

(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2010-528431

(P2010-528431A)

(43) 公表日 平成22年8月19日 (2010.8.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-509491 (P2010-509491)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月19日 (2008.5.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年1月19日 (2010.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/064117
 (87) 国際公開番号 W02008/147751
 (87) 国際公開日 平成20年12月4日 (2008.12.4)
 (31) 優先権主張番号 60/931,266
 (32) 優先日 平成19年5月22日 (2007.5.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506004300
 タイアックス エルエルシー
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 O
 2 1 4 O、ケンブリッジ、エイコーン パ
 ーク 1 5 番地
 (74) 代理人 100087701
 弁理士 稲岡 耕作
 (74) 代理人 100101328
 弁理士 川崎 実夫
 (72) 発明者 オフェル、デイビッド
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 O
 2 4 9 2、ニードム、マーケット ツリー
 ロード 1 9 番地

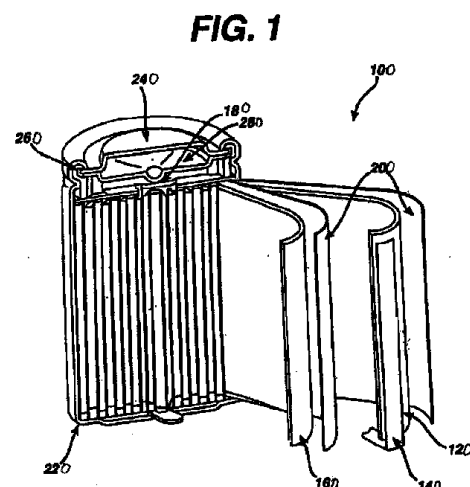
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電界液及びこれを含む電気化学装置

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、アルカリ金属の可逆的な放出と吸蔵が可能な陽極と、アルカリ金属の可逆的な放出と吸蔵が可能な陰極と、1つまたはそれ以上の溶解されたリチウム塩、1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄と1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒で構成される電解液とを含む電気化学セルである。この発明の一実施形態では、前記電解液に究極的に1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒が含まれない。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属イオンの可逆的な挿入と脱離が可能な陽極と、前記アルカリ金属イオンの可逆的な放出と吸蔵が可能な陰極と、1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩、1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄と1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒を含有する非水系電解液と、で構成されることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記電解液に溶解された1つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度が約0.3モルから約2.0モルの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlCl_4 、リチウムビス(オキサラト)ボレート (LiBOB)、ハロゲン化 LiBOB 、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 及びこれらの混合物で構成された群より選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量が約5体積%から約100体積%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒が脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル及びこれらの混合物より選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒の含量が約0体積%から約95体積%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒がカーボネート系溶媒、ラクトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、アセテート系溶媒及びこれらの混合物より選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記カーボネート系溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項7に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記アルカリ金属がリチウムであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

前記陽極が LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{CO}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる1つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$)、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{CO}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物からなる群より選ばれる材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記陰極が黒鉛、炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属及びこれらの混合物からなる群より選ばれる材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

初期放電に先立って、請求項1に記載の電気化学セルを充電し、前記セルを初期放電して、初期放電した前記電気化学セルを再充電することを含むことを特徴とする方法。

【請求項13】

1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩、1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄及び1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒で構成される非水系電解液を構成し；前記電解液を利用して電気化学セルを作ることを含むことを特徴とする方法。

【請求項14】

前記電解液に溶解された1つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度が約0.3モルから約2.0モルの範囲であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

10

【請求項15】

前記1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlCl_4 、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化LiBOB、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 及びこれらの混合物で構成された群より選ばれることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量が約5体積%から約100体積%の範囲であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項17】

20

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒が脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル及びこれらの混合物より選ばれることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項18】

前記1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒の含量が約0体積%から約95体積%の範囲であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項19】

前記1つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒がカーボネート系溶媒、ラクトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、アセテート系溶媒及びこれらの混合物より選ばれることを特徴とする請求項13に記載の方法。

30

【請求項20】

前記カーボネート系溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記電気化学セルがリチウムを可逆的に放出し吸蔵することが可能な陰極と可逆的に脱離し挿入することが可能な陽極を含むことを特徴とする請求項13に記載の方法。

40

【請求項22】

前記電気化学セルが LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる1つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$ ）、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物からなる群より選ばれる材料で構成される陽極を含むことを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項23】

前記電気化学セルが黒鉛、炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属及びこれらの混合物からなる群より選ばれる材料で構成される陰極を含む

50

ことを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項24】

アルカリ金属イオンの可逆的な挿入と脱離が可能な陽極と、前記アルカリ金属イオンの可逆的な放出と吸蔵が可能な陰極と、本質的に1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩、1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒及び二酸化硫黄で構成された非水系電解液と、を含むことを特徴とする電気化学セル。

【請求項25】

前記電解液に溶解された1つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度が約0.3モルから約2.0モルの範囲であることを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項26】

前記1つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlCl_4 、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化 LiBOB 、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 及びこれらの混合物で構成された群より選ばれることを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項27】

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量が約30体積%から約99.5体積%の範囲であることを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項28】

前記1つまたはそれ以上のニトリル系溶媒が脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル及びこれらの混合物より選ばれることを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項29】

前記アルカリ金属がリチウムを含むことを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項30】

前記陽極が LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる1つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$ ）、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物よりなる群から選ばれる材料を含むことを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項31】

前記陰極が黒鉛、炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属及びこれらの混合物からなる群より選ばれる材料を含むことを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項32】

