A及び2Bは、LiTFSIと組み合わせたOS3を含む電解質組成物がAlと安定であり且つ酸化孔食（カーボネート／OS電解質で起きる問題点である）を起こさないことを示す。図2Aは30℃でのサイクリックボルタモグラムトレースであり、図1の3電極構成（1.5mmのAl作用電極）を使用し、電解質組成物は1MのLiTFSI及びEC／EMCを含む。トレースは第10サイクルを記録する。図2Bは、様々な有機ケイ素電解質組成物対Al作用電極について電流（mA／cm²）対電位E_{we}／Vを記録した一連のトレースを示す（詳細については本文を参照のこと）。トレースは30℃で記録した。全ての測定を慣用の3電極セルにおける1.5mmのAl作用電極で第10サイクルについて行った。図2Aは、1MのLiTFSI+EC／EMC（3：7v）についての結果を示す。図2Aは、

20

- 1) 1MのLiTFSI+F1S₃MN
 - 2) 0.25MのLiTFSI+0.75MのLiPF₆+EC／EMC（3／7v）
 - 3) 0.25MのLiTFSI+0.75MのLiPF₆+F1S₃MN
- についての結果を示す。

【0072】

図3A、図3B、図3C及び図3Dは30℃での一連のボルタモグラムであり、本明細書で開示の有機ケイ素ー及びイミド含有電解質の性能を対応するカーボネート含有電解質と比較している。前述の3電極セルをデータの生成に使用した。この一連のグラフは、カーボネートのみ／イミド系と比較して、本明細書で開示のOS3／イミド溶媒系ではアルミニウム酸化が低下することをはっきりと示している。図3Aは、1MのLiTFSI+EC／EMC、3：7vについての結果を示す。図3Bは、1MのLiTFSI+F1S₃MNについての結果を示す。図3Cは、0.25MのLiTFSI+0.75MのLiPF₆+EC／EMC、3：7vについての結果を示す。図3Dは、0.25MのLiTFSI+0.75MのLiPF₆+F1S₃MNについての結果を示す。

30

【0073】

図4A、4B、4C、4Dの一連のトレースは図3A、3B、3C及び3Dのものに対応するが、（30℃ではなく）50℃で行われた。図4Aは、1MのLiTFSI+EC／EMC、3：7vについての結果を示す。図4Bは、1MのLiTFSI+F1S₃MNについての結果を示す。図4Cは、1MのLiTFSI+EC／EMC（3：7v）の第1サイクルを1MのLiTFSI+F1S₃MNについての対応するトレース上に重ねたものを示す。図4Dは、第10サイクルでの図4Cと同じトレースを示す。

40

【0074】

図5はさらに、LiTFSIと組み合わせた開示のOS3及びカーボネート電解質を使用した場合の50℃でのAlの酸化安定性を示す。図5は、OS3電解質がLiTFSI系中のカーボネートより、特に50℃ではるかに有利であることをはっきりと示している。図は、1.5mmのAl作用電極を備えた慣用の3電極セルを使用した、1MのLi

50

TFSI + EC / EMC 電解質及び 1 M の LiTFSI / F1S3MN 電解質についての 50 °C での重ね合わせたボルタモグラムである。10 サイクルを記録する。

【0075】

図 6 A、6 B 及び 6 C は、本明細書で開示の電解質組成物を使用した場合の 30 °C での A1 の酸化安定性を示す。簡潔に言うと、OS3 化合物を EMC 及び LiTFSI とブレンドした場合、低下したアルミニウム酸化も観察された。第 1 サイクル中の電流密度は OS3 とブレンドした EMC の量に伴って上昇する。10 サイクル後、電流密度は同じレベルまで低下する。図 6 A は、1 M の LiTFSI + F1S3MN についてのトレースである。図 6 B は、1 M の LiTFSI + F1S3MN / EMC (8 / 2 v) についてのトレースである。図 6 C は、1 M の LiTFSI + F1S3MN / EMC (5 / 5 v) についてのトレースである。

