

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-509326
(P2025-509326A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569	5 H 0 2 1	
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	5 H 0 2 9	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567	5 H 0 5 0	
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505		
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全26頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願2024-553529(P2024-553529)	(71)出願人	524170522		
(86)(22)出願日	令和5年2月24日(2023.2.24)		サイエンスコ エスアー		
(85)翻訳文提出日	令和6年11月8日(2024.11.8)		ベルギー国 ブラッセル 1 1 3 0 , リュ		
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/054733		ドゥ ラ フュッセ 9 8		
(87)国際公開番号	WO2023/169844	(74)代理人	110002077		
(87)国際公開日	令和5年9月14日(2023.9.14)		園田・小林弁理士法人		
(31)優先権主張番号	22161264.1	(72)発明者	チェ , ジエ		
(32)優先日	令和4年3月10日(2022.3.10)		大韓民国 キョンギド 1 0 5 4 6 , ト		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		ギャンク , ヒャンギロ , 7 7 , ホ ,		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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	(72)発明者	チェ , ムンヒュン		
	最終頁に続く		大韓民国 ソウル 0 3 6 9 3 , ソデム		
			ンク , カジェウルロ 4 - ギル , 4 0 , 3 0 2 ホ		
		(72)発明者	リー , スヨン		
			最終頁に続く		

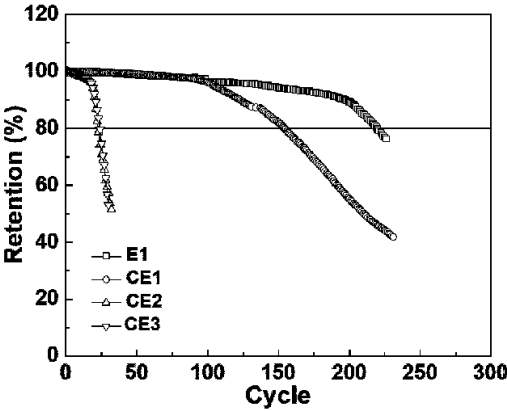
(54)【発明の名称】 リチウム金属電池用の液体電解質

(57)【要約】

本発明は、リチウム金属電池用の液体電解質であって、
a) $R^1-O-R^2-O-R^3$ (式中、各 R^1 及び R^3 は、独立して、フッ素化アルキル基であり、 R^2 は、任意選択的にフッ素化されたアルキル基である) の式 (I) で表される、4 ~ 10 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種のフッ素化ジエーテルと、
b) 少なくとも 1 種の非フッ素化エーテルと；
c) 少なくとも 1 種のリチウム塩と；
d) 液体電解質の全重量を基準として、5 重量 % (w t %) 以下、好ましくは 3 重量 % 以下、より好ましくは 1 重量 % 以下の量でのヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$) とを含み、ここで、
a) フッ素化ジエーテルは、a) フッ素化ジエーテル及び b) 非フッ素化エーテルの全体積を基準として、少なくとも 50 体積 % (v o l %) の量にあり；並びに
c) リチウム塩は、
d) $LiPF_6$ とは異なる、液体電解質に関する。本発明はまた、リチウム金属を含むアノードと；カソードと；セパレートと；本発明による液体電解質とを含むリチウム金属電池に関する。

【選択図】図 1

Figure 1

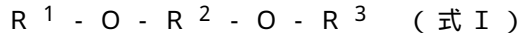


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属電池用の液体電解質であって、

a) 式 I



(式中、各 R^1 及び R^3 は、独立して、フッ素化アルキル基であり、 R^2 は、任意選択的にフッ素化されたアルキル基である)

で表される、4 ~ 10 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種のフッ素化ジエーテルと；

b) 少なくとも 1 種の非フッ素化エーテルと；

c) 少なくとも 1 種のリチウム塩と；

d) 前記液体電解質の全重量を基準として、5 重量% (wt%) 以下、好ましくは 3 重量% 以下、より好ましくは 1 重量% 以下の量でのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) と

を含み、

ここで、a) フッ素化ジエーテルは、a) フッ素化ジエーテル及び b) 非フッ素化エーテルの全体積を基準として、少なくとも 50 体積% (vol%) の量にあり；並びに c) 少なくとも 1 種のリチウム塩は、d) LiPF₆ とは異なる、液体電解質。

【請求項 2】

a) 前記フッ素化ジエーテルは、5 ~ 8 個の炭素原子、好ましくは 6 個の炭素原子を含有する、請求項 1 に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 3】

a) 前記フッ素化ジエーテルにおけるモル比 F / H は、1.3 ~ 13.0、好ましくは 2.5 ~ 6.0 である、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 4】

a) 前記フッ素化ジエーテルの沸点は、少なくとも 80、好ましくは 80 ~ 160、より好ましくは 100 ~ 160 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 5】

a) 前記フッ素化ジエーテルは、CF₂HCF₂-O-CH₂CH₂-O-CF₂CF₂H、CF₂HCF₂-O-CHFCHF-O-CF₂CF₂H、CF₂HCF₂-O-CF₂CHF-O-CF₂CF₂H、及びそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 6】

b) 前記非フッ素化エーテルは、ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジオキソラン (DOL)、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 (TEGME)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DEGDME)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGDEE)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME)、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン (THF)、トリエチルホスフェート (TEP)、及びそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 7】

a) 前記フッ素化ジエーテル及び b) 前記非フッ素化エーテルの全体積を基準として、60 ~ 90 体積% の a) 前記フッ素化ジエーテルと 10 ~ 40 体積% の b) 前記非フッ素化エーテルとを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

【請求項 8】

a) 前記フッ素化ジエーテル及び b) 前記非フッ素化エーテルの全体積を基準として、80 ~ 90 体積% の a) 前記フッ素化ジエーテルと 10 ~ 20 体積% の b) 前記非フッ素化エーテルとを含む、請求項 7 に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

c) 前記リチウム塩は、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム (LiSbF_6)、ヘキサフルオロタantal酸リチウム (LiTaF_6)、テトラクロロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、クロロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)、フルオロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$)、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (式中、 $x = 0 \sim 12$ である)、 $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ 及び $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$ (式中、 R_F は、過フッ素化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基又は過フッ素化芳香族基を表し、 $x = 0 \sim 5$ であり、 $y = 0 \sim 3$ である)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ (式中、 $k = 1 \sim 10$ であり、 $m = 1 \sim 10$ であり、 $n = 1 \sim 10$ である)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ (式中、 $p = 1 \sim 10$ であり、 $q = 1 \sim 10$ である)、並びにそれらの混合物、好ましくは LiFSI からなる群から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

10

【請求項 10】

c) 前記リチウム塩の濃度は、 $0.5\text{ M} \sim 8\text{ M}$ 、好ましくは $0.7\text{ M} \sim 4\text{ M}$ 、より好ましくは $1\text{ M} \sim 2\text{ M}$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

20

【請求項 11】

前記液体電解質の全重量に対して $0.05 \sim 5.0$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 3.0$ 重量%の量の e) 少なくとも 1 種の膜形成添加剤を更に含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のリチウム金属電池用の液体電解質であって、e) 前記膜形成添加剤が、c) 前記リチウム塩とは及び d) LiPF_6 とは異なる液体電解質。

【請求項 12】

e) 前記膜形成添加剤は、1, 3 - プロパンスルトン (PS)、エチレンサルファイト (ES) 及びプロパ - 1 - エン - 1, 3 - スルトン (PES) を含む環状サルファイト及びサルフェート化合物、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン (別名スルホラン)、エチルメチルスルホン及びイソプロピルメチルスルホンを含むスルホン誘導体、スクシノニトリル、アジボニトリル、グルタロニトリル及び 4, 4, 4 - トリフルオロニトリルを含むニトリル誘導体、及び硝酸リチウム (LiNO_3) ; リチウムジフルオロオキサトボレート (LiDFOB)、リチウムフルオロマロナト (ジフルオロ) ボレート (LiFMDFB) を含むホウ素誘導体塩、酢酸ビニル、ビフェニルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリス (トリメチルシリル) ホスフェート、トリフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィナイト、トリエチルホスファイト、トリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト、無水マレイン酸、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、セシウムビス (トリフルオロスルホニル) イミド (CsTFSI)、ヘキサフルオロリン酸セシウム (CsPF_6)、フッ化セシウム (CsF)、トリメチルボロキシシン (TMB)、トリブチルボレート (TBB)、2 - (2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ) - 1, 3, 2 - ジオキサホスホラン (PFPOEPi)、2 - (2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ) - 4 - (トリフルオロメチル) - 1, 3, 2 - ジオキサホスホラン (PFPOEPi-1CF_3)、硝酸銀 (AgNO_3)、ヘキサフルオロリン酸銀 (AgPF_6)、トリス (トリメチルシリル) ホスフィン (TMSP)、1, 6 - ジビニルパーフルオロヘキサン、並びにそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは LiNO_3 である、請求項 11 に記載のリチウム金属電池用の液体電解質。

