

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和1年7月18日(2019.7.18)

【公表番号】特表2018-526763(P2018-526763A)

【公表日】平成30年9月13日(2018.9.13)

【年通号数】公開・登録公報2018-035

【出願番号】特願2017-509780(P2017-509780)

【国際特許分類】

H 01M 10/0567 (2010.01)

H 01M 10/0568 (2010.01)

H 01M 10/0569 (2010.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

【F I】

H 01M 10/0567

H 01M 10/0568

H 01M 10/0569

H 01M 10/052

【誤訳訂正書】

【提出日】令和1年6月12日(2019.6.12)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】高電圧リチウムイオン電池の電解液、その調製方法及びその応用

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン電池の電解液の技術分野に含められ、具体的には高電圧リチウムイオン電池の電解液の作り方と使用に関わる。本発明の電解液の安定性がよく、作り方も簡単であり、使用されれば高電圧リチウムイオン電池の循環寿命と高温性能を高める。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は高エネルギー、小さいサイズ、軽い重量、無記憶、循環寿命などのメリットから、今まで一番早く発展して重視される新型の高エネルギー蓄電池になる。ここ数年、ポータブル電子デバイスは速く発展して、良いハードウェア構成、大きいサイズの画面、多様的な効能などの方面から、リチウムイオン電池のエネルギー密度に対する要求は厳しくなる。普通のリチウムイオン電池は既に入々の要求を満足できない。

【0003】

現在リチウムイオン電池のエネルギー密度を高めるためには、研究者は普通に高容量、高電圧の陽極材料を開発する。例えば、リチウムコバルトの酸化物とリチウムマンガンの酸化物の電圧を高め、高電圧のリチウムニッケルマンガンの酸化物などを開発する。しかし、高電圧によって陽極材料の溶剤は構造が変わって、遷移金属は溶解しやすくて、さらに陰極に沈殿する。それから、普通の電解液は4Vより大きい場合に分解し、気体が生じる。それで、電池の性能が低くなる。以上の問題を解決するために、研究者は普通に陽極材料の表面を保護して、あるいはドーピングする。従って高電圧の場合で循環性能を高めにする。だが、この方法によって電池の容量は消耗する。それにやり方は複雑で、コストも高くなる。今までよく使っている電解液のシステムに替わる新型の高電圧電池の電解液

を開発するには高電圧リチウムイオン電池を改善する方法がある。現在使っている電圧を高める電解液は、いつもは耐電圧を高めるに FEC (フッ素炭酸エチレン) の量を増加する。しかし、電圧は 4.5 V 以上になるとき、FEC の量を増加すれば、電池の循環性能は早く低くなる。だから高電圧の電解液添加剤を開発することは一刻の猶予も許さない。

【発明の概要】

【0004】

リチウムイオン電池のパワー密度を高め、現在の技術において電圧の電解液を高めることによって電池の循環性能の低下を解決するため、本発明は高電圧リチウムイオン電池の電解液、その調製方法及びその応用を提供する。

【0005】

本発明は、目的を実現するために採用する技術的解決法である。

有機溶剤、リチウム塩及び添加剤を含み、有機溶剤が環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を含む、高電圧リチウムイオン電池の電解液であって、添加剤が 3-シアノ-1,3プロペンスルトンであり、リチウムイオン電池の電解液中の添加剤の含有量が 0.5% ~ 10% である。

【0006】

リチウム塩の有機溶剤中における濃度が 1 ~ 1.5 mol/L であり、電解液中における含フッ素溶剤の質量百分率が 2 ~ 50% である。

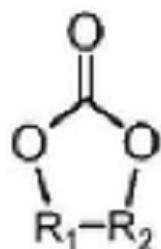
【0007】

環状炭酸エステル溶剤は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、-ブチロラクトン、-バレロラクトンのうちの一種又は複数種から選ばれる。

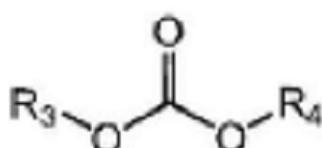
【0008】

前記含フッ素溶剤は、構造式が下記化学式 1 である含フッ素炭酸エステル、構造式が下記化学式 2 である含フッ素炭酸エステル、及び構造式が下記化学式 3 である含フッ素エーテルのうちの少なくとも一種であり、式中、 $R_1 \sim R_6$ はいずれも $C_x F_y H_z$ であり、 $1 \leq x \leq 6$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ である。

【化 1】



... (1)



... (2)

【化 2】

【化3】



... (3)

【0009】

炭酸エステル溶剤は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルのうちの一種又は複数種から選ばれる。

【0010】

リチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃のうちの一種又は複数種から選ばれる。

【0011】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法であって、環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を均一に混合した後、不純物及び水を取り除き、室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌し、その後3-シアノ-1,3プロペンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後にろ過して、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0012】

