

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-510045

(P2017-510045A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-560571 (P2016-560571)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年4月1日 (2015.4.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月29日 (2016.11.29)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/023800		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/153716		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/974, 993		ム センター
(32) 優先日	平成26年4月3日 (2014.4.3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用電解質添加剤

(57) 【要約】

改良された非水電解質が、リチウムイオン電池のために開発された。電解質は、リチウム塩と、非水系カーボネート溶媒と、少なくとも1つのA群化合物、少なくとも1つのB群化合物、及び少なくとも1つのC群化合物を含む添加剤の混合物とを含み、A群化合物は、VC及びPESからなる群から選択され、B群化合物は、MMDS、DTD、TMS、ES及びPSからなる群から選択され、C群化合物は、TTSP及びTTSPiからなる群から選択される。特定の三元又は四元の添加剤混合物は、VC単独の使用と比較して、4.1V以上で、正極における寄生反応を低減し、充電されたグラファイト電極の高温における熱安定性を高め、クーロン効率を改善し、更に、電池のインピーダンスを減らすことができる。これらの要素はすべて、エネルギー密度を向上させる、高電圧に対するより良い耐性を有する、より長寿命の、より安全な、より高電力のリチウム電池を示唆する。

。

【選択図】 図1A

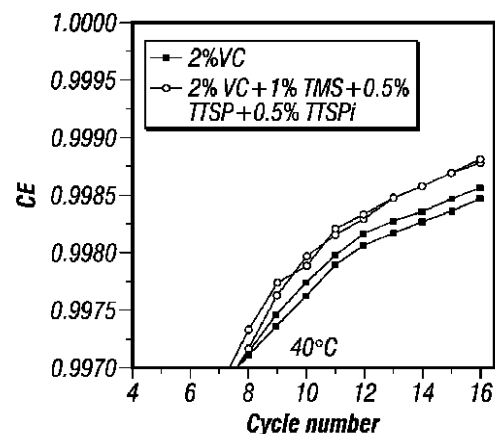


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と、非水系カーボネート溶媒と、少なくとも 1 つの A 群化合物、少なくとも 1 つの B 群化合物、及び、少なくとも 1 つの C 群化合物を含む添加剤混合物と、を含むリチウムイオン電池用の非水電解質であって、前記 A 群化合物は、V C 及び P E S からなる群から選択され、前記 B 群化合物は、M M D S、D T D、T M S、E S 及び P S からなる群から選択され、前記 C 群化合物は、T T S P 及び T T S P i からなる群から選択される、非水電解質。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの A 群化合物の濃度は、0.5 ~ 3 重量パーセントの範囲内である、請求項 1 に記載の非水電解質。

10

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの B 群化合物の濃度は、0.25 ~ 3 重量パーセントの範囲内である、請求項 1 に記載の非水電解質。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの A 群化合物の濃度は、0.25 ~ 3 重量パーセントの範囲内である、請求項 1 に記載の非水電解質。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

[技術分野]

本発明は、リチウムイオン電池用電解質、及びこのような電解質のための添加剤に関連する。特に、本発明はそのような電池の三元及び四元の電解質添加剤に係る。

【0002】

[背景]

リチウムイオン電池では、寿命と性能を向上させるために電解質添加剤が使用されている [例えば、S. S. Zhang, Journal of Power Sources 162, 1379, (2006); 及び、K. Xu, Chemical Reviews 104, 4303, (2004)]。一般的には、研究者は、正又は負極のいずれか単独に対して、リチウムイオン電池の特性における単一の添加剤の影響を研究している [M. Broussely, Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2002, pp 393 ~ 432; S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. L. Cras, S. Jouanneau and S. Martinet, J. Power Sources, 189, 344 (2009); 及び、X. X. Zuo, C. J. Fan, X. X. Xiao, J. S. Liu and J. M. Nan, J. Power Sources, 219, 94 (2012)]。しかしながら、市販のリチウムイオン電池がしばしば、明らかに相乗的に連携して作用する、いくつかの電解質添加剤を組み入れることは常識である。最近では、J. C. Burns et al., J. Electrochem. Soc., 160, A1451 (2013)において、この相乗効果は、5つまでの専有で非公開の、電解質添加剤を含んでいるリチウムイオン電池の研究で示されており、サイクル寿命が、添加剤なしの電解質と比較して20倍増加し、添加剤を1つだけ用いた電池と比較すると5倍以上増加した。同時に、インピーダンスを、専有で非公開の添加剤の適切な選択によって低減することができた。

30

40

【0003】

様々なリチウムイオン電池の特性に対して、大幅に有用な改善を提供する電解質添加剤技術の進歩が、行われ続ける。この発明は、以下に明らかにされるように、同様のこのような改善及び他の利点を提供する。

50

【 0 0 0 4 】

[概要]

1) VC又はPES、及び2)硫黄を含む添加剤化合物、及び3)TTSP又はTTSPi、を含む添加剤混合物を含む特定の非水電解質が、リチウムイオン電池で使用されると、高クーロン効率、優れた蓄電特性、及び、サイクリング又は蓄電後の低インピーダンスという利点を同時に付与することが発見されている。PESを含む電解質は、60での蓄電中、VCを含む電解質よりも、生成するガスが少ない。更に、このような電解質の使用はまた、サイクル寿命を改善することが示されている。更に、実験結果はまた、添加剤混合物を有する電解質は、4.4V及びそれ以上のNMCベースの電池の充放電サイクルを改善できることを示唆する。

10

【 0 0 0 5 】

具体的には、このリチウムイオン電池用の非水電解質は、リチウム塩（例えば、LiPF₆）と、非水系カーボネート溶媒（例えば、EC及び/又はEMC）と、少なくとも1つのA群化合物、少なくとも1つのB群化合物、及び少なくとも1つのC群化合物を含む添加剤混合物とを含み、A群化合物は、VC及びPESからなる群から選択され、B群化合物は、MMDS、DTD、TMS、ES及びPSからなる群から選択され、C群化合物は、TTSP及びTTSPiからなる群から選択される。

【 0 0 0 6 】

少なくとも1つのA群化合物の濃度は、0.5～3重量パーセントの範囲内とすることができる。少なくとも1つのB群化合物の濃度は、0.25～3重量パーセントの範囲内とすることができる。少なくとも1つのC群化合物の濃度は、0.25～3重量パーセントの範囲内とすることができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 7 】

図1a～図1dは、一部の実験中に収集された典型的なデータを示す。

【図1a】サイクル数に対するクーロン効率（CE）を示す。2% VC及び2% VC + 1% TMS + 0.5% TTSPi + 0.5% TTSPSの電解質のデータが示される。

【図1b】サイクル数に対してプロットされた、充電エンドポイント容量を示す。2% VC及び2% VC + 1% TMS + 0.5% TTSPi + 0.5% TTSPSの電解質のデータが示される。

30

【図1c】4.2Vでの蓄電中の時間に対する開回路電圧を示す。2% VC及び2% VC + 1% TMS + 0.5% TTSPi + 0.5% TTSPSの電解質のデータが示される。

【図1d】UHPCTESTの15サイクル後に測定された電池のACインピーダンススペクトルを示す。2% VC及び2% VC + 1% TMS + 0.5% TTSPi + 0.5% TTSPSの電解質のデータが示される。

【図2a】表1で考慮される電解質添加剤の性能指数を示す。

【図2b】表1で考慮される電解質添加剤の性能指数を示す。

【図3】表2で考慮される電解質添加剤の性能指数を示す。

40

【図4】データが利用可能な、表1のすべての添加剤のCIE/hに対する、UHPCTサイクリング後に測定されたR_{ct}を示す。本発明の組成物1～10は、表1に定義され、記号「1」～「10」が、データポイントが位置するグラフ上に配置される。他の本発明の組成物は、「y」で印されるデータポイントで指定される。

【図5】蓄電中の電圧降下に対する蓄電後のR_{ct}を示す。（データが利用可能な）本発明の組成物1～10は、表1に定義され、記号「1」～「10」が、データポイントが位置するグラフ上に配置される。他の本発明の組成物は、「y」で印されるデータポイントで指定される。

【図6】クーロン非効率性に対してプロットされた、UHPCTサイクリング後に発生したガスを示す。本発明の組成物1～10は、表1に定義され、かつ記号「1」～「10」は

50

、データポイントが位置するグラフ上に配置される。他の本発明の組成物は、「y」で印されるデータポイントで表記される。

【図7】表2の電解質のCIE/hに対する、UHP Cサイクリング後の R_{ct} を示す。データポイントの記号は、表2に定義される。

【図8】表2の電解質を含む電池の60で蓄電中の電圧降下に対してプロットされた、60での蓄電後の R_{ct} を示す。データポイントの記号は、表2に定義される。

【図9a】55で充電及び放電された電池のサイクル数に対する容量を示す。2% VC、2% VC + 1% MMDS、及び本発明の組成物2% VC + 1% MMDS + 1% TTSPiの結果を示す。

【図9b】55で充電及び放電された電池のサイクル数に対する容量を示す。2% VC、2% VC + 1% DTD、及び本発明の組成物2% VC + 1% DTD + 1% TTSPiの結果を示す。

【図10a】55で充電及び放電された電池のサイクル数に対する容量を示す。2% PES、2% PES + 1% MMDS、2% PES + 1% TTSPi、及び本発明の組成物2% PES + 1% MMDS + 1% TTSPiの結果を示す。

【図10b】55で充電及び放電された電池のサイクル数に対する容量を示す。2% PES、2% PES + 1% DTD、2% PES + 1% TTSPi、及び本発明の組成物2% PES + 1% DTD + 1% TTSPiの結果を示す。