30

40

【請求項 13】

- リチウム金属を含むアノードと ;

50

- カソードと；
- セパレータと；
- 請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の液体電解質と

を含むリチウム金属電池。

【請求項 14】

前記カソードは、式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である) のリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系金属酸化物、式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である) のリチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム系金属酸化物、リチウム - コバルト系金属酸化物、又はリチウム - ニッケル - マンガン系金属酸化物 (LNMO) をカソード電気活性材料として含む、請求項 13 に記載のリチウム金属電池。

10

【請求項 15】

前記セパレータは、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、並びにそれらの混合物からなる群から選択される、任意選択的に無機ナノ粒子でコーティングされている少なくとも 1 つの材料を含む多孔質高分子材料である、請求項 13 又は 14 に記載のリチウム金属電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2022年3月10日出願の欧州特許出願第22161264.1号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、リチウム金属電池用の液体電解質であって、a) $\text{R}^1 - \text{O} - \text{R}^2 - \text{O} - \text{R}^3$ (式中、各 R^1 及び R^3 は、独立して、フッ素化アルキル基であり、 R^2 は、任意選択的にフッ素化されたアルキル基である) の式 I) で表される、4 ~ 10 個の炭素原子を含む少なくとも 1 種のフッ素化ジエーテルと、b) 少なくとも 1 種の非フッ素化エーテルと；c) 少なくとも 1 種のリチウム塩と；d) 液体電解質の全重量を基準として、5 重量% (wt%) 以下、好ましくは 3 重量% 以下、より好ましくは 1 重量% 以下の量でのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) とを含み、ここで、a) フッ素化ジエーテルは、a) フッ素化ジエーテル及び b) 非フッ素化エーテルの全体積を基準として、少なくとも 50 体積% (vol%) の量にあり；並びに c) リチウム塩は、d) LiPF_6 とは異なる、液体電解質に関する。本発明はまた、リチウム金属を含むアノードと、カソードと、セパレータと、本発明による液体電解質とを含むリチウム金属電池に関する。

30

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池は、軽量、妥当なエネルギー密度、及び良好なサイクル寿命などのそれらの多くの利点のおかげで、充電式エネルギー貯蔵デバイスの市場で支配的な地位を保持してきた。それにもかかわらず、現在のリチウムイオン電池は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、グリッドエネルギー貯蔵 (大規模エネルギー貯蔵としても知られている) 等などの高出力用途のニーズを満たすために連続的に増加する、必要なエネルギー密度に関して比較的低いエネルギー密度に依然として悩まされる。

40

【0004】

アノードとしてのリチウム金属の使用は、その低い酸化還元電位及び高い比容量に起因するリチウム金属の好ましい特性のおかげで、1970年代以来知られている。そのようなリチウム金属電池は、通常、カーボネート系電解質並びに / 又は低粘度及び高イオン伝導度を有するエーテル系電解質などの従来の液体電解質を使用する。しかしながら、これ

50

らの液体電解質は、サイクルの開始時に容易に分解して不動態化層を作り、それは、最終的に、デンドライトの成長、及びまた電解質と堆積した反応性リチウムイオンとの間の更なる副反応をもたらす。これらは、リチウム金属電池の商業化を妨げる重要な問題であった。

【0005】

リチウム金属電池用の好適な電解質の基本的な要件は、リチウムイオン電池用の従来の液体電解質と同じもの、すなわち、高いイオン伝導率、低い融点及び高い沸点、(電気)化学的安定性並びにまた安全性である。上記の基本的な要件に加えて、リチウム金属電池用の好適な電解質は、上述のような欠点に対する解決策を提供するべきである。

【0006】

液体電解質の代わりに固体電解質の使用は、リチウムデンドライト形成を減らす又は抑えるための及びリチウム金属電池のサイクリング性能を向上させるための解決策と考えられてきた。例えば、R. Sudoらは、Solid State Ionics, 262, 151 (2014)において、Li金属を負極として含む電気化学セルでの固体電解質としてのAlドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の使用を記載している。

【0007】

D. Aurbachらは、Solid State Ionics, 148, 405 (2002)において及びH. Otaらは、Electrochimica Acta, 49, 565 (2004)において、 CO_2 、 SO_2 及びビニレンカーボネートなどの添加剤が、不動態化層の安定性を向上させるのに役立つことを報告している。

【0008】

そのような努力にもかかわらず、リチウムデンドライトの出現は、依然として観察され、前記添加剤は、添加剤の使用がデンドライト形成に抗して長期解決策を提供することができないようにセルの運転中に消費された。

【0009】

同じ目的の他の様々なアプローチは、液体電解質の改質によって、例えば、リチウムデンドライト形成を抑えるためのジメトキシエタン(DME)-1,3-ジオキソラン(DOL)(1:1v:v)中の高いリチウム塩濃度の液体電解質を使用することによって[L. Suo et al. Nature Communications, DOI: 10.1038/ncomms2513 (2013)において];並びに電解質としてのテトラグリム(G4)及びLiFSIの溶媒和イオン液体を適用することによって[H. Wang et al. 報告 ChemElectroChem, 2, 1144 (2015)において]行われてきた。

【0010】

国際公開第2015/078791 A1号パンフレット(Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.)は、電解質混合物の必須成分としてのヒドロフルオロエーテル及びまた極性有機溶媒、とりわけ有機カーボネートを含む電解質配合物を開示している。

【0011】

特に、欧州特許第3118917 B1号明細書(Samsung Electronics Co., Ltd.)は、リチウムイオンを溶媒和することができる非フッ素置換エーテルと、特定の式を有するグリム系溶媒である、フッ素置換エーテルと、リチウム塩とを含む、リチウム金属電池用の電解質であって、フッ素置換エーテルの量が非フッ素置換エーテルの量よりも多い電解質を開示している。

【0012】

加えて、国際公開第2021/213743号パンフレット(Solvay SA)は、少なくとも1種のフッ素化エーテルと、少なくとも1種の非フッ素化エーテルと、少なくとも1種のリチウム塩とを含む液体電解質組成物を含むアノードのないリチウムイオン電池を開示している。

【0013】

10

20

30

40

50

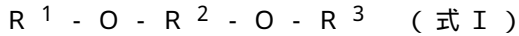
しかしながら、デンドライト成長及び液体電解質とアノードとの間の副反応を最小限にしながら、安全性などのセル性能をより向上させたリチウム金属電池用の電解質を提供する未解決のニーズが依然として存在する。

【発明の概要】

【0014】

本発明は、リチウム金属電池用の液体電解質であって、

a) 式 I



(式中、各 R^1 及び R^3 は、独立して、フッ素化アルキル基であり、 R^2 は、任意選択的にフッ素化されたアルキル基である)

で表される、4 ~ 10 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種のフッ素化ジエーテルと；

b) 少なくとも 1 種の非フッ素化エーテルと；

c) 少なくとも 1 種のリチウム塩と；

d) 液体電解質の全重量を基準として、5 重量% (wt%) 以下、好ましくは 3 重量% 以下、より好ましくは 1 重量% 以下の量でのヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$) とを含み、

ここで、a) フッ素化ジエーテルは、a) フッ素化ジエーテル及び b) 非フッ素化エーテルの全体積を基準として、少なくとも 50 体積% (vol%) の量にあり；並びに c) 少なくとも 1 種のリチウム塩は、d) $LiPF_6$ とは異なる、