環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を均一に混合した後、4分子篩及び水素化リチウムを用いて、不純物及び水を取り除く。

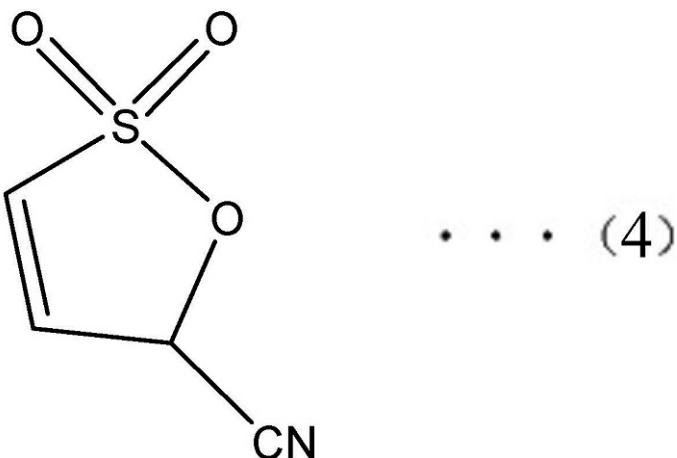
【0013】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液における高電圧リチウムイオン電池の調製への応用である。

【0014】

添加剤である3-シアノ-1,3プロペンスルトンの構造式は、下記化学式4のように示される。

【化4】



... (4)

【0015】

本発明の良い効果

電解液溶剤に含フッ素溶剤を混ぜれば、高電圧によって電解液の分解は少なくなるので、電解液の酸化安定性が高まる。同時に、含フッ素溶剤はよい浸潤性を持つから、電解液

の浸潤性を改善できる。そして 3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンを加えるのは陽極をよく保護して、陽極材料において遷移金属の溶出を減らすことができる。同時に、陰極に S E I 膜ができ、遷移金属によって陰極に残っていた沈殿と還元を減らす。従って、陰極は安全に保護される。これは高電圧の場合での電池の循環安定性と高温性能を高めるのに有利であり、さらにリチウムイオン電池がもたらす火災や爆発などの安全問題の発生を防止し、電池安定性を高める。リチウムイオン電池は充電する効率が高くて、循環性能がよくて、500 回で 85 % の充電放電の要求を満足できる。特にリチウムイオン電池の高温循環性能が改善できて、電池の貯蔵性能が良くなつて、リチウムイオン電池の他の性能が影響を受けない。

【 0 0 1 6 】

本発明の高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法は簡単であり、同時に電池の陽陰極は電解液との表面性質を改善する。電解液の安定性は非常に良くて、高電圧リチウムイオン電池の循環寿命と高温性能を高める。

【 0 0 1 7 】

本発明における高電圧リチウムイオン電池の電解液によって作られる高電圧リチウムイオン電池は循環寿命が高くて、膨張率、高温性能が良くて、電池の電圧は 4.5 V より高い。

【 0 0 1 8 】

それに、3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンは、電解液は電極の表面で酸化して、あるいは還元分解することを抑止できる。これは電極へのダメージを減らして、電解液と電極とのコンパチビリティを高める。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【図 1】図 1 は基礎電解液に対する循環性能のものである。

【 0 0 2 0 】

図の中に、 は基礎電解液 (E C : D M C = 1 : 2 , 1 M LiPF₆ , FEC 1 %) を表して、 は本発明の電解液を表す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

以下は具体的な実施例の上で本発明を説明する。

実施例 1

高電圧リチウムイオン電池の電解液は、有機溶剤、LiPF₆ と 3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンからなる。有機溶剤は炭酸エチレン (E C) 、炭酸エチルメチル (E M C) 、フルオロエチレンカーボネート (F E C) 、1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (C F₂H C F₂C H₂ - O - C F₂C F₂H) からなる。その中で、E C と E M C の重量比は、E C : E M C = 1 : 2 である。E F C の含有量が 10 wt % で、1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (C F₂H C F₂C H₂ - O - C F₂C F₂H) の含有量が 5 wt % である。本電解液において 3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンという添加剤の含有量が 2 wt % で、有機溶剤の濃度が 1.2 mol / L である。

【 0 0 2 2 】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、4 分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌する。

(3) その後、3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後にろ過して、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【 0 0 2 3 】

上記 3 - シアノ - 1 , 3 プロペンスルトンの調製方法は、以下のように行う。

1 - プロパン 1 , 3 - スルトンを原料にして、800 ml のジクロロメタンで 1 mol

の 1 - プロペン 1 , 3 - スルトンを溶解する。35 下で 1 . 0 8 m o l の N B S をグループに分けて加える。7 . 5 時間の後、中間物 3 - 臭素 - 1 , 3 プロペンスルトンを得る。そして中間物とフッ化ナトリウムをジクロロメタンに加えて、15 - クラウン - 5 がある場合で交換反応ができ、3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンを得る。

