

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6230989号
(P6230989)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)		HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0568 (2010.01)		HO 1 M 10/0568
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525

請求項の数 22 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-505224 (P2014-505224)
(86) (22) 出願日	平成24年4月11日(2012.4.11)
(65) 公表番号	特表2014-522077 (P2014-522077A)
(43) 公表日	平成26年8月28日(2014.8.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/032960
(87) 国際公開番号	W02012/142060
(87) 国際公開日	平成24年10月18日(2012.10.18)
審査請求日	平成27年4月2日(2015.4.2)
(31) 優先権主張番号	61/473,958
(32) 優先日	平成23年4月11日(2011.4.11)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0 7932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(72) 発明者	リー, ウェンタオ アメリカ合衆国、オハイオ州 44139 、ソロン ディーア ラン 37141
(72) 発明者	ペイン, マーティン, ダブリュー アメリカ合衆国、オハイオ州 44011 、エイヴオン、センター ロード 341 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質溶液およびその非水電解質溶液を含む電気化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム塩および溶媒を含む電解質溶液であって、

a . 前記溶媒は、

i . 環状カーボネートおよび直鎖カーボネートのうちの少なくとも1つと、

ii . 構造 $(PNX^1X^2X^3X^4)_n$ によって表される少なくとも1つのホスファゼン化合物であって、式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、それによって n 個の P - N 中心を形成し、 $X^1 \sim X^4$ は、無、ハロゲン、酸素、硫黄、アルキル、アルコキシル、アルコキシ - アルコキシル (ROR' O -、式中 R および R' は任意のアルキル基)、フェニル、フェノキシル、またはシロキシルから成る群から各 P - N 中心について独立して選択される置換基であるが、但し、フッ素であるかまたはフッ素を含有する少なくとも1つの置換基 X が存在し、かつ n が $1 \sim 4$ であることを条件とする、ホスファゼン化合物と、

iii . 少なくとも1つのフッ素化溶媒と、

を含み、

iv . 前記ホスファゼンの式の n が 3 であり、かつ $X^1 \sim X^4$ がアルコキシ - アルコキシルを含まないとき、前記少なくとも1つのフッ素化溶媒は、有機リン酸塩、有機ホスホン酸塩、フッ素化エステル、およびフッ素化アルカンから成る群から選択され、

v . 前記ホスファゼンの式の n が 1、2、または 4 であるときか、または前記ホスファゼンの式の n が 3 であり、かつ $X^1 \sim X^4$ が少なくとも1つのアルコキシ - アルコキシル基を含むとき、前記少なくとも1つのフッ素化溶媒は、フッ素化カーボネートおよびフ

ッ素化エーテル、有機リン酸塩、有機ホスホン酸塩、フッ素化エステル、ならびにフッ素化アルカンから成る群から選択され、

前記有機リン酸塩と前記有機ホスホン酸塩のうちの少なくとも1種は、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸のうちの少なくとも1種から選択され、

前記フッ素化アルキルリン酸又は前記フッ素化芳香族ホスホン酸は、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)、リン酸トリス(ヘキサフルオロ-イソプロピル)、(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)リン酸ジメチル、ビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)リン酸メチル、リン酸トリス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、フェニルジ(トリフルオロメチル)ホスホン酸塩および4-フルオロフェニルホスホン酸ジメチル及びこれらの混合物から選択され、

iv、vのいずれの場合も、前記フッ素化溶媒として前記有機リン酸塩と前記有機ホスホン酸塩の少なくとも一方を含有する

電解質溶液。

【請求項2】

a. 前記溶媒は、

前記有機リン酸塩及び/又は前記有機ホスホン酸塩に加えて、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカンから成る群から選択される少なくとも1つの更なるフッ素化溶媒、

を含む、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項3】

前記ホスファゼン化合物の量は、前記電解質溶液の0.01~10体積%である、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項4】

前記有機リン酸塩と有機ホスホン酸塩の少なくとも一方からなる溶媒の量は、0.01~20体積%である、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項5】

前記ホスファゼン化合物における少なくとも半分の前記置換基は、フッ素であるか、またはフッ素化されている、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項6】

前記フッ素化溶媒は、部分的または完全にフッ素化されている、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項7】

前記有機リン酸塩と前記有機ホスホン酸塩の少なくとも一方は、部分的または完全にフッ素化されている、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項8】

前記ホスファゼンは、フッ素化され、エトキシル-ペンタフルオロトリホスファゼン、フェノキシル-ペンタフルオロトリホスファゼン、ジエトキシル-テトラフルオロトリホスファゼン、およびメトキシエトキシル-ペンタフルオロトリホスファゼン、ならびにこれらの組み合わせから選択される、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項9】

フッ素化アルキルリン酸が存在し、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)およびリン酸トリス(ヘキサフルオロ-イソプロピル)、ならびにこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項10】

フッ素化エーテルが存在し、フッ素化エーテルは、3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ)-プロパンである、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項11】

10

20

30

40

50

フッ素化カーボネートが存在し、フッ素化カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(フルオロエチル)カーボネート、フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、メチルフルオロメチルカーボネート、エチルフルオロエチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、メチルフルオロエチルカーボネート、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項12】

フッ素化エステルおよびフッ素化アルカンのうちの前記少なくとも1つは、トリフルオロ酢酸(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、パーフルオロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロシクロヘキサン、2, 2, 2-トリフルオロプロピオン酸エチル、酢酸エチル2, 2, 2-トリフルオロ、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載の電解質溶液。

10

【請求項13】

前記電解液は、SEI形成剤、過充電保護剤、膨張防止剤、低温性能向上剤、高温性能向上剤、ビニレンカーボネート、プロピレンスルトン、ビニルエチレンカーボネート、4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、および4, 5-ジメチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ビフェニル、イソプロピルベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンから成る群から選択される少なくとも1つの性能向上添加剤をさらに含む、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項14】

20

i. 環状及び直鎖カーボネートとして、非フッ素化環状カーボネートと非フッ素化直鎖カーボネートのうちの少なくとも1種と、

ii. エトキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシル-テトラフルオロシクロトリホスファゼン、メチル-トリフルオロホスファゼン、エチル-トリフルオロホスファゼン、メトキシエトキシル-ペンタフルオロトリホスファゼンからなる群より選択されるホスファゼン化合物と、

iii. リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(ヘキサフルオロ-イソプロピル)、フッ素化ジメチレンカーボネート、1, 1'-フルオロジメチルカーボネート、(1, 1, 2, 2)-テトラフルオロ-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-プロパンからなる群より選択される少なくとも1つのフッ素化溶媒と、

30

を含む請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項15】

正電極、負電極、および請求項1に記載の電解質溶液を含む、電気化学的装置。

【請求項16】

a. アノードと、

b. カソードと、

c. 請求項1~14のいずれか1項に記載の電解質溶液と、

を備える、2次電池。

40

【請求項17】

前記ホスファゼン化合物は、エトキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエチル-テトラフルオロシクロトリホスファゼン、メチル-トリフルオロホスファゼン、エチル-トリフルオロホスファゼン、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項16に記載の2次電池。

【請求項18】

前記ホスファゼン化合物は、前記電解質溶液の0.01~10%の量で存在する、請求項16に記載の2次電池。

【請求項19】

ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエ

50

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、2, 2, 2 - トリフルオロエチルプロピルカーボネート、リン酸トリス(2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ)、3 - (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロパン、およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるフッ素化合物が用いられた、請求項16に記載の2次電池。

