

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-73833

(P2018-73833A)

(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2010.01)

F I

H01M 10/0568

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 有 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 14 頁)

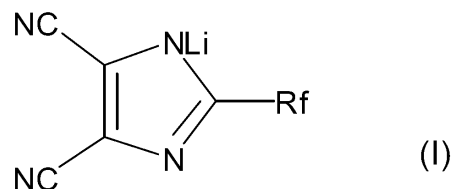
(21) 出願番号	特願2017-209651 (P2017-209651)	(71) 出願人	505005522
(22) 出願日	平成29年10月30日 (2017.10.30)		アルケマ フランス
(62) 分割の表示	特願2016-149348 (P2016-149348) の分割		フランス国エフ92700コロンブ、リュ ・デスティエンヌ・ドルヴ、420
原出願日	平成24年11月21日 (2012.11.21)	(74) 代理人	110002077
(31) 優先権主張番号	1161204		園田・小林特許業務法人
(32) 優先日	平成23年12月6日 (2011.12.6)	(72) 発明者	シュミット, グレゴリー
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 エフ92705 コロンブ , リュ デスティエンヌ ドルヴ, 4 20
(31) 優先権主張番号	1255046	Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ06 AJ07 AJ13 AK01
(32) 優先日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		AK03 AK04 AK05 AL03 AL07
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		AL08 AL11 AM01 AM02 AM03
			AM04 AM05 AM06 AM07 DJ07
			HJ01 HJ02

(54) 【発明の名称】 リチウム塩混合物のLi-イオン電池電解質としての使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】イオン導電率、電気化学的安定性、容量特性、及び不可逆容量特性に優れた、Li-イオン電池用電解質として用いられるリチウム塩混合物の提供。

【解決手段】塩の群1. LiPF_6 、 LiBF_4 、 CH_3COOLi 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 LiBC_4O_8 、塩の群2. $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 、塩の群3. 式(1)の化合物



10

(該式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 は独立して、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す)の2つの塩の群から選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む混合物。

【選択図】 なし

20

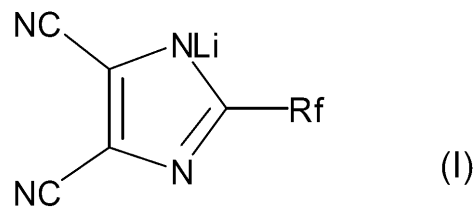
【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の3種の塩の群：

- ・ X： LiPF₆、LiBF₄、CH₃COOLi、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃COOLi、Li₂B₁₂F₁₂、LiBC₄O₈
- ・ R₁—SO₂—NLi—SO₂—R₂（該式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）
- ・ 式（I）

10



20

（該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）
 の2つから選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む混合物。

【請求項2】

式（I）（該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、前記X群またはR₁—SO₂—NLi—SO₂—R₂群（該式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃もしくはCF₂OCF₃を表す）から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項1に記載の混合物。

30

【請求項3】

式（I）（該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、前記X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項2に記載の混合物。

40

【請求項4】

式（I）（該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、R₁—SO₂—NLi—SO₂—R₂群（該式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C

50

$C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す) から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩とを含む、請求項 2 に記載の混合物。

【請求項 5】

前記 X 群から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩と、 $R_1-SO_2-NLi-SO_2-R_2$ 群 (該式中、 R_1 および R_2 は独立して、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す) から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩とを含む、請求項 1 に記載の混合物。

10

【請求項 6】

式 (I) (該式中、 R_f は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す) の少なくとも 1 つのリチウム塩と、前記 X 群から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩と、 $R-SO_2-NLi-SO_2-R$ 群 (該式中、 R は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す) から選択される少なくとも 1 つのリチウム塩とを含む、請求項 1 に記載の混合物。

20

【請求項 7】

R_f が、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 C_2F_5 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表すことを特徴とする、請求項 1 から 4 および 6 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 8】

R_1 および R_2 が独立して、 F 、 CF_3 、 C_2F_5 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表すことを特徴とする、請求項 1、2 および 4 から 6 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 9】

前記 X 群の前記リチウム塩が $LiPF_6$ であることを特徴とする、請求項 1 から 3 および 5 から 8 のいずれか一項に記載の混合物。

30

【請求項 10】

混合物中に存在する各リチウム塩の量が、存在するリチウム塩の総重量に関して、1 重量% から 99 重量%、好ましくは 5 重量% から 95 重量% を表すことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 11】