前記電解液が究極的にその他の非プロトン性極性溶媒を用いないことを特徴とする請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項33】

初期放電に先立って、請求項24に記載の電気化学セルを充電し、前記セルを初期放電して、初期放電した前記セルを再充電することを含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液及びこれを含むリチウム系二次電池のような電気化学装置とその関連技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、軽量、高エネルギー及び長寿命の二次電池、即ち充電電池である。非水系電解液を含むリチウムイオン電池は、ノートブックコンピュータ、携帯電話、デ

10

20

30

40

50

デジタルカメラ、ビデオカメラ等の携帯用電子機器の電源として広範囲に用いられている。また、これらリチウムイオン電池は、ハイブリッド型電気自動車(hybrid electric vehicles、以下HEVと略記する)とプラグインHEV(Plug-in HEV、以下PHEVと略記する)の電源としても評価されている。

【0003】

リチウムイオン電池は、普通電気化学的に活性の材料を含む一つまたはそれ以上のリチウムイオンセルから製造される。一般的に単電池は、一对の電極(即ち、陰極と陽極)と前記電極を電気的には絶縁してイオンは通過させる分離膜(separator)を含む。電解液は、前記セル内に分散され、充電と放電中に電荷の均衡を維持させる。前記電解液は、リチウム塩(例、 LiPF_6)が一つまたはそれ以上の非プロトン性有機溶媒のような液体溶媒に溶解されたものであったり、一つまたはそれ以上のポリアクリロニトリルのような固体高分子に含有されているものを含む。前記リチウムイオンセルの陰極は、普通インターカレーション(intercalation)材料である。インターカレーション材料の例としては、コークス、メソカーボン(例、メソカーボンマイクロビーズ(mesocarbon microbeads、以下MCMBと略記する)、ガラス状カーボン、無定形カーボン、黒鉛などがある。前記リチウムイオンセルの陽極は、普通 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、または LiMn_2O_4 のようなリチウム金属酸化物を含む。

【0004】

一般的に、リチウムイオンセルは、最初の状態では充電されていない。エネルギーを伝達するためには、普通そのようなセルが充填されるが、このとき、リチウムイオンがリチウムを含有する陽極から放出された後、陰極に伝達され挿入される。放電時には逆の過程が起こり、電流が外部回路を通じて流れることになる。このように、一連の充放電の過程でリチウムイオンは、陰極と陽極の間を移動することになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第3451243明細書

【特許文献2】フランス特許第164681明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】David Lindenが編集したHandbook of Batteries(McGraw-Hill、第2版、1995)

【非特許文献2】Falk & Salkindが編集した「Alkaline Storage Batteries」(John Wiley & Sonc, Inc. 1969)

【発明の概要】

【0007】

一つの側面で見ると本発明は、非水系電解液及びこれを含むリチウム系二次電池のような電池化学装置とその関連技術に関するものである。一部の実施形態では、電解液が一つまたはそれ以上のリチウム塩が一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄と一つまたはそれ以上のカーボネート系、ラクトン系、エーテル系、エステル系及び/またはアセテート系などの非プロトン性極性溶媒との混合物に溶解されている。もう一つの実施形態で、前記電解液は、本質的に一つまたはそれ以上の他の非プロトン性極性溶媒を用いない。

【0008】

もう一つの側面で、本発明は、可逆的にアルカリ金属イオンの挿入と脱離が可能な陽極、可逆的にアルカリ金属イオンの放出と吸蔵が可能な陰極、および一つまたはそれ以上のリチウム塩が一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄と一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒に溶解されている電解液を含む電気化学セルに関するものである。

本発明の実施形態は、一つまたはそれ以上の次のような形態を含み得る。電解液に溶解されている一つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度は、約0.3モルから約2.0モルの範囲である。前記一つまたはそれ以上のリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAs

F_6 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化LiBOB、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ 、またはこれらの混合物を含む。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量は、約5体積%から約100体積%の範囲である。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒は、脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリルまたはこれらの混合物を含む。前記一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒の含量は、0体積%から約95体積%の範囲である。前記一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒は、カーボネート系、ラクトン系、エーテル系、エステル系、アセテート系、またはこれらの混合物を含む。前記カーボネート系溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネートまたはこれらの混合物を含む。前記アルカリ金属はリチウムを含む。前記陽極は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_yM_zO_2$ (ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる一つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$)、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物を含む。前記陰極は、黒鉛、炭素、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間(intermetallic)化合物、リチウム金属またはこれらの混合物を含む。

10

20

【0009】

もう一つの側面で、本発明は、一つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩、一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、二酸化硫黄及び一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒を含む非水系電解液を形成する方法とこの電解液を用いて電気化学セルを作ることに関するものである。

実施形態は、一つまたはそれ以上の次のような構成を含み得もする。電解液に溶解されている一つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度は、約0.3モルから約2.0モルの範囲である。前記一つまたはそれ以上のリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化LiBOB、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ 、またはこれらの混合物を含む。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量は、約5体積%から約100体積%の範囲である。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒は、脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリルまたはこれらの混合物を含む。前記一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒の含量は、0体積%から約95体積%の範囲である。前記一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒は、カーボネート系、ラクトン系、エーテル系、エステル系、アセテート系、またはこれらの混合物を含む。前記カーボネート系溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネートまたはこれらの混合物を含む。前記アルカリ金属はリチウムを含む。前記電気化学セルは、リチウムを可逆的に放出して吸蔵できる陰極とリチウムを可逆的に脱離して挿入する陽極を含む。前記電気化学セルは、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_yM_zO_2$ (ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる一つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$)、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物を含む材料からなる陽極を含む。前記電気化学セルは、黒鉛、炭素、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属またはこれらの混合物を含む材料からなる陰極を含む。