【0024】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をコバルト酸リチウム / グラファイト電池に用い、常温でコバルト酸リチウム / グラファイト電池について 3 . 0 ~ 4 . 9 5 V、1 C 倍率充電と放電の循環性能をテストする。200 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は 94 % 以上であり、300 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は 91 % 以上であり、400 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は約 90 % であり、500 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は依然として 85 % 以上に達する。

【0025】

実施例 2

高電圧リチウムイオン電池の電解液は、有機溶剤、LiN(CF₃SO₂)₂ 及び 3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンからなる。有機溶剤は、炭酸エチレン (EC)、炭酸エチルメチル (EMC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 及び 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H) からなる。その中で、EC と EMC の重量比は、EC : EMC = 1 : 2 である。EFC の含有量が 15 wt % で、1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H) の含有量が 10 wt % である。本電解液において 3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンという添加剤の含有量が 4 wt % で、有機溶剤の濃度が 1 . 2 m o l / L である。

【0026】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、4 分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌する。

(3) その後、3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後にろ過して、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0027】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をコバルト酸リチウム / グラファイト電池に用い、常温でコバルト酸リチウム / グラファイト電池について 3 . 0 ~ 4 . 9 5 V、1 C 倍率充電と放電の循環性能をテストする。200 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は 94 % であり、300 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は 91 % であり、400 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は 90 % であり、500 回の周期に循環した後、電気容量の保持率は依然として 85 % 以上に達する。

【0028】

実施例 3

高電圧リチウムイオン電池の電解液は、有機溶剤、LiClO₄ 及び 3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンからなる。有機溶剤は、炭酸エチレン (EC)、炭酸エチルメチル (EMC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 及び 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H) からなる。その中で、EC と EMC の重量比は、EC : EMC = 1 : 2 である。EFC の含有量が 12 wt % で、1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H) の含有量が 6 wt % である。本電解液において 3 - シアノ - 1 , 3 プロベンスルトンという添加剤の含有量が 3 wt % で、有機溶剤の濃度が 1 . 2 m o l / L である。

【0029】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、4分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌する。

(3) その後、3-シアノ-1,3プロペンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後ろ過して、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0030】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をコバルト酸リチウム／グラファイト電池に用い、常温でコバルト酸リチウム／グラファイト電池について3.0～4.95V、1C倍率充電と放電の循環性能をテストする。200回の周期に循環した後、電気容量の保持率は94%であり、300回の周期に循環した後、電気容量の保持率は91%であり、400回の周期に循環した後、電気容量の保持率は90%であり、500回の周期に循環した後、電気容量の保持率は依然として85%以上に達する。

【0031】

実施例4

高電圧リチウムイオン電池の電解液は、有機溶剤、LiSO₃CF₃及び3-シアノ-1,3プロペンスルトンからなる。有機溶剤は、炭酸エチレン(EC)、炭酸エチルメチル(EMC)、フルオロエチレンカーボネート(CH₃-OCOO-CH₂CF₃)及び1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H)からなる。その中で、ECとEMCの重量比は、EC:EMC=1:2である。CH₃-OCOO-CH₂CF₃の含有量が14wt%で、1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H)の含有量が7wt%である。本電解液において3-シアノ-1,3プロペンスルトンという添加剤の含有量が1wt%で、有機溶剤の濃度が1.2mol/Lである。

【0032】

上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、4分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌する。

(3) その後、3-シアノ-1,3プロペンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後ろ過して、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0033】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をコバルト酸リチウム／グラファイト電池に用い、常温でコバルト酸リチウム／グラファイト電池について3.0～4.95V、1C倍率充電と放電の循環性能をテストする。200回の周期に循環した後、電気容量の保持率は94%であり、300回の周期に循環した後、電気容量の保持率は91%であり、400回の周期に循環した後、電気容量の保持率は90%であり、500回の周期に循環した後、電気容量の保持率は依然として85%以上に達する。

【0034】

対比実施例1

高電圧リチウムイオン電池の電解液の原材料は、主に有機溶剤、電気伝導のリチウム塩及び機能性添加剤を含む。有機溶剤は、炭酸エチレン(EC)、炭酸エチルメチル(EMC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)及び1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H)からなる。その中で、ECとEMCの重量比は、EC:EMC=1:2である。EFCの含有量が10wt%で、1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H)の含有量が5wt%である。リチウム塩がLiPF₆で、有機溶剤における濃度が1.2mol/Lである。機能性添加剤は、含有量が2wt%の1-プロパン-1,3-スルトン(PES)である。