液体電解質に関する。

【0015】

本発明はまた、リチウム金属を含むアノードと、カソードと、セパレータと、本発明による液体電解質とを含むリチウム金属電池に関する。

【0016】

意外にも、本発明によるリチウム金属電池用の液体電解質を使用することによって、上記の技術的問題が解決できることが本発明者らによって見いだされ、それは、優れた容量保持率によって証明される。特に、本発明者らは、c) リチウム塩に加えて $LiPF_6$ の組み入れがサイクル保持率の向上に寄与することを見いだした。c) $LiPF_6$ とは異なる、リチウム塩に加えて液体電解質中へ組み入れられた $LiPF_6$ は、より抵抗性の固体電解質界面 (SEI) 層の形成をサポートし、初期放電能力を低下させると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】3.0 ~ 4.4 V (0.5 C / 0.5 C) における、E1 及び CE1 ~ CE3 の液体電解質を有する $LiCoO_2 / Li$ セルのサイクル保持率 (%) を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

定義

本明細書の全体にわたって、文脈上他の意味に解すべき場合を除き、単語「含む (comprise)」若しくは「包含する (include)」、又は「含む (comprises)」、「含んでいる」、「包含する (includes)」、「包含している」などの変形は、述べられた要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の包含を意味するが、いかなる他の要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の排除も意味しないと理解されるであろう。好ましい実施形態によれば、単語「含む」及び「包含する」、並びにそれらの変形は、「からもつばらなる」を意味する。

【0019】

本明細書で用いられる場合、単数形「1つの (a)」、「1つの (an)」及び「その (the)」は、文脈がそうでないと明確に示さない限り、複数態様を包含する。用語「及び / 又は」は、意味「及び」、「又は」並びにまた、この用語と関係する要素の他の可能な組合せを全て包含する。

【0020】

10

20

30

40

50

用語「～」は、限界点を含むと理解されるべきである。

【0021】

本明細書で用いられる場合、「アルキル」基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの、直鎖アルキル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチルなどの、環状アルキル基（又は「シクロアルキル」若しくは「脂環式」若しくは「炭素環式」基）；イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、及びイソブチルなどの、分岐鎖アルキル基；並びにアルキル置換シクロアルキル基及びシクロアルキル置換アルキル基などの、アルキル置換アルキル基を含む、1個以上の炭素原子を有する飽和炭化水素が挙げられる。

10

【0022】

用語「脂肪族基」には、1～18個の炭素原子を典型的に有する、直鎖又は分岐鎖で特徴付けられる有機部分が含まれる。複雑な構造において、鎖は、分岐、橋架け、又は架橋され得る。脂肪族基には、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基が含まれる。

【0023】

本明細書で用いられる場合、有機基に関する専門用語「(C_n～C_m)」（式中、n及びmは、それぞれ整数である）は、この基が1つの基当たりn個の炭素原子からm個の炭素原子を含有し得ることを示す。

【0024】

比、濃度、量、及び他の数値データは、本明細書では、範囲形式で示され得る。そのような範囲形式は、単に便宜上及び簡潔さのために用いられること並びに範囲の上下限として明示的に列挙された数値を包含するのみならず、あたかも各数値及び部分範囲が明示的に列挙されているかのように、その範囲内に包含される個々の数値又は部分範囲を全て包含すると柔軟に解釈されるべきであることが理解されるべきである。例えば、約120～約150の温度範囲は、約120～約150の明示的に列挙された上下限を包含するのみならず、125～145、130～150等などの、部分範囲、並びに、例えば、122.2、140.6、及び141.3などの、明記された範囲内の、小数点量などの、個々の量も包含すると解釈されるべきである。

20

【0025】

特別の定めがない限り、本発明との関連で、組成物中の成分の量は、成分の体積と組成物の全体積との比率に100を掛けたもの、すなわち体積%(vol%)として、又は成分の重量と組成物の全重量との比率に100を掛けたもの、すなわち重量%(wt%)として示される。

30

【0026】

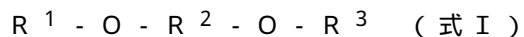
リチウム金属を含むアノードと、カソードと、セパレータと本発明による液体電解質とを含むリチウム金属電池の構成成分は、本明細書で以下に詳細に記載される。前述の概要及び以下の詳細な説明は両方とも、例示的であり、特許請求されるような本発明の更なる説明を提供することを意図していることが理解されるべきである。したがって、本明細書に記載される様々な変更及び修正は、当業者に明らかであろう。更に、周知の機能及び構造の説明は、明確にするために且つ簡潔にするために省略されている場合がある。

40

【0027】

本発明は、リチウム金属電池用の液体電解質であって、

a) 式I



(式中、各R¹及びR³は、独立して、フッ素化アルキル基であり、R²は、任意選択的にフッ素化されたアルキル基である)

で表される、4～10個の炭素原子を含有する少なくとも1種のフッ素化ジエーテルと；

b) 少なくとも1種の非フッ素化エーテルと；

c) 少なくとも1種のリチウム塩と；

d) 液体電解質の全重量を基準として、5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より

50

好ましくは 1 重量 % 以下の量でのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) とを含み、

ここで、a) フッ素化ジエーテルは、a) フッ素化ジエーテル及び b) 非フッ素化エーテル；並びに c) d) LiPF_6 とは異なる少なくとも 1 種のリチウム塩の全体積を基準として、少なくとも 50 体積 % ($\text{vol} \%$) の量にある、液体電解質に関する。

【0028】

一実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、5 ~ 8 個の炭素原子を含有する。

【0029】

他の実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは 8 個の炭素原子を含有する。

10

【0030】

別の実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、7 個の炭素原子を含有する。

【0031】

好ましい実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、6 個の炭素原子を含有する。

【0032】

一実施形態において、a) フッ素化ジエーテルにおけるモル比 F / H は、1 . 3 ~ 1 3 . 0、好ましくは 2 . 5 ~ 6 . 0 である。

【0033】

一実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは非環状である。

【0034】

20

本発明において、用語「フッ素化非環状ジエーテル」は、少なくとも 1 個の水素原子がフッ素によって置き換えられている、非環状ジエーテル化合物を意味することを意図する。1 個、2 個、3 個又はより高い数の水素原子がフッ素によって置き換えられ得る。

【0035】

本発明において、用語「沸点」は、液体物質の蒸気圧が液体を取り囲む圧力に等しく、液体がその物理的状態を蒸気に変化させる温度を示すことを意図する。液体物質の沸点は、周囲の環境圧力に応じて変わり、本発明による沸点は、液体が、大気圧沸点としても知られる、大気圧にあるときの沸点に対応する。

【0036】

一実施形態において、a) フッ素化ジエーテルの沸点は、少なくとも 80 、好ましくは 80 ~ 160 、より好ましくは 100 ~ 160 である。

30

【0037】

一実施形態において、本発明による液体電解質は、フッ素化ジエーテル及び非フッ素化エーテルの全体積に対して、

- 60 ~ 90 体積 % の少なくとも 1 種のフッ素化エーテル化合物と；
- 10 ~ 40 体積 % の少なくとも 1 種の非フッ素化エーテル化合物と

を含む。

【0038】

別の実施形態において、本発明による液体電解質は、フッ素化ジエーテル及び非フッ素化エーテルの全体積に対して、

40

- 80 ~ 90 体積 % の少なくとも 1 種のフッ素化ジエーテル化合物と；
- 10 ~ 20 体積 % の少なくとも 1 種の非フッ素化エーテル化合物と

を含む。

【0039】

本発明による好適な a) フッ素化ジエーテルの非限定的な例としては、とりわけ、以下のもの：

$\text{CF}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCH}_2\text{HF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF} - \text{O} - \text{CHFCHF}_2 - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 CFH_2

50

$\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} - \text{O} - \text{CHFCHF}$
 2 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} - \text{O} - \text{CHFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 -$
 $\text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FCF}_2 - \text{O} - \text{CF}$
 $2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O}$
 $- \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 CF_3CF
 $2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CFH} - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF} - \text{O} - \text{CHFCHF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 C
 $\text{F}_3\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} -$
 CF_3 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{C}$
 $\text{F}_2 - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O}$
 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 CF_3C
 $\text{HF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 C
 $\text{F}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} -$
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 -$
 $\text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2$
 CF_2H 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CHF}$
 $\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}$
 2H 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF}$
 $\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 CF
 $3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}$
 $- \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及びそれ
 らの混合物が挙げられる。

10

20

【0040】

一実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CH}_2$
 $- \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 CF_2HCF
 $\text{F}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCH}_2 - \text{O} -$
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 CF_2HCF_2
 $- \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2$
 CF_2H 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{C}$
 $\text{F}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 C
 $\text{F}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CH}$
 $\text{F} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及びそれらの混合物を含む。

