

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-549119

(P2023-549119A)

(43)公表日 令和5年11月22日(2023.11.22)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M 10/0569	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
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 有 (全20頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-527087(P2023-527087)	(71)出願人	523129631
(86)(22)出願日	令和3年10月19日(2021.10.19)		ノヴォニクス・バッテリー・テクノロジー・ソリューションズ・インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和5年6月27日(2023.6.27)		カナダ・ノバ・スコシア・B 3 B・1 N 9・ダートマス・シモンズ・ドライブ・1 1 0
(86)国際出願番号	PCT/US2021/055569	(74)代理人	100108453
(87)国際公開番号	WO2022/098503		弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開日	令和4年5月12日(2022.5.12)	(74)代理人	100110364
(31)優先権主張番号	63/109,575		弁理士 実広 信哉
(32)優先日	令和2年11月4日(2020.11.4)	(74)代理人	100133400
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 阿部 達彦
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,最終頁に続く	(72)発明者	スティーヴン・ローレンス・グレイジャ ー 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電池電解液用の添加剤混合物

(57)【要約】

高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池の性能、特に寿命（サイクル寿命および安定性）を改善する、非水電池電解液用の添加剤混合物が発見された。電池電解液は、ビニレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートのいずれかの添加溶媒、メチレンメタンジスルホネートまたはエチレン硫酸のいずれかの硫黄含有化合物、およびジフルオロリン酸リチウムを含む添加混合物を10重量%未満含む。

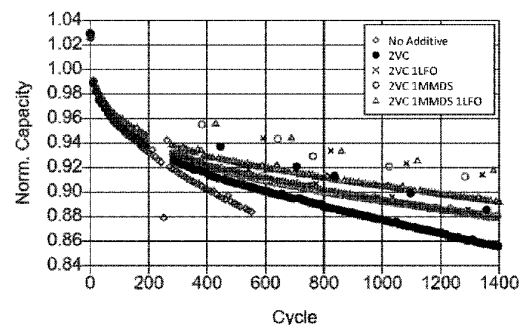


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主リチウム塩、主非水溶媒、および 10 重量%未満の添加剤混合物を含む非水電池電解液であって、

前記添加剤混合物が、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される添加溶媒と、メチレンメタンジスルホネートおよび硫酸エチレンからなる群から選択される硫黄含有化合物と、ジフルオロリン酸リチウムとを含むことを特徴とする、非水電池電解液。

【請求項 2】

前記主溶媒が、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、および酢酸メチルからなる群から選択される少なくとも 1 つの溶媒を含む、請求項 1 に記載の電解液。

10

【請求項 3】

前記主リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（オキサト）ボレート、およびリチウムジフルオロ（オキサト）ボレートからなる群から選択される少なくとも 1 つの塩を含む、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 4】

前記主溶媒が、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジメチルカーボネートを含む、請求項 2 に記載の電解液。

20

【請求項 5】

前記主リチウム塩が、 LiPF_6 である、請求項 3 に記載の電解液。

【請求項 6】

前記主非水溶媒は前記添加溶媒とは異なり、前記主リチウム塩はジフルオロリン酸リチウムとは異なる、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 7】

前記電解液が 0.1 重量%～5 重量%の前記添加溶媒を含む、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 8】

前記電解液が 0.1 重量%～3 重量%の前記硫黄含有化合物を含む、請求項 1 に記載の電解液。

30

【請求項 9】

前記電解液が 0.1 重量%～5 重量%のジフルオロリン酸リチウムを含む、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 10】

前記電解液が 0 重量%～2 重量%のスルトン化合物を含む、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 11】

前記スルトン化合物が 1, 3-プロペンスルトンである、請求項 10 に記載の電解液。

【請求項 12】

カソード電極、アノード電極、および請求項 1 に記載の非水電池電解液を含む、高電圧の再充電可能なりチウムイオン電池。

40

【請求項 13】

前記カソード電極が、式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ を有する化合物を含み、

式中、 $0 \leq x$ 、 $y \leq 2$ 、 $2 \leq z \leq 4$ であり、

M は Ni、Al、Mn、Co、Fe、P、Mg、Ti、Zr、Ga、Cr、Ru の元素のうちの 1 つまたは複数を含む、請求項 12 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 14】

前記カソード電極が、約 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の化学量論を有するリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物を含む、請求項 13 に記載のリチウムイオン電池。

50

【請求項 15】

前記電池の最大動作電圧限界が 4.2 V 以上である、請求項 12 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 16】

前記アノード電極が黒鉛を含む、請求項 12 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 17】

カソード電極、アノード電極、および非水電解液を含み、前記電解液が主リチウム塩および主非水溶媒を含む高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池のサイクル寿命および安定性を改善する方法であって、

前記方法が電解液中に 10 重量%未満の添加剤混合物を入れることを含み、

前記添加剤混合物が、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選択される添加溶媒と、メチレンメタンジスルホネートおよび硫酸エチレンからなる群より選択される硫黄含有化合物と、ジフルオロリン酸リチウムとを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池電解液、特に高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池の電解液に使用するための添加剤混合物に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン (Li-ion) 電池などの再充電可能な高エネルギー密度電池の開発は、技術的に非常に重要である。従来の Li-ion 電池は、長年にわたって数多くの商業用途で広く使用されてきた。このような電池は、カソード電極とアノード電極のそれぞれに 1 つ以上のリチウム挿入化合物を使用する。電池の放電中、リチウムはアノード材料から抽出され、リチウムはカソード材料に挿入される。充電中は、このプロセスが逆になる。リチウムが一方の電極から除去され、もう一方の電極に挿入されるとき、2 つの電極間の電圧差が、電池の全体的な電圧を決定する。寄生反応によるリチウムの著しい損失やその他の故障なしにこれを達成できる回数によって、そのような電池の寿命が制限される。

【0003】

典型的に、Li-ion 電池では、1 つ以上のリチウム遷移金属酸化物がカソード材料として使用され、1 つ以上の炭素質材料、例えば黒鉛がアノード材料として使用される。1 つまたは複数のリチウム塩と非水溶媒の混合物とを含む適切な非水電解液も使用される。電解液とのさらなる反応を防ぎながら、その後の、それを通る望ましいイオン輸送を可能にする安定した固体電解質界面 (「SEI」) 層をアノード上に作るために、このような電解液はアノードの最初のリチウム化中にリチウムと有利に反応しなければならない。さらに、適切な電解液は、リチウムの高いイオン伝導性、カソードにおける高い熱的および電気化学的安定性などを含む他の数多くの特性を望ましくは有する。商業用途に適した溶媒は、典型的には、所望の SEI 層を作るためにエチレンカーボネートを含み、また、他の望ましい特性を提供するために、他のカーボネート溶媒を含む他の適切な非水溶媒と混合される。様々なリチウム塩または塩混合物が市販製品に使用されている可能性がある。