【図11a】指定された電圧制限の範囲内で、400～500時間の間、40でサイクルされた、NMC442/グラファイト電池のACインピーダンススペクトルを示す。2% VC、2% PES、及び本発明の組成物2% VC + 1% MMDS + 1% TTSPiを含む電解質を有する電池が取り上げられる。

【図11b】指定された電圧制限の範囲内で、400～500時間の間、40でサイクルされた、NMC442/グラファイト電池のACインピーダンススペクトルを示す。2% VC、2% PES、及び本発明の組成物2% VC + 1% MMDS + 1% TTSPiを含む電解質を有する電池が取り上げられる。

【図11c】指定された電圧制限の範囲内で、400～500時間の間、40でサイクルされた、NMC442/グラファイト電池のACインピーダンススペクトルを示す。2% VC、2% PES、及び本発明の組成物2% VC + 1% MMDS + 1% TTSPiを含む電解質を有する電池が取り上げられる。

【図11d】指定された電圧制限の範囲内で、400～500時間の間、40でサイクルされた、NMC442/グラファイト電池のACインピーダンススペクトルを示す。2% VC、2% PES、及び本発明の組成物2% VC + 1% MMDS + 1% TTSPiを含む電解質を有する電池が取り上げられる。

【図12a】NMC111/グラファイトパウチ電池の等温微量熱量測定の方法を使用している結果を示す。

【図12b】対照試料A及び様々なその他電解質からの、熱流の間の違いを示している。

【0008】

文脈が、それ以外の場合を必要としない限り、本明細書と請求項を通じ、「comprise (含む)」、「comprising (含んでいる)」などの単語は、オープンで包括的な意味で解釈される。「a」、「an」、などの単語は、少なくとも1つ、の意味として見なされ、かつ丁度1つに限定されない。更に、数値の文脈では、「約 (about)」の単語は、プラス又はマイナス10%の意味として解釈される。

【0009】

略語

報告される研究で使用される、電解質溶媒及び塩の略語を以下に定義する。

塩

LiPF₆ 六フッ化リン酸リチウム

【0010】

使用した溶媒

EC エチレンカーボネート

EMC エチルメチルカーボネート

【0011】

本発明の組成物に使用される電解質添加剤

A群：

VC ビニレンカーボネート

PES 1-プロペン-1,3-スルトン

B群：

DTD 1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド、別名硫酸エチレン

TMS 1,3,2-ジオキサチアン-2,2-ジオキシド、別名硫酸トリメチレン、

10

名メチレンメタンジスルホネート、

PS 1,3-プロパンスルトン

ES 亜硫酸エチレン

C群：

TTSP トリス(-トリメチル-シリル)-リン酸

TTSPi トリス(-トリメチル-シリル)-亜リン酸

【0012】

使用されるその他の添加剤

PMS プロパルギルメタンスルホネート

20

AMS メタンスルホン酸アリル

BSF ブタジエンスルホン

PLS 硫酸プロピレン

SA 無水コハク酸

MA 無水マレイン酸

OHD 3-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2,4-ジオン

BMI 1,1'-(メチレンジ-4,1-フェニレン)ビスマレイミド

【0013】

参考文献

以降の説明では、角括弧内の数字によって示される以下の出版物が参照される。

30

[1] T. M. Bond, J. C. Burns, D. A. Stevens, H. M. Dahn, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 160, A521 (2013)。

[2] N. N. Sinha, T. H. Marks, H. M. Dahn, A. J. Smith, D. J. Coyle, J. J. Dahn and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 159, A1672 (2012)。

[3] L. J. Krause, L. D. Jensen, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 159, A937~A943 (2012)。

[4] J. C. Burns, Adil Kassam, N. N. Sinha, L. E. Downie, Lucie Solnickova, B. M. Way and J. R. Dahn, Predicting and Extending the Lifetime of Li-ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 160, A1451~A1456 (2013)。

40

[5] David Yaohui Wang, N. N. Sinha, R. Petibon, J. C. Burns and J. R. Dahn, A systematic study of well-known electrolyte additives in LiCoO₂/graphite pouch cells, Journal of Power Sources, 251, 311~318 (2014)。

[6] Laura E. Downie, Kathlyne J. Nelson, Remi Petibon, V. L. Chevrier and J. R. Dahn, The

50

impact of electrolyte additives determined using isothermal microcalorimetry, ECS Electrochemical Letters 2, A106~A109 (2013)。

【0014】

本発明の電解質は、まず適切な1種又は複数種の非水系カーボネート溶媒の混合溶液（例えば、以降の例で使用されるEC：EMC）を得ることによって、調製することができる。この混合溶液に、ある量の適切なリチウム塩（以下の例で再度使用されるLiPF₆塩など）を得る。最後に、本発明の電解質は、適切な重量%の所望の添加剤（1種又は複数種）を加えて、調製される。当業者なら理解するように、使用される添加剤の種類と使用する量は、最も改善されて欲しい特性、及び、作成されるリチウムイオン電池で使われる他の構成要素、及び、設計に依存するであろう。これらの選択を行うガイダンスは、以下の詳細な例から拾うことができる。

10

【0015】

リチウムイオン電池は、次に添加剤の混合物で適切に調製された電解質を用いて様々な従来の方法で調製できる。

【0016】

以下の実施例は、ある特定の実施形態を説明するために提供されるが、いかなる限定としても解釈されるべきではない。

20

【実施例】

【0017】

以下、機械製の「パウチ電池」が、様々な電解質組成物を用いたリチウムイオン電池特性を評価するのに使用された。

【0018】

パウチ電池

ここで報告される研究では、1MのLiPF₆ EC/EMC（3：7重量パーセント比、BASF製）が、対照試料の電解質として使用された。この電解質に対して、表1及び表2（下記）に記載されている、様々な電解質添加剤が、単独で又は組み合わせて、のいずれかで添加された。指定した重量パーセントで、添加剤の構成成分が、電解質に添加された。

30

【0019】

4.2V動作でバランスの取られた、ドライLi[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂（NMC111）/グラファイトパウチ電池（220mAh）（表1の結果で記載される）、及び、4.4V動作でバランスの取られた、ドライLi[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂（NMC111）/グラファイトパウチ電池（240mAh）（表2の結果で記載される）が、Whenergy（中国、山東省）から入手された。両方の電池のタイプは、「4.4V電池」が4.4Vまでテストされた特別な場合（図12）を除いて、通常は、4.2Vの上限カットオフ電圧までだけでテストされた（例えば表1及び2のすべての結果は、4.2V動作である）。4.7V動作でバランスの取られた、ドライLi[Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}]O₂（NMC442）/グラファイトパウチ電池（240mAh）も又、Whenergyから入手され、いくつかの特別な実験で使用された（図11）。

40

【0020】

すべてパウチ電池が、電解質なしで、中国で真空封入され、カナダの試験所へと出荷された。電解質を充填する前に、電池が熱シールのすぐ下で切断され、すべての残留する水分を除去するために、12時間、真空下80℃で乾燥された。その後、電池は、充填及び真空封止のために、アルゴンが充填されたグローブボックスにすぐに移された。NMC/グラファイトパウチ電池は、0.9gの電解質で充填された。充填後、電池は小型真空シーラー（MSK115A、MTI社）で真空封止された。まず、ウェットिंगを完了させるために、電池は、40.0±0.1℃で温度ボックスに置かれ、そこで1.5Vで2

50

4 時間保持された。その後、電池は 11 mA ($C/20$) で 4.2 V に充電され、 3.8 V に放電された。この工程の後、電池がグローブボックスに移動され、発生したガスを放出するために切断して開かれ、そして再度、真空封止された。

【0021】

電気化学インピーダンス分光法

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定は、蓄電後及び、UHP C のサイクリングの後でも、NMC / グラファイトパウチ電池で実施された。電池が、 10.0 ± 0.1 の温度ボックスに移動される前に、 3.80 V まで充電又は放電された。AC インピーダンススペクトルは、 10 mV の信号振幅で、 10.0 ± 0.1 で、 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ mHz}$ の周波数 10 倍あたり 10 ポイントで収集された。このデータを収集するために、Biologic の VMP - 3 が使用された。

10

【0022】

超高精度のサイクリング及び蓄電実験

$2.8 \sim 4.2\text{ V}$ で、 40.0 ± 0.1 で、 $C/20$ に対応する電流を使用して、15 サイクルにわたって、Dalhousie 大学で超高精度充電器 (UHP C) [1] を使用して電池がサイクルされ、各サイクルで比較が行われた。これらのテストで使用されるサイクリング / 蓄電手順は次のとおりである。まず、電池が 4.2 V まで充電され、 2.8 V まで放電され、これが 2 回行われる。そして、電池は $C/20$ (11 mA) の電流で 4.2 V まで充電され、 4.2 V で $C/1000$ に測定電流が減少するまで保持された。Mac cor シリーズ 4000 サイ클ーが、蓄電に先立って電池の調製のために使用された。プリサイクリングプロセスの後、電池は、500 時間の合計蓄電時間にわたって、6 時間ごとの開回路電圧を監視する蓄電システムに、注意深く移動された [2]。表 1 に記載される蓄電実験を、 40 ± 0.1 で行った。表 2 に記載される蓄電実験を、 60 ± 0.1 で行った。

20

【0023】

パウチ電池のガス発生量の定量化

ex - situ (静的) ガス測定を用いて形成中及びサイクリング中にガス放出を測定する。この測定は、液体に浸漬しながら天秤からつるされて、アルキメデスの原理を使用して行われた。液体中につるされた電池の重量変化は、テストの前後で、浮力の変化による体積変化に直接関連している。密度 ρ の液体中に浮かんでいる、電池の質量変化 Δm は、電池体積の変化 Δv に、以下の式によって関係付けられる。