30

40

50

【0010】

もう一つの側面で、本発明は、可逆的にアルカリ金属イオンの挿入と脱離が可能な陽極、可逆的にアルカリ金属イオンの放出と吸蔵が可能な陰極、及び必須的に一つまたはそれ以上の溶解されたりチウム塩、一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、及び二酸化硫黄から構成される非水系電解液を含む電気化学セルに関するものである。

実施形態は、一つまたはそれ以上の次のような構成を含み得もする。電解液に溶解されている一つまたはそれ以上のリチウム塩の濃度は、約0.3モルから約2.0モルの範囲である。前記一つまたはそれ以上のリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlCl_4 、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化 LiBOB 、多価アニオンと結合されたりチウム塩、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 、またはこれらの混合物を含む。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒の含量は、約30体積%から約99.5体積%の範囲である。前記一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒は、脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリルまたはこれらの混合物を含む。前記アルカリ金属は、リチウムを含む。前記陽極は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiからなる群より選ばれる一つの金属元素であり、 $0.0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $x+y+z=1$)、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、酸化バナジウムまたはこれらの混合物を含む。前記陰極は、黒鉛、炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属またはこれらの混合物を含む。前記電解液は、本質的に一つまたはそれ以上の他の非プロトン性極性溶媒を用いない。

【0011】

もう一つの側面で、本発明は、以下で叙述されているように、初期放電前に前記電気化学セルを充電し、このセルの初期放電を実施し、初期放電後に再充電することを含む方法に関するものである。

実施形態は、一つまたはそれ以上の次のような長所を含み得もする。

前記電解液は、約-40℃から約70℃の範囲のように広範囲な温度範囲において、優れた低温セル性能と高温寿命特性を提供することが可能である。

【0012】

前記電気化学セルは、携帯用電子装置、HEV、PHEV及び軍事用応用としても用いられ得る。

電気化学セルは、一次電池または二次電池であり得る。一次電気化学セルは、放電されるものを意味し、つまり、消耗し、一回だけ用いられ捨てられるものである。一次電池は、再充電を考慮しないものである。一次電池に関しては、一つの例として、上記非特許文献1に叙述されている。二次電気化学セルは、数回の再充電が可能であるが、例えば、50回以上、100回以上、またはそれ以上である。ある場合、二次電池セルは、複数枚で構成された分離膜及び/または相対的に厚い分離膜等のように、相対的に強靱な分離膜を含むことが可能である。また、二次電池セルは、該当セル内で起こり得る膨潤等のような変化を収容できるように設計可能である。二次電池セルに関しては、上記非特許文献2、上記特許文献1及び上記特許文献2に叙述されている。

【0013】

一つまたはそれ以上の実施形態の詳細な内容は、以下の叙述で明確に説明されている。本発明の他の側面、形態及び長所は、次の図面、実施形態の詳細な説明及び付加された請求項で明白になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】リチウムイオン電気化学セルの一形態に関する図面である。

【図2】実施例9と10に記述された電解液組成物及び比較例1で記述された電解液を含有したりチウムイオンMCMB半電池セルのC/20化成(formation)充放電を示したグラフである。充放電の効率は、2つのセルの測定結果を平均したものである。

10

20

30

40

50

【図3】実施例9と10に記述された電解液組成物及び比較例1で記述された電解液を含有したリチウムイオンMCMB半電池セルを-40℃で電気化学インピーダンス分光法(electrochemical impedance spectroscopy、以下EISと略記する)測定により得られたナイキスト線図(Nyquist Plot)を示したグラフである。

【図4】実施例10の電解液を含有したリチウムイオンMCMB半電池セルの放電容量を常温と-30℃で測定した結果を示したグラフである：薄い線=C/5、-30℃、点線=C/5、常温及び実線=C/20、-30℃。

【図5】実施例13の電解液と比較例3の電解液の温度変化と等温試験中の圧力変化を加速速度熱量計(accelerating rate calorimeter)を用いて測定した結果を示したグラフである。

【図6】実施例14の電解液の温度変化と等温試験中の圧力変化を加速速度熱量計を用いて測定した結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1に関して、リチウムイオン電気化学セル(100)は、陰極集電体(140)と電気的に接触した陰極(120)、陽極集電体(180)と電気的に接触した陽極(160)、分離膜(200)及び電解液を含む。陰極(120)、陽極(160)、分離膜(200)及び電解液は、電荷の均衡を維持するために外装体(220)内に入っている。