【0035】**上記高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法**

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、5分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に搅拌する。

(3) 機能性添加剤を加えて、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0036】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をリチウムニッケルマンガン(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)電池に用い、常温でLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄電池について3.0~4.95V、1C倍率充電と放電の循環性能をテストする。200回の周期に循環した後、電気容量の保持率は92%であり、300回の周期に循環した後、電気容量の保持率は90%であり、400回の周期に循環した後、電気容量の保持率は88%であり、500回の周期に循環した後、電気容量の保持率は80%に達する。

【0037】**対比実施例2**

高電圧リチウムイオン電池の電解液の原材料は、主に有機溶剤、リチウム塩及び添加剤を含む。有機溶剤は、環状炭酸エステル溶剤(炭酸エチレンEC)及び線状炭酸エステル溶剤(炭酸エチルメチルEMC及び炭酸ジエチルDEC)からなる。ECと線状炭酸エステルの重量比は、EC:EMC:DEC=1:1:1である。リチウム塩がLiPF₆で、有機溶剤における濃度が1.0mol/Lである。普通の添加剤は、含有量が1.0wt%の炭酸ビニレン及びスルトンからなる。添加剤におけるテトラフルオロテレフタロニトリルの含有量が1.0wt%で、3-フルオロベンゾニトリルの含有量が2.0wt%である。

【0038】**上記電解液の調製方法**

(1) 有機溶剤を均一に混合した後、5分子篩、水素化リチウムを用いて、不純物、水を取り除く。

(2) 室温下でリチウム塩を上記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に搅拌する。

(3) 炭酸ビニレンとスルトンというよく使用している添加剤を加えて、均一に搅拌する。

(4) テトラフルオロテレフタロニトリルと3-フルオロベンゾニトリルを加えて、上記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る。

【0039】

本実施例の高電圧リチウムイオン電池の電解液をコバルト酸リチウム/グラファイト電池に用い、常温でコバルト酸リチウム/グラファイト電池について3.0~4.5V、1C倍率充電と放電の循環性能をテストする。200回の周期に循環した後、電気容量の保持率は90%であり、300回の周期に循環した後、電気容量の保持率は85%であり、400回の周期に循環した後、電気容量の保持率は80%であり、500回の周期に循環した後、電気容量の保持率は70%に達する。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶剤、リチウム塩及び添加剤を含み、前記有機溶剤は環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を含む、高電圧リチウムイオン電池の電解液であって、前記添加剤が3-シアノ-1,3プロペンスルトンであり、前記リチウムイオン電池の電解液中の前記添加剤の含有量が質量百分率で0.5%~1

0 % であり、

前記含フッ素溶剤は、構造式が下記化学式 1 である含フッ素炭酸エステル、構造式が下記化学式 2 である含フッ素炭酸エステル、及び構造式が下記化学式 3 である含フッ素エーテルのうちの少なくとも一種であり、式中、 $R_1 \sim R_6$ はいずれも $C_x F_y H_z$ であり、 $x \leq 6$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ である。

前記炭酸エステル溶剤は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、プロピオニ酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルのうちの一種又は複数種から選ばれる、高電圧リチウムイオン電池の電解液。

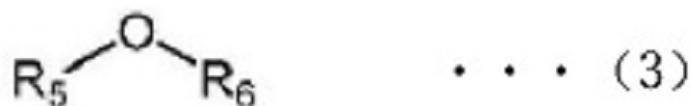
【化 1】



【化 2】



【化 3】



【請求項 2】

前記リチウム塩の前記有機溶剤中における濃度が 1 ~ 1.5 mol / L であり、前記電解液中における前記含フッ素溶剤の質量百分率が 2 ~ 50 % である、請求項 1 に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液。

【請求項 3】

前記環状炭酸エステル溶剤が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、-ブチロラクトン、-バレロラクトンのうちの一種又は複数種から選ばれる、請求項 1 に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液。

【請求項 4】

前記リチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃のうちの一種又は複数種から選ばれる、請求項1に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液。

【請求項 5】

請求項1に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法であって、環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を均一に混合した後、不純物及び水を取り除き、室温下でリチウム塩を前記混合後の溶剤中に溶解させて、均一に攪拌し、その後3-シアノ-1,3プロペンスルトンを加えて、透明になるまで溶解した後ろ過して、前記高電圧リチウムイオン電池の電解液を得る、高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法。

【請求項 6】

環状炭酸エステル溶剤、含フッ素溶剤及び炭酸エステル溶剤を均一に混合した後、4分子篩及び水素化リチウムを用いて、不純物及び水を取り除く、請求項5に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液の調製方法。

【請求項 7】

請求項1～4のいずれか1項に記載の高電圧リチウムイオン電池の電解液における高電圧リチウムイオン電池の調製への応用。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】全図

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図1】