30

$$\Delta v = \Delta m / \rho \quad \text{式 1}$$

【0024】

ex - situ 測定は、Shimadzu の天秤 (AUW200D) の下で接続された細いワイヤ「フック」から、パウチ電池をつるして行われた。パウチ電池が、 20 ± 1 で脱イオン「ナノピュア」水 ($18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) のピーカーに測定のために、浸漬された。

【0025】

等温電池熱量測定

Mac cor シリーズ 4000 自動テストシステム (Mac cor 社) を使用して、微量熱量測定器の内部での電池のサイクリングを行った。TAM III 熱量計 (TA インストルメンツ) を用いて、 $< \pm 1.0\text{ }\mu\text{W}$ の測定不確かさで、 40.0 ± 0.1 の温度で、等温熱流量の微量熱量測定が行われた。この計器の校正と操作、背景情報、及び方法の詳細は、参考文献 [3] で詳しく説明されている。計器のノイズレベルは約 10 nW で、かつ $0.00\text{ }\mu\text{W}$ からの基準ドリフトは、ここで実施された実験の時間枠にわたって、 500 nW 未満であった。

40

【0026】

【表 1 - 1】

表1. 第1列に列挙された電解質添加剤を含むNMC111／グラファイト電池の特性のリスト

添加剤	FOM	Inv	CIE/h x10 ⁻⁶	充電低下 (サイクルあたり mAh)	UHPC後の Ret オーム*cm ²	電圧 降下 40C 蓄電 (V)	蓄電後の R _{ct} オーム* cm ²	形成ガス (mL)	UHPC サイクル後 ガス (mL)
対照試料	57.3		15.0	1.05	63				
2%VC-古い組成物	22.93	VC	4.6	0.24	89			0.15	-0.0276
2%VC新しい組成物	22.67	VC	4.0	0.25	96	0.088	101	0.08	0.0629
3%VC	27.24	n	4.7	0.21	136	0.061	209	0.11	-0.0108
1%PMS	151.10	n	45.1	2.79	51	0.168	41	0.57	0.0304
2%PMS	140.53	n	37.6	3.00	53	0.156	40	0.72	0.0225
2% VC+1%PMS	26.75	n	5.5	0.26	106	0.055	113	0.08	0.0235
2% VC+2%PMS	31.71	n	5.8	0.25	152	0.065	162	0.10	0.0361
1%AMS	130.87	n	39.4	2.37	45	0.168	39	1.13	0.0325
2%AMS	115.30	n	34.4	2.07	50	0.180	43	1.20	0.0149
2%VC+1%AMS	22.23	n	5.1	0.27	68	0.090	79	0.18	0.0249
2%VC+2%AMS	27.46	n	6.3	0.31	86	0.093	85	0.18	0.0227
1%BSt	129.31	n	34.0	2.80	52			0.60	-0.0369
2%BSt	144.41	n	38.0	3.12	60			0.63	-0.0154
2%VC+1%BSt	28.91	n	6.1	0.44	79			0.13	-0.0339
2%VC+2%BSt	28.66	n	6.0	0.43	80			0.12	-0.0257
1%LiBOB+1%VC		n	4.9	0.36				0.12	0.0011
1%LiBOB+2%VC		n	4.8	0.30		0.091		0.07	0.0148
1%LiBOB+1%MMDS		n	4.5	0.35		0.079		0.26	-0.0154
2%PS	31.73	n	8.9	0.49	40			0.41	0.0062
4%PS	31.16	n	8.2	0.43	62			0.28	-0.0208
2%VC+2%PS	34.88	n	4.4	0.19	223			0.08	-0.0025
2%VC+4%PS	47.72	n	4.3	0.19	354			0.09	-0.0115
1% DTD	20.96	n	5.7	0.29	37	0.094	43	0.83	-0.0657
2% DTD	19.72	B	4.7	0.27	50	0.093	42	1.01	-0.065
2% VC+1% DTD	23.63	n	3.4	0.19	129	0.088	99	0.36	-0.0362
2% VC+2% DTD	24.15	n	4.3	0.24	109	0.087	117	0.42	-0.0161
1% TMS	74.38	n	21.7	1.30	49	0.133	42	0.57	-0.0297
2% TMS	28.57	n	7.6	0.44	47	0.124	40	0.44	-0.0371
2% VC+1% TMS	23.75	n	4.1	0.20	114	0.085	110	0.05	-0.0318
2% VC+2% TMS	21.27	n	4.0	0.20	93	0.083	106	0.05	-0.0414
1% PLS	26.21	n	6.4	0.35	64	0.103	57	0.58	-0.0312
2% PLS	26.32	n	6.6	0.34	64	0.109	52	0.54	-0.0951
2% VC+1% PLS	26.44	n	5.1	0.27	110	0.105	152	0.16	-0.0648
2% VC+2% PLS	28.74	n	5.1	0.31	122	0.114	138	0.15	-0.0537
1% MMDS	0.00	n				0.121	66	0.32	
2% VC+1% MMDS	19.51	A	4.0	0.19	76	0.072	84	0.13	-0.0265
2% VC+2% PS+1% MMDS	28.11	n	3.0	0.21	178	0.057	268	0.11	

【0027】

10

20

【表 1 - 2】

(表1の続き)

添加剤	FOM	Inv	CIE/h x10 ⁻⁹	充電低下 (サイクルあたり mAh)	UHPC後の Rct オーム*cm ²	電圧 降下 40C 蓄電 (V)	蓄電後の Rct オーム* cm ²	形成ガス (mL)	UHPC サイクル後 ガス (mL)
2% VC+4% PS+1% MMDS	35.81	C	2.9	0.20	260	0.057	363	0.09	
1% ES	116.24	n	29.8	2.52	63	0.321	51	2.34	
2% ES	253.86	n	72.2	4.92	111	0.428	62	3.10	
2% VC+1% ES	21.65	n	5.1	0.28	57	0.101	53	0.10	
2% VC+2% ES	22.17	n	5.6	0.30	50	0.117	51	0.10	
5% MMDS	38.11	n	3.6	0.29	251	0.089	129	0.48	
2% VC+5% MMDS	44.48	n	3.6	0.24	324	0.093	254	0.36	
2% VC+1% DTD+1% TTSPi	23.71	y	3.8	0.21	119	0.073	72	0.38	-0.0189
2% VC+2% DTD+2% TTSPi	29.06	y	4.1	0.23	163	0.091	123	0.58	-0.02
2% VC+1% TMS+1% TTSPi	20.76	y	4.0	0.20	87	0.054	70	0.15	0.0105
2% VC+2% TMS+2% TTSPi	21.91	y	4.1	0.20	98	0.050	106	0.11	0.0727
1%TTSP	30.98	n	8.5	0.45	48				
2%TTSP	29.22	n	8.1	0.42	45				
3%TTSP	27.20	n	7.5	0.38	45				
1%TTSPi	35.40	n	11.4	0.41	44				
2%TTSPi	22.28	n	6.2	0.31	37				
3%TTSPi	21.95	n	6.3	0.30	32				
2%VC+1%TTSP	25.48	n	6.2	0.36	57				
2%VC+2%TTSP	23.24	n	5.8	0.31	55				
2%VC+3%TTSP	25.22	n	5.9	0.33	67				
2%VC+1%TTSPi	22.88	n	5.9	0.29	52				
2%VC+2%TTSPi	23.45	n	5.7	0.29	63				
2%VC+3%TTSPi	23.61	n	5.5	0.27	73				
1% 21993		n	9.6	0.66				0.18	
2% 21993		n	8.9	0.56				0.16	
2% VC+1% 21993		n	4.8	0.33				0.09	
2% VC+2% 21993		n	5.7	0.32				0.08	
1% 21894		n	15.1	1.19				0.18	
2% 21894		n	13.1	0.94				0.28	
2% VC+1% 21894		n	5.0	0.28				0.10	
2% VC+2% 21894		n	5.4	0.31				0.09	
0.2% SA	61.64	n	15.6	1.22	61			0.20	-0.0327
1% SA	47.33	n	7.5	0.58	206			0.06	-0.0336
2% VC+0.2% SA	31.50	n	3.8	0.26	188			0.08	-0.06
2% VC+1% SA	138.99	n	3.8	0.26	1262			0.06	-0.044
0.2% MA	45.50	n	10.7	0.82	76			0.27	-0.0783
1% MA	27.98	n	6.0	0.42	76			0.24	-0.0769
2% VC+0.2% MA	26.47	n	3.4	0.22	152			0.10	-0.0233
2% VC+0.2% OHD	29.61	n	3.8	0.24	172			0.07	-0.0484

【 0 0 2 8 】

10

20

【表 1 - 3】

(表1の続き)