【0004】

現在の Li-ion 電池は一般に幅広い用途で良好に機能するが、セル容量や寿命などにおける改善を導入することが依然として望ましい。しかし、前者を改善することは、例えば、高電圧カソード材料を使用すること、および／または電池をより高い電圧で動作させることによって達成できるが、そのようなアプローチは一般に後者に不利な影響を与える。これは、典型的には、高い電圧は電解液の分解速度を上げるためである。このようなトレードオフは、より良い電池製品の開発において一般的に遭遇する。

【0005】

他に許容できない影響を与えることなく、何らかの点で電池の性能を向上させるために使用される一般的なアプローチには、電解液添加剤の使用が含まれる。一定の添加剤または添加剤混合物は、原理的には、所望の電池特性を向上させたり、望ましくない特性を低減したりするために使用することができる。この点に関して、長年にわたって多くの研究が行われ、数多くの化学種およびその組み合わせが可能性のある適切な電解液添加剤として特定され、試験されてきた。

【0006】

例えば、米国特許出願公開第2018/0102570号明細書は、ジスルホネート添加剤を含むリチウム二次電池およびその製造方法を開示している。一実施形態では、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、ホスフィン化合物(例えば、トリフェニルホスフィン)、ホスファイト化合物、ホスフェート化合物、プロパンスルトン(PS)、またはこれらの組み合わせが、電池内の非水溶媒にさらに含まれてもよい。さらに、実験例で使用された電解液には、MMDS、ならびにLiDFOBおよびLiFSI塩が含まれていた。このような電解液は、サイクル中のインピーダンス増加を低下させることが判明したが、寿命の向上にはつながらなかった。

10

【0007】

さらに、国際公開第2019/025980号は、リチウム塩、第1の非水溶媒、およびジフルオロリン酸リチウムの第1の作用添加剤とフルオロエチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートのいずれかの第2の作用添加剤を含む添加剤混合物を含む、リチウムイオン電池用の非水電解液を開示している。リチウムイオン電池は、負極、マイクロメートルスケールの粒子を有するNMCを含む正極、第1の非水溶媒に溶解したリチウムイオンを有する非水電解液、ならびにフルオロエチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートのいずれかの第1の作用添加剤、および1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキソド、別の硫黄含有添加剤、またはジフルオロリン酸リチウムのいずれかの第2の作用添加剤を有する添加剤混合物を含む。

20

【0008】

さらに、国際公開第2018/198742号には、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質を含む正極を含み、分子内に少なくとも2つのスルホニル基を有する環状スルホン酸エステルと、スルホニル基を1つのみ有し、分子内にPM3法により計算される最高被占軌道のエネルギー準位が-11.2 eV以下である化合物とを電解液内で使用したリチウムイオン二次電池が開示されている。加えて、このような電池を充電すると、正極活物質の表面の少なくとも一部に硫黄原子を含む膜が形成される。

30

【0009】

さらに、米国特許出願公開第2017/0301952号明細書の開示は、電解液およびその電解液を含むリチウムイオン電池に関する。ここでの電解液は、リチウム塩、有機溶媒、および添加剤Aと、添加剤Bと、添加剤Cならびに添加剤Dの少なくとも1つとを含む添加剤を含み；ここで、添加剤Aは環状スルトンであり；添加剤Bは環状硫酸塩であり；添加剤Cは、リン酸シラン化合物および／またはホウ酸シラン化合物であり；添加剤Dはフルオロリン酸塩である。この電池は、添加剤の相乗効果の機能により、高温での少ないガス発生、高い容量維持率、および低温での高いパワーを有する。

40

【0010】

少量のMA添加剤の添加が充電速度および低温性能を向上させる方法であることは、当技術分野において一般に知られている。このような添加剤は、例えば、有機溶媒、電解液、および良好な低温性能を有するリチウムイオンセルに関する米国特許第6492064号明細書に開示されている。しかし、MAは高電圧で非常に反応性が高く、高い反応性のために寿命性能を低下させる。したがって、効果を発揮するにはさらなる添加剤を必要とする。さらに、非常に少量の硫黄添加剤の添加が、高電圧での電池性能の助けとなることが当技術分野において一般に知られている。特に、例えば米国特許出願公開第2019/0036171号明細書に開示されているように、DTDのような硫黄添加剤は、MAが

50

存在する場合に性能を改善することが示されている。

【0011】

また、溶媒VCおよびFECは、リチウム二次電池用途において本質的に機能的に交換可能であることも当技術分野において一般に知られ、受け入れられている。これは、例えば、リチウム塩、第1の非水溶媒、およびジフルオロリン酸リチウムの第1の作用添加剤と、フルオロエチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートのいずれかの第2の作用添加剤とを含む添加剤混合物を含む、リチウムイオン電池用の非水電解液を開示する国際公開第2019/025980号に例示されている。リチウムイオン電池は、負極、マイクロメートルスケールの粒子を有するNMCを含む正極、第1の非水溶媒に溶解したリチウムイオンを有する非水電解液、およびフルオロエチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートのいずれかの第1の作用添加剤と、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキソド、別の硫黄含有添加剤、またはジフルオロリン酸リチウムのいずれかの第2の作用添加剤とを有する添加剤混合物を含む。特に、国際公開第2019/025980号の例には、VCまたはFECの使用が含まれており、これらから、得られる結果においてそれらは基本的に交換可能であることが明らかである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許出願公開第2018/0102570号明細書

【特許文献2】国際公開第2019/025980号

20

【特許文献3】国際公開第2018/198742号

【特許文献4】米国特許出願公開第2017/0301952号明細書

【特許文献5】米国特許第6492064号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2019/0036171号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

再充電可能な電池の改良に向けた継続的かつ多大な世界的努力にも関わらず、全ての領域でさらなる改良が依然として望まれる。本発明は、これらのニーズに対処し、以下に開示するようなさらなる利点を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

ある特定の添加剤混合物を含む電解液は、非水電池、特に再充電可能なリチウムイオン電池の性能を改善する結果をもたらし、とりわけ特に、高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池（例えば、最大動作電圧限界が4.2V以上のものなど）の寿命を改善する結果をもたらすことが判明している。

【0015】

具体的には、本発明の非水電池電解液は、主リチウム塩、主非水溶媒、および10重量%未満の添加剤混合物を含む。前記添加剤混合物は、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される添加溶媒と、メチレンメタンジスルホネートおよび硫酸エチレンからなる群から選択される硫黄含有化合物と、ジフルオロリン酸リチウムとを含むことを特徴とする。

40

【0016】

電解液中の主溶媒は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、および酢酸メチルからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含むことができる。電解液中の主リチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、リチウムビス（オキサラト）ボレート、およびリチウムジフルオロ（オキサラト）ボレートからなる群から選択される少なくとも1つの塩を含むことができる。