30

【0041】

好ましい実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$
 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CHFCHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及びそれらの混合物を含む。

【0042】

より好ましい実施形態において、a) フッ素化ジエーテルは、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2 - \text{O} - \text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ である。

【0043】

本発明において、用語「非フッ素化エーテル」は、フッ素原子が存在しない、エーテル
 化合物を意味することを意図する。

40

【0044】

本発明による好適なb) 非フッ素化エーテル化合物の非限定的な例としては、とりわけ
 、以下のもの：

- 脂肪族、脂環式又は芳香族エーテル、より具体的には、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジメトキシエタン(DME)、1,3-ジオキソラン(DOL)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、及びジフェニルエーテル；
- エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテ

50

ル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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 (DEGDME)、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGDDE)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGME)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME) などの、グリコールエーテル；並びに

- エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの、グリコールエーテルエステルが挙げられる。

10

【0045】

好ましい実施形態において、本発明によるb)非フッ素化エーテルは、ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジオキソラン (DOL)、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 (TEGME)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DEGDME)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGDDE)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME)、2-メチルテトラヒドロフラン、及びテトラヒドロフラン (THF) を含む。

20

【0046】

より好ましい実施形態において、b)非フッ素化エーテルは、DMEとDOLとの混合物である。

【0047】

別のより好ましい実施形態において、b)非フッ素化エーテルはDMEである。

【0048】

本発明によるc)リチウム塩の非限定的な例としては、とりわけ、以下のもの：

過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム (LiSbF_6)、ヘキサフルオロタンタル酸リチウム (LiTaF_6)、テトラクロロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、クロロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)、フルオロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$)、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (式中、 $x = 0 \sim 12$ である)、 $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ 及び $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$ (式中、 R_F は、過フッ素化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基又は過フッ素化芳香族基を表し、 $x = 0 \sim 5$ であり、 $y = 0 \sim 3$ である)、リチウムビス(オキサト)ボレート [$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$]、リチウムビス(マロナト)ボレート [$\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2$]、リチウムビス(ジフルオロマロナト)ボレート [$\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_2$]、 $\text{LiPF}_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]_2$ 、 $\text{LiPF}_4[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]$ (式中、 X は、 H 、 F 、 Cl 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基及びフッ素化アルキル基からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 4$ である)、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ (式中、 $k = 1 \sim 10$ であり、 $m = 1 \sim 10$ であり、 $n = 1 \sim 10$ である)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ (式中、 $p = 1 \sim 10$ であり、 $q = 1 \sim 10$ である)、並びにそれらの混合物などのリチウムイオン錯体が挙げられる。

30

40

【0049】

一実施形態において、本発明によるc)リチウム塩は、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム (LiSbF_6)、ヘキサフルオロタンタル酸リチウム (LiTaF_6)、テトラクロロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、クロロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)、フルオロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$)、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (式中、 $x = 0 \sim 12$ である)、 $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ 及び $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$ (式中、 R_F は、過フッ素化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基又は過フッ素化芳香族基を表し、 $x = 0 \sim 5$ であり、 $y = 0 \sim 3$ である)、リチウムビス(オキサト)ボレート [$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$]、リチウムビス(マロナト)ボレート [$\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2$]、リチウムビス(ジフルオロマロナト)ボレート [$\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_2$]、 $\text{LiPF}_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]_2$ 、 $\text{LiPF}_4[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]$ (式中、 X は、 H 、 F 、 Cl 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基及びフッ素化アルキル基からなる群から選択され、 $n = 0 \sim 4$ である)、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ (式中、 $k = 1 \sim 10$ であり、 $m = 1 \sim 10$ であり、 $n = 1 \sim 10$ である)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ (式中、 $p = 1 \sim 10$ であり、 $q = 1 \sim 10$ である)、並びにそれらの混合物などのリチウムイオン錯体が挙げられる。

50

4)、クロロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)、フルオロホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$)、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (式中、 $x = 0 \sim 12$ である)、 LiPF_x (R_F) $_6-x$ 及び LiBF_y (R_F) $_4-y$ (式中、 R_F は、過フッ素化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基又は過フッ素化芳香族基を表し、 $x = 0 \sim 5$ であり、 $y = 0 \sim 3$ である)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ (式中、 $k = 1 \sim 10$ であり、 $m = 1 \sim 10$ であり、 $n = 1 \sim 10$ である)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ (式中、 $p = 1 \sim 10$ であり、 $q = 1 \sim 10$ である)、並びにそれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0050】

本発明において、d) リチウム塩は、 LiPF_6 とは異なる。

【0051】

一実施形態において、d) リチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロスルホニル)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) (LiTFSI) である。

【0052】

別の実施形態において、d) リチウム塩は LiFSI である。

【0053】

一実施形態において、本発明による液体電解質中のリチウム塩のモル濃度 (M) は、 $0.5 M \sim 8 M$ 、好ましくは $0.7 M \sim 3 M$ 、より好ましくは $1 M \sim 2 M$ である。

20

【0054】

本発明による液体電解質は、液体電解質の全重量を基準として、5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の量でd) ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を含む。

【0055】

本発明者らは、c) リチウム塩に加えて5重量%以下の量でd) LiPF_6 を組み入れることによって、サイクル保持率を改善できを見いだした。 LiPF_6 とは異なる、c) リチウム塩に加えて液体電解質中へ組み入れられたd) LiPF_6 は、初期放電能力の低下に、及びまた、電極の表面上でのより抵抗性の固体電解質界面 (SEI) 層の形成に寄与する。

30

【0056】

一実施形態によれば、本発明による液体電解質は、アノード表面上で溶媒より前に反応することによってアノード表面での SEI 層の形成を促進する、e) 少なくとも1種の膜形成添加剤を更に含む。 SEI 層に関して、主成分は、これ故に、 Li_2CO_3 (カソード電気活性材料としての LiCoO_2 の場合に)、リチウムアルキルカーボネート、リチウムアルキルオキシド及び LiF などの他の塩部分を含み得る、液体電解質及び塩の分解生成物を含む。

【0057】

本発明において、e) 膜形成添加剤は、c) リチウム塩とは及びd) LiPF_6 とは異なる。

40

【0058】

別の実施形態によれば、e) 膜形成添加剤は、とりわけ高電圧下で、カソードの構造変化を防ぐことによってカソード表面でのカソード電解質界面 (CEI) 層を安定させる。

【0059】

これは、e) 膜形成添加剤の還元電位が、アノード表面で反応が起こる時の液体電解質のそれよりも高く、膜形成添加剤の酸化電位が、カソード側で反応が起こる時の液体電解質のそれよりも低いからである。

【0060】

一実施形態において、本発明によるe) 膜形成添加剤は、1, 3-プロパンスルトン (

50

P S)、エチレンサルファイト (E S) 及びプロパ - 1 - エン - 1 , 3 - スルトン (P E S) を含む環状サルファイト及びスルフェート化合物 ; ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン (別名スルホラン)、エチルメチルスルホン及びイソプロピルメチルスルホンを含むスルホン誘導体 ; スクシノニトリル、アジポニトリル、グルタロニトリル、及び 4 , 4 , 4 - トリフルオロニトリルを含むニトリル誘導体 ; 硝酸リチウム (L i N O ₃) ; リチウムジフルオロオキサトボレート (L i D F O B)、リチウムフルオロマロナト (ジフルオロ) ボレート (L i F M D F B) を含むホウ素誘導体塩 ; 酢酸ビニル、ピフェニルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリス (トリメチルシリル) ホスフェート、トリフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィナイト、トリエチルホスファイト、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト、無水マレイン酸、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、一フッ素化エチレンカーボネート (4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン)、二フッ素化エチレンカーボネート、セシウムビス (トリフルオロスルホニル) イミド (C s T F S I) 及びフッ化セシウム (C s F)、並びにそれらの混合物からなる群から選択される。

【 0 0 6 1 】

別の実施形態において、本発明による e) 膜形成添加剤は、 1 , 3 - プロパンスルトン (P S)、エチレンサルファイト (E S)、プロパ - 1 - エン - 1 , 3 - スルトン (P E S)、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン (別名スルホラン)、エチルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、スクシノニトリル、アジポニトリル、グルタロニトリル、4 , 4 , 4 - トリフルオロニトリル、酢酸ビニル、ピフェニルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリス (トリメチルシリル) ホスフェート、トリフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィナイト、トリエチルホスファイト、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト、無水マレイン酸、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、一フッ素化エチレンカーボネート、二フッ素化エチレンカーボネート、セシウムビス (トリフルオロスルホニル) イミド (C s T F S I) 及びフッ化セシウム (C s F)、並びにそれらの混合物からなる群から選択される。