【請求項20】

前記電解質溶液は、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{12}F_xH_{(12-x)}$ (式中、 $x = 0 \sim 12$ である)、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiB(O_2CCH_2CO_2)_2$ 、 $LiB(O_2CCF_2CO_2)_2$ 、 $LiB(C_2O_4)(O_2CCH_2CO_2)$ 、 $LiB(C_2O_4)(O_2CCF_2CO_2)$ 、 $LiP(C_2O_4)_3$ 、 $LiP(O_2CCF_2CO_2)_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ ； $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ 、 $LiC(SO_2C_kF_{2k+1})(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ (式中、それぞれ $k = 1 \sim 10$ 、 $m = 1 \sim 10$ 、かつ $n = 1 \sim 10$ である)、 $LiN(SO_2C_pF_{2p}SO_2)$ 、および $LiC(SO_2C_pF_{2p}SO_2)(SO_2C_qF_{2q+1})$ (式中、 $p = 1 \sim 10$ かつ $q = 1 \sim 10$ である)、 $LiPF_x(R_F)_{6-x}$ および $LiBF_y(R_F)_{4-y}$ (式中、 R_F が全フッ素置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基または全フッ素置換された芳香族基を表し、 $x = 0 \sim 5$ であり、かつ $y = 0 \sim 3$ である)、 $LiBF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]$ 、 $LiPF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]_2$ 、 $LiPF_4[O_2C(CX_2)_nCO_2]$ (式中、 X が H 、 F 、 Cl 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基およびフッ素化アルキル基から成る群から選択され、かつ $n = 0 \sim 4$ である)、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択される塩をさらに含む、請求項16に記載の2次電池。

【請求項21】

前記カソードは、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Cr_2O_7$ 、 Li_2CrO_4 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$)、 $LiFePO_4$ 、 $LiVPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yMe_zO_2$ (式中、 Me が Al 、 Mg 、 Ti 、 B 、 Ga 、または Si のうちの1つ以上であり得、かつ $0 < x, y, z < 1$ であり得る)、および $LiM_{c0.5}Mn_{1.5}O_4$ (式中、 M_c が2価金属である)、ならびにそれらの混合物から成る群から選択されるリチウム混合金属酸化物を含む、請求項16に記載の2次電池。

【請求項22】

前記アノードは、炭素質材料、リチウム金属、 $LiMnO_2$ 、 $LiAl$ 、 $LiZn$ 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sb 、 Li_4Si 、 $Li_{4.4}Pb$ 、 $Li_{4.4}Sn$ 、 LiC_6 、 Li_3FeN_2 、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ 、 $Li_{2.6}Cu_{0.4}N$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項16に記載の2次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明は、非水電解質溶液と、その非水電解質溶液を備える電気化学的エネルギー貯蔵装置とに関する。より具体的には、本発明は、(a) 1つ以上の溶媒、(b) 1つ以上のイオン性塩、および(c) 1つ以上の添加剤を含む非水電解質溶液に関する。エネルギー貯蔵電気化学セル(例えば、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、および超コンデンサ)における発火を防止すること、または可燃性を減少させることが可能な非水電解質溶液は、非フッ素化カーボネート、リチウム塩、ホスファゼン化合物、およびフッ素化溶媒を含む。このような電解質溶液は、電池性能を向上させ、サイクル中および高温貯蔵中の容量低下を減少させ、かつ電解質溶液により作製された電池

10

20

30

40

50

の可燃性を防止または減少させる。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池、特に、xEV（プラグイン自動車）に適用される大型電池にとって、安全性は最大の関心事である。リチウム電池またはリチウムイオン電池に現在使用される従来の電解質溶液は、可燃性が高く、事故の状況において電池から漏れて炎または火花の存在下で燃焼し得る可能性があるというもっともな懸念が存在する。不燃性で、かつ容器が事故で損傷する際にセルが容易に発火し得る機会を減少させる電解質溶液を発見することによって、電池システムの安全性を改善する必要がある。

【0003】

フッ素化ホスファゼン化合物は、優れた難燃特性を示している。しかしながら、電解質溶液中のEMC等の可燃性の高い溶媒では、不燃性を達成するために高濃度の添加剤（複数可）が必要とされる。必要とされる高濃度によって、導電率が低下する場合があります、時にはセル性能の劣化をもたらす可能性がある。このような化合物に関する別の懸念として費用が挙げられ、電解質溶液に使用される他の材料よりも約10倍高い。

【0004】

フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカン、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、およびフッ素化芳香族ホスホン酸は、他の重要な不燃性溶媒である。しかしながら、所望の不燃性を達成するためには、典型的には、電解質溶液中のこれらの化合物の極めて高い濃度（30%以上）が必要とされる。この高濃度の材料によって、塩溶解度の低下、電解質溶液自体の相分離、およびセル性能の損失の可能性等の問題を引き起こす場合がある。

【0005】

高濃度の従来の難燃剤に関連する高コストおよびセル性能の低下の可能性を理由に、これらの問題の一方または両方を改善し得る代替の配合および材料を発見することが必須である。

【発明の概要】

【0006】

本発明は、典型的には、リチウム電池またはリチウムイオン電池に使用される溶媒と一緒に、リチウム電池またはリチウムイオン電池の電解質溶液中で、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカン、フッ素化リン酸塩、およびフッ素化ホスホン酸のうち少なくとも1つとともにホスファゼン化合物を使用することによって、不燃性を電解質溶液に与え、また、不燃性に必要な両材料の濃度を低下させると同時に、セルの性能を維持または改善するという観点から、相乗効果を生み出すという、本明細書における発明者による発見により生じる。具体的には、本発明は、アノード、カソード、および電解質溶液を備える2次電池を提供する。

【0007】

電解質溶液は、少なくとも1つのフッ素化脂肪族/芳香族化合物および/または1つのフッ素化リン酸塩/ホスホン酸塩と結合されるフッ素化ホスファゼンが添加される、リチウム塩および少なくとも1つのカーボネートを含む。「脂肪族/芳香族」または「リン酸塩/ホスホン酸塩」のスタイルの省略表現は、一方または両方が存在することができること、つまり、脂肪族化合物および/または芳香族化合物が一方の選択で存在することができること、リン酸塩および/またはホスホン酸塩が他の選択で存在することができることを意味する。フッ素化脂肪族/芳香族化合物は、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、およびフッ素化アルカンから成る群から選択される。フッ素化リン酸塩/ホスホン酸塩化合物は、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される。電解質溶液は、他の性能向上添加剤をさらに含有し得る。本発明の電解質溶液は、不燃性であり、低コストであり、非水電解質溶液を含有する電気化学的装置は、安全性およびサイクル寿命を改善した。

10

20

30

40

50

【0008】

簡単に言うと、(1)フッ素化ホスファゼン添加剤を使用することによって、(2a)少なくとも1つのフッ素化脂肪族/芳香族化合物および/または(2b)少なくとも1つのフッ素化アルキル/芳香族リン酸塩/ホスホン酸塩添加剤であり得る添加剤(2)とともに使用することによって、(1)または(2)のいずれかだけで使用する時に可能であり得るよりも少ない添加剤の総量の使用で、可燃性における同じまたは同様の減少または排除を達成することが可能になる。