【0017】

50

本発明の一実施形態では、主溶媒はエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジメチルカーボネートを含む。さらに、本発明の一実施形態では、主リチウム塩は LiPF_6 である。さらに、ある実施形態では、主非水溶媒は添加溶媒とは異なり、主リチウム塩はジフルオロリン酸リチウムとは異なる。

【0018】

最も一般的には、電解液は10重量%未満の添加剤混合物を含む。そのうち、典型的には、電解液は、0.1重量%～5重量%の添加溶媒、0.1重量%～3重量%の硫黄含有化合物、および0.1重量%～5重量%のジフルオロリン酸リチウムを含む。電解液はさらに、1,3-プロペンスルホンなどのスルホン化合物を0重量%～2重量%含んでもよい。

10

【0019】

改良された非水電池電解液は、進歩的な非水電池電解液とともにカソード電極およびアノード電極をさらに含む、高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池での使用に特に有利である。この点に関して、代表的な高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池は、カソード電極が、約 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の化学量論を備えたリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物などの、式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ を有する化合物を含むものである。ここで、 $0 \leq x$, $y \leq 2$, $2 \leq z \leq 4$ であり、Mは以下の元素のうちの1つまたは複数を含む： Ni 、 Al 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 P 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Ga 、 Cr 、 Ru 。このようなカソード電極は、任意に表面コーティングを含んでもよい。さらに、この点に関して、代表的な高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池は、アノード電極が黒鉛を含むものである。

20

【0020】

したがって、本発明は、高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池のサイクル寿命および安定性を改善する方法も含む。これに関し、関連する電池は、カソード電極と、アノード電極と、非水電解液とを含み、前記電解液は主リチウム塩および主非水溶媒を含む。次いで、この方法は、10重量%未満の前述の添加剤混合物を電解液に入れるステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、実験例における実験1のLTC試験中の代表的なセルのサイクル数に対する規格化容量を示す。

30

【図2】図2は、実験例における実験1のLTC試験中の代表的なセルのサイクル数に対するデルタVを示す。

【図3】図3aおよび3bは、実験例の実験1のLTC試験中の、それぞれ電解液中にLFOを含まない代表的な電池およびLFOを含む電池のサイクル数に対する規格化容量を示す。

【図4】図4aおよび4bは、実験例の実験1のLTC試験中の、それぞれ電解液中にLFOを含まない代表的な電池およびLFOを含む電池のサイクル数に対するデルタVを示す。

【図5】図5は、実験例における代表的なセルの保存試験結果を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

文脈上別の定めがない限り、本明細書および特許請求の範囲を通して、「含む (comprise)」、「含んでいる (comprising)」などの用語は、開かれた、包括的な意味で解釈されるべきである。「ある (a, an)」などの単語は、少なくとも1つを意味するとみなされるべきであり、1つのみに限定されるものではない。

【0023】

さらに、以下の定義が本明細書を通して適用される。

【0024】

「リチウムイオン電池」という用語は、個別のリチウムイオンセル、または直列配置お

50

よび／または並列配置で相互接続されたそのようなセルの配列の両方を指す。このような各セルは、リチウムイオンを可逆的に挿入および除去できるアノードおよびカソード電極材料を含む。

【0025】

「アノード」という用語は、アルカリ金属イオン電池が放電するときに酸化が起こる電極を指す。リチウムイオン電池では、アノードは、放電中に脱リチウム化され、充電中にリチウム化される電極である。

【0026】

「カソード」という用語は、アルカリ金属イオン電池が放電するときに還元が起こる電極を指す。リチウムイオン電池では、カソードは放電中にリチウム化され、充電中に脱リチウム化される電極である。

10

【0027】

定量的な文脈では、「約」という用語は、プラス10%まで、マイナス10%までの範囲内であると解釈されるべきである。

【0028】

本発明では、少なくとも1つの（主）リチウム塩および少なくとも1つの（主）非水溶媒を含む非水電池電解液用の電解液に使用するのに有利な一定の添加剤混合物が特定された。添加剤混合物は、そのような電解液中で10重量%未満の量で使用され、これらは、再充電可能なリチウム電池、例えば高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池での使用に特に適している。特にサイクル寿命および安定性に関して、寿命における利点が得られる。添加剤混合物は、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される添加溶媒、メチレンメタンジスルホネートおよび硫酸エチレンからなる群から選択される硫黄含有化合物、ならびにジフルオロリン酸リチウムを含むことを特徴とする。

20

【0029】

代表的な実施形態では、電解液中の主溶媒は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、または酢酸メチルのうちの1つである。しかしながら、一般に、電解液は、これらの溶媒および／または他の溶媒のうちの複数の混合物を含む。以下の実験例に示される例示的な実施形態では、電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジメチルカーボネートの混合物を含む。電解液中の主リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（オキサラト）ボレート、およびリチウムジフルオロ（オキサラト）ボレートのうちの1つである。以下の実験例に示される例示的な実施形態では、電解液は LiPF_6 塩を含む。しかし、ここでも電解液は複数のそのような塩を含んでもよい。

30

【0030】

進歩的な電解液で使用するのに適した添加剤混合物は、ビニレンカーボネートおよび／またはフルオロエチレンカーボネートを含む。明確さのため、電解液中の主非水溶媒は添加溶媒とは異なり、したがってビニレンカーボネートでもフルオロエチレンカーボネートでもない。さらに、再度明確さのために、主リチウム塩はジフルオロリン酸リチウムとは異なる。

40

【0031】

本添加剤混合物中の前述の成分は、単独で、またはより小さなサブコンビネーション（*subcombination*）で、先行技術において使用が提案されているかもしれないが、それぞれの使用は、一定の望ましくない欠点または不利な点をもたらす。しかしながら、本発明者らは、成分の本選択が、先行技術の添加剤混合物に見られる許容できないトレードオフなしに、予期せず性能上の利点を提供することを発見した。

【0032】

特に、電解液が0.1重量%から5重量%の間の添加溶媒、0.1重量%から3重量%の間の硫黄含有化合物、および0.1重量%から5重量%の間のジフルオロリン酸リチウ

50

ムを含む実施形態は、本発明の利益を与える。さらに、添加剤混合物は、追加の有益な結果を得るために、0重量%～2重量%の量でスルトン化合物（例えば、1，3-プロペンスルトン）を任意に含んでもよい。

【0033】

最近、再充電可能な電池一般に、特にリチウムイオン電池に使用できる成分には数多くの利用可能な選択肢があり、これらは当業者にはよく知られている。さらに、当業者によく知られている製造方法とともに、数多くの構造または設計（コイン型、円筒型、および角柱型の実施形態を含む）が、このような電池に利用可能である。本開示および以下の実験例に基づいて、当業者も、このような非水の再充電可能な電池における所与の用途に適合するように、進歩的な添加剤混合物に使用される成分の種類および量について適切な選択を容易に行うことができると予想される。