【 0 0 6 2 】

1 つの好ましい実施形態において、本発明による e) 膜形成添加剤は、ビニレンカーボネートである。

【 0 0 6 3 】

別の好ましい実施形態において、本発明による e) 膜形成添加剤は、硝酸リチウム (L i N O ₃) である。

【 0 0 6 4 】

他の実施形態において、本発明による e) 膜形成添加剤は、イオン液体である。

【 0 0 6 5 】

本明細書で用いられるような用語「イオン液体」は、正に帯電したカチオンと負に帯電したアニオンとを含む化合物であって、大気圧下で 1 0 0 以下の温度で液体状態にある化合物を指す。水などの通常の液体は、主に、電気的に中性の分子からできている一方、イオン液体は、大部分、イオン及び短寿命のイオン対からできている。本明細書で用いる場合、用語「イオン液体」は、溶媒を含まない化合物を示す。

【 0 0 6 6 】

本明細書で用いられるような用語「オニウムカチオン」は、その電荷の少なくとも一部が O、N、S、又は P などの少なくとも 1 つの非金属原子上に局在される正に帯電したイオンを指す。

【 0 0 6 7 】

本発明において、イオン液体は、 $A^{n-} \cdot Q^{1+} (n/1)$

(式中、

- A^{n-} は、アニオンを表し ;
- $Q^{1+} (n/1)$ は、カチオンを表し ;
- 1 ~ 5 で独立して選択される、n 及び 1 は、それぞれ、アニオン A^{n-} の及びカチオ

10

20

30

40

50

ン $Q^{1+}(n/1)$ の電荷を表す)
の一般式を有する。

【0068】

カチオンは、互いに独立して、金属カチオン及び有機カチオンから選択され得る。カチオンは、一価カチオン又は多価カチオンであり得る。

【0069】

金属カチオンとして、好ましくは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン及びd-ブロック元素のカチオンが挙げられ得る。

【0070】

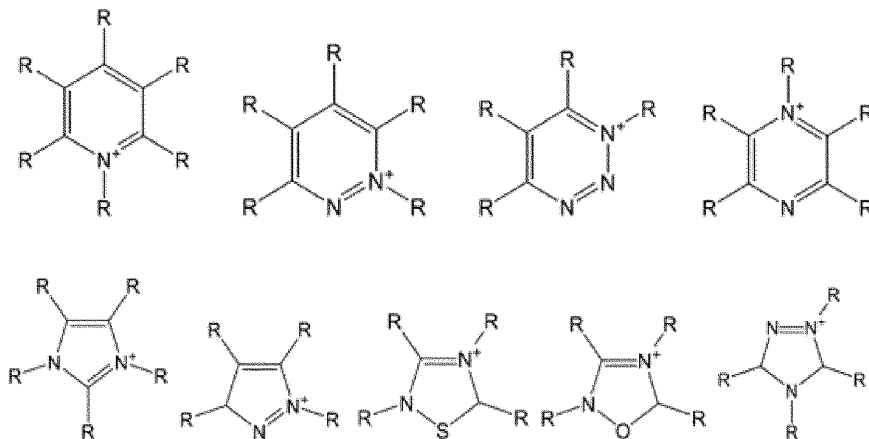
本発明において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、オニウムカチオンを表し得る。オニウムカチオンは、3つ又は4つの炭化水素鎖を有するVB族及びVIB族の元素（元素の周期表に従って古い欧州のIUPACシステムで定義されるような）によって形成されるカチオンである。VB族は、N、P、As、Sb及びBi原子を含む。VIB族は、O、S、Se、Te及びPo原子を含む。オニウムカチオンは、特に、3つ又は4つの炭化水素鎖を有する、N、P、O及びS、より好ましくはN及びPからなる群から選択される原子によって形成されるカチオンであることができる。

【0071】

オニウムカチオン $Q^{1+}(n/1)$ は、

- 複素環式オニウムカチオン；特に、

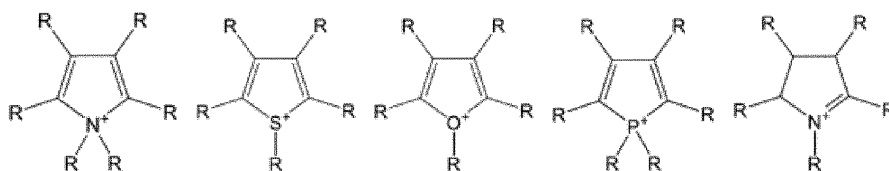
【化1】



からなる群から選択されるもの、

- 不飽和の環状オニウムカチオン；特に、

【化2】



からなる群から選択されるもの、

- 飽和の環状オニウムカチオン；特に、

10

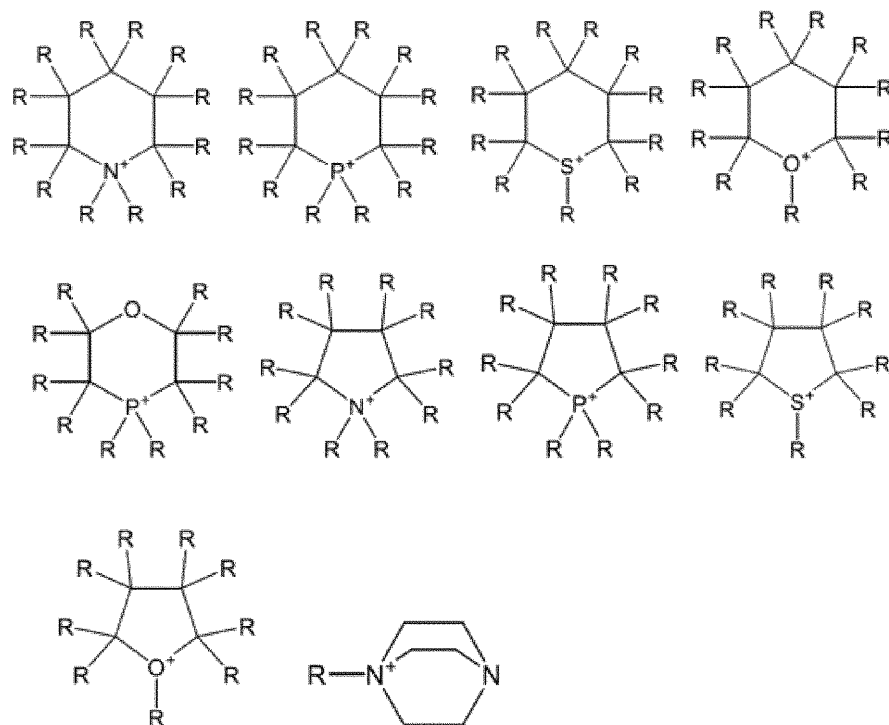
20

30

40

50

【化 3】



10

20

からなる群から選択されるもの、並びに

- 非環状オニウムカチオン；特に一般式 ${}^+L-R'_s$ （式中、L は、N、P、O 及び S、より好ましくは N 及び P からなる群から選択される原子を表し、s は、元素 L の価数に応じて 2、3 又は 4 から選択される R' 基の数を表し、各 R' は、独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表し、 L^+ と R' との間の結合は、単結合又は二重結合であることができる）のもの

から選択することができる。

30

【0072】

上の式において、各「R」記号は、互いに独立して、水素原子又は有機基を表す。好ましくは、各「R」記号は、上の式において、互いに独立して、水素原子、又は任意選択的にハロゲン原子、アミノ基、イミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホン基若しくはサルファイト基によって 1 回以上置換されている飽和若しくは不飽和の、線状、分岐若しくは環状の $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を表すことができる。

【0073】

カチオン $Q^{1+} (n/1)$ は、より具体的には、アンモニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピラゾリニウム、イミダゾリウム、アルセニウム、第四級ホスホニウム及び第四級アンモニウムカチオンから選択することができる。