添加剤	FOM	Inv	CIE/h x10 ⁻⁵	充電低下 (サイクルあたり mAh)	UHPG後の Rct オーム・cm ²	電圧 降下 40C 蓄電 (V)	蓄電後の Rct オーム・ cm ²	形成ガス (mL)	UHPG サイクル後 ガス (mL)
2% VC+1% OHD	421.92	n	3.8	0.30	4084			0.06	-0.0362
2%VC+1%MMDS+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	18.68	4	3.0	0.21	85	0.088	94	0.09	0.008
2%VC+1%MMDS+1%TTSP+1%TTSPi	19.78	9	3.2	0.27	80	0.067	71	0.09	0.01
2%VC+2%MMDS+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	22.78	y	3.1	0.23	121	0.067	94	0.10	0.0112
2%VC+2%MMDS+1%TTSP+1%TTSPi		y				0.096	107	0.11	
2%VC+2%MMDS+2%TTSP+1%TTSPi	19.93	10	3.9	0.31	59			0.20	0.0926
2%VC+1%TMS+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	17.68	3	3.3	0.22	67			0.09	0.0713
2%VC+1%TMS+1%TTSP+1%TTSPi	19.57	8	3.8	0.29	62			0.16	0.0584
2%VC+2%TMS+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	21.28	y	3.5	0.28	87			0.05	0.0791
2%VC+2%TMS+1%TTSP+1%TTSPi	19.16	6	3.6	0.25	70			0.10	0.0812
2%VC+2%TMS+2%TTSP+1%TTSPi	19.53	7	3.9	0.27	63			0.08	0.0874
2%VC+1%DTD+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	21.49	y	3.3	0.26	97			0.30	0.3022
2%VC+1%DTD+1%TTSP+1%TTSPi	19.03	5	3.5	0.27	66			0.43	0.4261
2%VC+2%DTD+0.5%TTSP+0.5%TTSPi	26.77	y	3.9	0.27	135			0.32	0.3247
2%VC+2%DTD+1%TTSP+1%TTSPi	25.22	y	3.5	0.22	139			0.36	0.361
2%VC+2%DTD+2%TTSP+1%TTSPi	23.65	y	3.9	0.25	108			0.44	0.4382
2%VC+1%ES+1%TTSPi	16.56	2	3.6	0.26	42	0.068	39	0.06	0.0332
2%VC+2%ES+2%TTSPi	15.94	1	3.6	0.25	36	0.095	42	0.18	0.0266
2%VC+1%PS+1%TTSPi	23.57	y	3.1	0.20	135	0.067	136	0.08	0.0018
2%VC+2%PS+2%TTSPi	33.06	y	2.9	0.17	238	0.065	193	0.15	0.0035
2%VC+1%PES+1%TTSPi	22.83	y	3.3	0.22	119	0.056	125	0.05	0.0003
2%VC+2%PES+2%TTSPi	33.22	y	3.3	0.15	237	0.054	197	0.05	0.0007
1%PES	21.39	n	4.5	0.35	54	0.103	66	0.08	0.0066
2%PES	22.15	n	3.5	0.26	99	0.082	133	0.17	0.0068
2%VC+1%PES	29.75	n	2.8	0.21	198	0.081	279	0.10	0.0186
2%VC+2%PES	44.37	n	3.1	0.28	326	0.079	442	0.19	0.012
2%VC+1%ES+1%MMDS+1%TTSPi		y				0.067	109		
2%VC+1%ES+1%TMS+1%TTSPi		y				0.068	164		
2%VC+1%ES+1%DTD+1%TTSPi		y				0.079	59		
2%VC+1%ES+1%PES+1%TTSPi		y				0.081	90		
2%VC+1%ES+1%MMDS		y				0.109	92		
2%VC+2%ES+2%MMDS		y				0.097	145		
2%VC+1%ES+1%TMS		m				0.100	89		
2%VC+2%ES+2%TMS		m				0.090	89		
2%VC+1%ES+1%DTD		m				0.084	121		
2%VC+2%ES+2%DTD		m				0.102	179		
2%VC+1%ES+1%PES		m				0.080	160		
2%VC+2%ES+2%PES		m				0.091	243		
3% BMI		n				0.113	70	0.43	
2% VC+3% BMI		n				0.051	258	0.07	
2% VC+3% BMI+1% MMDS		n				0.063	1720	0.06	

10

20

30

40

50

【0029】

【表 2】

表2. 第1列に列挙された電解質添加剤を含むNMC111/グラファイト電池の特性

添加剤	inv	fom	CE (最後の 3サイクル)	CIE/h *10 ⁻⁵	充電 低下 mAh/cy	V降下 60℃	サイクル 後 Rct	ガス 形成 (mL)	ガス サイクル (mL)	ガス 蓄電 60C (mL)	60C 蓄電後 Rct
2% PES	P	26.7	0.998402	3.95	0.242	0.133	94.6	0.076	0.005	0.1	69.2
2% PES+1%MMDS	PM	29.2	0.998663	3.34	0.209	0.127	144	0.172	0.005	0.099	88.8
2% PES+1%DTD	PD	29.4	0.998638	3.37	0.192	0.123	152.7	0.103	0.001	0.113	90.2
2% PES+1%ES	PE	29.1	0.998136	4.66	0.324	0.145	72.2	0.188	0.021	0.08	59.2
2% PES+1%TTSPi	PT					0.11		0.055		0.085	66.5
2% PES+1%MMDS+1%TTSPi	PMT	27.1	0.998872	2.78	0.158	0.119	154.9	0.079	-0.009	0.057	111.3
2% PES+1%DTD+1%TTSPi	PDT	36.1	0.998896	2.71	0.142	0.112	251.8	0.067	-0.005	0.232	211.8
2% PES+1%ES+1%TTSPi	PET	26.5	0.998544	4.17	0.33	0.13	53.9	0.136	0.005	0.081	55.8
2% PES+1%TMS+1%TTSPi	P(TM)T	23.4	0.998631	3.42	0.194	0.104	91.2	0.026	0	0.091	86.8
2% VC	VC	24.3	0.998298	4.25	0.219	0.105	74	0.133	0.011	0.686	73.2

【0030】

典型的なデータの例

図1は、いくつかのこれらの実験中に収集された典型的なデータを示している。2つの電解質添加剤系、2% VCと、2% VC+1% TMS+0.5% TTSP+0.5% TTSPiが比較のために選ばれた。図1aは、サイクル数に対するクーロン効率(CIE)を示す。図1は、2% VC+1% TMS+0.5% TTSP+0.5% TTSPiの電池は、2% VCの電池よりも、より高いCIEを有し、より長い寿命を有することを示している。表1には、次のように計算される「1時間当たりのクーロン非効率性」の列が含まれている。

$$CIE/h = [1 - (\text{サイクル} 13 \sim 15 \text{ の平均 } CIE)] / 40$$

式 2

式2中の「40」は、時間単位での1サイクルの時間である。

【0031】

図1bは、サイクル数に対してプロットされた、充電エンドポイント容量を示す。表1には「充電エンドポイント容量低下（充電低下）」の列が含まれていて、サイクル11から15の間の図1bのデータの傾きとして計算される（単位はmA h / サイクル）。より小さな充電エンドポイント容量低下レートの電池は、正極における電解質の酸化がより少ないことを示し、通常、より長い寿命を示す。

【0032】

図1cは、4.2Vかつ40での蓄電中の、時間に対する開回路電圧を示している。4.2V及び500時間の蓄電後の電圧との間の差が、「電圧降下」又は V_{drop} と呼ばれる。 V_{drop} のより小さな値を持つ電池は、通常、より長い寿命を示す。表1は、40で蓄電された電池の V_{drop} の列を列挙する。表2に記載された実験は、60で行われた蓄電実験であった。

10

【0033】

図1dは、UHP Cテストの15サイクル後に測定された電池のACインピーダンススペクトルを示している。測定は10で、3.8Vの電池で行われた。半円の直径は、正と負の両方の電極での電荷移動抵抗の合計、 R_{ct} 、を表し、図1dに示される。表1及び表2の両方は、UHP Cサイクリング後、及び蓄電後に測定された R_{ct} の値を含む。

【0034】

図1のほとんどの測定基準において、2% VC + 1% TMS + 0.5 TTSP + 0.5% TTPSiの添加剤を含む電解質は、2% VCだけの電解質よりも良好である。

20

【0035】

性能指数 (Figure of Merit)

表1と表2に列挙された添加剤を比較するために、「性能指数」が設定された。電池が、長寿命と高レート性能を必要とするアプリケーションに合うために、高いクーロン効率（低いCIE / h）、小さい充電エンドポイント容量低下、及び、小さい電荷移動抵抗を、同時に有することが重要である。図2にプロットされている表1の結果に対しては、性能指数 (FOM) として、

$$FOM = (CIE / h) \times 2 \times 10^5 + 20 \times (\text{充電低下}) + 0.1 \times R_{ct}$$

を採用した。

30

【0036】

図3にプロットされている表2の結果に対しては、FOMとして、

$$FOM = (CIE / h) \times 2 \times 10^5 + 38.6 \times (\text{充電低下}) + 0.1 \times R_{ct}$$

を採用した。

【0037】

これらの式は、電池の2つのタイプの場合を考慮して、クーロン効率、充電エンドポイント容量低下、及びインピーダンスの寄与をおおよそ均等に重み付けている。図2a、図2b及び図3のFOM値は、それらの図の間ではなく、それらの図内でのみ比較できる。性能指数を構成する3つの成分は、図2a、図2b及び図3で異なる陰影で指定されている。最小のFOMを有する電解質は、しばしば、全般的に最高性能の電解質である。

40

【0038】

参考文献[4]は、高レート of アプリケーション向けの電池において、クーロン効率を最大にし、かつ、 R_{ct} を最小に、同時にすることの重要性を示している。低レート of アプリケーション又は高温アプリケーション向けの電池にとって、低い R_{ct} 値は、蓄電中の高いCE値及び低い電圧低下値よりも重要ではない場合がある。本発明の電解質組成物は、組成を調整することで、様々な条件の下で所望の性能を実現することを可能にする。

【0039】

参考文献[5]は、本明細書に記載された発明の電解質添加剤と比較される、数多くの異なる電解質添加剤を用いて実行された、様々な同様の測定を示している。参考文献[5]においては、2% VCの全般的性能に勝ることのできる添加剤の混合物を見つけるこ