10

【0034】

本発明の電解液は、再充電可能なリチウムイオン電池において優れた性能上の利点を提供することが実証されている。一般に、そのような電池は、カソード電極、アノード電極、および非水電池電解液を含み、電極は両方ともリチウム挿入化合物であり、電解液は上記で概説した非水電解液を含む。典型的なカソード電極材料は、式 $Li_xM_yO_z$ を備えた1つまたは複数の化合物を含む。ここで、 $0 \leq x$ ， $y \leq 2$ ， $2 \leq z \leq 4$ であり、Mは以下の元素のうちの1つまたは複数を含む：Ni、Al、Mn、Co、Fe、P、Mg、Ti、Zr、Ga、Cr、Ru。当業者に知られた機能的な利益を得るために、これらのカソード材料は、それらに対し適用された表面コーティングを任意に有してもよい。典型的なアノード電極材料は炭素質化合物を含み、好ましくは黒鉛であるが、コークスおよび無秩序炭素もよい。

20

【0035】

しかしながら、特に、本発明の電解液は、高電圧カソードがそのような電池（例えば、約 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ の化学量論を有するリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物材料などのニッケル含有リチウム遷移金属酸化物材料を含むカソード）に使用されるときに遭遇する問題に対処することが特に実証されている。このような電池は、典型的には4.2V以上の最大動作電圧限界を特徴とする。したがって、本発明の添加剤混合物の使用は、寿命を改善する方法、具体的には、このような高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池のサイクル寿命および安定性を改善する方法に相当する。

30

【0036】

本発明の添加剤混合物における成分の本選択は、予期せぬことに、再充電可能なリチウム電池の他の性能面に著しい、または許容できない悪影響を与えることなく、そのような可能な改善を提供することが実験的に見出された。このことは、VCを含む添加剤混合物についての以下の実験例で明らかに実証されている。そして、当業者にはよく知られているように、FECはVCと化学的に類似しているだけでなく、他の先行技術の実施形態においてVCと同様に機能することが示されている。したがって、本発明において、FECがVCの代わりに使用できることが予想されるだろう。

【0037】

以下の実験例は、本発明の一定の態様を例示するものであるが、決して本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。当業者であれば、高電圧の再充電可能なリチウムイオン電池以外の電池も本発明の電解液の使用により一定の利点を楽しむことを容易に理解するであろう。

40

【0038】

〔実験例〕

調製および分析方法

いくつかの系列の実験用リチウムイオン電池を作製し、様々な電解液を使用して試験し、本発明の電解液、およびその他の従来のまたは先行技術の電解液で得られた性能結果を決定および比較した。すべての場合において、使用された電池は、市販の材料を使用して社内のパイロット製造設備で作製された個別のパウチセルであった。カソード電極は、1

50

9. $4 \pm 0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ のローディング (loading) でアルミニウム箔基板上にコーティングされ、3. $3 \pm 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の密度に圧縮された、約 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の化学量論を有するリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物である単結晶「NMC622」(EASpring ME6SC) で作製された。アノード電極は、銅箔基板上に12. $4 \pm 0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ のローディングでコーティングされ、1. $55 \pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の密度に圧縮された人造黒鉛 (Kaijin AML400) で作製された。これらのセルは、アノード：カソード容量比1.08で、4.4 V動作に平衡する公称容量約300 mAhで組み立てられた。

【0039】

試験電解液は、アルゴンを充填したグローブボックス (MBraun) 内で、社内で混合された。すべてのセル内の電解液には、25重量% EC：5重量% EMC：70重量% DMCの質量比 (以下、「25 EC：5 EMC：70 DMC」と称する) のエチレンカーボネート (「EC」)、エチルメチルカーボネート (「EMC」)、およびジメチルカーボネート (「DMC」) からなる溶媒混合物 (Capchem) 中の1.2 M LiPF₆ (Soulbrain) が含まれた。添加剤混合物は、全電解液の重量パーセントに従ってそこに加えられ、ビニレンカーボネート (「VC」、Capchem)、メチレンメタンジスルホネート (「MMDs」、TCI Chemicals)、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキソドとしても知られる硫酸エチレン (「DTD」、Capchem)、およびジフルオロリン酸リチウム (「LFO」、Capchem) を含んだ。本明細書において、セルは、特定のセル内の添加剤成分の重量パーセントを記述する短縮名に従って表示される (例えば、「2VC 1MMDs」とは、2重量%のVCと1重量%のMMDsとの添加剤混合物を含む1.2 M LiPF₆ 25 EC：5 EMC：70 DMC電解液を使用する試験セルを指す)。場合によっては、一定の試験セルには、酢酸メチル (「MA」、Capchem) を質量比20 MA：80 (25 EC：5 EMC：70 DMC) で含む溶媒混合物が含まれた。このようなセルは、短縮名に「20 MA」を含む (例：「2VC 1MMDs 20 MA」)。さらに、場合によっては一定の試験セルは1%未満の量の添加剤成分を含んだ。この場合、「0.5 MMDs」は0.5重量%のMMDs、「0.5 DTD」は0.5重量%のDTD、などのように示す。

【0040】

電解液を充填する前に、セルを真空オーブンで90℃で一晩乾燥させた。その後、セルは乾燥室 (露点<-55℃) 内で、ピペットを使用して1.20±0.05 gの電解液を充填され、-90 kPaで真空下に30秒間置かれ、電極スタックにトラップされた空気を除去し、電極を湿らせた。セルは次いで真空シーラー (MSK-115, MTE Corporation) へ移送され、165℃、5秒間で密封された。

【0041】

次に、底部に取り付けられたフックを備えた精密デジタル天秤を使用して、水中に懸架されたときの各セルの質量を測定した。開回路電圧 (「OCV」) および交流インピーダンス (「ACR」、10 mA (<300 mΩ) または1 mA (<3 Ω) で1 kHz + / - 0.2 Hz) もHioki 3561 HiTester (Hioki) を使用して測定された。

【0042】

次いで、プレートに取り付けられたトグルクランプを使用して、金属プレートの表面と金属シムとの間に各セルをクランプすることによって、約20~30 psiの機械的圧力を各セルに加えた。

【0043】

次に、Novonix 2A5V High Precision Charging system (Novonix) またはNeware BTS 4000 テスター (Neware) に接続した状態で、セルを40.0±0.1℃の試験チャンバ内でコンディショニングプロトコルにかけた。前記コンディショニングプロトコルは、以下の一連のステップからなる：24時間1.5 Vで定電圧 (「CV」) 保持、C/20で4.3 Vまで充

10

20

30

40

50

電、 $C/20$ で2.8Vまで放電、 $C/20$ で4.3Vまで充電、48時間OCV、および、 $C/20$ で3.8Vまで放電。〔従来の使用法により、本明細書での $C/20$ は、20時間でセルの公称最大容量を得るのに相当する充電および放電の速度を指す。〕