電解液は、一つまたはそれ以上のリチウム塩が一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒、一つまたはそれ以上の非プロトン性溶媒及び二酸化硫黄(SO₂)を含む溶媒に溶解されたものを含む。理論的な制約なしに、ニトリル基を含有した溶媒は、例として、一部の線状エステル溶媒に比べて、低い粘性、低い融点、高い誘電常数、及び高い酸化安定性を提供する。しかし、一部の応用において、ニトリル系溶媒は、炭素系陰極やリチウム金属陰極の表面を不動態化させる安定した固体電解質界面(solid electrolyte interface、以下SEIと略記する)を形成しない。従って、上記のような低電圧陰極が用いられる場合には、ニトリル系溶媒が継続的に電気化学的に還元される傾向があり、寿命特性が悪くなる結果をもたらす。それゆえ、ニトリル系溶媒は、炭素、リチウム金属またはその他の低電圧陰極の表面に安定したSEI層を形成できるその他の電解液成分とともに用いられなければならない。ここでSO₂は、特定のニトリル系溶媒の還元電位より更に高い還元電位を有しており、優先的に還元されてSEI層を形成する添加剤として用いられ得る。一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒がSO₂(SEI形成剤)とともに用いられるので、所望の物性を向上(つまり、極大化)させるために、前記電解液内のニトリル系溶媒の含量を増加させることができる(例、約30体積%以上)。例えば、顕著な低温性能特性を有する陰極SEIとともに、低い融点、低い粘度、高い伝導度のような安定性を有する電解液を用いることにより、この電解液は、低温で優れた性能と顕著な高温安定性を提供することが可能となる。一部の実施形態によると、SO₂と一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒を含む電解液は、例えば、一般的にカーボネート系溶媒のみで組成された電解液と比較したとき、-40℃でほぼ1mS/cmと同等であったり、それ以上の伝導度を提供し、85℃で電解液の分解が減少する特性を提供した。

【0016】

一部の実施形態で、前記電解液のための溶媒の組成は、(i)約5体積%から100体積%の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒と(ii)約0体積%から約95%体積%の一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒を有する溶媒混合物の約70重量%から約99.95重量%、及び(iii)約0.05重量%から約30重量%のSO₂を含む。例えば、前記電解液のための溶媒の組成は、(i)約10体積%から80体積%の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒と(ii)約20体積%から約90体積%の一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒を有する溶媒混合物の約90重量%から約99.5重量%、及び(iii)約0.5重量%から約10重量%のSO₂を含む。もう一つの例として、前記電解液のための溶媒の組成は、(i)約30体積%から60体積%の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒と(ii)約40体積%から約70体積%の一つまたはそれ以上の非プロトン性極性溶媒を有する溶媒混合物の約95重量%から約99重量%、及び(iii)約1

10

20

30

40

50

重量%から約5重量%のSO₂を含む。

【0017】

前記リチウム塩は、前記溶媒に溶解されイオンを提供することで電解液を形成し得る如何なる材料にも使用可能である。リチウムイオンを提供する特定のリチウム塩の例としては、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAlCl₄、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、ハロゲン化LiBOB、Li₂B₁₂F_xH_{12-x}のような多価アニオンと結合されたりリチウム塩と、これらの組み合わせで可能な混合物を含む。

【0018】

前記リチウム塩の濃度は、約0.3モルから約2.0モルの範囲である。例えば、約0.5モルから約1.5モル、また、約0.6モルから約1.3モルの範囲である。前記リチウム塩の濃度は、約0.3モル以上、約0.5モル以上、約0.7モル以上、約0.9モル以上、約1.1モル以上、約1.3モル以上、約1.5モル以上、約1.7モル以上、約1.9モル以上、及び/または約2.0モル以下、約1.8モル以下、約1.6モル以下、約1.4モル以下、約1.2モル以下、約1.0モル以下、約0.8モル以下、約0.6モル以下、または約0.4モル以下が可能である。

【0019】

以上で明示したとおり、ニトリル基を含有する溶媒は、低温性能と高温寿命の向上のために、低い粘度、低い融点、高い誘電常数、高い酸化安定性及び高い電圧安定性を提供することが可能である。ニトリル系溶媒の例としては、表1に挙げたように、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリルのような脂肪族ニトリル系、芳香族ニトリル系、脂環式ニトリル系、またはこれらの混合物を含む。

【0020】

【表1】

一部ニトリル系溶媒の物理的性質

溶媒	略語	分子式	沸点(°C)	融点(°C)	誘電常数
プロピオニトリル	PN	CH ₃ CH ₂ CN	97	-93	27.7
ブチロニトリル	BN	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	116	-112	20.7
バレロニトリル	VN	CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	140	-96	17.7
ヘキサンニトリル	HN	CH ₃ (CH ₂) ₄ CN	162	-80	N/A

【0021】

前記電解液は、約5体積%から約100体積%の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒を含むことが可能である。例えば、前記電解液は、約5体積%以上、約10体積%以上、約15体積%以上、約20体積%以上、約25体積%以上、約30体積%以上、約35体積%以上、約40体積%以上、約45体積%以上、約50体積%以上、約55体積%以上、約60体積%以上、約65体積%以上、約70体積%以上、約75体積%以上、約80体積%以上、約85体積%以上、約90体積%以上、または約95体積%以上のその他の一つまたはそれ以上の他の非プロトン性極性溶媒を含み得る；及び/または前記電解液は、約100体積%以下、約95体積%以下、約90体積%以下、約85体積%以下、約80体積%以下、約75体積%以下、約70体積%以下、約65体積%以下、約60体積%以下、約55体積%以下、約50体積%以下、約45体積%以下、約40体積%以下、約35体積%以下、約30体積%以下、約25体積%以下、約20体積%以下、約15体積%以下、または約10体積%以下の一つまたはそれ以上の他の非プロトン性極性溶媒を含み得る。

【0022】

その他の非プロトン性極性溶媒の例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート(FEC)、ビニレ

ンカーボネート (VC)、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネートのようなカーボネート系溶媒；g-ブチロラクトン (GBL)、g-バレロラクトン、g-カプロラクトンのようなラクトン系溶媒；テトラヒドロフラン (THF)、2-ジメチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンのようなエーテル系溶媒；メチルプロピオネート、メチルピバレート、ブチルピバレート、ヘキシルピバレート、オクチルピバレート、ジメチルオキサレート、エチルメチルオキサレート、ジエチルオキサレートのようなエステル系溶媒；及び/またはメチルアセテート (MA)、エチルアセテート (EA)、プロピルアセテート、ブチルアセテートのようなアセテート系溶媒が含まれる。