対応するリチウム塩から調製されることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 12】

溶媒または複数の溶媒に溶解されることを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の混合物。

40

【請求項 13】

溶媒が、カーボネートおよびグリムから選択されることを特徴とする、請求項 12 に記載の混合物。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の混合物の、電解質としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、リチウム塩の混合物と、 Li ーイオンタイプの電池用の電解質としてのその使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、少なくとも負極（アノード）、正極（カソード）、セパレータ、および電解質を含む。電解質は通常、溶媒中に溶解するリチウム塩で構成され、当該溶媒は通常、有機カーボネートの混合物であり、粘度と誘電定数の妥協が良好にされている。電解質塩の安定性を向上させるために、添加剤が続いて加えられてよい。

【0003】

最も広く使われている塩として、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）が挙げられ、これは、必要とされる数多くの性質を多く備えているが、水との反応によってフッ化水素酸ガスの形で分解するという不利点を示す。このことは、特に自家用車のリチウムイオン電池の使用が切迫している状況では、安全性の問題を提示する。

【0004】

従って、 LiTFSI （リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）および LiFSI （リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド）等の他の塩が開発された。これらの塩はほとんど、または全く自然分解を示さず、加水分解に関して、 LiPF_6 よりも安定している。それでもなお、 LiTFSI はアルミニウムカレントコレクタに関して腐食性であるという不利点を示すが、これは LiFSI には当てはまらない。従って、 LiFSI は LiPF_6 の有望な代替物であるように思われるが、そのコストにより現在その使用は制限されている。

【0005】

最近になって、 LiTDI （リチウム4, 5-ジシアノー2-（トリフルオロメチル）イミダゾレート）および LiPDI （リチウム4, 5-ジシアノー2-（ペンタフルオロエチル）イミダゾレート）等の他の塩が開発された。これらの塩は、フッ素原子がより少なく、そして、 LiPF_6 のより弱いリン-フッ素結合の代わりに、強い炭素-フッ素結合を有するという利点を示す。さらに、国際公開第2010/023413号パンフレットは、これらの塩が約 6 mS/cm の導電率を示すこと、イミダゾレート陰イオンとリチウム陽イオンの解離が非常に良好であること、そして Li ーイオン電池用の電解質塩として使用されることを示している。

【0006】

塩の調製が、国際公開第2010/023143号パンフレット、国際公開第2010/113483号パンフレット、国際公開第2010/113835号パンフレットおよび、国際公開第2009/123328号パンフレットにおいて記載されている。

【0007】

本出願人の会社は、上記される塩の混合物の使用により、塩が単独で使用される場合に見られる不利点を部分的に、または完全に克服することができることを発見した。

【0008】

混合物は、少なくとも2つの異なる塩を含んでよい。

【発明の概要】

【0009】

本発明は、第一に、リチウム塩の混合物に関するものである。

【0010】

本発明の別の主題は、溶媒中に溶解した塩の混合物である。

【0011】

本発明のさらなる主題は、前記混合物の、アノード、カソード、およびセパレータから構成される Li ーイオン蓄電池用の電解質としての使用である。アノードは、リチウム金属、グラファイト、カーボン、カーボン繊維、合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ または上記したもの、の少なくとも2つの混合物であってよい。カソードは、リチウム系オキシド、リチウム系ホスフェート、リチウム系フルオロホスフェート、リチウム系サルフェートまたはリ

10

20

30

40

50

チウムフルオロサルフェートであってよい。リチウムに加えて、1つまたは複数の遷移金属が存在してよく、例えば、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4F および LiFeSO_4F が挙げられる。カソードは、上記した化合物の少なくとも2つの混合物でもあってもよい。

【0012】

本発明によれば、上記される塩の不利点を克服することができる。特に、リチウム塩の混合物が提供され、これをLi-イオン電池用の電解質として用いることができる。

【発明を実施するための形態】

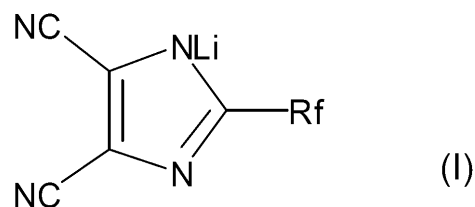
【0013】

本発明に従う混合物は、以下の3種の塩の群の2つから選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む：

・ X： LiPF_6 、 LiBF_4 、 CH_3COOLi 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 LiBC_4O_8

・ $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ （該式中、 R_1 および R_2 は独立して、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）