【0009】

本発明は、非水電解質溶液を使用するリチウム金属電池およびリチウムイオン電池のための、不燃性または低可燃性で、サイクル寿命が長く、かつ容量保持が高い非水電解質溶液を提供する。具体的には、本発明は、非フッ素化環状および/または直鎖カーボネートと、少なくとも1つのフッ素化脂肪族化合物もしくはフッ素化芳香族化合物(フッ素化エーテル等)および/またはフッ素化アルキルリン酸等の1つのフッ素化リン酸塩もしくはフッ素化ホスホン酸塩化合物と結合されるフッ素化ホスファゼンとを有する非水電解質溶液を提供する。非水電解質溶液は、その中に溶解されるリチウム塩を含む。

【0010】

より正確には、本発明は、リチウム塩および溶媒を含む電解質溶液に関し、溶媒は、(i)環状カーボネートおよび直鎖カーボネートのうちの少なくとも1つと、(ii)構造 $(PNX^1X^2X^3X^4)_n$ によって表される少なくとも1つのホスファゼン化合物であって、式中、 $X^1 \sim X^4$ は、無、ハロゲン、酸素、硫黄、アルキル、アルコキシル、フェニル、フェノキシル、またはシロキシルから成る群から独立して選択される置換基であるが、但し、少なくとも1つの置換基Xが存在し、フッ素であるかまたはフッ素を含有し、かつnが1~4であることを条件とする、ホスファゼン化合物と、(iii)(a)フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカンから成る群から選択される少なくとも1つのフッ素化溶媒と、ならびに/あるいは(iii)(b)フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、およびフッ素化芳香族ホスホン酸から成る群から選択される少なくとも1つの化合物とを含む。

【0011】

本発明の別の実施形態は、リチウム塩および溶媒を含む電解質溶液であり、溶媒は、(i)環状カーボネートおよび直鎖カーボネートのうちの少なくとも1つと、(ii)構造 $(PNX^1X^2X^3X^4)_n$ によって表される少なくとも1つのホスファゼン化合物であって、式中、 $X^1 \sim X^4$ は、無、ハロゲン、酸素、硫黄、アルキル、アルコキシル、アルコキシ-アルコキシル、フェニル、フェノキシル、またはシロキシルから成る群から独立して選択される置換基であるが、但し、少なくとも1つの置換基Xが存在し、フッ素であるかまたはフッ素を含有し、かつnが1~4であることを条件とする、ホスファゼン化合物と、(iii)少なくとも1つのフッ素化溶媒と、を含み、(iv)ホスファゼンの式のnが3であり、かつ $X^1 \sim X^4$ がアルコキシ-アルコキシルを含まないとき、少なくとも1つのフッ素化溶媒は、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸、フッ素化エステル、およびフッ素化アルカンから成る群から選択され、(v)(i)ホスファゼンの式のnが1、2、または4であるときか、または(ii)ホスファゼンの式のnが3であり、かつ $X^1 \sim X^4$ が少なくとも1つのアルコキシ-アルコキシル基を含むとき、少なくとも1つのフッ素化溶媒は、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸、フッ素化エステル、ならびにフッ素化アルカンから成る群から選択される。

【0012】

本発明の別の実施形態は、正電極、負電極、および本明細書に開示する任意の電解質溶液を含む電気化学的装置である。

【0013】

本発明のさらに別の実施形態は、(a)アノードと、(b)カソードと、(c)(i)

10

20

30

40

50

リチウム塩、(i i) 第 1 の非フッ素化カーボネート、(i i i) ホスファゼン、(i v) フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、およびフッ素化芳香族ホスホン酸から成る群から選択される有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩化合物、ならびにフッ素化エステル、フッ素化アルカン、および/またはフッ素化カーボネート、フッ素化エーテルから成る群から選択されるフッ素化化合物とを含む電界溶液とを含む 2 次電池である。このような電解質溶液は、リチウム 2 次電池における可燃性を防止するまたは減少させるのに役立つ。有益な副作用として、電池の負電極表面上の固体電解質界面 (S E I) の形成、電解質溶液の安定性の改善、および電解質溶液と電極との間の相互作用の増加が挙げられ得る。このような組成物を含む電解質溶液を利用する電池は、寿命が長く、容量保持が高く、可燃性のリスクが低い。

10

【 0 0 1 4 】

本発明の別の実施形態は、リチウム電池またはリチウムイオン電池を作製する方法であって、(a) (1) リチウム塩、(2) 非フッ素化カーボネート、(3) ホスファゼン化合物、(4) フッ素化化合物、および(5) 有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩を含む、非水電解質溶液を含む電解質溶液を提供することと、(b) (1) 第 1 の多孔質セパレータ、(2) カソード、(3) 第 2 の多孔質セパレータ、および(4) アノードを相互に上部に積み重ねることと、(c) アセンブリを形成するように接着剤を使用して、(b) の電極およびセパレータと一緒に固く巻き付けることと、(d) アセンブリを開口端型の角柱状のアルミニウム缶またはパウチ内に挿入することと、(e) それぞれの電流リードをそれぞれのアノードおよびカソードに取り付けることと、(f) (a) の電解質溶液を缶またはパウチに添加することと、(g) 缶またはパウチを密閉することと、を含む、方法である。

20

【 0 0 1 5 】

本発明のこれらの特徴および利点ならびに他の特徴および利点は、本発明の好適かつ代替の実施形態を示す以下の詳細な説明を考慮することで、より容易に当業者に明白になる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 C / 5 ~ 5 C の放電での、L C O / 黒鉛セルにおける S T D 0、K J 0、および K J V 電解質溶液の放電率特徴を示すグラフである。

30

【 図 2 】 D M C および F - D M C 電解質溶液を含む 7 0 0 m a h L C O セルの室温サイクル寿命を示すグラフである。

【 図 2 A 】 正規化された図 2 の結果を示すグラフである。

【 図 3 】 S T D、K J 0、および K J V、J 4 E 0、J 4 E V 電解質溶液を含む L C O 7 0 0 m A h A 1 缶セルの容量保持 (室温サイクル寿命) を示すグラフである。

【 図 3 A 】 正規化された図 3 の結果を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下の実施形態は、本発明を実行するために現在想定される好適な様式について説明し、本発明の精神および目的と一致する全ての可能な修正および変形について説明することを意図しない。本発明の特徴および利点は、以下の詳細な説明を考慮することで、より容易に当業者に明らかになる。

40

【 0 0 1 8 】

より正確には、本発明は、リチウム塩および溶媒を含む電解質溶液に関し、(a) 溶媒は、(i) 環状カーボネートおよび直鎖カーボネートのうちの少なくとも 1 つと、(i i) 構造 (P N X ¹ X ² X ³ X ⁴)_n で表される少なくとも 1 つのホスファゼン化合物であって、式中、X ¹ ~ X ⁴ が、無、ハロゲン、酸素、硫黄、アルキル、アルコキシル、フェニル、フェノキシル、またはシロキシルから成る群から独立して選択される置換基であるが、但し、少なくとも 1 つの置換基 X が存在し、フッ素であるかまたはフッ素を含有し、かつ n が 1 ~ 4 であることを条件とする、ホスファゼン化合物と、(i i i) 少なくとも

50

1つのフッ素化溶媒と、を含み、(iii)(a)ホスファゼンの式のnが3であり、かつ $X^1 \sim X^4$ がアルコキシ-アルコキシルを含まないとき、少なくとも1つのフッ素化溶媒は、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸、フッ素化エステル、およびフッ素化アルカンから成る群から選択され、(iii)(b)(i)ホスファゼンの式のnが1、2、もしくは4であるとき、または(ii)ホスファゼンの式のnが3であり、かつ $X^1 \sim X^4$ が少なくとも1つのアルコキシ-アルコキシル基を含むとき、少なくとも1つのフッ素化溶媒は、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、フッ素化芳香族ホスホン酸、フッ素化エステル、およびフッ素化アルカンから成る群から選択される。