【0023】

前記電解液は、約20体積%から約90体積%の一つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒を含むことが可能である。例えば、前記電解液は、約20体積%以上、約25体積%以上、約30体積%以上、約35体積%以上、約40体積%以上、約45体積%以上、約50体積%以上、約55体積%以上、約60体積%以上、約65体積%以上、約70体積%以上、約75体積%以上、約80体積%以上、または約85体積%以上の一つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒を含み得る；及び/または、前記電解液は、約90体積%以下、約85体積%以下、約80体積%以下、約75体積%以下、約70体積%以下、約65体積%以下、約60体積%以下、約55体積%以下、約50体積%以下、約45体積%以下、約40体積%以下、約35体積%以下、約30体積%以下、または約25体積%以下の一つまたはそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒を含み得る。

【0024】

理論的な制約なしに、二酸化硫黄は、所謂SEIとよばれる非常に安定した陰極上不動態膜を形成することが可能であり、セルの低温での性能と高温での寿命を向上させることができる信じられている。前記二酸化硫黄は、高い誘電常数を有するエチレンカーボネートの使用を低くし、SEI形成には良くないかもしれない低粘度溶媒の使用を可能にする。

前記電解液は、約0.05重量%から約30重量%のSO₂を含むことが可能である。例えば、前記電解液は、約0.05重量%以上、約5重量%以上、約10重量%以上、約15重量%以上、約20重量%以上、または約25重量%以上のSO₂を含み得る；及び/または前記電解液は、約30重量%以下、約25重量%以下、約20重量%以下、約15重量%以下、約10重量%以下、または約5重量%以下のSO₂を含み得る。

【0025】

陽極(160)は、リチウムイオンセルの充電過程中に可逆的にリチウムイオンを放出し、放電過程中にこれらのイオンを可逆的に吸蔵すること(例、挿入/脱離またはインターカレーション/ジインターカレーションによる)が可能な如何なる材料にも用いられ得る。陽極に含まれ得る材料の例としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_xCo_yM_zO₂(ここでMは、Al、Mg、Ti、B、Ga及びSiより選ばれる一つの金属元素であり、0.0 ≤ x、y、z ≤ 1及びx+y+z=1)、LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂、及びLiNi_{1/3}CO_{1/3}Mn_{1/3}O₂のような層状構造のリチウム金属酸化物；LiFePO₄、LiCoPO₄、及びLiMnPO₄のようなオリビン型材料；LiMn₂O₄、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₄のようなスピネル型材料；酸化バナジウム；また、これらから構成された二つまたはそれ以上の混合物がある。

【0026】

陰極(120)には、リチウムイオンセルの充電過程中に可逆的にリチウムイオンを吸蔵し、放電過程中にこれらのイオンを可逆的に放出すること(例、挿入/脱離またはインターカレーション/ジインターカレーションによる)が可能な如何なる材料も含まれ得る。陰極(120)に含まれ得る材料の例としては、黒鉛、炭素、Li₄Ti₅O₁₂、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、リチウム金属、リチウム合金、そして、これらから構成された2つまたはそれ以上の混合物がある。

【0027】

分離膜(200)は、この分離膜を通じてイオンが通過される間、陽極(160)と陰極(120)の間を電氣的に隔離させることが可能な如何なる材料も含み得る。分離膜(200)に含まれ得る材料の例としては、微細多孔性単層ポリエチレン(PE)、微細多孔性単層ポリプロピレン(PP)、微細多孔性PP/PE/PP三層分離膜、そして、ポリオレフィン/無機質混成の微細多孔性分離膜がある。

【0028】

多数の実施形態が記述されたが、本発明はそれに限定されることはない。

例えば、一部の実施形態で、前記電解液は、一つまたはそれ以上のリチウム塩が一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒と二酸化硫黄(SO₂)を含む溶媒に溶解されたものを含み(例、構成されたり、必須的に構成されたもの)、本質的に如何なるその他の非プロトン性溶媒の使用からも自由である(例、5体積%以下)。これら電解液組成は、ニトリル系溶媒の卓越した低温リチウム伝導度、高温安定性及び非常に高い電気化学的電位安定性により、リチウム二次電池の適用温度と電圧範囲を拡張することができる。前記リチウム塩とニトリル系溶媒は、以上で明示した材料から選択され得る。

【0029】

前記リチウム塩の濃度は、約0.3モルから約2.0モルの範囲である。例えば、約0.5モルから約1.5モル、また、約0.7モルから約1.2モルの範囲である。前記リチウム塩の濃度は、約0.3モル以上、約0.5モル以上、約0.7モル以上、約0.9モル以上、約1.1モル以上、約1.3モル以上、約1.5モル以上、約1.7モル以上、約1.9モル以上、及び/または約2.0モル以下、約1.8モル以下、約1.6モル以下、約1.4モル以下、約1.2モル以下、約1.0モル以下、約0.8モル以下、約0.6モル以下、または約0.4モル以下が可能である。