【0044】

コンディショニング後、水中に懸架された各セルの質量、それらのOCVおよびACRを再度測定した。コンディショニングの前後での水中に懸架された質量の差は、アルキメデスの原理に基づくセルの体積変化に等しく、コンディショニング中に生成されたガス体積として以下に報告される。次に、乾燥室中でセルを切り開いてコンディショニング中に生成されたガスを放出し、上記と同じ密閉手順を使用して再度密閉した。次いで、サイクル試験後にガス体積を計算するために、再度水中でセルの重量を測定した。次に、セルを上記のように再度クランプし、以下に詳細に記載されている様々な電気化学試験にかけた。これらの電気化学試験には、長期サイクル（「LTC」）、高精度クーロメトリー（「HPC」）、レート試験サイクル（「RTC」）、および保存試験（「ST」）が含まれる。

10

【0045】

長期サイクル：

LTC試験用のセルを $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度チャンバに配置し、Neware BTS4000サイクラーに接続した。セルは以下のステップを含むプロトコルを受けた。

1. $C/20$ で4.3Vまで充電
2. $C/20$ で2.8Vまで放電
3. $C/20$ で4.3Vまで充電
4. $C/20$ で2.8Vまで放電
5. $C/5$ で4.3Vまで充電し、電流が $C/20$ に達するまで4.3Vで定電圧（CV）保持
6. $C/2$ で2.8Vまで放電
7. ステップ5～7を繰り返す（50回）
8. $C/5$ で4.3Vまで充電し、電流が $C/20$ に達するまで4.3VでCV保持
9. ステップ2に戻る（実験が終了するまで）

20

【0046】

高精度クーロメトリー：

HPC試験用のセルを $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度チャンバに配置し、Novonix 5V2A High Precision Chargerに接続した。セルは以下のステップを含むプロトコルを受けた。

30

1. $C/10$ で2.8Vまで放電
2. $C/10$ で4.3Vまで充電
3. $C/10$ で2.8Vまで放電
4. ステップ2から繰り返す（24回）

【0047】

レート試験サイクル：

RTC試験用のセルを $21.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の棚に配置し、Neware BTS4000サイクラーに接続した。セルは以下のステップを含むプロトコルを受けた。

40

1. $C/20$ で4.3Vまで充電
2. $C/20$ で2.8Vまで放電
3. $C/20$ で4.3Vまで充電
4. $C/20$ で2.8Vまで放電
5. $C/2$ で4.3Vまで充電し、電流が $C/20$ に達するまで4.3VでCV保持
6. $C/2$ 放電
7. ステップ5～6を繰り返す（10回）
8. ステップ1～4を繰り返す
9. $1C$ で4.3Vまで充電し、電流が $C/20$ に達するまで4.3VでCV保持

50

10. 1 C 放電
11. ステップ 9 ～ 10 を繰り返す (10 回)
12. ステップ 1 ～ 4 を繰り返す
13. 2 C で 4.3 V まで充電し、電流が $C / 20$ に達するまで 4.3 V で C V 保持
14. 2 C 放電
15. ステップ 13 ～ 14 を繰り返す (10 回)
16. ステップ 1 ～ 4 を繰り返す
17. 3 C で 4.3 V まで充電し、電流が $C / 20$ に達するまで 4.3 V で C V 保持
18. 3 C 放電
19. ステップ 17 ～ 18 を繰り返す (10 回)
20. ステップ 1 ～ 4 を繰り返す

10

【0048】

保存試験：

ST 試験用のセルを $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度チャンバに配置し、Novonix 5 V 2 A High Precision Charger に接続した。セルは以下のステップを含むプロトコルを受けた。

1. $C / 20$ で 4.3 V まで充電
2. $C / 20$ で 2.8 V まで放電
3. $C / 20$ で 4.3 V まで充電
4. 4.3 V で 12 時間 C V
5. セルを直ちに $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度チャンバに移送する
6. O C V で 500 時間放置する

20

【0049】

実験 1：

増分添加剤混合物の性能

添加剤を含まない電解液 (すなわち 25 EC : 5 EMC : 70 DMC)、2 V C、2 V C 1 L F O、2 V C 1 M M D S、および 2 V C 1 M M D S 1 L F O 電解液を含む様々な電解液でセルを作製し、試験した。さらに、2 V C 1 L F O 20 M A、2 V C 1 M M D S 20 M A、および 2 V C 1 M M D S 1 L F O 20 M A 電解液でセルを作製し、試験した。セルは、定義されたコンディショニングプロトコルに続いて、H P C、L T C、および R T C 試験を受けた。

30

【0050】

表 1 は、コンディショニング中の第 1 サイクルクーロン効率「F C C E」(すなわち初回充電容量で割った初回放電容量)を示す。より高い F C C E は、典型的に、より堅牢な固体電解質界面「S E I」層が形成されたことを意味し、その結果、アノード、カソード、またはその両方での第 1 サイクル中のより少ない副反応をもたらす。図 1 の結果は、電解液に各添加剤を添加すると、F C C E に累積する有益な影響が生じることを示す。より高い F C C E は、セルが耐用ライフサイクルの開始時に、より近づきやすい容量でコンディショニングを完了することにも意味する。2 V C 1 M M D S 1 L F O を使用すると、M A を電解液に加えた場合を含め、添加剤混合物の中で最も高い F C C E が得られ、これは、3 成分添加剤混合物が、2 V C 1 M M D S および 2 V C 1 L F O の 2 成分の組み合わせよりもアノードおよびカソードを寄生反応からよく保護することを示唆する。

40

【0051】

表 1 の結果は、M M D S と L F O の添加は、2 V C と比較してコンディショニング中に生成されるガスに著しい影響を及ぼさないこと、および 2 V C 1 M M D S 1 L F O 混合物中の M M D S の添加は、2 V C 1 L F O で生成される過剰なガスを抑制することを示す。

【0052】

表 1 は、コンディショニング中の 48 時間 O C V ステップ (ステップ 5) 中の電圧降下も示す。N M C カソードでの反応は、高電圧 (4.3 V) での電解液の酸化反応によりセ

50

ル電圧降下を引き起こす。OCV降下が小さいことは、アノードおよびカソード上のSEI層がより堅牢であるため、電解液の酸化の程度が低いことを示す。アノードでの反応による反応生成物が電解液を通して移動し、クロストーク反応を引き起こすと、いくらかの電解液の酸化が発生することがある。OCV電圧降下の減少は、より堅牢なアノードSEIが形成されたことも示唆し得る。VCを使用すると、添加剤のないセルに比べて電圧降下が著しく減少する。表1の結果は、MMDSがVCと組み合わせられると電圧降下をさらに低減できることを示す。しかし、VC、またはMMDSを伴うVCにLFOを追加すると、電圧降下値が最小になる。MAと組み合わせると、2VC 1MMDS 1LFO 20MAは、2VC 1MMDS 20MAと2VC 1LFO 20MAの両方より優れた性能を発揮する。これは、ユニークな3成分の組み合わせが、他の混合物と比較してカソードでの寄生反応のより強い軽減を生み出すことを示唆している。