10

【0019】

本発明の別の実施形態は、正電極、負電極、および本明細書の他の部分で開示する任意の電解質溶液を含有する電気化学的装置である。

【0020】

本発明のさらに別の実施形態は、(a)アノード、(b)カソード、および(c)電解質溶液を備える2次電池であり、電解質溶液は、(i)リチウム塩、(ii)非フッ素化カーボネート、(iii)ホスファゼン、(iv)フッ素化エステル、フッ素化アルカンから成る群から選択されるフッ素化化合物、フッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、およびフッ素化芳香族ホスホン酸から成る群から選択される有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩化合物、および/またはフッ素化カーボネート、フッ素化エーテルを含む。

20

【0021】

本発明のある実施形態は、(a)アノード、(b)カソード、および(c)電解質溶液を備える2次電池であり、電解質溶液は、(i)リチウム塩、(ii)非フッ素化カーボネート、(iii)ホスファゼン、および(iv)フッ素化化合物、ならびに(v)有機リン酸塩および有機ホスホン酸塩のうちの少なくとも1つを含む。

【0022】

このような電解質溶液は、リチウム2次電池の可燃性を防止するか、または減少させるのに役立つ。有益な副作用として、電池の負電極表面上の固体電解質界面(SEI)の形成、電解質溶液の安定性の改善、および電解質溶液と電極との間の相互作用の増加が挙げられ得る。これは、SEIを形成するようにカソードを被覆する一定の添加剤(ホスファゼン、リン酸塩、およびホスホン酸塩)の望ましい破壊に起因する。このような組成物を含む電解質溶液を利用する電池は、寿命が長く、容量保持が高く、膨張の問題が少ない。

30

【0023】

概して、本発明は、リチウム塩、カーボネート溶媒、ホスファゼン、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカンから成る群から選択されるフッ素化化合物、およびフッ素化アルキルリン酸、フッ素化芳香族リン酸、フッ素化アルキルホスホン酸、およびフッ素化芳香族ホスホン酸から成る群から選択される有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩化合物を含む非水電解質溶液を提供する。

【0024】

電解質溶液は、リチウム電池またはリチウムイオン電池において有用である。電池は、アノードおよびカソードを含む。溶媒、ホスファゼン、フッ素化溶媒(有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩を含む)、アノード、およびカソードを含む主な成分の各々について、以下に順番に説明する。

40

【0025】

溶媒。本発明の2次電池に使用される溶媒は、多種多様の非水性、非プロトン性、および極性の有機化合物のいずれかであることができる。全般的に、非水電解質溶液は、約10%~約99重量%、好ましくは約40%~約97重量%、およびより好ましくは約60%~約95重量%の1つ以上の溶媒を含む。概して、溶媒は、カーボネート、カルボン酸塩、エーテル、ケトン、ラクトン、スルホン、リン酸塩、ニトリル、およびイオン液体で

50

あり得る。本明細書における有用な追加のカーボネート溶媒には、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ならびにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネート等の直鎖カーボネートが含まれるが、これらに限定されない。有用なカルボン酸塩溶媒には、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、および酪酸ブチルが含まれるがこれらに限定されない。有用なエーテルには、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、および1,2-ジブトキシエタンが含まれるが、これらに限定されない。有用なラクトンには、 γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、4-メチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、および ϵ -バレロラクトンが含まれるが、これらに限定されない。有用なリン酸塩には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリス(2-クロロエチル)、リン酸トリプロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリトリル、リン酸メチルエチレン、およびリン酸エチルエチレンが含まれるが、これらに限定されない。有用なスルホンには、ジメチルスルホンおよびエチルメチルスルホン等の非フッ素化スルホン、メチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、メチルペンタフルオロエチルスルホン、およびエチルペンタフルオロエチルスルホン等の部分的にフッ素化されたスルホン、ならびにジ(トリフルオロメチル)スルホン、ジ(ペンタフルオロエチル)スルホン、トリフルオロメチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチルノナフルオロブチルスルホン、およびペンタフルオロエチルノナフルオロブチルスルホン等の完全にフッ素化されたスルホンが含まれるが、これらに限定されない。有用なニトリルには、アセトニトリル、プロピオニトリル、およびブチロニトリルが含まれるが、これらに限定されない。これらの溶媒のうちの2つ以上を、電解質溶液中で使用してもよい。非水性および非プロトン性であり、かつ塩を溶解可能である限り、 γ -ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、および γ -ジメチルトリフルオロアセトアミド等の他の溶媒を利用してよい。カーボネートが好ましく、最も好ましいのは、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートである。

【0026】

電解質溶液へのさらなる添加には、以下の性能向上添加剤のうちの1つ以上が含まれ得るが、これらに限定されない：ビニレンカーボネート、プロピレンスルホン、ビニルエチレンカーボネート、4-メチレン-1,3-ジオキサラン-2-オン、および4,5-ジメチレン-1,3-ジオキサラン-2-オン等の、SEI形成剤、過充電保護剤、膨張防止剤、低温または高温性能向上剤、ならびにピフェニル、イソプロピルベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等の他の性能向上添加剤。溶液中のこのような添加剤の総濃度は、好ましくは、約20体積%を超えず、好ましくは約15体積%未満、より好ましくは約10体積%未満である。代替として、このような添加剤は、溶液の約5体積%未満の集合的総量で存在する。添加剤は、例えば0.5%、1.0%、または1.5%等の、少なくとも0.01体積%、好ましくは少なくとも0.1体積%の集合的総量で存在する。

【0027】

ホスファゼン。ホスファゼンは、2重結合によって窒素原子に共有結合される、または単結合もしくは2重結合によって2つ以上の他の原子またはラジカルに共有結合されるリン原子を有する化合物群である。

【0028】

概して、本発明に記載する電解質溶液中で有用なホスファゼンは、構造($\text{PNX}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{X}^4$)_nによって表され、式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、無、ハロゲン、酸素、硫黄、アルキル、アルコキシル、フェニル、フェノキシル、またはシロキシルから成る群から独立して

10

20

30

40

50

選択される置換基であるが、但し、少なくとも1つの置換基Xが存在し、フッ素であるかまたはフッ素を含有し、かつnが1～4であることを条件とする。数字n個のP-N中心がこれによって形成される。置換基¹～⁴は、各P-N中心について独立して選択されることができ、これは、最大4nの固有の置換基がホスファゼンに存在することができることを意味する。

【0029】

n = 1のとき、ホスファゼンのP-N中心は、直鎖であり、最大5つの置換基¹～⁵がPまたはNに結合され得る。このような場合、典型的には、3つの置換基Xが、Pに結合され、1つがNに結合される。n = 2以上のとき、ポリホスファゼンリング構造が、中心として形成され、リングは、最大2nの置換基を有し、全てがP原子に結合される。例示的置換基として、ハロゲン、O、S、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基、フェノキシル基、またはシロキシル基が挙げられる。アルキル基、アルコキシル、フェニル、フェノキシル、またはシロキシル基は、それ自体が、ハロゲン、酸素、および硫黄から選択される置換基を含有し得る。本発明の一実施形態では、ホスファゼン化合物における少なくとも半分の置換基は、フッ素であるか、またはフッ素化されている。