10

【0076】

図 7 A、7 B 及び 7 C は図 6 A、6 B 及び 6 C に示す結果に対応するが、50 °C で行った。図 7 A は、1 M の LiTFSI + F1S3MN についてのトレースである。図 7 B は、1 M の LiTFSI + F1S3MN / EMC (8 / 2 v) についてのトレースである。図 7 C は、1 M の LiTFSI + F1S3MN / EMC (5 / 5 v) についてのトレースである。これらの図が証明するように、OS を EMC 及び LiTFSI とブレンドした場合、低下したアルミニウム酸化も観察された。30 °C での結果と同様に、50 °C で、第 1 サイクル中の電流密度は OS3 とブレンドした EMC の量に伴って上昇する。10 サイクル後、電流密度は同じレベルまで低下する。

20

【0077】

本明細書で開示の電解質組成物は、予期せぬ改善された熱安定性も示す。様々な例示的な組成物の熱安定性を示差走査熱量測定 (DSC) を用いて試験することで高温に対するロバスト性を評価した。

【0078】

例えば図 8 は DSC 熱安全性評価である。本明細書に記載の様々な電解質組成物の存在下、脱リチウム化された NCA カソード材料を評価した。OS3 と LiTFSI との組み合わせは、0.25 M の LiTFSI 濃度での NCA での DSC 試験において相乗的な改善を示した。以下の調合物を試験した：EC / EMC (3 / 7 v) 電解質 + 0.25 M の LiTFSI + 0.75 M の LiPF₆ (1)、1 M の LiPF₆ (2)、OS3 / EC / EMC (2 / 2 / 6 v) 電解質 + 0.25 M の LiTFSI + 0.75 M の LiPF₆ (3)、1 M の LiPF₆ (4)、OS3 / EMC (1 / 1 v) 電解質 + 0.25 M の LiTFSI + 0.75 M の LiPF₆ (5)、1 M の LiPF₆ (6)、OS3 / EC (8 / 2 v) 電解質 + 0.25 M の LiTFSI + 0.75 M の LiPF₆ (7)、1 M の LiPF₆ (8)。

30

【0079】

図 9 A 及び 9 B は、様々な電解質の存在下での脱リチウム化された NMC (532) カソード材料を使用した DSC 熱安全性モデリングを示す。完全な詳細については図それぞれを参照のこと。OS3 と LiTFSI との組み合わせは、LiTFSI 濃度約 0.1 ~ 約 1.0 M での NMC での DSC 試験において熱安定性の相乗的な改善を示す。

40

【0080】

図 10 は別の DSC 分析であり、OS3 電解質及び NMC カソードと組み合わせた 0.1 M の LiTFSI を他の電解質組成物と比較している。このトレースは重要である。OS3 及び LiTFSI の組み合わせが、LiTFSI 濃度 0.1 ~ 1.0 M での NMC での DSC 試験において相乗効果を有することを示すからである。

【0081】

全体として、イミドと組み合わせた OS 電解質での DSC 実験は、エネルギー充電した (脱リチウム化) カソードの存在下、強化された熱安定性を示す。予備的な DSC 実験 (データは示さず) を、充電した NMC 及び NCA カソード材料で行っている。OS 系電解質 + LiTFSI を LiPF₆、OS3 + LiPF₆ 及びカーボネート + LiTFSI での