10

【0053】

【表1】

表1：実験1におけるコンディショニング、HPC、およびRTC試験のセル性能結果

電解液	コンディショニング			HPCメトリクス (サイクル5~28)			RTC C/20 容量	
	FCCE	ガス (mL)	電圧 降下 (V)	CE	ずれ (Ah)	フェード (Ah)	10×2C 後	10×3C 後
添加剤なし	0.8733	2.720	0.0546	0.09983	0.00523	0.00746	97.9%	96.3%
2VC	0.8788	0.494	0.0462	0.99907	0.00281	0.00801	98.1%	95.4%
2VC 1LFO	0.8861	0.582	0.0421	0.99924	0.00238	0.00777	95.6%	85.8%
2VC 1MMDS	0.8911	0.507	0.0443	0.99922	0.00252	0.00753	98.4%	96.7%
2VC 1MMDS 1LFO	0.8967	0.509	0.0422	0.99933	0.00134	0.00784	96.2%	91.4%
2VC 1MMDS 20MA	0.8892	0.645	0.0474	0.99919	0.00268	0.00747	99.3%	97.9%
2VC 1LFO 20MA	0.8828	0.607	0.0472	0.99900	0.00314	0.00792	98.6%	92.6%
2VC 1MMDS 1LFO 20MA	0.8963	0.569	0.0455	0.99919	0.00337	0.00710	98.6%	94.3%

20

30

【0054】

注：表示されている結果は、同じバッチの成分で作製された2～3個のセルの平均である。ずれとフェードの結果は、サイクル4での電源中断により、サイクル5から28まで累積される。

40

【0055】

図1と図2は、添加剤混合物にMAを含まない代表的なセル（すなわち、添加剤なし、2VC、2VC 1LFO、2VC 1MMDS、および2VC 1MMDS 1LFO）のLTC試験の結果を示し、添加剤を増分的に電解液に添加したときにLTCに見られる改善を例示する。図1は規格化セル容量をプロットし、図2はサイクル数に対してデルタVをプロットする。図1に示すように、各添加剤成分（VC、MMDS、LFO）をセルに加えると、その後性能が改善した。2VC 1MMDS 1LFO電解液を含むセルは約1000サイクルで10%の容量を失い、同じ容量を800サイクルで失う2VC

50

1 M M D S および 2 V C 1 L F O、同じ容量を 6 0 0 サイクルで失う 2 V C を含むセル、ならびに同じ容量を 4 0 0 サイクルで失う添加剤なしのセルと比較して最も優れた容量維持率を示した。最後の 5 0 0 サイクルのフェード速度では、2 V C 1 M M D S 1 L F O セルは約 4 2 0 0 サイクルで容量の 8 0 % に達する。図 2 はデルタ V (平均充電電圧ー平均放電電圧) を示し、セル内のインピーダンス増加速度を表し、傾きはインピーダンス増加速度を示す。添加剤を含まないセルはインピーダンス増加速度が最も大きく、2 V C 1 M M D S 1 L F O セルと 2 V C 1 L F O セルはインピーダンス増加が最も遅かった。結果は、2 V C 1 M M D S 1 L F O を含んだセルが、電極上に形成された S E I の保護的性質により、他の電解液を含んだものよりもはるかに長い寿命を持つことを示唆する。

10

【0056】

表 1 は、28 回の充放電サイクル後の H P C 試験の結果の概要も示す。クーロン効率「C E」は、放電容量を以前の充電容量で割ったものを示す。C E が高いほど、セルの化学的性質はより安定する。2 V C 1 M M D S 1 L F O セルは最も高い C E を有し、セルに M A を追加すると 2 V C 1 L F O セルよりも高い C E を有した。累積充電終点容量のずれ(表 1 では「ずれ(s l i p p a g e)」と呼ばれ、寄生反応やその他の損失の結果として繰り返しサイクル後に累積容量が変化する程度を表す)は、電解液酸化反応に対するセルの安定性を示すことができる。H P C のずれはコンディショニング O C V の結果および L T C の結果と一致しており、2 V C 1 M M D S 1 L F O を使用した場合、発生する電解液酸化反応の量ははるかに少ないことを示す。容量の「フェード(f a d e)」は、H P C 試験の開始(実験 1 のサイクル 5)以降の容量損失の量を示す。容量フェードの差は、H P C 試験のずれの値ほど劇的ではなかった。2 V C 1 M M D S 1 L F O セルは、C E とずれの結果がより高かったにもかかわらず、2 V C 1 L F O セルおよび 2 V C 1 M M D S セルよりも大きな容量フェードを示した。これは、サイクルあたりのずれ速度がより安定しているためである可能性があり、C E には影響しないが、観察される容量フェードの速度を変化させる可能性がある。

20

【0057】

表 1 は、R T C 試験の要約した結果も示す。室温で C / 2、1 C、2 C、および 3 C での C C C V 充電および C C 放電のサイクルを各セット 10 サイクル行った後、2 回の C / 2 0 C C サイクルを実行した。表 1 は、R T C 試験の 2 番目の C / 2 0 サイクル(ステップ 4)に規格化した、2 C レート試験後の 2 番目の C / 2 0 サイクル(ステップ 16)および 3 C レート試験後の 2 番目の C / 2 0 サイクル(ステップ 20)の放電容量を示す。任意の差異は、材料、S E I、および電解液のレート限界による、電極活物質の損失またはセル内のリチウム金属メッキによって失われた容量に対応する。表 1 は、2 V C に 1 L F O を追加するとレート性能が低下するが、1 M M D S を追加するとレート性能が改善することを示す。組み合わせると、2 V C 1 M M D S 1 L F O セルは、特に 3 C サイクル後、2 V C 1 L F O セルよりも良いレート能力を達成し、R T C プロトコル全体にわたって 9 1 . 4 % の容量を維持した。M A を電解液に添加すると、2 V C 1 M M D S 1 L F O 2 0 M A セルは、2 V C 1 M M D S 2 0 M A および 2 V C 1 M M D S 1 L F O 2 0 M A を備えたセルと同様の性能の歩み寄りを示し、R T C プロトコル全体にわたって 9 4 . 3 % の容量を維持した。

30

40

【0058】

図 3 a は、L F O を含まない電解液を有するセルの L T C 容量維持率(サイクル数に対する公称容量)を示し、図 3 b は、L F O を含んだ電解液を有するセルの容量維持率を示し、長期サイクルにおける M A の影響を強調する。図 4 a と図 4 b は、それぞれ同じセルグループのデルタ V をプロットする。図 3 a と図 4 a は、2 0 M A を含む 2 V C 1 M M D S 添加剤混合物が、長期の高電圧サイクル中の M A の添加に典型的に関連するインピーダンス増加を軽減するのに効果的であることを示す。図 3 b と図 4 b は、2 V C 1 L F O 2 0 M A を含んだセルはより早い容量損失および増加するデルタ V (インピーダンス増加)を有することを示し、電解液酸化からカソードを保護する点で M M D S が L F O よ