【0030】

前記電解液は、約30体積%から約99.5体積%の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒を含むことが可能である。例えば、前記電解液は、約30体積%以上、約35体積%以上、約40体積%以上、約45体積%以上、約50体積%以上、約55体積%以上、約60体積%以上、約65体積%以上、約70体積%以上、約75体積%以上、約80体積%以上、約85体積%以上、約90体積%以上、または約95体積%以上の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒を含み得る；及び/または前記電解液は、約99.5体積%以下、約95体積%以下、約90体積%以下、約85体積%以下、約80体積%以下、約75体積%以下、約70体積%以下、約65体積%以下、約60体積%以下、約55体積%以下、約50体積%以下、約45体積%以下、約40体積%以下、または約35体積%以下の一つまたはそれ以上のニトリル系溶媒を含み得る。

【0031】

前記電解液は、約0.05重量%から約30重量%のSO₂を含むことが可能である。例えば、前記電解液は、約0.05重量%以上、約5重量%以上、約10重量%以上、約15重量%以上、約20重量%以上、または約25重量%以上のSO₂を含み得る；及び/または前記電解液は、約30重量%以下、約25重量%以下、約20重量%以下、約15重量%以下、約10重量%以下、または約5重量%以下のSO₂を含み得る。

【0032】

下記の実施例及び比較例、特に溶媒と塩の組成は例示であるだけであって、それに限定されることはない。

【実施例】

【0033】

一連の電解液組成物が、電気化学的特性を評価するために製造され、一部比較例のためにも製造された。日本のキシダ社(Kishida Co.)から購入した電解液を用いた比較例1以外における全ての電解液組成物は、アルゴンガスが充填されたグローブボックス内で製造された。前記電解液組成物のイオン伝導度を測定するために、ステンレススチール電極を有する2016型コインセルが前記電解液組成物をもって製造された。Model SI 1260 Impedance/Gain Phase Analyzerが連結されたEG&G PAR Model 273A potentiostat/galvanostatを用いて前記電解液組成物のバルク抵抗を測定するために、前記製造されたセルのEIS測定が行われた。前記交流インピーダンスは、常温から-40℃まで5mVの振幅条件で測定された

。低温測定は、前記impedance analyzerに連結されたケーブルが装着されたScienTemp社の冷凍庫内で行われた。前記電解液組成物のイオン伝導度は、次の式(1)を用いて計算された：

$$\text{イオン伝導度}(s)=L/(A \times R) \text{ (S/cm)} \quad (1)$$

ここでLは、2つのステンレススチール電極との間の距離、Aは有効測定面積、そしてRは、EIS測定で得られたバルク抵抗値である。

(実施例1-4)

LiPF₆塩が表2に挙げられているとおり、多様なモル濃度でバレロニトリル(VN)に溶解された。VNは、比較例1のLiPF₆をEC/DMC/EMC(1/1/1体積％)(以下1.0M LiPF₆ in EDE111と略記する)に1モル濃度で溶解した電解液に比べて低温で向上したイオン伝導度を示した。低いモル濃度のVN電解液が低温で高い伝導度を示した。LiPF₆をBNに1モル濃度で溶解した電解液(以下1.0M LiPF₆ in BNと略記する)が全温度領域に亘って更に高い伝導度を示した。

【0034】

【表2】

例	組成 温度(℃)	23	10	0	-10	-20	-30	-40
		イオン伝導度(mS/cm)						
実施例1	1.0M LiPF ₆ in VN	10.38	8.87	7.11	5.62	4.35	3.29	2.10
実施例2	0.8M LiPF ₆ in VN	11.00	9.07	7.43	6.06	4.89	3.75	2.49
実施例3	0.5M LiPF ₆ in VN	9.28	7.90	6.77	5.74	4.85	3.84	2.78
実施例4	1.0M LiPF ₆ in BN	19.30	16.00	14.19	11.85	9.68	7.86	5.56
比較例1	1M LiPF ₆ in EDE111	10.30	8.09	6.33	4.88	3.70	2.47	1.39

【0035】

(実施例5-8)

LiBOB塩が表3に挙げたとおり、多様なモル濃度でニトリル系溶媒とカーボネート系溶媒の混合物に溶解された。EDE111とEC/PC/DMC(1/1/3 体積％)(以下EPD113と略記する)の二つのカーボネート系溶媒混合物が用いられた。表3は、SO₂やニトリル系溶媒の添加が、比較例2のLiBOBをEPD113に0.7モル濃度で溶解した電解液(以下0.7M LiBOB in EPD113)に比べて低温伝導度を向上させたことを示している。実施例1-5で言及されたLiPF₆系電解液組成物を通じて観測された傾向から見られるとおり、LiBOB系電解液組成物にBNを添加することが、VNを添加することに比べて更に高い伝導度を提供した。

【0036】

【表 3】

例	組成	温度(℃)						
		24	10	0	-10	-20	-30	-40
イオン伝導度 (mS/cm)								
実施例5	0.6M LiBOB in EPD113/VN (50/50 by vol%)	7.15	5.34	4.14	3.24	2.29	1.56	0.78
実施例6	0.6M LiBOB in EPD113/BN (50/50 by vol%)	8.79	6.57	5.28	4.20	3.04	2.14	1.24
実施例7	0.7M LiBOB in EPD113/SO ₂ (27.2wt% SO ₂)	8.57	6.37	5.08	3.98	2.79	1.93	0.69
実施例8	0.7M LiBOB in EPD111/SO ₂ (20.4wt% SO ₂)	7.41	5.59	4.50	3.51	2.52	1.75	0.97
比較例2	0.7M LiBOB in EPD111	5.76	4.18	3.23	2.28	1.21	0.68	0.38

10

20

【0037】

(実施例9-12)