50

とは、非常に困難であった。本明細書で記載された発明の組成物は、2% VC よりもはるかに優れている。

【0040】

表1の結果の検討

図2は、表1で検討された電解質添加剤の性能指数を示す。最小のFOMを有する7つの電解質は、VC + 硫黄含有 + TTSP / TTSPiを含む電解質である。最低のFOMを有する12の電解質の内、10の電解質は、VC + 硫黄含有 + TTSP / TTSPiであり、1つは2% VC + 1% MMDSであり、そして残る1つは2% DTDである。これは、「VC + 硫黄含有 + TTSP / TTSPi」の組み合わせの添加剤を有する電解質は、リチウムイオン電池に有益な特性を与えることを示唆する。したがって、これらが「本発明 (inventive)」として表示される。表1の第3列は、様々な電解質添加剤を、「y」（つまり本発明のクラスに属する）、「n」（つまり本発明のクラスに属していない）として、及び他の表記（他の表記の電解質は、本発明クラスに属していないが、参考のため異なる印が付けられている）によって、ラベル付ける。列3は、本発明の10個の添加剤の組み合わせを、1、2、...、10として列挙する。これらは、表1のFOMに基づく10個の「最良の」本発明の添加剤である。列3は更に、2% VC + 1% MMDSを「A」として、及び2% DTDを「B」として列挙する。VCのみを伴う表1の2つのエントリは、表1の列3でVCとして印される。これらの表記の理由は、図4～図10をより容易に解釈することができるからである。

10

【0041】

図4は、データが利用可能な表1のすべての添加剤について、UHP Cサイクリング後に測定された R_{ct} のCIE/hに対するプロットを示している。本発明の組成物1～10は、すべてこのグラフの原点の最も近くに存在していることに注意されたい。これは、それらが最小のインピーダンス且つ最大のクーロン効率を有する電池を生み出し、おそらくは高レートで組成物の下で最長の寿命の電池につながることを意味する。これらの組成物は、組成物A及びBばかりではなく、VCと比べて大きな利点を示す。本発明の他の組成物は、図4に「y」と印されて、本発明ではない組成物（「n」で印されている）よりも概してはるかに原点により近くに位置している。TTSP及びTTSPiが組成物「A」に追加されて、本発明の組成物「4」が生じると、インピーダンスはほとんど影響を受けない一方、CIE/hが大幅に向上する。図4は明らかに、本発明の組成物の利点を示す。

20

30

【0042】

図5は、蓄電中の電圧降下に対する、蓄電後の R_{ct} のプロットを示す。すべての本発明の組成物1～10のデータが利用可能ではない。ただし、図5では、図5の原点に最も近い10の組成物のうち1つ以外はすべて、本発明の組成物であることを示す。原点に近いということは、正極での電解質の酸化を制限する組成物が、高インピーダンスに同時に伴うことを意味する。

【0043】

図6は、クーロン非効率性に対してプロットされた、UHP Cサイクリング後に発生するガスのグラフを示している。図6は、本発明の組成物1～10（#5を除く）は、大量のガスを生成しないことを示す。本発明の組成物5は、大量のガスに原因であるDTDを含む。実際に点#5の周りの「y」記号の集まりは、すべてDTDを含む。これらの電解質は、低いCIE/h（良好）を示しているが、パウチ電池内に少なくとも一定量のガスを示している。それらは電池缶の膨張が問題ではない円筒電池により適し得る。

40

【0044】

本発明の組成物の有利な特性は予測され得るものではない。

本発明の組成物の特性は、VCの特性、及び二元の添加剤混合物の特性に基づいて予測され得ない。例えば、次の例を考慮されたい。表1の2つの2% VC データに関する、CIE/h、充電低下 (Charge slippage) 及び R_{ct} の平均値は、それぞれ4.3、0.24及び93である。2% VC と比べて、2% VC + 1% MMDSのCIE/h

50

、充電低下及び R_{ct} の変化は、表 1 から計算することができるように、 -0.2 、 -0.05 及び -17.1 である。 $2\% \text{ VC}$ と比べて、 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ TTSPi}$ の CIE/h 、充電低下及び R_{ct} の変化は、表 1 から計算することができるように、 2.0 、 0.11 及び 35.7 である。 $2\% \text{ VC}$ と比べて、 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ TTSPi}$ の CIE/h 、充電低下及び R_{ct} の変化は、表 1 から計算することができるように、 1.7 、 0.05 及び -40.0 である。したがって、 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ MMDs} + 1\% \text{ TTSP} + 1\% \text{ TTSPi}$ の値は、 CIE/h 、充電低下及び R_{ct} に対して、それぞれ 3.2 、 0.27 及び 80 の測定値と比較して、 7.7 、 0.35 、及び -0.9 と予測される。この例は、二元の混合物の測定値を使って、三元及び四元の本発明の例の値を正確に予測することはできないことを示している。したがって、混合された電解質添加剤は、予期しない特性を示す。

【0045】

表 2 の結果の検討

表 2 は、主要な電解質添加剤として、 VC の代わりに、 PES を含む電解質を検討する。図 3 は、表 2 におけるこれらの電解質系の FOM を示す。これらの添加剤系の多くは、 $2\% \text{ VC}$ に匹敵する FOM を有する。

【0046】

これらの添加剤系（表 2）に対する関心は、 $2\% \text{ VC}$ を有する電解質が 60 で蓄電中に相当量のガスを生成するという事実由来する（表 2、一番下の行を参照）、一方、 PES を含む表 2 のその他のすべての電解質は、 60 で蓄電の 500 時間の間に大量のガスを生成しない。表 2 の列 2 は、図 7 及び図 8 で使用される電解質添加剤の「符号」を与える。図 7 は、表 2 の電解質の CIE/h に対する R_{ct} を示す。 $PES + TMS + TTSPi$ 及び $PES + ES + TTSPi$ を有する電解質は、いくつかの本発明の電解質系において、 PES を VC に置き換えることによって、高温蓄電時に実質的にガスを生じない利点を付加し得ることを示唆しており、非常に魅力的である。

【0047】

$2\% \text{ PES}$ から $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ ES}$ へ、 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ ES} + 1\% \text{ TTSPi}$ へと、 $UHPc$ 後の R_{ct} がいかに低減されているかを比較することは、特に興味深い。このインピーダンスの低減と同様な特徴は、 VC を PES に置き換えた場合にも観察される。

【0048】

表 2 と図 7 と図 8 において、混合物 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ MMDs} + 1\% \text{ TTSPi}$ 及び $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ DTD} + 1\% \text{ TTSPi}$ もまた興味深い。これらの混合は、 PES を含むすべての混合の中で、 CIE/h 及び充電低下の最小の合計値を有する。この情報はまた、図 3 から収集できる。これらの混合は、寄生的な反応の影響がインピーダンスの影響をはるかに上回る高温で、最良の長期サイクル寿命を有すると予想される。

【0049】

いくつかの本発明の組成物の長期サイクリングの結果

複数の 4.4 V 型のパウチ電池が、 55 において、 $80 \text{ mA} (C/2.5)$ で、 $3.0 \sim 4.2 \text{ V}$ で充放電された。これらのパウチ電池は、比較用と本発明の電解質混合物を含んでいた。図 9 a は、 $2\% \text{ VC}$ 、 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ MMDs}$ 、及び本発明の組成物 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ MMDs} + 1\% \text{ TTSPi}$ の結果を示す。図 9 b は、 $2\% \text{ VC}$ 、 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ DTD}$ 、及び本発明の組成物 $2\% \text{ VC} + 1\% \text{ DTD} + 1\% \text{ TTSPi}$ の結果を示す。図 9 a と図 9 b は、表 1 の CIE/h 及び充電低下の結果に基づいて予想できるように、本発明の組成物が、より良い充放電サイクル寿命をもたらすことを示す。図 10 a は、 $2\% \text{ PES}$ 、 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ MMDs}$ 、 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ TTSPi}$ 、及び本発明の組成物 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ MMDs} + 1\% \text{ TTSPi}$ の結果を示す。図 10 b は、 $2\% \text{ PES}$ 、 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ DTD}$ 、 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ TTSPi}$ 、及び本発明の組成物 $2\% \text{ PES} + 1\% \text{ DTD} + 1\% \text{ TTSPi}$ の結果を示す。図 10 a と図 10 b は、表 2 の CIE/h 及び充電低下の結果に基づいて

予想できるように、本発明の組成物が、より良い充電放電サイクル寿命をもたらすことを示す。200サイクル後に測定されたガスの体積は、VCを含有している電池が最大0.25mLのガスを発生した一方で、すべてのPESを含有している電池は0.08mL未満のガスを発生したことを示している。このことはまた、高温でのガスの発生を抑制するPESの混合の利点を示している。

【0050】

高電圧サイクリングにおける本発明の電解質の影響

図11a～図11dは、400から500時間の間、40℃で、指定された電圧制限の範囲でサイクルされた、NMC442/グラファイト電池のACインピーダンススペクトルを示す。VCを含有している電池のインピーダンスがいかにか、PESを含有している電池のインピーダンスよりも、いかにかとも大きいか、及び、その両方のインピーダンスが、4.5V以上では、2% VC + 1% MMD S + 1% TTSPiのインピーダンスも、はるかに大きいことに留意されたい。このことは、本発明の組成物は、高電圧サイクリング中に、インピーダンスの増大を安定させる有用性を有することを示唆している。