10

【0030】

さらに、本発明に使用するホスファゼンは、上述のホスファゼンの互変異性体であり得、この場合、P原子とN原子との間の2重結合は、単結合になり、1つの追加の置換基が、P原子に結合され、1つの追加の置換基が、N原子に結合される。このような場合、ホスファゼン化合物は、ホスファミドに変化し得る。ホスファゼンの互変異性体であるホスファミドは、本明細書における「ホスファゼン」の意味に含まれる。

20

【0031】

本発明の電解質溶液中に存在するホスファゼンの量は、0.01から20体積%まで、好ましくは0.01～15体積%、より好ましくは0.5～10体積%、代替として0.1～10体積%もしくは0.1～5体積%、例えば、1体積%、1.5体積%、2体積%、2.5体積%、3体積%、3.5体積%、4体積%、4.5体積%、5体積%、5.5体積%、6体積%、6.5体積%、7体積%、7.5体積%、8体積%、8.5体積%、9体積%、もしくは9.5体積%、またはその間の値であることができる。

【0032】

適切なホスファゼン（単独または組み合わせ）には、エトキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシル-ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシル-テトラフルオロシクロトリホスファゼン、メチル-トリフルオロホスファゼン、エチル-トリフルオロホスファゼン、N,N-ジメチル-ジフルオロホスファミド、およびメトキシエトキシル-ペンタフルオロトリホスファゼンが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0033】

フッ素化溶媒。本明細書の上記に開示するカーボネート溶媒とは異なり、本発明の電解質溶液は、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテル、フッ素化エステル、フッ素化アルカンから成る群から選択される少なくとも1つのフッ素化化合物を含む。フッ素化溶媒は、部分的または完全にフッ素化され得る。例として、3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-(1,1,2,2-テトラフルオロ)-プロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、ペンタフルオロプロピルフルオロメチルエーテル、ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、4,4,4,3,3,2,2-ヘプタフルオロブチルジフルオロメチルエーテル、4,4,3,2,2-ペンタフルオロブチル2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、メチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、2-ジフルオロメトキシ-1,1,1-トリフルオロエタン、および2-ジフルオロメトキシ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン等のフッ素化エーテル；フルオロエチレンカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、メチルフルオロメチルカーボネート、エチルフルオロエチルカーボネート、エチルフルオロメチルカ

40

50

ーボネート、メチルフルオロエチルカーボネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、および2,2,2-トリフルオロエチルプロピルカーボネート等のフッ素化カーボネートが挙げられる。また、適切なものとして、ギ酸(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸トリフルオロメチル、トリフルオロ酢酸トリフルオロエチル、トリフルオロ酢酸ペルフルオロエチル、およびトリフルオロ酢酸(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)、2,2,2-トリフルオロプロピオン酸エチル、エチル2,2,2-トリフルオロ酢酸等のフッ素化エステル；ならびに $n-C_4F_9C_2H_5$ 、 $n-C_6F_{13}C_2H_5$ 、 $n-C_8F_{16}H$ 、パーフルオロペンタン、および1,1,2,2-テトラフルオロシクロヘキサン等のフッ素化アルカンが挙げられる。

10

【0034】

本発明の電解質溶液中に存在するフッ素化溶媒の量は、0.01から20体積%まで、好ましくは1~15体積%、より好ましくは1~10体積%、代替として0.1~10体積%もしくは0.1~5体積%、例えば1体積%、1.5体積%、2体積%、2.5体積%、3体積%、3.5体積%、4体積%、4.5体積%、5体積%、5.5体積%、6体積%、6.5体積%、7体積%、7.5体積%、8体積%、8.5体積%、9体積%、もしくは9.5体積%、またはその間の値であることができる。

【0035】

有機リン酸塩または有機ホスホン酸塩。例示的有機リン酸塩および有機ホスホン酸塩化合物には、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)、リン酸トリス(ヘキサフルオロ-イソプロピル)、(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)リン酸ジメチル、ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)リン酸メチル、およびリン酸トリス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)等のフッ素化アルキルリン酸；リン酸トリス(4-フルオロフェニル)およびリン酸ペンタフルオロフェニル等のフッ素化芳香族リン酸が含まれる。フッ素化アルキルホスホン酸には、トリフルオロメチルホスホン酸ジメチル、トリフルオロメチルジ(トリフルオロメチル)ホスホン酸塩、および(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)ホスホン酸ジメチルが含まれ；フェニルジ(トリフルオロメチル)ホスホン酸塩および4-フルオロフェニルホスホン酸ジメチル等のフッ素化芳香族ホスホン酸が適切である。

20

30

【0036】

一般的に、部分的または完全にフッ素化される有機リン酸塩/ホスホン酸塩が適切である。

【0037】

本発明の電解質溶液中に存在する有機リン酸塩/ホスホン酸塩の量は、0.01から20体積%まで、好ましくは0.1~15体積%、より好ましくは1~10体積%、代替として0.1~10体積%もしくは0.1~5体積%、例えば、1体積%、1.5体積%、2体積%、2.5体積%、3体積%、3.5体積%、4体積%、4.5体積%、5体積%、5.5体積%、6体積%、6.5体積%、7体積%、7.5体積%、8体積%、8.5体積%、9体積%、もしくは9.5体積%、またはその間の値であることができる。

40

【0038】

塩。本発明の電解質溶液の溶質は、少なくとも1つの正イオンを含有するイオン性塩である。典型的には、この正イオンは、リチウム(Li^+)である。本明細書における塩は、電池システムの負電極と正電極との間で電荷を移動する機能を果たす。リチウム塩は、好ましくはハロゲン化され、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{10}F_{10}$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $x=0\sim12$ である $Li_2B_{12}F_xH_{(12-x)}$ ； R_F が全フッ素置換された C_1-C_{20} アルキル基または全フッ素置換された芳香族基を表し、 $x=0\sim5$ 、かつ $y=0\sim3$ である $LiPF_x(R_F)_{6-x}$ および $LiBF_y$ (

50

$R_F)_4 - y$ 、 $LiBF_2 [O_2 C (CX_2)_n CO_2]$ 、 $LiPF_2 [O_2 C (CX_2)_n CO_2]$ 、 $LiPF_4 [O_2 C (CX_2)_n CO_2]$ であって、XがH、F、Cl、 $C_1 - C_4$ アルキル基およびフッ素化アルキル基から成る群から選択され、かつ $n = 0 \sim 4$ であるもの、 $LiN(SO_2 C_m F_{2m+1})(SO_2 C_n F_{2n+1})$ 、ならびにそれぞれ $k = 1 \sim 10$ 、 $m = 1 \sim 10$ 、および $n = 1 \sim 10$ である $LiC(SO_2 C_k F_{2k+1})(SO_2 C_m F_{2m+1})(SO_2 C_n F_{2n+1})$ 、 $LiN(SO_2 C_p F_{2p} SO_2)$ 、ならびに $p = 1 \sim 10$ および $q = 1 \sim 10$ である $LiC(SO_2 C_p F_{2p} SO_2)(SO_2 C_q F_{2q+1})$ 、リチウムビス(オキザラト)ホウ酸塩 $[LiB(C_2O_4)_2]$ 、リチウムビス(マロナト)ホウ酸塩 $[LiB(O_2 CCH_2CO_2)_2]$ 、リチウムビス(ジフルオロマロナト)ホウ酸塩 $[LiB(O_2 CCF_2CO_2)_2]$ 、リチウム(マロナトオキザラト)ホウ酸塩 $[LiB(C_2O_4)(O_2 CCH_2CO_2)]$ 、リチウム(ジフルオロマロナトオキザラト)ホウ酸塩 $[LiB(C_2O_4)(O_2 CCF_2CO_2)]$ 、リチウムトリス(オキザラト)リン酸塩 $[LiP(C_2O_4)_3]$ 、およびリチウムトリス(ジフルオロマロナト)リン酸塩 $[LiP(O_2 CCF_2CO_2)_3]$ 等の、キレートオルトホウ酸塩およびキレートオルトリン酸塩のリチウム塩、ならびに前述の塩のうちの2つ以上の任意の組み合わせである。最も好ましくは、電解質溶液は、 $LiPF_6$ を含む。