40

【0074】

第四級ホスホニウム又は第四級アンモニウムカチオンは、より好ましくは、テトラアルキルアンモニウム若しくはテトラアルキルホスホニウムカチオン、トリアルキルベンジルアンモニウム若しくはトリアルキルベンジルホスホニウムカチオン又はテトラアリールアンモニウム若しくはテトラアリールホスホニウムカチオンから選択することができ、それらのアルキル基は、同一であるか又は異なるかのどちらかであり、4～12 個の炭素原子、好ましくは 4～6 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル鎖を表し、それらのアリール基は、同一であるか又は異なるかのどちらかであり、フェニル基又はナフチル基を表す。

【0075】

50

特定の実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、第四級ホスホニウム又は第四級アンモニウムカチオンを表す。

【0076】

1つの好ましい実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、第四級ホスホニウムカチオンを表す。第四級ホスホニウムカチオンの非限定的な例は、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム、及びテトラアルキルホスホニウムカチオン、特にテトラブチルホスホニウム(PBu_4)カチオンを含む。

【0077】

別の実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、イミダゾリウムカチオンを表す。イミダゾリウムカチオンの非限定的な例は、1,3-ジメチルイミダゾリウム、1-(4-スルホブチル)-3-メチルイミダゾリウム、1-アリル-3H-イミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムを含む。

【0078】

別の実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、メチルトリブチルアンモニウム、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム、N,N-ジメチル-N-エチル-N-(3-メトキシプロピル)アンモニウム、N,N-ジメチル-N-エチル-N-ベンジルアンモニウム、N,N-ジメチル-N-エチル-N-フェニルエチルアンモニウム、N-トリブチル-N-メチルアンモニウム、N-トリメチル-N-ブチルアンモニウム、N-トリメチル-N-ヘキシルアンモニウム、N-トリメチル-N-プロピルアンモニウム、及びAliquat 336(メチルトリ(C₈~C₁₀アルキル)アンモニウム化合物の混合物)からなる群から特に選択される第四級アンモニウムカチオンを表す。

【0079】

一実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、ピペリジニウムカチオン、特にN-ブチル-N-メチルピペリジニウム、N-プロピル-N-メチルピペリジニウムを表す。

【0080】

別の実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、ピリジニウムカチオン、特にN-メチルピリジニウムを表す。

【0081】

より好ましい実施形態において、 $Q^{1+}(n/1)$ は、ピロリジニウムカチオンを表す。特定のピロリジニウムカチオンの中で、以下のもの：C₁~C₁₂アルキル-C₁~C₁₂アルキル-ピロリジニウム、より好ましくはC₁~C₄アルキル-C₁~C₄アルキル-ピロリジニウムが挙げられ得る。ピロリジニウムカチオンの例は、N,N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N-イソプロピル-N-メチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-ブチル-N-メチルピロリジニウム、N-オクチル-N-メチルピロリジニウム、N-ベンジル-N-メチルピロリジニウム、N-シクロヘキシルメチル-N-メチルピロリジニウム、N-[(2-ヒドロキシ)エチル]-N-メチルピロリジニウムを含むが、それらに限定されない。N-メチル-N-プロピルピロリジニウム(PYR13)及びN-ブチル-N-メチルピロリジニウム(PYR14)がより好ましい。

【0082】

イオン液体のアニオンの非限定的な例は、ヨージド、プロミド、クロリド、硫酸水素アニオン、ジシアンアミド、アセテート、ジエチルホスフェート、メチルホスホネート、フッ素化アニオン、例えばヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)及びテトラフルオロボレート(BF_4^-)、並びに次式：

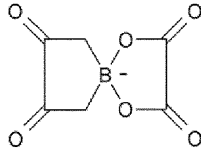
10

20

30

40

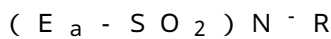
【化 4】



のオキサラトボレートを含む。

【0083】

一実施形態において、 A^{n-} は、フッ素化アニオンである。本発明に使用することができるフッ素化アニオンの中で、フッ素化スルホンイミドアニオンが特に有利であり得る。有機アニオンは、特に、以下の一般式：



(式中：

- E_a は、フッ素原子又はフルオロアルキル、パーフルオロアルキル及びフルオロアルケニルから選択される、好ましくは1～10個の炭素原子を有する基を表し、
- R は、置換基を表す)

を有するアニオンから選択され得る。

【0084】

好ましくは、 E_a は、 F 又は CF_3 を表し得る。

【0085】

第1の実施形態によれば、 R は水素原子を表す。

【0086】

第2の実施形態によれば、 R は、好ましくは1～10個の炭素原子を有する、線状又は分岐の、環状又は非環状の炭化水素ベースの基であって、1つ以上の不飽和を任意選択的に有することができ、ハロゲン原子で、ニトリル官能基で、又はハロゲン原子によって1回以上任意選択的に置換されたアルキル基で1回以上任意選択的に置換されている基を表す。更に、 R は、ニトリル基- CN を表し得る。

【0087】

第3の実施形態によれば、 R はスルフィネート基を表す。特に、 R は、基- SO_2-E_a (E_a は、上で定義された通りである)を表し得る。この場合、フッ素化アニオンは、対称、すなわち、アニオンの2つの E_a 基が同一であるようなものであり得るか、又は非対称、すなわち、アニオンの2つの E_a 基が異なるようなものであり得る。

【0088】

更に、 R は、基- SO_2-R' (R' は、好ましくは、1～10個の炭素原子を有する、線状又は分岐の、環状又は非環状の炭化水素ベースの基であって、1つ以上の不飽和を任意選択的に有することができ、ハロゲン原子で、ニトリル官能基で、又はハロゲン原子によって1回以上任意選択的に置換されたアルキル基で1回以上任意選択的に置換されている基を表す)を表し得る。特に、 R' は、ビニル基又はアリル基を含み得る。更に、 R は、基- SO_2-N-R' (R' は、上で定義された通りであるか、或いは R' は、スルホンエート官能基- SO_3 を表す)を表し得る。

【0089】

環状炭化水素ベースの基は、好ましくは、シクロアルキル基を又はアリール基を指し得る。「シクロアルキル」は、3～8個の炭素原子を有する、単環式炭化水素鎖を指す。シクロアルキル基の好ましい例は、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。「アリール」は、6～20個の炭素原子を有する、単環式又は多環式芳香族炭化水素基を指す。アリール基の好ましい例は、フェニル及びナフチルである。基が多環式基である場合、環は、 σ (シグマ) 結合によって縮合され得る又は結合され得る。

【0090】

第4の実施形態によれば、 R は、カルボニル基を表す。 R は、特に、式- $CO-R'$ (

R' は、上で定義された通りである) で表され得る。

【0091】

本発明で 사용할 ことができる有機アニオンは、有利には、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、一般に TFSI として示される)、 $\text{FSO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{F}$ (ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、一般に FSI として示される)、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{F}$ 、及び $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ からなる群から選択され得る。

【0092】

好ましい実施形態において、イオン液体は、

- 1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基を任意選択的に含有するイミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムイオンからなる群から選択される正に帯電したカチオンと、
 - ハライド、フッ素化アニオン、及びボレートからなる群から選択される負に帯電したアニオンと
- を含有する。

【0093】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基の非限定的な例としては、とりわけ、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2,2-ジメチル-プロピル、ヘキシル、2,3-ジメチル-2-ブチル、ヘブチル、2,2-ジメチル-3-ペンチル、2-メチル-2-ヘキシル、オクチル、4-メチル-3-ヘブチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシル基が挙げられる。

【0094】

1つの好ましい実施形態において、本発明による e) 膜形成添加剤は、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(PYR13FSI)、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(PYR14FSI)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PYR13TFSI)、及び N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PYR14TFSI) からなる群から選択される。

【0095】

本発明において、e) 膜形成添加剤の総量は、液体電解質の全重量に対して 0 ~ 30 重量%、好ましくは 0 ~ 20 重量%、より好ましくは 0 ~ 15 重量%、更にいっそう好ましくは 0 ~ 5 重量%であってよい。

【0096】

e) 膜形成添加剤の総量は、本発明の液体電解質に含有される場合、液体電解質の全重量に対して 0.05 ~ 10.0 重量%、好ましくは 0.05 ~ 5.0 重量%、より好ましくは 0.05 ~ 2.0 重量%である。