【0051】

図12aは、様々な電解質添加剤を含む、NMC111/グラファイトパウチ電池(4.4Vにバランスされた電池)の、等温微量熱量測定の結果(参考文献[6]の方法を使用している)を示している。電池の充電中に収集されたデータは実線表示され、電池の放電中に収集されたデータは破線で示される。対照試料Aの電解質は、1MのLiPF₆ EC:EMC(3:7)である。対照試料Aの電解質の電池が、最も多い寄生熱を示す。2% VCを加えると、図12aで示すように寄生熱が低減される。対照試料Bの電解質は、対照試料A + 1% TTSPiである。こうして対照試料Bを伴う3つのデータセットは、すべて本発明の電解質である。本発明の電解質はすべて、対照試料A + 2% VCと比較して、特に4.2V以上で、劇的に寄生熱を下げる。これは、本発明の電解質が、図11a～図11dの結果と一致して、2% VCと比較して、4.4Vのサイクリング時に改善されたサイクリングの挙動を示すであろうことを示唆している。図12bは、対照試料A及び様々な他の電解質からの熱流の間の違いを示している。図12bの中抜きの記号は充電に対してであり、黒塗りの記号は放電に対してである。本発明の電解質は、4.2V以上で2% VCと比較して劇的に寄生熱を減らす。

【0052】

55℃での長期間のサイクリング

4.2V動作にバランスされた、ドライLi[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂(NMC111)/グラファイトパウチ電池(220mAh)は、Whenergy(山東省、中国)から入手された。すべてのパウチ電池が、電解質なしで、中国で真空封入され、カナダの試験所へと出荷された。電解質を充填する前に、電池が熱封止部のすぐ下で切断され、残留する水分をすべて取り除くために、12時間、真空下で、80℃で乾燥された。その後、電池は、充填及び真空封止のために、アルゴンが充填されたグローブボックスにすぐに移された。NMC/グラファイトパウチ電池は、0.9gの電解質で充填された。充填後、電池は小型真空シーラー(MSK115A、MTI社)で真空封止された。まず、ウェッティングを完了させるために、電池は、40.0±0.1℃で温度ボックスに置かれ、そこで1.5Vで24時間保持された。その後、電池は11mA(C/20)で4.2Vに充電され、3.8Vに放電された。この工程の後、電池がグローブボックスに移動され、発生したガスを放出するために切断して開かれ、そして再度、真空封止された。対照試料の電解質(比較例)は、BASFから入手した1MのLiPF₆ EC:EMC 3:7であった。サンプル電解質(例)は、表3、表4及び表5の電解質添加剤を添加した対照試料の電解質を含んでいる。電池は次に、Neware電池テスターに移され、80mAで、2.8～4.2Vで、55℃で、充電及び放電された。VCに他の添加剤を加えた電解質を含む電池の試験結果が、表3に列挙されている。他の添加剤を加えたPESを含む電池の試験結果が、表4に列挙されている。

【0053】

【表 3】

表3.

添加剤	最後のサイクル数	容量損失 (%)
対照試料の電解質	227	27.4
2重量パーセントVC	1000	23.7
2重量パーセントVC+1重量パーセントDTD	1000	23.9
2重量パーセントVC+1重量パーセントMMDS	1000	26.3
2重量パーセントVC+1%MMSD+ 1重量パーセントTTSPi	1000	23.2
2重量パーセントVC+1%DTD+ 1重量パーセントTTSPi	1000	22.3

10

【0054】

【表 4】

表4

添加剤	最後のサイクル数	容量損失 (%)
対照試料	227	27.4
2重量パーセントPES	718	26.4
2重量パーセントPES+1重量パーセントDTD	1000	18.6
2重量パーセントPES+1重量パーセントMMDS	656	24.9
2重量パーセントPES+1重量パーセントTTSPi	629	23.4
2重量パーセントPES+1%MMDS+ 1重量パーセントTTSPi	1000	15.0
2重量パーセントPES+1%DTD+ 1重量パーセントTTSPi	1000	11.9

20

【0055】

表3及び表4は、本発明の組成物、特に2% PES + 1% MMDS + 1% TTSPi、及び2% PES + 1% DTD + 1% TTSPiの利点を示す。

【0056】

自動化されたインピーダンス分光法 / 充電 - 放電サイクリング実験

4.7V動作にバランスされた、ドライ（電解質なし） $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ （NMC442）/ グラファイトパウチ電池（240mAh）が、Li fun Technologiesから入手され、自動化されたインピーダンス分光法 / サイクリング実験に用いられた。パウチ電池は、長さ40mm×幅20mm×厚さ3.5mmであった。電池の電極の組成は次のようであった。正極96.2%：1.8%：2.0% = 活性物質：カーボンブラック：PVDFバインダー。負極95.4%：1.3%：1.1%：2.2% = 活性物質：カーボンブラック：CMC：SBR。正極のコーティングは、合計で105μmの厚さ、片面コーティングで47.5μmの厚さを有し、かつ3.55g/cm³の密度にカレンダー加工された。負極のコーティングは、合計で110μmの厚さ、片面コーティングで51μmの厚さを有し、かつ1.55g/cm³の密度にカレンダー加工された。正極のコーティングは、16mg/cm²の面密度であり、かつ負極は、9.5mg/cm²の面密度であった。正極の寸法は、200mm×26mmであり、かつ負極の寸法は、204mm×28mmであった。両極は、約100cm²の活性領域につながる箔の端の片面の小さな領域を除いて、両面にコーティングされた。電極は、これらのパウチ電池で、らせん状に巻かれていて、積層されていない。

30

40

【0057】

電解質を充填する前に、電池が熱シールのすぐ下で切断され、すべての残留する水分をすべて除去するために、12時間、真空下80℃で乾燥された。その後、電池は、充填及び真空封止のために、アルゴンが充填されたグローブボックスにすぐに移された。NMC / グラファイトパウチ電池は、0.9gの電解質で充填された。充填後、電池は小型真空シーラー（MSK115A、MTI社）で真空封止された。まず、ウェットिंगを完了させるために、電池は、40.0±0.1℃で温度ボックスに置かれ、そこで1.5Vで24時間保持された。その後、電池は11mA（C/20）で、4.4Vに充電された。

50

この工程の後、電池はグローブボックスに移され、発生したガスを放出するために切断して開かれ、そして再度、真空封止された。

【 0 0 5 8 】

電池は、電池の所望のインピーダンススペクトルを測定するためにプログラムすることができる、カスタムビルドの充放電装置に置かれた。電池は、以下のように定義される工程 A) 及び工程 B) を含む次の手順を施行した。工程 A) C / 5 で 4 . 4 V まで充電し、4 . 4 V で 2 0 時間保持され、その後 C / 5 で 2 . 8 V まで放電する。工程 B) E I S スペクトルを 0 . 1 V ごとに測定しながら、C / 2 0 で 4 . 4 V に充電し、その後、E I S のスペクトルを 0 . 1 V ごとに測定しながら、C / 2 0 で 2 . 8 V まで放電する。電池は、4 0 でテストされ、3 回の工程 A) の手順及び 1 回の工程 B) の手順のシーケンスを繰り返した。つまり、テストは以下の工程の順序で行われた：A A A B A A A B A A A B。

10

【 0 0 5 9 】

表 5 は、上記の段落で説明したサイクル - 保持 - サイクルのテスト結果を示している。A C インピーダンススペクトルは、1 0 m V の信号振幅で、4 0 . 0 ± 0 . 1 で、1 0 0 k H z ~ 1 0 m H z の周波数 1 0 倍あたり 1 0 ポイントで収集された。A C インピーダンススペクトルは、ナイキスト線図としてプロットされ、かつナイキスト線図の半円の直径が、正負極の両方での電荷移動抵抗の合計 R_{ct} を表し、そして、4 . 4 V で測定された、表 3 の電池の最後の充放電サイクルに対して示されている。すべての電池は、4 . 4 V で、0 . 2 Ω 近傍の R_{ct} で、テストを開始する。 R_{ct} の値は、サイクルのカウントに伴い着実に上昇し、対照試料の電解質のほんの 2 7 サイクル後の 1 . 0 Ω という値は、本発明の電解質のうちの 1 つの 9 5 サイクル後の 0 . 9 Ω という値よりも、大幅により悪い状況を表している。表 5 は、本発明の電解質組成物が、4 0 で、4 . 4 V まで積極的にサイクルされたときに、より長いサイクル寿命、及び大幅に低いインピーダンスを有する電池をもたらすことを示している。

20

【 0 0 6 0 】

【表 5】

表5. 自動インピーダンス分光法／充電－放電サイクリングの実験結果

添加剤	初期容量 (mAh)	200mAh (83%容量)になる サイクル数	最後のサイクル時の 4.4Vでの R_{ct} (Ω)
対照試料	240	27	1.0
2%VC	240	57	1.6
2%DTD+2%TTSPi	240	72	2.3
2%PES+2%DTD+2%TTSPi	240	>100 (100サイクルでテスト停止)	0.3
2%PES+1%DTD+2%TTSPi	240	95	0.9
2%PES+2%DTD+1%TTSPi	240	100	0.4

30

【 0 0 6 1 】

上記の例は、本発明の電解質の使用が次の利点の 1 つ又は 2 つ以上を提供できることを示している。

1) 充電された電極材料と電解質の間の寄生反応の低減を示す、等温電池微量熱量測定の間、より低い寄生熱。

40

2) 寄生反応レートの低減を示す、より高いクーロン効率、及び、より低い充電エンドポイント容量低下レート。

3) 電極表面上の、より理想的な不動態化被膜の形成を示唆している、サイクリング後のより低い電荷移動インピーダンス。

4) 長期のサイクリング中のガス発生量が、VC のみ (D T D を用いる電池を除く) の電池によって生成されるものより小さいか同等であること。

5) 5 5 での長期サイクリングの間のより良い容量保持。

【 0 0 6 2 】

上記の米国特許、米国特許出願、外国特許、外国特許出願、及び本明細書で参照される

50

非特許公開文献のすべては、全体として参照によって本明細書に組み込まれる。

【 0 0 6 3 】

本発明の特定の要素、実施形態及び応用が示され、記載されてきたが、本発明はそれらに限定されないことが、当然として理解されるであろう。なぜなら、特に前述の教示を考慮すれば、本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、当業者によって更なる修正を行い得るからである。このような変更は、本明細書に添付される請求項の領域及び範囲内であると考慮されるべきである。