50

りも効果的であることを示唆する。しかし、2 V C 1 M M D S 1 L F O 2 0 M A を含んだセルは、最良の全体的な容量維持率と低いインピーダンス増加を有し、2 V C 1 M M D S 2 0 M A、および、特に2 V C 1 L F O 2 0 M A 添加剤混合物に比べて劇的な改善を実証し、さらにV C - M M D S - L F O の添加剤混合物における好ましい相乗効果を実証している。

【0059】

実験2：

硫黄含有添加剤の性能比較

実験2では、実験1で行ったのと同様の試験を、同様の電解液を有するが添加剤混合物中に異なる硫黄含有化合物を含むセルに対して実施した。ここでは、2 V C、2 V C 1 P S、2 V C 1 P S 1 L F O、2 V C 0.5 M M D S、2 V C 0.5 M M D S 1 L F O、2 V C 1 D T D、2 V C 1 D T D 1 L F O、2 V C 1 P E S、および2 V C 1 P E S 1 L F O を含むセルを作製し、試験した。これらの試験の結果を表2にまとめる。

10

【0060】

表2は、P S、M M D S、D T D、およびP E Sを含むすべての添加剤混合物で、L F Oを添加するとF C C Eが増加し、セルの電圧降下が減少したことを示す。コンディショニング中のガス生成が非常に低かった2 V C 1 P E S 1 L F Oセルを除くすべての場合で、L F Oを追加するとコンディショニング中のガスが増加した。2 V C 1 D T D 1 L F Oセルは、コンディショニング中に大量のガスを有した。下記の実験3では、P E SをM M D SおよびD T Dと組み合わせてコンディショニング中のガス生成を減少させる効果を実証される。

20

【0061】

表2は、2 V C 0.5 M M D S 1 L F Oセルと2 V C 1 D T D 1 L F OセルがH P C試験で最高のC Eを有し、ずれとフェードの両方が低いことも示す。

【0062】

R T C試験では、L F Oを含まないすべての添加混合物を含むセルが3 Cサイクルまで良好に動作し、3 Cサイクル後のC / 20における元のセル容量の少なくとも94.2% (2 V C 1 P S) から最大97.3%まで (2 V C 1 D T D) を実現できたことが観察された。しかし、L F Oを追加すると、2 V C 1 P S 1 L F Oセルと2 V C 1 P E S 1 L F Oセルは、2 Cサイクル後 (それぞれ88.1%と74.2%) および3 Cサイクル後 (それぞれ75.5%と65%) に大幅な容量を失った。2 V C 0.5 M M D S 1 L F Oセルは、2 Cおよび3 Cサイクル後にそれぞれ96.6%と91.1%を実現できたが、2 V C 1 D T D 1 L F Oセルは96.4%と91.3%を実現した。レート性能の劇的な改善は、V C、M M D S / D T D、およびL F O間のさらに有利で驚くべき相乗効果を示す。

30

【0063】

2 V C、2 V C 1 P S 1 L F O、2 V C 1 M M D S 1 L F O、2 V C 1 D T D 1 L F O、および2 V C 1 P E S 1 L F O電解液を含むセルのS T試験結果を図5に示す。500時間のO C V、60℃試験中の電圧降下は、カソードでの電解液酸化に対するセルの安定性を示す。V C単独で急速な電圧降下が発生し、非常に高い反応速度を示しているため、添加剤混合物中の硫黄含有添加剤成分の利点は明らかである。硫黄含有添加剤は、カソード表面に電解液酸化から保護する堅牢なS E Iを作る。図5は、2 V C 1 M M D S 1 L F Oセルが高温保存試験中の電圧降下が最も低く、2 V C 1 P E S 1 L F Oセルと2 V C 1 D T D 1 L F Oセルがそれに続くことも実証する。

40

【0064】

【表 2】

表 2：実験 2 におけるコンディショニング、H P C、および R T C 試験のセル性能結果

電解液	コンディショニング			HPC(サイクル1～24)			RTC試験 C/20 容量	
	FCCE	ガス (mL)	電圧 降下(V)	CE	ずれ (Ah)	フェード (Ah)	10×2C 後	10×3C 後
2VC	0.8766	0.586	0.0469	0.99876	0.00365	0.00902	98.1%	95.4%
2VC IPS	0.8914	0.304	0.0449	0.99888	0.00381	0.00797	97.2%	94.2%
2VC IPS 1LFO	0.8965	0.332	0.0418	0.99902	0.00258	0.00825	88.1%	75.5%
2VC 0.5MMDS	0.8863	0.498	0.0458	0.99886	0.00365	0.00823	98.3%	96.8%
2VC 0.5MMDS 1LFO	0.8938	0.551	0.0421	0.99909	0.00270	0.00796	96.6%	91.1%
2VC 1DTD	0.8858	1.214	0.0487	0.99890	0.00314	0.00861	98.5%	97.3%
2VC 1DTD 1LFO	0.8915	1.429	0.0431	0.99906	0.00275	0.00811	96.4%	91.3%
2VC IPES	0.8902	0.362	0.0459	0.99902	0.00244	0.00773	97.0%	94.6%
2VC IPES 1LFO	0.8944	0.250	0.0434	0.99890	0.00356	0.00777	74.2%	65.0%

10

20

【0065】

注：表示された結果は、同じバッチの成分で作製された 2～3 個のセルの平均である。
ずれとフェードの結果は、サイクル 1～24 にわたって累積される。

【0066】

実験 3：

コンディショニング中のガス軽減

実験 3 では、コンディショニング中にセル内で生成されるガスの量を減らすために、PES を DTD 含有添加剤混合物および MMDS 含有添加剤混合物と組み合わせた。ここでは、1VC、1VC 1PES 1LFO、1VC 1MMDS 1LFO、1VC 0.5MMDS 0.5PES 1LFO、1VC 1DTD 1LFO、および 1VC 0.5DTD 0.5PES 1LFO を含むセルを作製し、試験した。これらの試験の結果を表 3 にまとめる。

30

【0067】

表 3 の結果は、添加剤混合物中で 1MMDS を 0.5MMDS および 0.5PES に置き換えると、48% のガス削減が発生したことを示す。1DTD の代わりに 0.5PES 0.5DTD を使用すると、劇的な 72% のガス削減が発生した。

【0068】

VC-MMDS / DTD-LFO の 3 成分添加剤混合物中で MMDS または DTD を PES に置き換えると、電圧降下と FCCE が低下するだけでなく、コンディショニング中のガスが著しく減少し、同等またはより優れた HPC および LTC の性能を示唆する。しかし、実験 2 で得られた結果に基づくと、レート能力は低下すると予想される。しかし、これらの試験は実験 3 では実施されなかった。