表4に挙げられた次の電解液組成物は、より詳細な電気化学的評価のために製造された。

【0038】

【表 4】

例	リチウム塩	モル濃度	溶媒構成	略語
実施例9	LiPF ₆	1.0	EC/DMC/EMC/BN(1/1/1/3体積%) + 1重量% SO ₂	EDEBS1
実施例10	LiPF ₆	1.0	EC/DMC/EMC/BN(1/1/1/3体積%) + 5重量% SO ₂	EDEBS5
実施例11	LiBOB	0.6	EC/PC/DMC/BN(1/1/1/3体積%) + 1重量% SO ₂	EPDBS1
実施例12	LiBOB	0.6	EC/PC/DMC/BN(1/1/1/3体積%) + 5重量% SO ₂	EPDBS5

30

【0039】

40

陰極極板は次のように製造された。Osaka Gas社のMCMB2528黒鉛を活物質90重量%、Denka社のアセチレンブラック(AB)3重量%、また、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)バインダー7重量%の組成にN-メチルピロリドン(NMP)溶媒を用いて製造した電極スラリーを用いて、約5mg/cm²(単面基準)の水準で銅集電体上にコーティングした。前記スラリーは、MCMBとABをPVDFをNMPに溶かした溶液に分散して混合することで作られた。前記スラリーは、卓上型製膜器を用いて電極集電体ホイルに製膜され、このコーティングされたホイルは、130℃で30分間乾燥された。最後に、この乾燥された極板は、計画された厚さと気孔度に圧延された。前記気孔度は、30から40%の範囲であり、これは、電極合剤の密度が1.35から1.45g/ccに該当する。リチウムイオン陰極半電池セルは、初期充放電効率の評価と-40℃での交流インピーダンス測定のために、実施例9と10及び比較例1の電解液組成物を用いて20

50

16型コインセルから作られた。

【0040】

図2は、リチウムイオン陰極半電池セルの初期のC/20リチウム挿入(lithiation)/脱リチウム(de-lithiation)のサイクルを示したものである。実施例9と10の電解液組成物を有した前記リチウムイオン陰極半電池セルは、比較例1の電解液を有したリチウムイオン半電池セルよりもよい初期充放電効率を示した。

図3は、上記で記述したEIS実験の結果であるナイキスト線図を示したものである。前記結果は、実施例9と10の電解液組成物を有した前記リチウムイオン陰極半電池セルが比較例1の電解液を有した前記セルより-40℃で低い抵抗を示しているということを見せている。前記資料は、ニトリル系溶媒とともにSO₂添加が-40℃での前記セルの界面抵抗増加を抑制しているということを示している。

10

【0041】

実施例10の電解液組成物を有したリチウムイオン陰極半電池セルの-30℃での類別放電特性を評価した。図4は、実施例10の電解液を含有する前記リチウムイオンMCMB陰極半電池セルのC/5脱リチウム容量が常温と-30℃においてほぼ同じ値であることを示している。

(実施例13-14及び比較例3)

ニトリル系電解液組成物の高温安定性をさらに調査するために、ARCを利用して85℃での等温劣化試験を実施した。前記等温劣化試験を通じて、劣化時間による発熱反応の程度またはガス発生を決定することができる。時間、試料温度、及び圧力の資料が同時に収集される。本試験のために、グローブボックス内で2gの電解液試料を5.5gのチタンのARC試験管（外径＝1インチ、容量＝9mL）内に入れた。前記試片を窒素雰囲気下でARC試験機に装着した。前記紙片を1分当たり5℃で85℃まで加熱した後、2900分間当該温度で維持した。試験が終わった後、前記試片は常温まで冷却された。表5に挙げられた電解液組成物が評価された。

20

【0042】

【表5】

	試料量 (g)	電解液の組成
実施例 13	2	1M LiPF ₆ in BN (実施例 4 で記述)
実施例 14	2	1M LiPF ₆ in EDEBS5 (実施例 10 で記述)
比較例 3	2	1M LiPF ₆ in EDE (比較例 1 で記述)

30

【0043】

図5は、実施例13と比較例3の電解液組成物の等温劣化試験中の圧力変化を示したものである。図6は、実施例14の電解液組成物の圧力変化を示したものである。比較例3は、85℃で2900分維持する間、大きな圧力が形成され、常温に冷却した後も、加熱が始まる前よりも7.9psi高い圧力を維持した。これは、高温で前記電解液により相当な量の非凝縮性ガスが形成されたことを示せるものである。反対に、実施例13と14は、非凝縮性ガスの形成をほとんど見ることができなかった。これは、ニトリル系電解液が高温でのLiPF₆系電解液の反応性を抑制する能力があるという証拠を見せるものである。