【 図 1 A 】

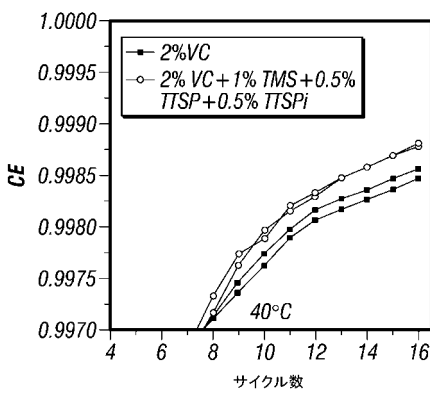


FIG. 1A

【 図 1 B 】

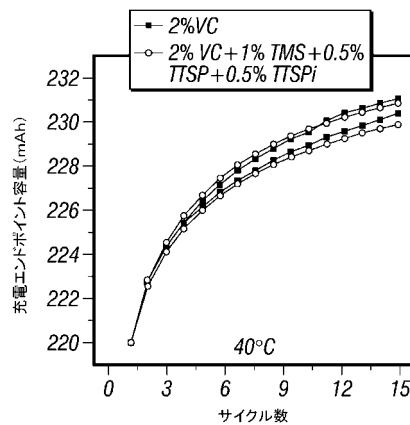
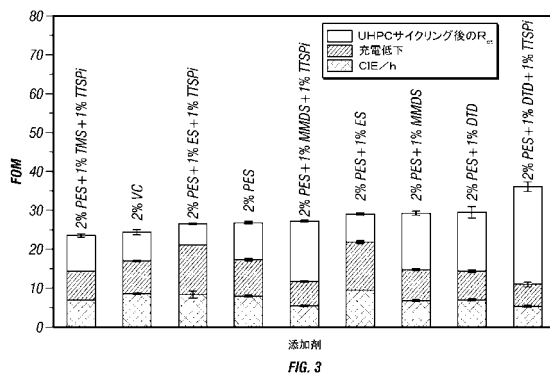
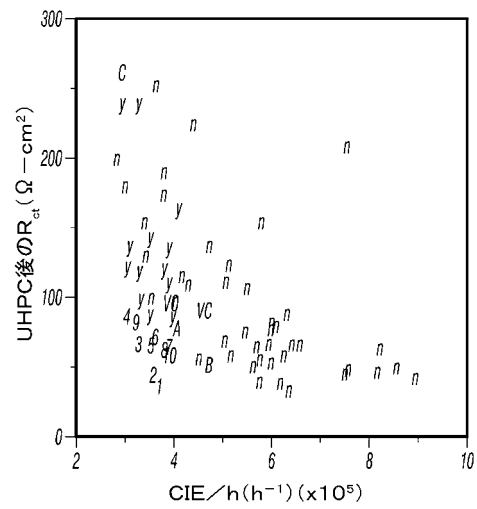


FIG. 1B

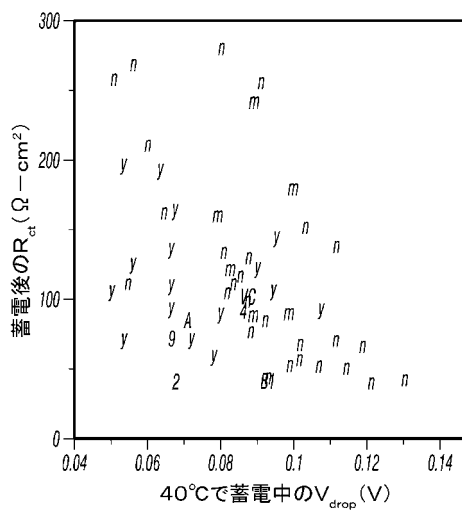
【 図 3 】



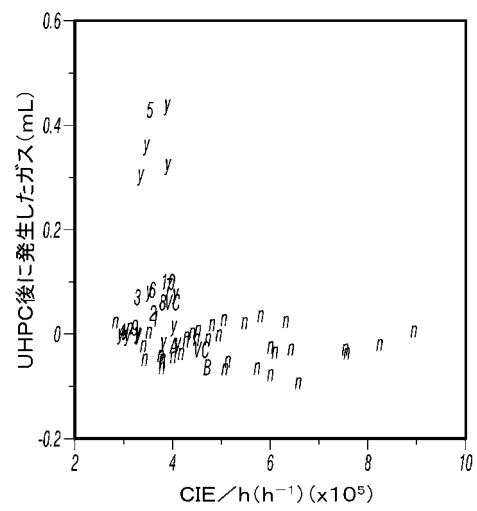
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

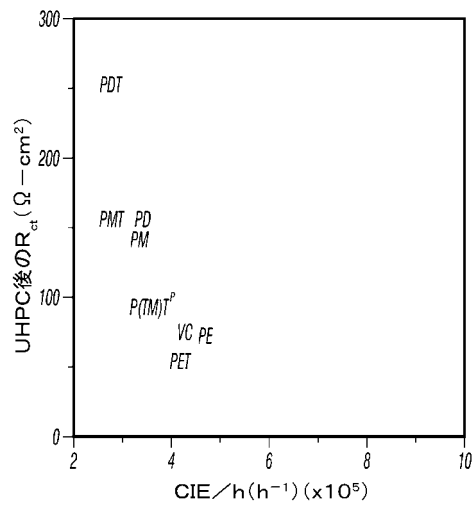


FIG. 7

【 図 8 】

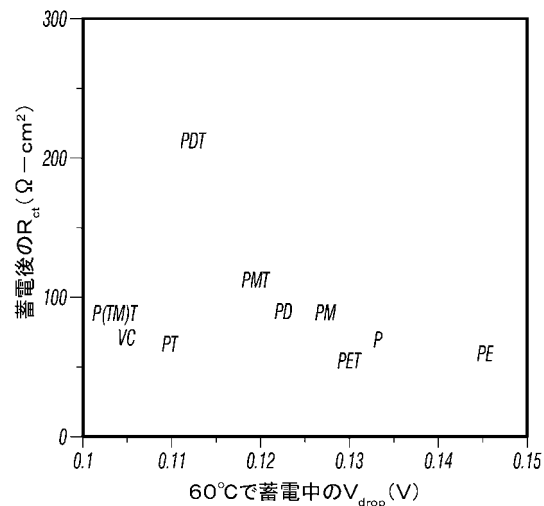


FIG. 8

【 図 9 A 】

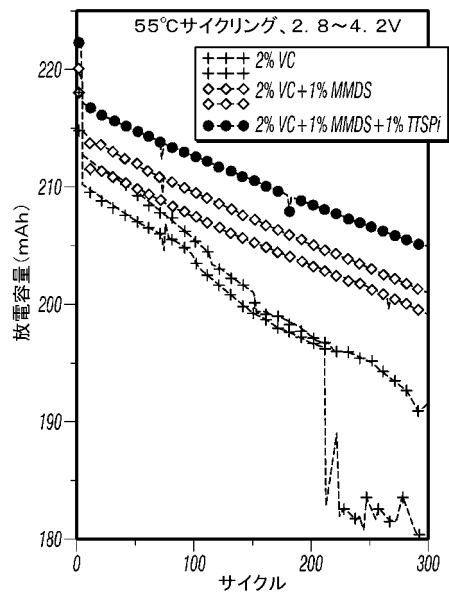


FIG. 9A

【 図 9 B 】

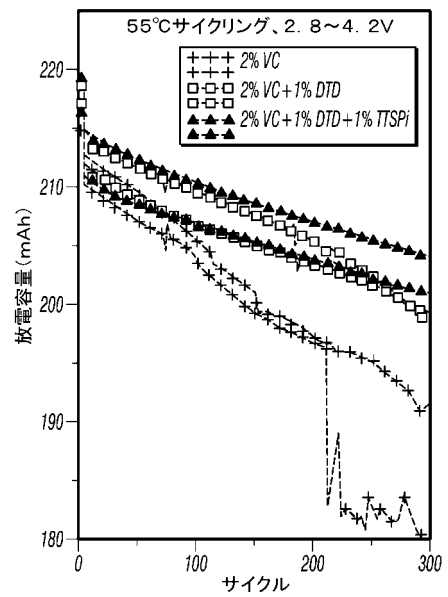
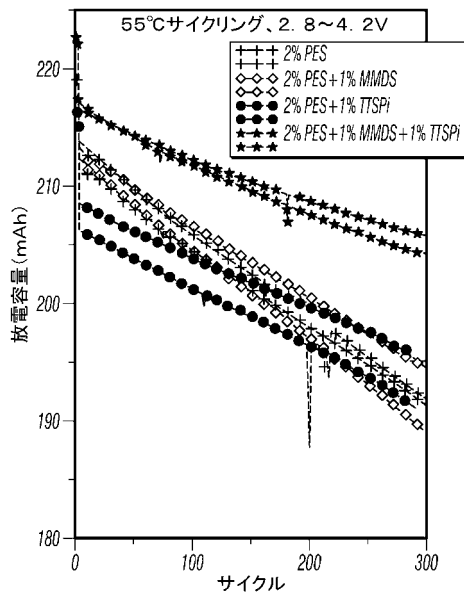
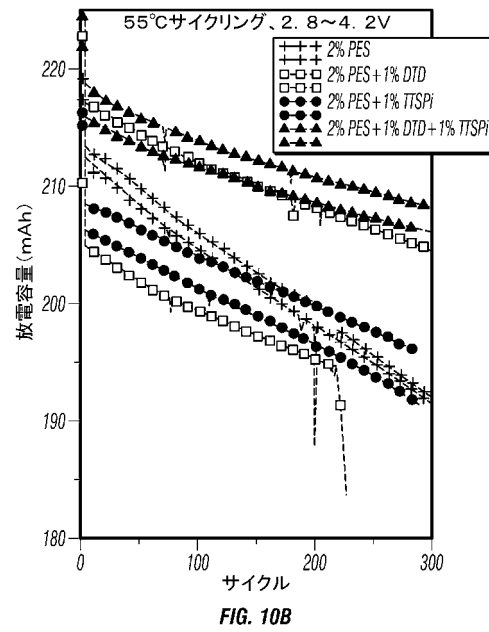