【0097】

好ましい実施形態において、e) 膜形成添加剤の総量は、液体電解質の少なくとも 1.0 重量%を占める。

【0098】

本発明はまた、

- リチウム金属を含むアノードと；
 - カソードと；
 - セパレータと；
 - 本発明による液体電解質と
- を含むリチウム金属電池を提供する。

【0099】

本発明において、用語「アノード」は、放電中に酸化が起こる、電気化学セルの電極を、特に、意味することを意図する。

10

20

30

40

50

【0100】

本発明において、用語「カソード」は、放電中に還元が起こる、電気化学セルの電極を、特に、意味することを意図する。

【0101】

本発明において、「集電体」の種類は、それによって提供される電極がカソード又はアノードのいずれであるかに依存する。本発明の電極がカソードである場合、集電体は、典型的には、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種の金属、好ましくはAlを含み、好ましくはそれらから構成される。本発明の電極がアノードである場合、集電体は、典型的には、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、銅 (Cu) 及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種の金属、好ましくはCuを含み、好ましくはそれらから構成される。

10

【0102】

本発明において、用語「電気活性材料」は、電池の充電段階及び放電段階中にリチウムイオンをその構造中に組み入れるか又は挿入し、そこから実質的に放出することができる電気活性材料を意味することを意図する。

【0103】

リチウム金属電池用のカソードを形成する場合、カソード電気活性材料は、特に限定されない。それは、式 $LiMO_2$ (式中、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、及びVなどの遷移金属から選択される少なくとも1種の金属であり、Qは、O又はSなどのカルコゲンである) の複合金属カルコゲニドを含み得る。これらの中で、式 $LiMO_2$ (式中、Mは、上で定義されたものと同じものである) のリチウム系複合金属酸化物を使用することが好ましい。それらの好ましい例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$ である)、及びスピネル構造化 $LiMn_2O_4$ が挙げられ得る。

20

【0104】

その別の好ましい例としては、式 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x + y + z = 1$ であり、NMCと言われる)、例えば $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ のリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系金属酸化物、式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x + y + z = 1$ であり、NCAと言われる)、例えば $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ のリチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム系金属酸化物。リチウム - コバルト系金属酸化物、又はリチウム - ニッケル - マンガン系金属酸化物 (LNMO) がカソード電気活性材料として挙げられ得る。

30

【0105】

代替として、更にリチウム金属電池用のカソードを形成する場合、カソード電気活性化合物は、式 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ (式中、 M_1 は、 M_1 金属の20%未満を表す別のアルカリ金属によって部分的に置換され得る、リチウムであり、 M_2 は、+1 ~ +5の酸化レベルでの及び0を含めて、 M_2 金属の35%未満を表す1種以上の追加の金属によって部分的に置換され得る、Fe、Mn、Ni又はそれらの混合物から選択される+2の酸化レベルでの遷移金属であり、 JO_4 は、任意のオキシアニオンであり、ここで、Jは、P、S、V、Si、Nb、Mo又はそれらの組合せのいずれかであり、Eは、フルオリド、ヒドロキシド又はクロリドアニオンであり、fは、0.75 ~ 1に一般に含まれる、 JO_4 オキシアニオンのモル分率である) のリチウム化された又は部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン系電気活性材料を含み得る。

40

【0106】

上で定義されたような $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 電気活性材料は、好ましくは、ホスファートベースであり、秩序立った又は修飾されたカンラン石構造を有し得る。

【0107】

より好ましくは、カソード電気活性材料は、式 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$ (式中、 $0 < x < 3$ であり、 $0 < y < 2$ であり、 M' 及び M'' は、同じ又は異なる金属で

50

あり、それらの少なくとも1つは、遷移金属であり、 JO_4 は、好ましくは、別のオキシアニオンで部分的に置換され得る PO_4 であり、ここで、Jは、S、V、Si、Nb、Mo又はそれらの組合せのいずれかである)を有する。更により好ましくは、電気活性材料は、式 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ (式中、 $0 < x < 1$ であり、xは好ましくは1である(すなわち式 LiFePO_4 のリチウム鉄ホスフェートである))のホスフェート系の電気活性材料である。

【0108】

好ましい実施形態において、カソード電気活性材料は、 LiMQ_2 (式中、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr及びVから選択される少なくとも1種の金属であり、Qは、O又はSである); $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ である); スピネル構造の LiMn_2O_4 ; 式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である)のリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系金属酸化物、式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である)のリチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム系金属酸化物、及び LiFePO_4 からなる群から選択される。

10

【0109】

別の好ましい実施形態において、カソードは、式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である)のリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系金属酸化物、式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ である)のリチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム系金属酸化物、リチウム-コバルト系金属酸化物、又はリチウム-ニッケル-マンガン系金属酸化物(LNMO)をカソード電気活性材料として含む。

20

【0110】

一実施形態において、本発明による少なくとも1種の電気活性化合物は、 $1.0 \text{ mAh/cm}^2 \sim 10.0 \text{ mAh/cm}^2$ 、好ましくは $3.0 \text{ mAh/cm}^2 \sim 8.0 \text{ mAh/cm}^2$ 、より好ましくは $4.0 \text{ mAh/cm}^2 \sim 7.0 \text{ mAh/cm}^2$ の面積容量を有するようにカソード集電体上へロードされる。

【0111】

本発明において、表現「カソードの厚さ」は、カソード集電体とカソード電気活性材料層との合わせた全体の厚さを意味することを意図する。

【0112】

一実施形態において、本発明によるカソードの厚さは、 $40 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \mu\text{m} \sim 120 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $60 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である。

30

【0113】

用語「セパレータ」とは、本明細書では、電気化学デバイスにおいて反対の極性の電極を電氣的に及び物理的に隔て、且つそれらの間を流れるイオンに対して透過性である、単層又は多層高分子の、不織セルロース又はセラミック材料/膜を意味することを意図する。

【0114】

本発明において、セパレータは、電気化学デバイスのセパレータ用に一般に使用される任意の多孔質基材であることができる。

【0115】

一実施形態において、セパレータは、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の材料を含む多孔質高分子材料である。

40

【0116】

特定の実施形態において、セパレータは、無機ナノ粒子、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等でコーティングされた多孔質高分子材料である。

【0117】

50

別の特定の実施形態において、セパレータは、ポリニフッ化ビニリデン（P V D F）でコーティングされた多孔質高分子材料である。

【0118】

参照により本明細書中に援用されている任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0119】

本発明は、これから、以下の実施例に関連してより詳細に説明されるが、その目的は、例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【実施例】

10

【0120】

原材料

フッ素化ジエーテル：

- S o l v e y 内で合成された、160 の b p の $C_6F_8H_6O_2$ (CF_2HCF_2 - OCH_2CH_2O - CF_2CF_2H) (本明細書では以下 B P 160)
- S o l v e y 内で合成された、約100 の沸点を有する $C_6F_{11}H_3O_2$ (本明細書では以下 B P 100)

フッ素化モノエーテル：

- S o l v e y 内で合成された 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル ($CF_3CH_2OCF_2CF_2H$) (本明細書では以下 H F E - 347)

非フッ素化エーテル：

- E n c h e m から市販されている、1, 2 - ジメトキシエタン (D M E)

L i 塩：

- 日本触媒から市販されている、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (L i F S I)

L i P F₆) : E n c h e m から市販されている

【0121】

A / 液体電解質の処方：

液体電解質を、E 1 の本発明実施例及び C E 1 ~ C E 3 の比較例のために調製した。これらの構成成分を下の表 1 にまとめる：

30

【0122】

40

50

【表 1】

表 1

例	非フッ素化エーテル/ フッ素化(モノ又はジ)エーテル	Li塩	LiPF ₆ (wt%)***
E1	DME/BP160 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	1.0
E2	DME/BP100 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	1.0
CE1	DME/BP160 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	-
CE2	DME (100)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	1.0
CE3	DME (100)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	-
CE4	DME/BP100 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	-
CE5	DME/HFE-347 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	-
CE6	DME/HFE-347 (20/80)* (91.94)**	1M LiFSI (8.06)**	1.0

*：フッ素化モノ又はジエーテル及び非フッ素化エーテルの全体積に対する体積%

**：液体電解質の全体積に対する体積%

***：液体電解質の全重量に対する重量%

10

20

【0123】

E1の液体電解質を調製する場合、1MのLiFSIを先ず、グローブボックス内で磁気攪拌子を使用してDME及びBP160の全体積に対して20体積%のDMEに溶解させ、混合した。溶液が透明になった後に、DME及びBP160の全体積に対して80体積%のBP160を溶液に添加した。(液体電解質の全重量に対して)1重量%のLiPF₆をその後溶液に添加した。