・ 式（I）（該式中、 Rf は、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）。



【0014】

本発明に従う混合物は好ましくは、式（I）の少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、 Rf は、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す、リチウム塩と、X群または $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 群であって、式中、 R_1 および R_2 は独立して、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ もしくは CF_2OCF_3 を表す、X群または $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 群から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む。

【0015】

本発明の好ましい実施形態に従えば、混合物は、式（I）の少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、 Rf は、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す、リチウム塩と、X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む。

【0016】

本発明の別の好ましい実施形態に従えば、混合物は、式(I)の少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、R_fは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す、リチウム塩と、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群から選択される少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す、リチウム塩とを含む。

10

【0017】

本発明の好ましい代替型に従えば、混合物は、X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩と、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群から選択される少なくとも1つのリチウム塩であって、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す、リチウム塩とを含む。

【0018】

有利には、本発明に従う混合物は、式(I)の少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、R_fは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す、リチウム塩と、X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩と、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群から選択される少なくとも1つのリチウム塩であって、式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す、リチウム塩とを含む。

20

30

【0019】

如何なる実施形態も代替型も、X群の特に好ましい化合物はLiPF₆である。

【0020】

如何なる実施形態も代替型も、式(I)の特に好ましいR_fは、F、CF₃、CHF₂、C₂F₅、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃である。

【0021】

如何なる実施形態も代替型も、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群のリチウム塩であって、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、C₂F₅、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表すリチウム塩が、特に好ましい。

【0022】

混合物中に存在する各リチウム塩の量は、広範な限界内で変化し得、通常、混合物中に存在する塩の総重量に関して、1重量%から99重量%、好ましくは5重量%から95重量%を表す。

40

【0023】

本発明の別の主題は、溶媒または複数の溶媒、好ましくはカーボネート、グリム、ニトリルおよびジニトリルまたはフッ素系溶媒中に溶解した塩の混合物である。

【0024】

特に、カーボネートとして、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またはプロピレンカーボネートを記載することができる。

50

【0025】

特に、グリムとして、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールトリーブチルジメチルエーテルを記載することができる。

【0026】

特に、ニトリルおよびジニトリルとして、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリルまたはグルタロニトリルを記載することができる。

10

【0027】

特に、フッ素系溶媒として、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子によって置き換えられた上記の溶媒：カーボネート、グリム、ニトリルおよびジニトリルを記載することができる。

【0028】

各構成要素の重量割合は、構成要素の重量の、溶媒の全構成要素の総重量に対する比として規定されるものであり、最小量の構成要素に関して、好ましくは1から10、より好ましくは1から8である。

【0029】

本発明に従う混合物は、最大のイオン導電率、電気化学的安定性および容量保持を、そして最小の不可逆容量をもたらす。混合物は、対応するリチウム塩から調製される。溶媒が存在する場合、調製は、好ましくは攪拌により、混合物を構成するリチウム塩を適切な割合の溶媒中に溶解することによって、実行される。

20

【0030】

出願人の企業は、驚くべきことに、溶媒中に適切な割合で溶解した、上記される塩の混合物を、リチウムイオン蓄電池用の電解質として使用すると、塩が溶媒中に個々に溶解する場合に観察される不利点が示されないことに気付いた。

【0031】

例えば、 LiPF_6 は水と激しく反応して HF を形成し、カソード材料の溶解をもたらす。 LiPF_6 はまた、分解して PF_5 のルイス酸を与えることもでき、これが、溶媒として用いられるカーボネートを分解し得るので、電池容量の損失をもたらす。

30

【0032】

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ タイプの塩は、 Li イオン電池が用いられる電位範囲内にて、アルミニウムカレントコレクタに関して腐食性であるという不利点を示す。さらに、これらの塩は、一部のR基に関して優れたイオン導電率を示す。

【0033】

式(I)の塩は、アルミニウムカレントコレクタに対して腐食性でなく、そしてカレントコレクティブ上に安定したパッシベーション層を形成するという利点を示すが、イオン導電率が、 LiPF_6 の約半分と低い。さらに、これらの塩はまた、水分子を容易に捕獲することができるようである。

40

【実施例】

【0034】

種々のタイプのリチウム塩の不利点および利点に照らして、本発明の相乗効果が、以下の非限定的な実施例によって明確に見えてくる。

【0035】

[実施例1]

生産した第一混合物は、80重量%の $\text{F}-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{F}$ (LiFSI) と、20重量%の式(I)の塩であって、式中、 $\text{Rf}=\text{CF}_3$ (LiTDI) である塩を含む塩混合物を、3つのカーボネート：エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネート（それぞれ1/3、1/3および1/3の重量割合）の混