50

カーボネートベースラインと比較した場合、発熱開始温度における著しい改善が達成された。

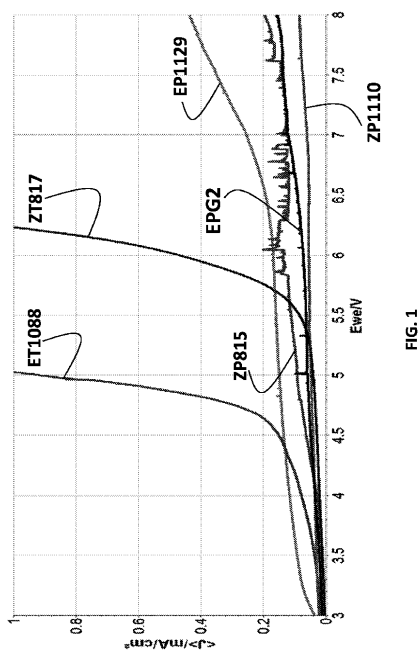
【0082】

DSCデータは、OS溶媒系電解質とイミド塩全般、特にLiTFSIとの間での明瞭な相乗作用をはっきりと示している。酷使に対する耐性を試験するDSCで認められた基本的な利点は、完全なセル構成での安全性及び酷使に関わる利点であると言い換えることができる。1MのLiTFSI及び0.25MのLiTFSI+0.75MのLiPF₆塩調合物の両方が、OS及びブレンドしたOS／カーボネート溶媒と、全ての他の変化形より高い発熱開始温度を示した。一部の調合物に関しては、総熱出力も低かった。電解質組成物をOS電解質中の限られた量（0.1M）のLiTFSI塩で調合しても系の反応性への影響は大きく、カーボネート電解質より安全上の利点が得られる。NMC／グラファイト電極を備えたコインセルで測定したイミド含有OS3電解質対慣用のカーボネート含有電解質の70℃でのサイクル安定性を示すトレースである図11を特に参照のこと。図11に示すように、0.1MのLiTFSIを含有する電解質は優れた高温サイクル性能を有する。

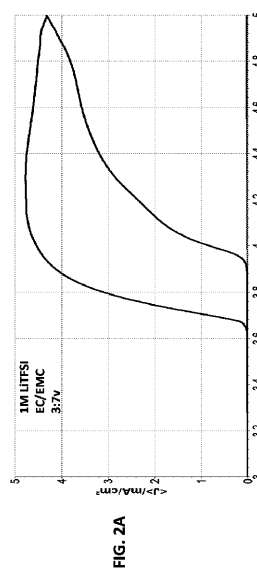
【0083】

図12及び13は同様に、イミド、例えばLiTFSI又はリチウム化合物、例えばLiPF₆と組み合わせてOS3化合物を含む電解質組成物は70℃での300充電／放電サイクル（3.8Vから2.5V）にわたって見事に機能することを示す。これは、慣用の電解質組成物と比較すると、この温度での際立った予期せぬ良好な性能である。

【図1】



【図2A】



【図 2 B】

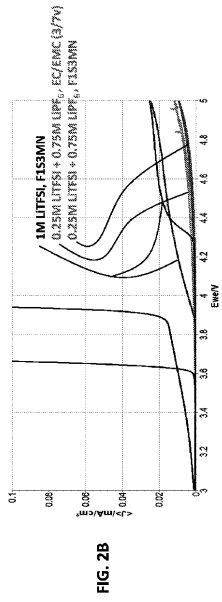


FIG. 2B

【図 3 B】

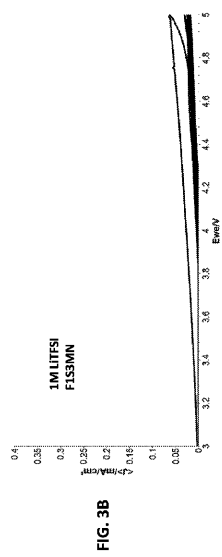


FIG. 3B

【図 3 A】

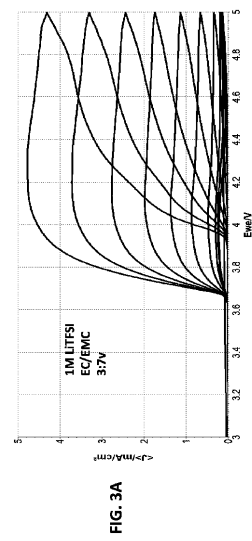


FIG. 3A

【図 3 C】

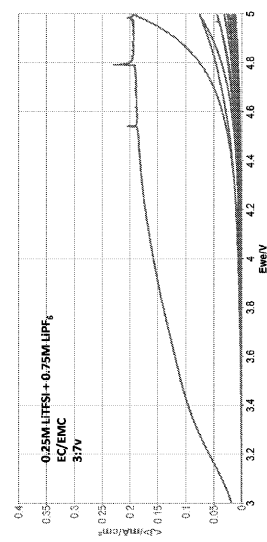
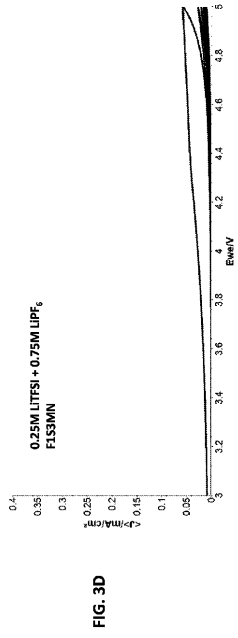
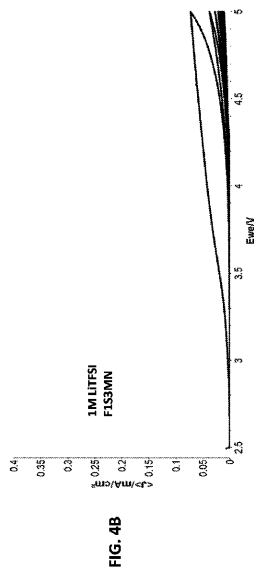