【0039】

電解質溶液中の塩の濃度は、0.1から3.0M(モル/リットル)まで、好ましくは0.2~2.8M、より好ましくは0.3~2.5M、より好ましくは0.4~2M、およびより好ましくは0.5~1.5Mの正常範囲の任意の濃度であり得る。

【0040】

カソード。カソードは、少なくとも1つのリチウム遷移金属酸化物($LiMO$)、リチウム遷移金属リン酸塩($LiMPO_4$)、またはリチウム遷移金属フルオロケイ酸塩($LiMSiO_xF_y$)を含む。リチウム遷移金属酸化物は、Mn、Co、Cr、Fe、Ni、V、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの金属を含有する。例えば、以下の $LiMO_s$ がカソードに使用され得る： $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Cr_2O_7$ 、 Li_2CrO_4 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$)、 $LiMn_zNi_{1-z}O_2$ ($0 < z < 1$) ($LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ を含む)、 $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ 、 Mc が2価金属である $LiMc_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、および Me がAl、Mg、Ti、B、Ga、またはSiのうちの1つ以上であり得、かつ $0 < x, y, z < 1$ である $LiNi_xCo_yMe_zO_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiVPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 Mc がFe、V、Ni、Co、Al、Mg、Ti、B、Ga、またはSiのうちの1つ以上であり得、かつ $0 < x, y < 1$ である $LiMn_xMc_yPO_4$ 等のリチウム遷移金属リン酸塩($LiMPO_4$)。さらに、 MnO_2 および V_2O_5 等の遷移金属酸化物、 FeS_2 、 MoS_2 、および TiS_2 等の遷移金属硫化物、ならびにポリアニリンおよびポリピロール等の導電性ポリマーが存在し得る。好適な正電極材料は、リチウム遷移金属酸化物であり、特に、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、および $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ である。上記分子配合における要素の化学量論は、不可欠である必要はない。例えば、材料は、リチウム豊富またはリチウム欠乏であってもよく、つまり、上記式におけるリチウム数は、1より多くても少なくともよい。また、このような酸化物の混合も使用してもよい。

【0041】

アノード。アノード材料は、リチウムイオンとインターカレート可能および脱インターカレート可能なりチウム金属、リチウム合金、炭素質材料、およびリチウム金属酸化物から選択される。本明細書で有用な炭素質材料には、黒鉛、非晶質炭素、ならびに活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、およびメソカーボンマイクロピーズ等の他の炭素質材料が含まれる。リチウム金属アノードを使用してもよい。また、 $LiMnO_2$ および Li_4Ti

10

20

30

40

50

5 O 1 2 等のリチウムMMO（混合金属酸化物）も想定される。LiAl、LiZn、Li₃Bi、Li₃Cd、Li₃Sb、Li₄Si、Li_{4.4}Pb、Li_{4.4}Sn、LiC₆、Li₃FeN₂、Li_{2.6}Co_{0.4}N、Li_{2.6}Cu_{0.4}N、およびそれらの組み合わせを含む、遷移金属または他の金属（半金属を含む）とのリチウムの合金を使用してもよい。アノードは、SnO、SnO₂、GeO、GeO₂、In₂O、In₂O₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Ag₂O、AgO、Ag₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、SiO、ZnO、CoO、NiO、FeO、およびそれらの組み合わせを含む金属酸化物等の追加の材料をさらに含んでもよい。

【0042】

アノードまたはカソードのいずれか、またはその両方は、ポリマー結合剤をさらに含んでもよい。好適な実施形態では、結合剤は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、セルロース、ポリアミドまたはメラミン樹脂、およびそれらの組み合わせであり得る。

10

【0043】

本発明の種々の実施形態について表1に記載する。

【0044】

表1：非水電解質溶液中の成分の範囲。

【0045】

【表1】

成分	重量%				
リチウム塩	5-25	8-20	10-18	10-15	12-14
カーボネート溶媒	35-85	40-80	45-75	50-70	55-70
ホスファゼン溶媒	0.01-15	0.1-8	1-7	1-6	2-6
フッ素化溶媒	0.1-30	1-25	5-20	10-20	10-15
有機リン酸塩/ホスホン酸塩	0-20	1-15	5-20	10-20	10-15

20

30

【0046】

本明細書に論じる電解質溶液および電池が、少なくとも計算機、腕時計、補聴器、コンピュータ、携帯電話、およびゲーム等の電子機器、ならびに電池式自動車および/またはハイブリッド自動車等の輸送用途を含んで、幅広く適用されることが想定される。

【0047】

以下の組成物および電池は、本発明の例示的实施形態を表す。これらは、本発明をさらに詳細にさらに説明するために提示され、本明細書に記載する本発明を限定しない。

【0048】

実施例

リチウムイオン電池電解質溶液の可燃性

40

SET（自己消化性時間）テストは、リチウムイオン電池電解質溶液の可燃性を検査するために広く使用されている。テストは、ドラフトチャンバー（ヒュームフード）内で実行される。約1cmの直径のガラスウールボールをアルミニウムのカップの中心に置き、0.6gの電解質溶液をボールに滴下する。次に、プロパンガスの炎を約1秒間ボールと接触させる。次に、プロパンガス源を遠ざける。電解質溶液が発火する場合、炎を維持し、ガス源が除去された時から炎が自己消化するまでのSET時間を測定する。電解質溶液が発火しない場合、SET時間は0として記録される。3回から5回のトライアルについて同じ電解質溶液を上述のようにテストし、合計燃焼時間をトライアルの数で割ることによって、平均のSETを得る。その平均SET時間が0であるか、または0に近い場合、電解質溶液は、不燃性であると考えられる。指示電解質溶液を燃焼させる目的で、最大5

50

回のトライアルを実施した。

【 0 0 4 9 】

塩および溶媒の一定量を一緒に混合することによって電解質溶液を調製した。EC、EMC、DMC、およびDECは、一般的なカーボネート溶媒である。これらの溶媒の修正は、炭素、酸素、または水素のうちのいくつかを、硫黄、リン、窒素、およびフッ素等の他の要素と置換すること、また分岐および不飽和結合を加えることを伴う。

【 0 0 5 0 】

1 M LiPF₆ EC/EMC 3/7 vの溶液は、可燃性が高い(表2、実行1参照)。3% FPE(N-エトキシフルオロシクロトリホスファゼン)の単独の添加によって、実行1aにおいて目立った違いは無い。実行1および1aは、ベースライン実行と呼ばれ得る。単一の添加剤として実行3および2においてそれぞれ本明細書においてFE2と特定される、10%または20%の(1,1,2,2-テトラフルオロ)-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-プロパン(フルオロエーテル)を添加することによって、ほとんど可燃性は減少しない。しかしながら、実行4のように、10% FE2および4重量% FPEの組み合わせを利用するとき、電解質溶液は不燃性になる。FPEの量を2%に減らしても、実行5(FE2は10%に維持)において、電解質溶液は、低可燃性特徴を保持し、4回目のトライアルでプロパンの炎に長時間暴露した後だけに発火し、その後ゆっくりと燃焼する。