30

【0124】

BP160の代わりにBP100を使用したことを除いて、E1と同様にE2の液体電解質を調製した。

【0125】

LiPF₆を添加しなかったことを除いて、E1と同様にCE1の液体電解質を調製した。

【0126】

CE2の液体電解質を調製する場合、1MのLiFSIを先ず、グローブボックス内で磁気攪拌子を使用してDMEに溶解させ、混合した。(液体電解質の全重量に対して)1重量%のLiPF₆をその後溶液に添加した。

40

【0127】

LiPF₆を添加しなかったことを除いて、CE2と同様にCE3の液体電解質を調製した。

【0128】

LiPF₆を添加しなかったことを除いて、E2と同様にCE4の液体電解質を調製した。

【0129】

BP100の代わりにHFE-347を使用したことを除いて、CE4と同様にCE5の液体電解質を調製した。

【0130】

50

液体電解質の全重量に対して 1 重量 % の LiPF_6 を添加したことを除いて、CE 5 と同様に CE 6 の液体電解質を調製した。

【0131】

B / リチウム金属電池の調製：

LiCoO_2 と、導電剤 Super - P (LiFUND Technology から市販されている) と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) と、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) とを混合してカソード組成物を得た。カソード組成物は、約 97.8 : 1.2 : 1.0 の重量比を有する、 LiCoO_2 と、導電剤と、PVDF とを含んだ。

【0132】

このカソード組成物を、約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのアルミ箔の上面上にコーティングし、次いで、カソードを得るために、約 110 で真空下に熱処理を適用した。 10

【0133】

ポリエチレンセパレータ (Tonen Corporation から市販されている) を、上記のプロセスに従って得られたカソードと、アノードとしてのリチウム金属 (本城金属株式会社から市販されている) との間に、約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで配置し、それによってコインセル (CR2032 型) としてのリチウム金属電池を調製した。

【0134】

C / セルの活性化及び初期セル性能の測定

1 - 形成 (リチウム金属電池の活性化) : コインセルの製造後に、セルを 25 で 10 時間保管した (エイジングプロセス)。次いで、セルを、繰り返して 3 サイクル、4.4 20 V に充電し、3.0 V に放電してセルを活性化した。

【0135】

2 - サイクリング性能の測定 : 各コインセルのサイクリング能力を評価した。次いで、各セルを充電と放電とのサイクルの繰り返しに供した。1 サイクルは、C の充電電流での充電段階と、それに続く C の放電電流での放電段階とからなった。

【0136】

D / リチウム金属電池の性能測定

コインセルを、以下に詳述されるような様々な条件で試験した：

1 - 2 サイクルについて容量チェック

- ・ 充電 : 定電流及び定電圧 (CC - CV) で $0.1\text{ C} / 4.4\text{ V} / 0.05\text{ C}$ 30
- ・ 放電 : $0.1\text{ C} / 3.0\text{ V}$ (CC)

2 - 連続サイクリング試験 (300 サイクルまで)

- ・ 充電 : $0.5\text{ C} / 4.4\text{ V} / 0.05\text{ C}$ (CC - CV)
- ・ 放電 : $0.5\text{ C} / 3.0\text{ V}$ (CC)

【0137】

E / サイクル試験 - 容量保持：

各セルのサイクリング能力を評価し、次いで各セルを、充電及び放電のサイクルの繰り返しに供した。1 サイクルは、C の充電電流での充電段階と、それに続く C の放電電流での放電段階とからなった。以下の結果が、下の表 2 に示されるように得られた：

【0138】

40

【表 2】

実施例	サイクルの数
	80%の容量保持率における
E1	230
E2	150
CE1	165
CE2	23
CE3	24
CE4	130
CE5	105
CE6	100

10

【0139】

図1は、サイクル数の関数としてのE1及びCE1～CE3の容量保持率の変化を示す。

【0140】

とりわけ、本発明によるE1の放電容量は、サイクル数が増加するにつれてゆっくり減少することが観察された。特に、図1は、本発明による液体電解質を含む、E1の本発明実施例について80%の容量保持率におけるサイクル数が、比較例、すなわちCE1～CE3についてのもよりかはるかに高かったことを明確に示す。E2及びCE4の80%の容量保持率におけるサイクル数の相違は、リチウム塩（1MのLiFSI）に加えて1重量%のLiPF6の組み入れがサイクル保持の向上に寄与することを明確に示す。

【0141】

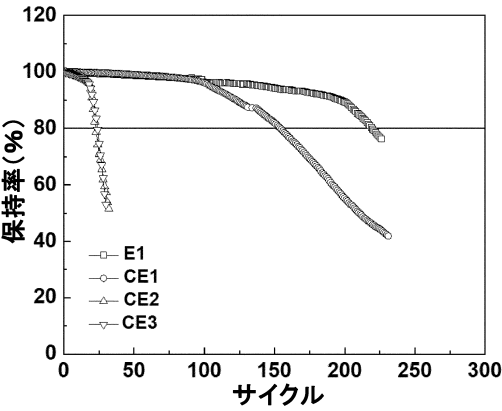
フッ素化モノエーテルがフッ素化ジエーテルの代わりに組み入れられた場合に（CE5及びCE6）、80%の容量保持率におけるサイクル数は、1重量%のLiPF6の存在にもかかわらず減少し、それは、フッ素ジエーテル（BP160又はBP100）を使った、しかしLiPF6の不在下のCE1又はCE4のものよりはるかに劣っていた。

【図面】

【図1】

30

図1



40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/052 H01M10/0525 H01M10/0567 H01M10/0568 H01M10/0569
H01M10/42 H01M4/38 H01M4/525 H01M50/417 H01M50/42
H01M50/423 H01M50/431 H01M50/451

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)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 9 831 529 B2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 28 November 2017 (2017-11-28) cited in the application claims 1,11,14; example 5 -----	1-15
Y	US 2019/319299 A1 (AMINE KHALIL [US] ET AL) 17 October 2019 (2019-10-17) paragraph [0043]; figure 10; example 6 -----	1-15
Y	US 2015/140446 A1 (LI WENTAO [US]) 21 May 2015 (2015-05-21) paragraph [0025]; claims 11,14 -----	1-15

☐ 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

19 April 2023

Date of mailing of the international search report

03/05/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/EP2023/054733	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 9831529	B2	28-11-2017	CN	106169610 A	30-11-2016
			EP	3118917 A1	18-01-2017
			KR	20160136686 A	30-11-2016
			US	2016344063 A1	24-11-2016

US 2019319299	A1	17-10-2019	NONE		

US 2015140446	A1	21-05-2015	CN	105745780 A	06-07-2016
			EP	3072178 A1	28-09-2016
			JP	2017504145 A	02-02-2017
			KR	20160086838 A	20-07-2016
			US	2015140446 A1	21-05-2015
			WO	2015073419 A1	21-05-2015

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 50/417 (2021.01)	H 0 1 M 50/417	
H 0 1 M 50/42 (2021.01)	H 0 1 M 50/42	
H 0 1 M 50/423 (2021.01)	H 0 1 M 50/423	
H 0 1 M 50/414 (2021.01)	H 0 1 M 50/414	
H 0 1 M 50/451 (2021.01)	H 0 1 M 50/451	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 50/443 (2021.01)	H 0 1 M 50/443	M

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
大韓民国 ソウル 0 3 7 6 6 , ソデムンク , イファヨデ 5 - ギル , 9 , 3 0 1

- (72)発明者 リー , ジョンヒョン
大韓民国 キョンギド 1 8 4 7 9 , ファソンシ , ドンタンギフンロ , 3 9 3 - 2 0 , アパートメント 9 0 2 - 2 0 0 1
- (72)発明者 ファン , スンギ
大韓民国 ソウル 4 4 4 6 8 , ソンドンク , トンホロ 8 4 , 1 0 0 4 ホ , ロッテ アpartment 1 0 1 ドン

F ターム (参考) 5H021 BB12 CC04 EE02 EE04 EE06 EE07 EE08 EE18 EE22 HH01
HH04 HH06
5H029 AJ12 AK03 AK04 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 DJ09 HJ01
HJ02 HJ07 HJ10 HJ14
5H050 AA15 BA16 CA07 CA08 CA09 CA10 CA11 CB12 DA13 DA19
GA22 HA01 HA02 HA07 HA10 HA14