FIG. 3C

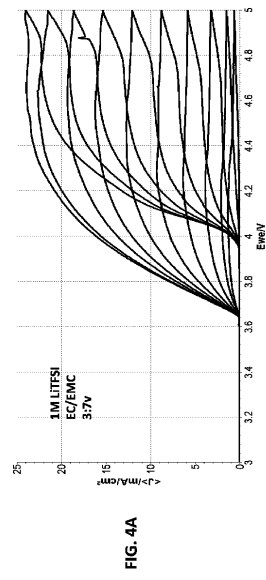
【図 3 D】



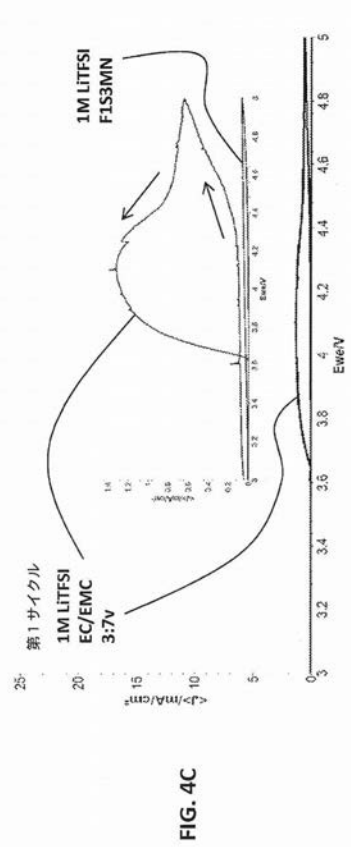
【図 4 B】



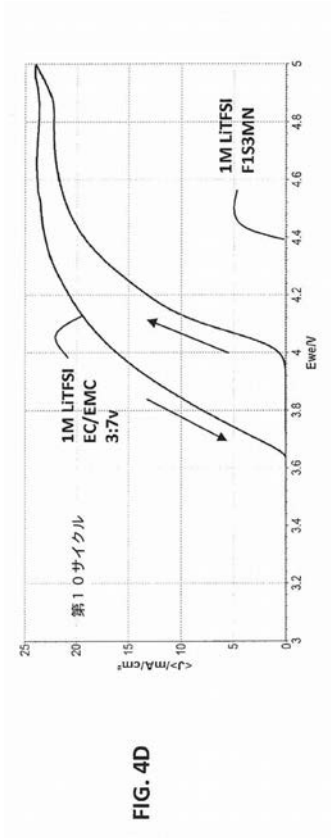
【図 4 A】



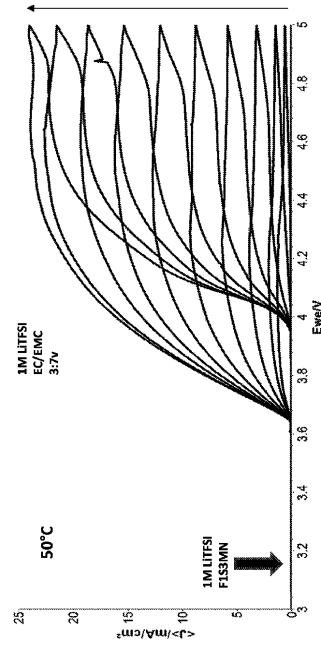
【図 4 C】