40

他の実施形態は、次の請求項の範疇内にある。

【図 1】

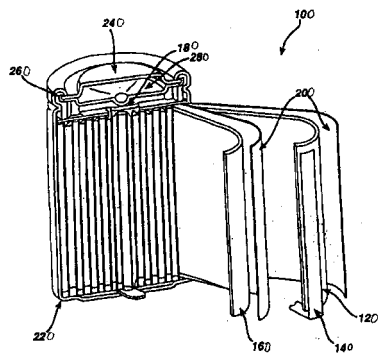


図 1

【図 2】

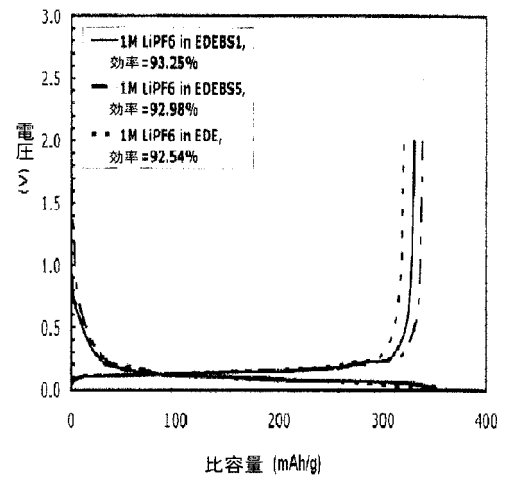


図 2

【図 3】

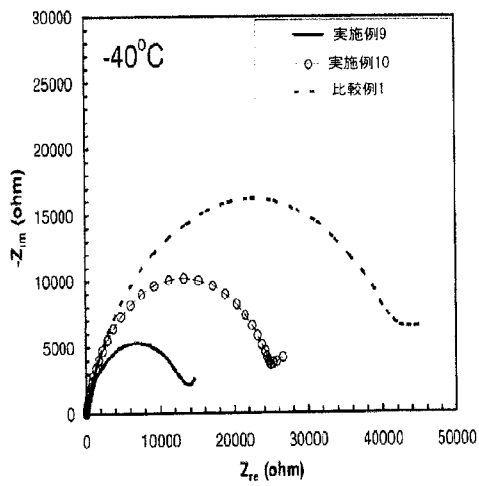


図 3

【図 4】

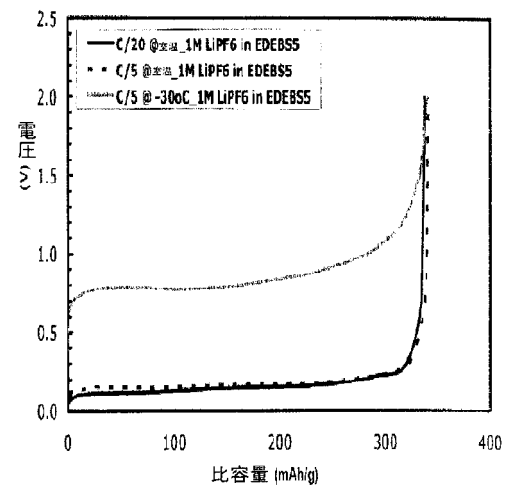


図 4

【 図 5 】

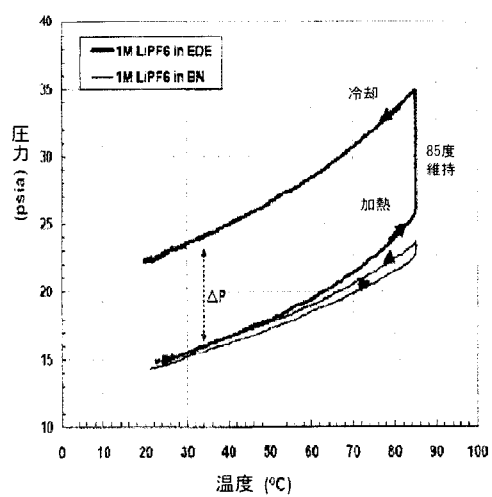


図 5

【 図 6 】

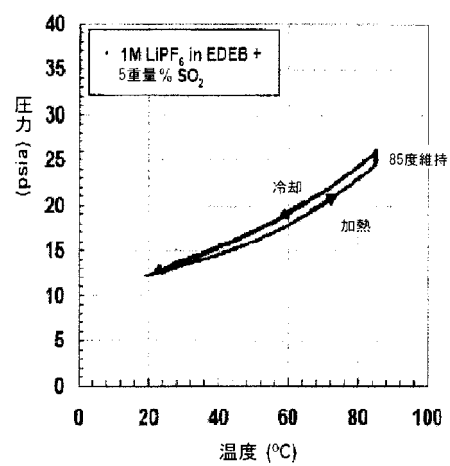


図 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 08/64117		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 6/16 (2008.04) USPC - 429/314; 429/339 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 6/16 (2008.04) USPC - 429/314; 429/339 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched US 6,852,446 B2; US 4,397,921 A; US 6,060,184 A; US 4,809,600 A; US 4,132,837 A; US 5,721,067 A Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Google Patents, PUBWEST				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 6,852,446 B2 (BARBARICH) 8 FEBRUARY 2005 (8.02.2005) Entire Document	1-33		
Y	US 4,397,921 A (XENZHEK et al.) 9 AUGUST 1983 (9.08.1983) abstract	1-33		
Y	US 6,060,184 A (GAN et al.) 9 MAY 2000 (9.05.2000) col 6, ln 23 - ln 25	1-23		
Y	US 4,609,600 A (HEINZE et al.) 2 SEPTEMBER 1986 (2.09.1986) col 7, ln 40 - ln 49	4, 16, 27		
Y	US 4,132,837 A (SOFFER) 2 JANUARY 1979 (2.01.1979) col 5, ln 51 - ln 54	9, 29		
Y	US 5,721,067 A (JACOBS et al.) 24 FEBRUARY 1998 (24.02.1998) col 7, ln 4 - ln 10 and col 8, ln 36 - ln 38	12, 33		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 08.10.2008		Date of mailing of the international search report 15 AUG 2008		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young 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 O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M	4/50	1 O 2			
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M	4/52	1 O 2			
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M	4/48	1 O 1			
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M	4/48	1 O 2			
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58	1 O 1			

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

(72)発明者 オー, ブッケン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01803, バーリントン, ホイートランド ストリート
38番地

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK01 AK02 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11
AL12 AM02 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ02 HJ07 HJ10
5H050 AA02 AA05 AA06 AA07 AA12 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09
CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 FA05 HA02 HA07 HA10