40

【0069】

50

【表 3】

表 3：実験 3 におけるコンディショニングのセル性能結果

電解液	コンディショニング		
	FCCE	ガス (mL)	電圧降下 (V)
1VC	0.8834	0.818	0.0425
1VC 1PES 1LFO	0.9017	0.233	0.0385
1VC 1MMDS 1LFO	0.9034	0.572	0.0372
1VC 0.5PES 0.5MMDS 1LFO	0.9050	0.296	0.0369
1VC 1DTD 1LFO	0.8920	1.724	0.0413
1VC 0.5PES 0.5DTD 1LFO	0.9037	0.486	0.0359

10

【0070】

注：表示されている結果は、同じバッチの成分で作製された 2 ～ 3 個のセルの平均である。

【0071】

本明細書で参照される上記の米国特許、米国特許出願、外国特許、外国特許出願および非特許刊行物のすべては、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

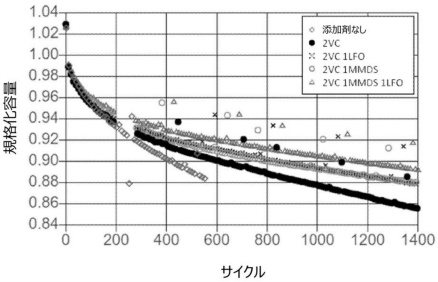
20

【0072】

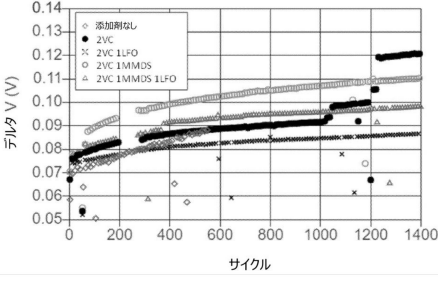
本発明の特定の要素、実施形態および用途を示し、説明してきたが、当業者は、特に前述の教示に照らして本開示の精神および範囲から逸脱することなく修正を加えることができるため、本発明はこれらに限定されないことが当然理解されるであろう。例えば、例は VC を含む添加剤混合物に焦点を当てているが、代わりにフルオロエチレンカーボネートを使用しても同様の利点を得られることが予想される。このような修正は、本明細書に添付の特許請求の範囲の権限および範囲内にあるとみなされるべきである。

【図面】

【図 1】



【図 2】

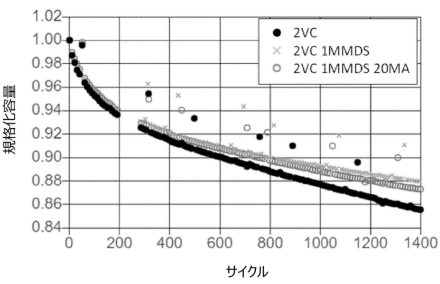


30

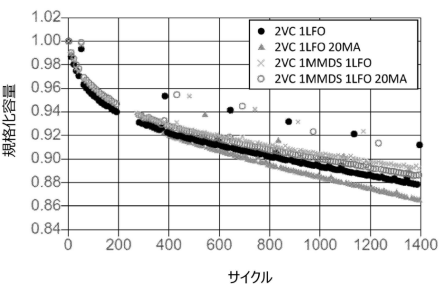
40

50

【図 3 A】

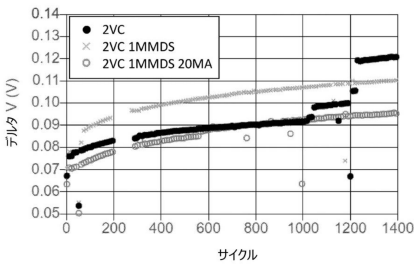


【図 3 B】

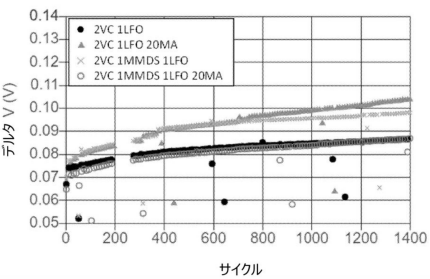


10

【図 4 A】

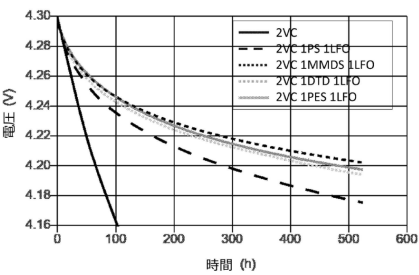


【図 4 B】



20

【図 5】



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2021/055569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/525 H01M4/583 H01M10/0525 H01M10/0567 H01M10/0568 H01M10/0569 ADD. 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110 707 361 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO LTD) 17 January 2020 (2020-01-17)	1-9, 12, 17
Y	Abstract; Example 7	10, 11
X	US 10 541 447 B2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 21 January 2020 (2020-01-21) Example 9, Abstract	1-3, 5-9, 12, 15-17
Y	KR 2020 0092897 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 4 August 2020 (2020-08-04) par. 189	10, 11
☐ 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 "R" 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		Date of mailing of the international search report
18 January 2022		27/01/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bettio, Andrea

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2021/055569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 110707361	A	17-01-2020	NONE
US 10541447	B2	21-01-2020	CN 108604709 A 28-09-2018
			EP 3396770 A1 31-10-2018
			KR 20180054499 A 24-05-2018
			PL 3396770 T3 15-06-2020
			US 2019020063 A1 17-01-2019
KR 20200092897	A	04-08-2020	NONE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/0525(2010.01)**F I****H 0 1 M 10/0525**

テーマコード (参考)

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,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,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

カナダ・ノバ・スコシア・B 3 P・1 H 5・ハリファックス・ライオンズ・アヴェニュー・1 0 4

(72)発明者

ヤドン・ファン

カナダ・ノバ・スコシア・B 3 M・0 L 5・ハリファックス・スターボード・ドライブ・3 4 1

(72)発明者

ジョン・クリストファー・バーンズ

カナダ・ノバ・スコシア・B 3 L・3 S 5・ハリファックス・ジョージ・ドフィニー・アヴェニュー
・2 7 2 3

(72)発明者

マーク・アルバート・マッカーサー

カナダ・ノバ・スコシア・B 2 W・6 C 2・レイク・ルーン・モンタギュー・ロード・4 5 6

(72)発明者

ケネス・ジョージ・ブルーム

カナダ・ノバ・スコシア・B 3 Z・2 G 5・ヘッド・オブ・セント・マーガレッツ・ベイ・パーク
リー・ドライブ・2 1 6

F ターム (参考)

5H029 AJ05 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 CJ08 HJ01 HJ02

HJ18

5H050 AA07 AA19 BA17 CA08 CA09 CB08 GA10 HA01 HA02 HA18