10

【 0 0 5 1 】

別の実施形態の実行6では、1 M LiPF₆ EC/EMC 3/7 v溶液中の20% TFEF(リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル))は、依然として可燃性である。しかしながら、2% FPEの添加後、実行9において、溶液は、不燃性になる。TEEPの濃度を10%に減らしても、2% FPEの添加によって、実行10において、不燃性特徴が電解質溶液に提供される。

20

【 0 0 5 2 】

フッ素化カーボネートは、それ自体が不燃性であることができる。例えば、FDMCがフッ素化ジメチレンカーボネートであるEC/FDMC 1/1 v中の1 M LiPF₆は、実行11を参照すると、不燃性である。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

実行	複合物	SET	SET 2	SET 3	SET 4	SET 5	平均 SET
1	STD: 1M LiPF6 EC/EMC 3/7v	91.69	80	69.47	64.5	65.22	74.18
1a	3%FPE	72.25	56.31	71.1	65.22	69.44	66.86
2	20% FE2	54.62	73.16	57.57	61.31	54.95	60.32
3	10% FE2	65.12	58.25	45.56	56.21	58.87	56.80
4	10% FE2 +4% FPE	0	0	0	0	-	0
5	KJO: 10% FE2 +2% FPE	2.03	0	0	67.09		17.28
6	20%TFEP	20.19	23.93	41.47	23	22.66	26.25
7	10% TFEP	38.6	35.69	54.38	46.94	40.06	43.13
8	20%TFEP+4%FPE	0	0	0	0	-	0
9	20%TFEP +2%FPE	0	0	0	0	-	0
10	J4E0: 10%TFEP +2%FPE	0	0	0	-	-	0
11	1M LiPF6 EC/FDMC 1/1v	0	0	0	0	0	0
12	B0: 1M LiPF6 EC/EMC/DMC 1/1/2w+1%VC	69.62	65.75	57.54	64.19	66.28	64.68
13	B1: 1 M LiPF6 EC/EMC/FDMC 1/1/2w+1%VC	76	77.6	83.35	77.15	73.62	77.54
14	B3:1 M LiPF6 EC/EMC/FDMC 1/1/2w +1 %VC + 2%FPE	0	0	0	-	-	-

【 0 0 5 4 】

しかしながら、直鎖カーボネート EMC をこの溶液に包含させると、実行 1 2 および 1 3 において、溶液は可燃性が高くなる。本発明の別の実施形態では、体積溶液による 2 % F P E の 1 M L i P F 6 E C / E M C / F D M C 1 / 1 / 2 への添加によって、実行 1 4 に参照するように、不燃性になる。

【 0 0 5 5 】

表における略語： F D M C = 1 , 1 ' - フルオロジメチルカーボネート（フルオロ - カ - ボネート）、 F E 2 = (1 , 1 , 2 , 2) - テトラフルロ - 3 - (1 , 1 , 2 , 2 - テ - トラフルオロエトキシ) - プロパン（フルオロエーテル）、 T F E P = リン酸トリス（ 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル）、 F P E = エトキシペンタフルオロシクロホスファゼン、 V C = ビニレンカーボネート。

【 0 0 5 6 】

表 2 : 混合難燃剤の可燃性テスト結果。

【 0 0 5 7 】

セル調製およびテスト。カソードの調製。 L i C o O ₂ （正電極活性材料として、 9 0 重量 % ）、ポリ（ビニリデンフルオリド）（ P V d F ）（結合剤として、 5 重量 % ） 、 およびアセチレンブラック（導電性薬剤として、 5 重量 % ） を、 1 - メチル - 2 - ピロリドン（ N M P ） 中に分散させることによって、正電極スラリーを調製した。スラリーをアルミ箔上に被覆し、乾燥させ、圧縮させて正電極を得た。

【 0 0 5 8 】

アノードの調製。人造黒鉛（負電極活性材料として、 9 5 重量 % ） および P V d F （結合剤として、 5 重量 % ） を N M P 中に混合して、負極活性材料スラリーを得、それを銅箔上に被覆し、乾燥させ、押圧して負電極を得た。

【 0 0 5 9 】

電解質溶液の調製。61.0 g LiPF₆を161.1 g ECおよび277.9 g EMC内に混合させ、500 gのベースライン電解質溶液を得ることによって、ベースライン電解質溶液を形成する。61.0 g LiPF₆、50 g FE2、142.8 g EC、246.2 g EMC、および10.2 g FPEを一緒に混合させて、510 g KJ0電解質溶液を生成する。列挙する量の添加剤（複数可）を含むように適宜他の溶液を生成する。99 g KJ0溶液に添加された1グラムのVCは、100 g KJV電解質溶液を生成する。61.0 g LiPF₆、50 g TFEP、142.8 g EC、246.2 g EMC、および10.2 g FPEを一緒に混合させることによって、510 g J4E0電解質溶液を生成する。99 g J4E0溶液に添加された1グラムのVCは、100 g J4EV電解質溶液を生成する。

10

【0060】

以下の表3では、配合J4EV、および最後の5つの配合は、本発明の実施形態を表す。フルオロエーテルは、FE2であり、F-アルキル-リン酸塩は、TFEPであり、ホスファゼンは、FPEまたはFPE2（フェノキシル-ペンタフルオロトリホスファゼン）であり、フルオロカーボネートは、フルオロエチレンカーボネート（FEC）であり、ホスホン酸塩は、メチルホスホン酸ジメチル（DMMP）である。上記添加剤が添加されるベースライン電解液は、エチレンカーボネート（EC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）の3/7の体積比混合の1MLiPF₆である。

20

30

40

【0061】

50

【 表 3 】

室温および高温における容量保持サイクルテスト、高温貯蔵保持、ならびに高温貯蔵回復。

電解液配合(重量パーセント)	最初のサイクルRT 放電容量(mAh)	200 番目のサイク ルにおける RT サ イクル容量保持	HT 貯蔵保持	HT 貯蔵回復	180 番目のサイク ルにおける HT サイ クル容量保持
標準(添加剤無し)	640.7	58.0%	78.6%	85.5%	86.4%
1%VC	699.6	93.7%			80.0%
10%FE2	659.5	63.8%	85.4%	92.9%	83.8%
10%TFEP	692.0	20.3%	72.3%	79.0%	0.0%
20%FPE	662.8	90.6%	82.1%	91.9%	81.9%
10%FE2 + 2%FPE KJ0	687.6	85.0%	80.5%	90.4%	0.0%
10%TFEP +2%FPE J4E0	665.3	71.2%	78.3%	88.6%	0.0%
10%FE2 + 2%FPE +1 %VC KJV	696.2	96.7%	83.8%	95.2%	86.4%
10% TFEP +2%FPE +1 %VC J4EV	691.5	95.9%	86.9%	94.6%	80.3%
20%FE2 +10% FPE	687.7	92.6%	78.5%	84.3%	78.9%
10%FE2 +3%FPE	690.6	84.3%	82.3%	90.3%	82.3%
20%FE2 +10% FPE +1 %VC	652.9	94.7%	86.8%	91.0%	88.9%
10%FE2 +3%FPE +1 %VC	676.6	97.2%	88.5%	94.9%	86.7%
10%FE2 + 3%FEC + 3% FPE	695.8	96.6%	90.6%	95.1%	87.8%
10%FE2 + 5% TFEP + 3% FPE2	687.8	77.0%	84.4%	92.5%	78.5%
5%FE2 + 10% TFEP + 3% FPE	679.7	69.3%	32.5%	90.3%	76.1%
10% TFEP +3%FEC + 5% FPE	685.0	94.4%	89.3%	95.6%	92.6%
10%FE2 + 3%DMMPP + 5% FPE	589.8	72.0%	73.5%	83.2%	77.7%