50

合物中に、周囲温度にて溶解して存在する。この混合物は、高いイオン導電率を与え、アルミニウムカレントコレクタ上にパッシベーション層をもたらす。

【0036】

〔実施例2〕

生産した第2混合物は、50重量%のLiTDI塩と、50重量%のLiPF₆とから構成される。これら2つの塩は、2つのカーボネート：エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネート（それぞれ1/3および2/3の重量割合）の混合物中に溶解している。この混合物は、高いイオン導電率を与え、LiPF₆を分解することはない。

【0037】

〔実施例3〕

生産した第3混合物は、60重量%のCF₃-SO₂-NLi-SO₂-CF₃（LiTFSI）と、40重量%のLiTDIとを含有する塩の混合物を、3つのカーボネート：エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネート（それぞれ1/3、1/3および1/3の重量割合）の混合物中に溶解して存在する。この混合物は、高いイオン導電率を与え、アルミニウムカレントコレクタ上にパッシベーション層を形成する。

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月24日(2017.11.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

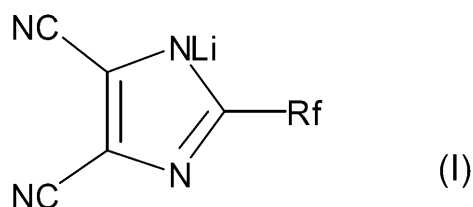
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の3種の塩の群：

- ・ X： LiPF₆、LiBF₄、CH₃COOLi、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃COOLi、Li₂B₁₂F₁₂、LiBC₄O₈
- ・ R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂（該式中、R₁およびR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）
- ・ 式(I)



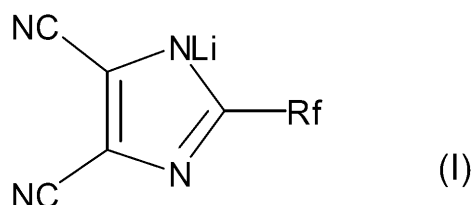
（該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃またはCF₂OCF₃を表す）

の2つから選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む混合物。

【請求項2】

以下の3種の塩の群：

- ・ X： CH_3COOLi 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 LiBC_4O_8
- ・ $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ （該式中、 R_1 および R_2 は独立して、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）
- ・ 式（I）



（該式中、 Rf は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）

の2つから選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む混合物。

【請求項3】

式（I）（該式中、 Rf は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、前記X群または $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 群（該式中、 R_1 および R_2 は独立して、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ もしくは CF_2OCF_3 を表す）から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項4】

式（I）（該式中、 Rf は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、前記X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項3に記載の混合物。

【請求項5】

式（I）（該式中、 Rf は、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、 $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NLi}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 群（該式中、 R_1 および R_2 は独立して、 F 、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ 、 C_4F_9 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ 、 C_5F_{11} 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ または CF_2OCF_3 を表す）

から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項3に記載の混合物。

【請求項6】

前記X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩と、 $R_1-SO_2-NLi-SO_2-R_2$ 群（該式中、 R_1 および R_2 は独立して、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す）から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項7】

式(I)（該式中、 R_f は、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す）の少なくとも1つのリチウム塩と、前記X群から選択される少なくとも1つのリチウム塩と、 $R-SO_2-NLi-SO_2-R$ 群（該式中、 R は、F、 CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 C_2HF_4 、 $C_2H_2F_3$ 、 $C_2H_3F_2$ 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $C_3H_2F_5$ 、 $C_3H_4F_3$ 、 C_4F_9 、 $C_4H_2F_7$ 、 $C_4H_4F_5$ 、 C_5F_{11} 、 $C_3F_5OCF_3$ 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表す）から選択される少なくとも1つのリチウム塩とを含む、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項8】

R_f が、F、 CF_3 、 CHF_2 、 C_2F_5 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表すことを特徴とする、請求項1から5および7のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項9】

R_1 および R_2 が独立して、F、 CF_3 、 C_2F_5 、 $C_2F_4OCF_3$ 、 $C_2H_2F_2OCF_3$ または CF_2OCF_3 を表すことを特徴とする、請求項1から3および5から7のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項10】

前記X群の前記リチウム塩が $LiPF_6$ であることを特徴とする、請求項1、3、4および6から9のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項11】

混合物中に存在する各リチウム塩の量が、存在するリチウム塩の総重量に関して、1重量%から99重量%、好ましくは5重量%から95重量%を表すことを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項12】