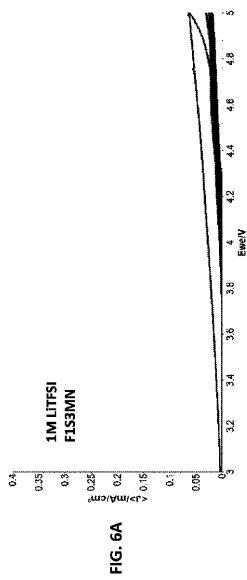
【図 4 D】



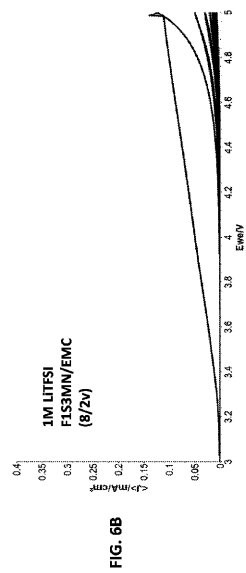
【図 5】



【図 6 A】



【図 6 B】



【図 6 C】

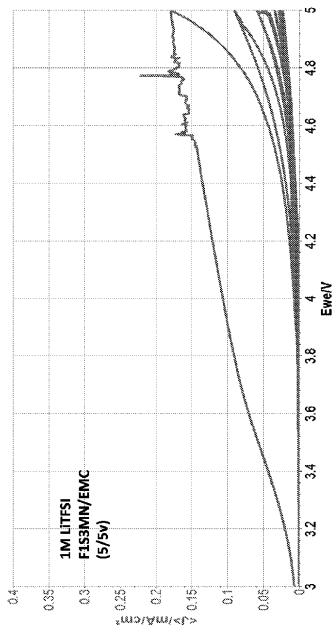


FIG. 6C

【図 7 A】

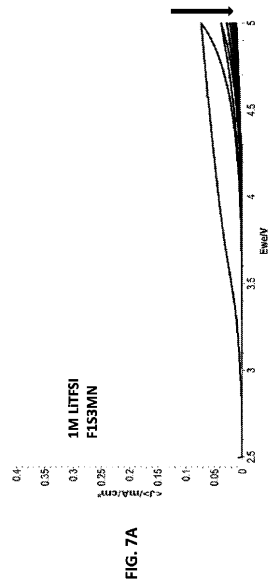