FIG. 9B

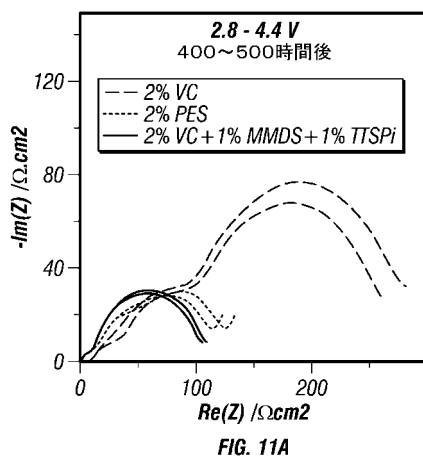
【図 10 A】



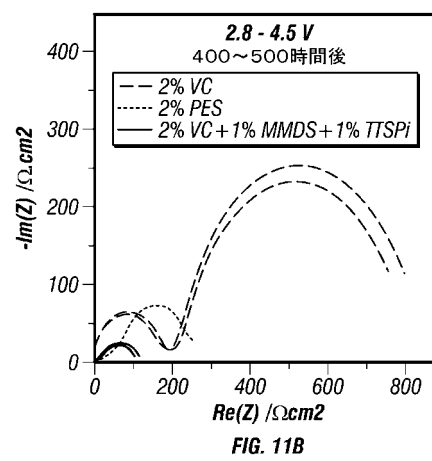
【図 10 B】



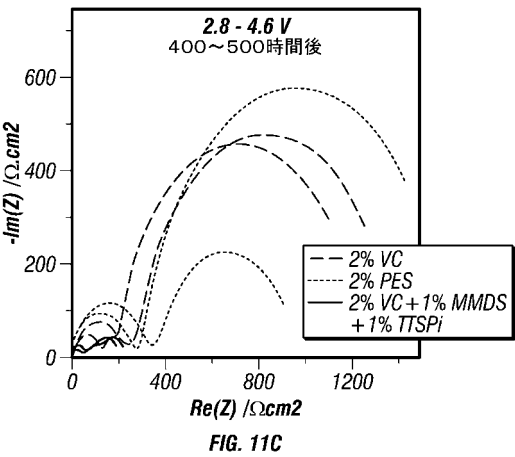
【図 11 A】



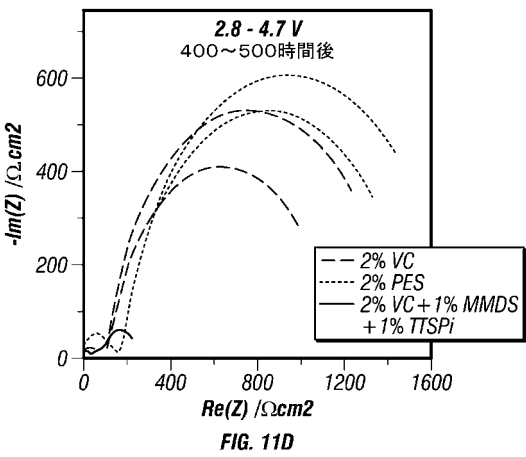
【図 11 B】



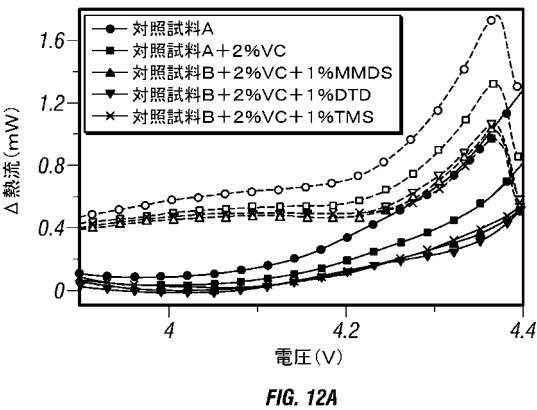
【 図 1 1 C 】



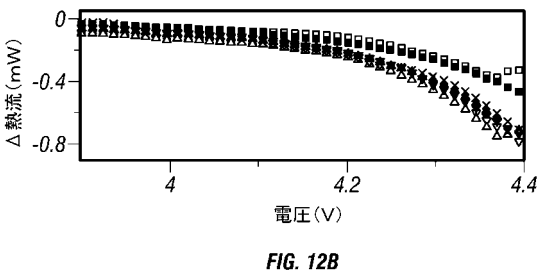
【 図 1 1 D 】



【 図 1 2 A 】



【 図 1 2 B 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/023800
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
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 10/0567; H01M 10/40; H01M 10/0564; H01M 10/0525; H01M 6/00; H01M 10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: nonaqueous, electrolyte, lithium salt, solvent, additive		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007-0105022 A1 (XIAO, FENG et al.) 10 May 2007 See claims 1, 4; and paragraphs [0039]–[0045], [0058].	1-4
Y	US 2012-0315536 A1 (BHAT, VINAY et al.) 13 December 2012 See claim 1; paragraphs [0145], [0170], [0206].	1-4
A	US 2013-0101895 A1 (UTSUGI, KOJI et al.) 25 April 2013 See paragraphs [0066]–[0067], [0069]; Table 3.	1-4
A	KR 10-2012-0061650 A (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.) 13 June 2012 See claims 1, 3, 6; paragraphs [0035], [0044].	1-4
A	KR 10-2003-0057321 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 04 July 2003 See claims 1, 4; pages 12–13.	1-4
☐ 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 June 2015 (19.06.2015)		Date of mailing of the international search report 19 June 2015 (19.06.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. +82-42-481-8163 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/023800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0105022 A1	10/05/2007	CN 100470915 C	18/03/2009
		CN 1964123 A	16/05/2007
		KR 10-1065087 B1	16/09/2011
		KR 10-2008-0067003 A	17/07/2008
		US 2009-0305130 A1	10/12/2009
		US 7732093 B2	08/06/2010
		WO 2007-054027 A1	18/05/2007
US 2012-0315536 A1	13/12/2012	CN 104025353 A	03/09/2014
		EP 2719010 A2	16/04/2014
		JP 2014-522078 A	28/08/2014
		KR 10-2014-0020328 A	18/02/2014
		US 2012-0315551 A1	13/12/2012
		US 2012-315534 A1	13/12/2012
		US 2014-0113186 A1	24/04/2014
		US 2014-295219 A1	02/10/2014
		US 8308971 B1	13/11/2012
		WO 2012-170688 A2	13/12/2012
		WO 2012-170688 A3	08/05/2014
		WO 2012-170693 A1	13/12/2012
US 2013-0101895 A1	25/04/2013	CN 1757134 A	05/04/2006
		CN 1757134 C	06/02/2008
		CN 1894822 A	10/01/2007
		CN 1894822 B	02/06/2010
		CN 1894822 C	10/01/2007
		JP 2005-203341 A	28/07/2005
		JP 2005-203342 A	28/07/2005
		JP 2005-203343 A	28/07/2005
		JP 2006-156314 A	15/06/2006
		JP 2006-156315 A	15/06/2006
		JP 2009-070827 A	02/04/2009
		JP 4345641 B2	14/10/2009
		JP 4345642 B2	14/10/2009
		JP 4345643 B2	14/10/2009
		JP 4345658 B2	14/10/2009
		JP 4355947 B2	04/11/2009
		JP 4449907 B2	14/04/2010
		JP 4725728 B2	13/07/2011
		JP 4951969 B2	13/06/2012
		JP 5012767 B2	29/08/2012
		US 2006-0292452 A1	28/12/2006
		US 2007-0154815 A1	05/07/2007
		US 2012-0034517 A1	09/02/2012
		US 8227116 B2	24/07/2012
		US 8357471 B2	22/01/2013
		US 8445144 B2	21/05/2013
		US 9012071 B2	21/04/2015
		WO 2005-057713 A1	23/06/2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/023800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2005-057714 A1	23/06/2005
		WO 2005-057715 A1	23/06/2005
KR 10-2012-0061650 A	13/06/2012	None	
KR 10-2003-0057321 A	04/07/2003	CN 1207810 C	22/06/2005
		CN 1430306 A	16/07/2003
		JP 2003-257479 A	12/09/2003
		JP 4281895 B2	17/06/2009

フロントページの続き

(81)指定国 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,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,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ダーン, ジェフリー アール.

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 シャー, ジェン

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 ワン, ヤオファイ

中華人民共和国, フナン 453700, シンシャン シティ, ウェンファ ストリート, ナンバー 196

(72)発明者 プティボン, レミ

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 マー, リン

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 ネルソン, キャスリン

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 ダウニー, ローラ

カナダ, ノヴァ スコシア ピー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード ストリート 1459

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 HJ01