対応するリチウム塩から調製されることを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項13】

溶媒または複数の溶媒に溶解されることを特徴とする、請求項1から12のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項14】

溶媒が、カーボネートおよびグリムから選択されることを特徴とする、請求項13に記載の混合物。

【請求項15】

請求項1から14のいずれか一項に記載の混合物の、電解質としての使用。

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月28日(2017.11.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

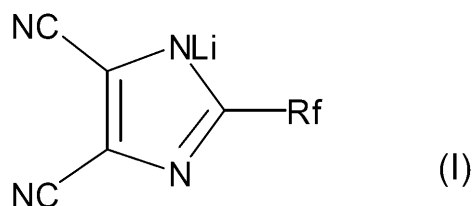
【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

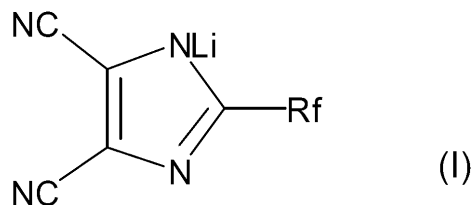
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

(該式中、Rfは、C₂H₂F₄、C₂H₃F₂、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)の少なくとも1つのリチウム塩と、
R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群 (該式中、R₁及びR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)の少なくとも1つのリチウム塩とを含む混合物。

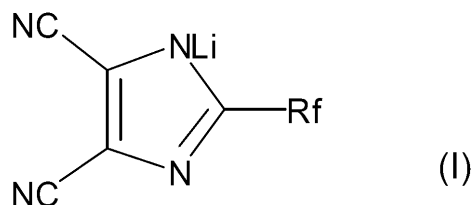
【請求項 2】

式 (I)

(該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)の少なくとも1つのリチウム塩と、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群 (該式中、R₁及びR₂は独立して、F、CHF₂、CH₂F、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)の少なくとも1つのリチウム塩とを含む混合物。

【請求項 3】

式 (I)



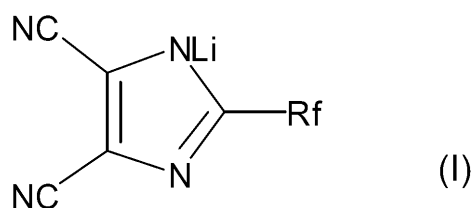
(該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)のリチウム塩と、R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂群(該式中、R₁及びR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃若しくはCF₂OCF₃を表す)から選択される少なくとも1つのリチウム塩からなる混合物。

【請求項4】

以下の3種の塩の群：

- ・ X： CH₃COOLi、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃COOLi、Li₂B₁₂F₁₂、LiBC₄O₈
- ・ R₁-SO₂-NLi-SO₂-R₂ (該式中、R₁及びR₂は独立して、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)

- ・ 式(I)



(該式中、Rfは、F、CF₃、CHF₂、CH₂F、C₂HF₄、C₂H₂F₃、C₂H₃F₂、C₂F₅、C₃F₇、C₃H₂F₅、C₃H₄F₃、C₄F₉、C₄H₂F₇、C₄H₄F₅、C₅F₁₁、C₃F₅OCF₃、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表す)の2つから選択される少なくとも2つのリチウム塩を含む混合物。

【請求項5】

R₁及びR₂のそれぞれがFであり、LiPF₆、LiBF₄、CH₃COOLi、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃COOLi、Li₂B₁₂F₁₂、LiBC₄O₈であるX群の中から選択される少なくとも1つのリチウム塩を含む、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項6】

Rfが、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃又はCF₂OCF₃を表すことを特

徴とする、請求項 1 から 3 及び 5 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 7】

R_f が、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃ 又は C F₂ O C F₃ を表すことを特徴とする、請求項 4 に記載の混合物。

【請求項 8】

R₁ 及び R₂ が独立して、F、C₂F₄OCF₃、C₂H₂F₂OCF₃ 又は C F₂ O C F₃ を表すことを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 9】

X 群のリチウム塩が L i P F₆ であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の混合物。

【請求項 10】

混合物中に存在する各リチウム塩の量が、存在するリチウム塩の総重量に関して、1 重量%から 99 重量%、好ましくは 5 重量%から 95 重量%を表すことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 11】

対応するリチウム塩から調製されることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 12】

溶媒 又は 複数の溶媒に溶解されることを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の混合物。

【請求項 13】

溶媒が、カーボネート 及び グリムから選択されることを特徴とする、請求項 12 に記載の混合物。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の混合物の、電解質としての使用。

【外国語明細書】
2018073833000001.pdf