FIG. 7A

【図 7 B】

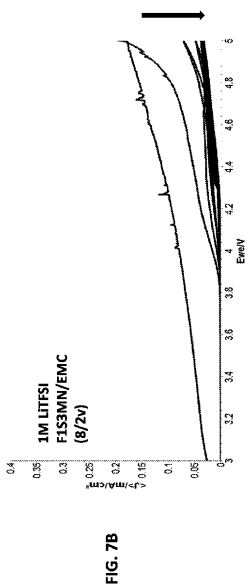


FIG. 7B

【図 7 C】

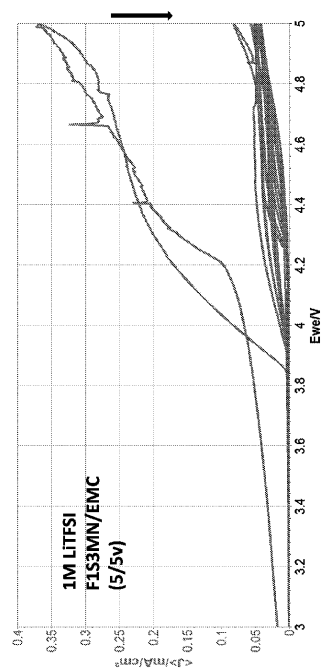


FIG. 7C

【図 8】

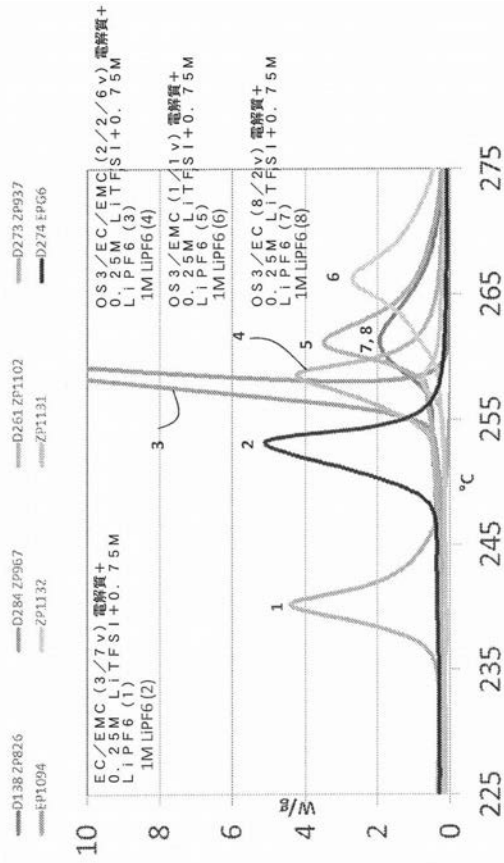


FIG. 8

【図 9 A】

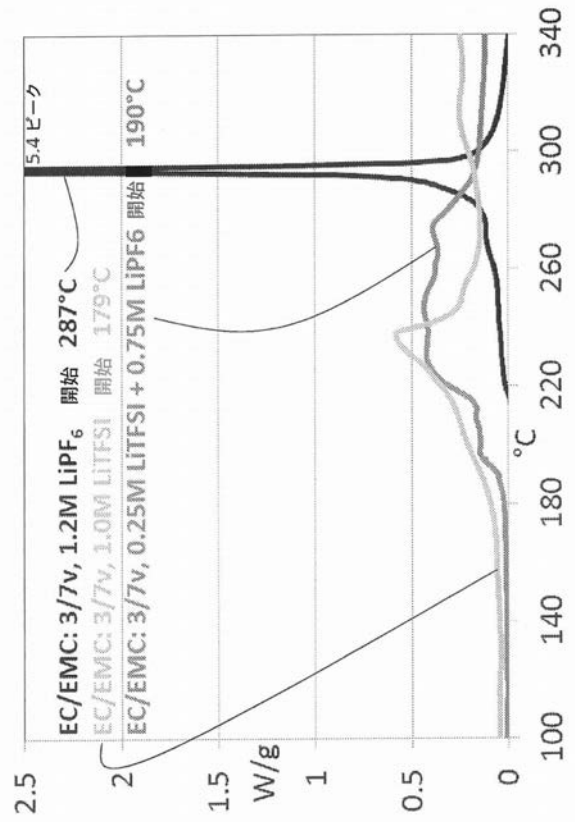


FIG. 9A

【図 9 B】

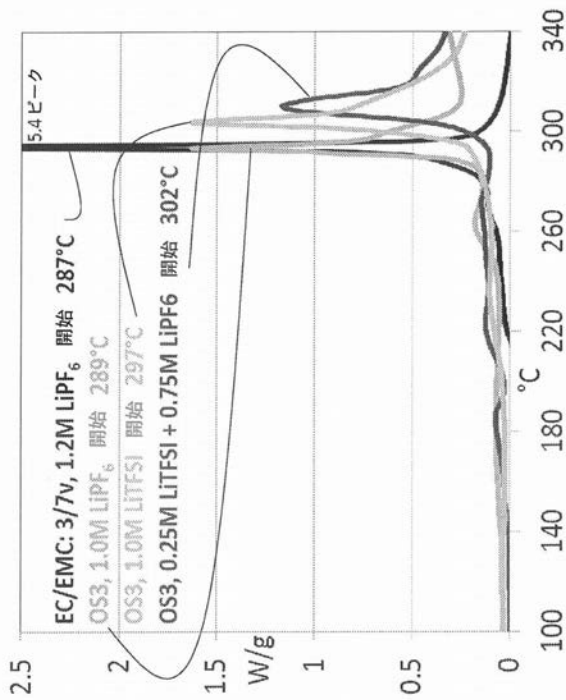


FIG. 9B

【図 10】

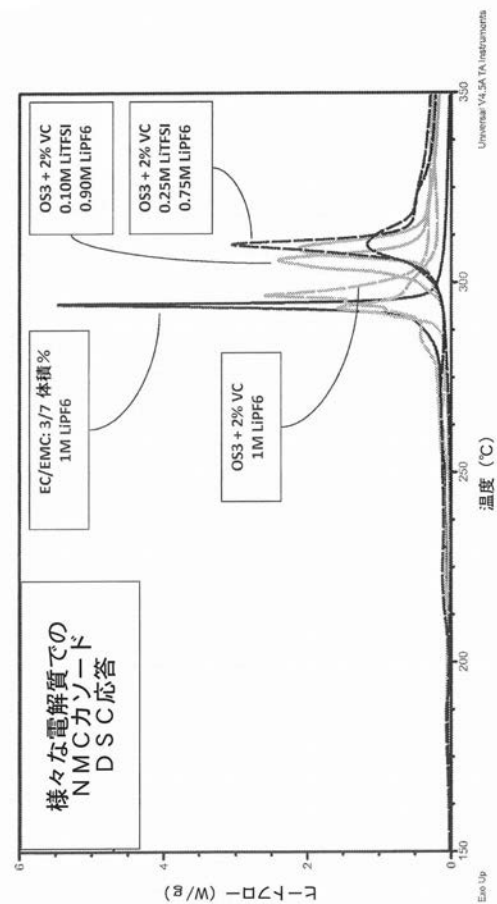
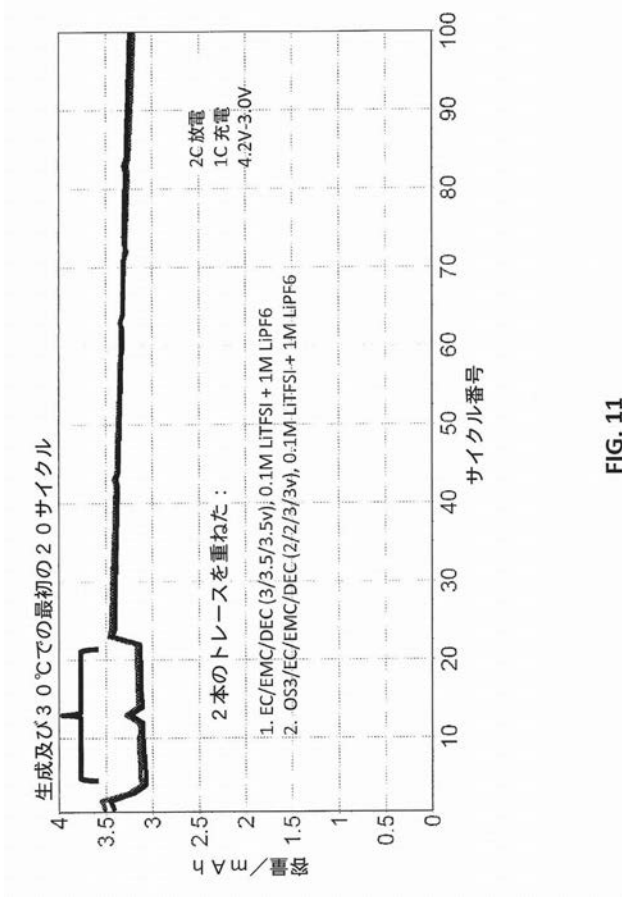
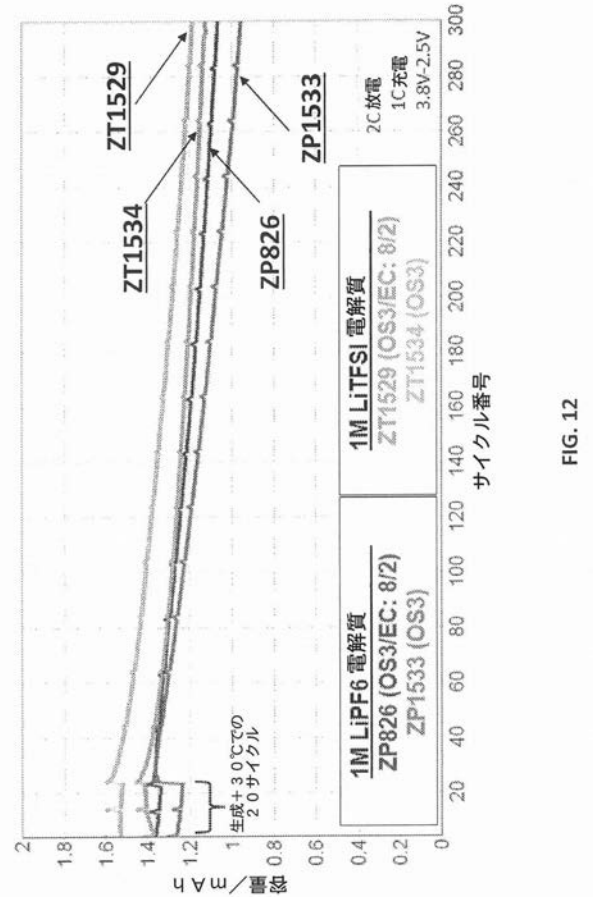


FIG. 10

【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】

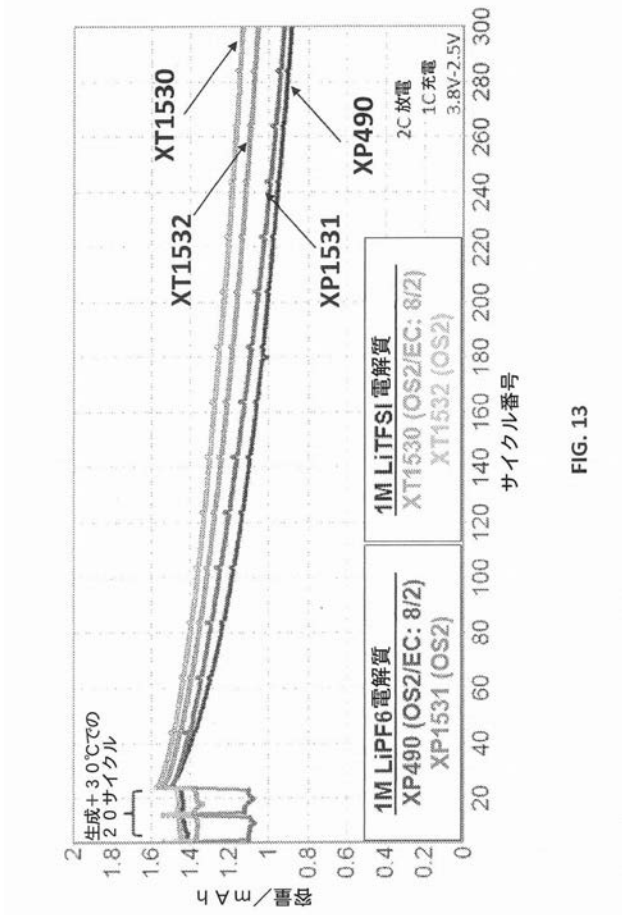


FIG. 13

FIG. 12

FIG. 11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/053699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 10/0567 (2015.01) CPC - H01M 10/0567 (2015.10) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - H01M 10/0567 (2015.01) CPC - H01M 10/0567 (2015.10) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 252/182.1; IPC(8) - H01M 10/0567 (2015.01); IPC(8) - H01M 10/0567 (2015.01); CPC - H01M 10/0567 (2015.10) (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, STN, Google Scholar Search terms used: silicon, silan*, silyl, imide, sulfonimid*, sulfonamid*, salt, electrolyt*, corrosion, current		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	✓ CN 103579677 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE ACADEMY OF SCIENCES SHANGHAI TUER INDUSTRY DEVELOPMENT SUZHOU FLUOLYTE) 12 February 2014 (12.02.2014) see translation	1, 24
Y	JP 2000243440 A (MITSUI CHEMICALS) 08 September 2000 (08.09.2000) see translation	2, 3, 5-11, 13, 14
Y	JP 2000243440 A (MITSUI CHEMICALS) 08 September 2000 (08.09.2000) see translation	2, 3, 5-11, 13, 14
A	US 2014/0023932 A1 (ZHANG et al) 23 January 2014 (23.01.2014) entire document	1-24
A	US 2012/0121974 A1 (TIKHONOV et al) 17 May 2012 (17.05.2012) entire document	1-24
A	✓ CN 104072533 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION) 01 October 2014 (01.10.2014) entire document	1-24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 November 2015		Date of mailing of the international search report 28 DEC 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H 0 1 G 11/62 (2013.01)		H 0 1 G 11/62	
H 0 1 G 11/64 (2013.01)		H 0 1 G 11/64	

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

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100162422
弁理士 志村 将

(72)発明者 ドゥ ポン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 9 0 サン プレイリー ケルヴィントン ドライヴ
5 2 5 # 4

(72)発明者 ポリーナ マイケル
アメリカ合衆国 メリーランド州 2 0 1 7 5 エルクリッジ ミルストリーム コート 7 9 7
5

(72)発明者 ウスレー モニカ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 5 マディソン マリネット トレイル 3 3 0

(72)発明者 ギルバート デボラ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1 フィッツバーグ サンフラワー ドライヴ 2
7 3 5

(72)発明者 ジョウ リウ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 6 2 ミドルトン マニトー コート 3 8 2 6

(72)発明者 ジョンソン トビアス
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 4 マディソン バーニング ウッド ウェイ 9
1 7

Fターム(参考) 5E078 AA08 AB01 AB02 DA03 DA06 DA14
5H029 AJ05 AJ12 AK01 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 HJ02 HJ17