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

リチウムイオン2次電池のアセンブリ。乾燥箱において不活性雰囲気下で、角柱状セルを利用して、リチウムイオン2次電池を組み立てた。つまり、微孔性ポリプロピレンセパレータ、カソード、別の微孔性ポリプロピレンセパレータ、およびアノードを含有する配置を、相互の上部に積み重ね、次に、一緒に固く巻き付けた。次に、アセンブリを角柱状アルミニウム缶の開放端に挿入した。相互に対する適切な絶縁体とともに、電流リードをカソードとアノードとの両方に取り付け、外部端末に接続した。次に、小さい穴以外の角柱状セルの開放端を被覆した。この穴を通して、本発明の電解質溶液を電池の各々に添加し、吸収させた。最後に、小さい鋼球を使用して、セルを密封し、角柱型リチウムイオン2次電池のアセンブリを完了させた。

【0063】

電池のテスト。前述の組み立てられた電池の評価を、初期充電および放電過程（形成および容量確認）によって実行し、その後、放電率、サイクル寿命テスト、高温貯蔵およびサイクル、および低温放電によって実行した。

【0064】

放電率。難燃性添加剤の電池性能を判断するために、 LiCo_2 / 黒鉛セルを、標準の $1\text{M LiPF}_6 \text{ EC/EMC}3/7\text{V}$ 電解質溶液 (STD0)、ならびに $10\% \text{FE}2 + 2\% \text{FPE} (\text{KJ}0)$ を含有する本発明の電解液と、 $10\% \text{FE}2 + 2\% \text{FPE} + 1\% \text{VC} (\text{KJ}V)$ とで調製した。図1に示すように、セルの放電率には幅広い変動が見られた。したがって、FE2がセルの率性能を低下させ得る可能性が高いが、顕著な相違はない。図1のテストは、C率でセルを充電し、次に、以下の計画に従って異なる率で放電することによって実行された：サイクル#3~5：C/5、サイクル#6~8：C/2、サイクル#9~11：1C、サイクル#12~14：2C、サイクル#15：3C、サイクル#16および#18：1C、サイクル#17：5C。

【0065】

サイクル寿命。調製されたセルを繰り返し充電および放電することによって、室温、または時々「HT」で示される「高温」である60で、サイクル寿命テストを以下の計画に従って実行した：前述の初期充電/放電された電池を、C(700mA)から4.2Vの一定の電流率で充電し、次に、電流が35mA以下になるまで4.2Vの一定の電圧で充電。次に、電池を、カットオフ電圧3.0Vに到達するまで、C(700mA)の一定の電流率で放電した。

【0066】

図2および3は、B0、B1、およびB3セルならびにSTD0、VC1、KJ0、KJV、J4E0、およびJ4EVセルの室温サイクル寿命を示す。STD0セルは、図3に示すように、最低容量保持を有し、わずか35のサイクルの後に、その容量は、既に15%に降下した。標準の電解質溶液基準と比較すると、本発明の電解質溶液を含有するセルは、初期容量がより高く、かつサイクル寿命がより良好であり得る。

【0067】

表3は、室温サイクル容量保持、高温貯蔵保持、および高温貯蔵回復についての、最大200サイクルまでの電解液および添加剤の種々の組み合わせのサイクルテストを提示する。高温サイクル容量保持は、最大180サイクルまで測定される。室温(RT)テストは、20で実行され、高温(HT)テストは、60で実行される。FE2、TFEP、またはFPE等の単一の難燃性成分を含むセルは、いずれも初期放電容量が低く、または容量保持不足である。本発明の性能向上特徴は、高温サイクル容量保持によって最も示される。10%TFEP+3%FEC+5%FPE電解液を含むセルのみが、60の180番目のサイクルで90%より高い容量保持を有する。

【0068】

少なくともいくつかの割合、温度、時間、および範囲の他の値に、修正語句の「約」が前に付く本発明の特定の実施形態が想定される。「備える」は、「~から成る」および「~から本質的に成る」の支持を提供するように意図される。本仮出願の請求項における範囲が、明細書において明確な支持を見い出さない場合、このような請求項が、後に出願さ

10

20

30

40

50

れる非仮出願における請求項または教示の支持としてそれ自身の開示を提供することが意図される。低値側でゼロにより境界付けられる成分の数値範囲（例えば、0～10体積%VC）は、「最大[上限値]」の概念、例えば「最大10体積%VC」の支持を提供するように意図され、その逆も同様であり、また、該当する成分が上限値を超えない量で存在するという肯定的な記述の支持も提供するように意図される。後者の例として、「10体積%を超えない量で提供されるVCを含む」が挙げられる。「8～25体積%(EC+MEC+VC)」等の記述は、EC、MEC、および/またはVCのいずれかまたは全てが、組成物の8～25体積%の量で存在し得ることを意味する。

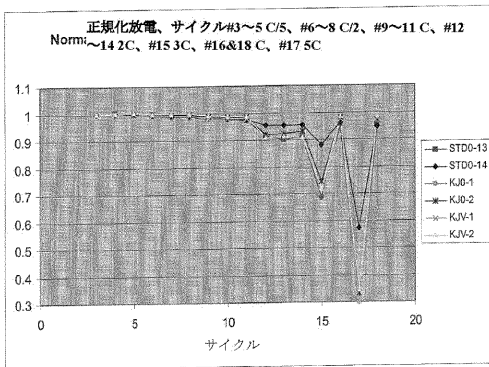
【0069】

本明細書に開示する本発明について具体的な実施形態およびその適用によって説明したが、請求項に記載する本発明の範囲から逸脱することなく、当業者が多数の修正および変形を本発明に加えてもよい。さらに、本発明の種々の態様を、本明細書に具体的に説明する適用以外の他の適用に使用してもよい。

10

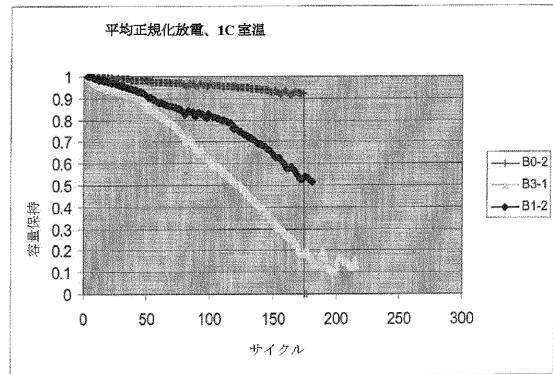
【図1】

C/5～5Cの放電での、LCO/黒鉛セルにおけるSTD0、KJ0、およびKJV電解質溶液の放電率特徴。



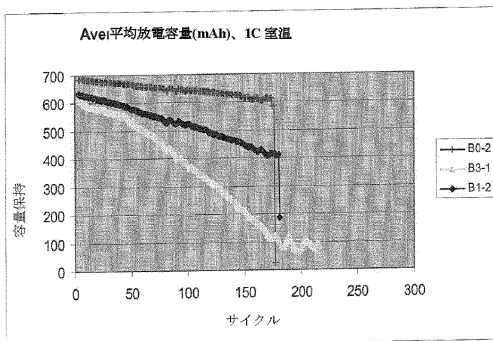
【図2A】

正規化された図2の結果



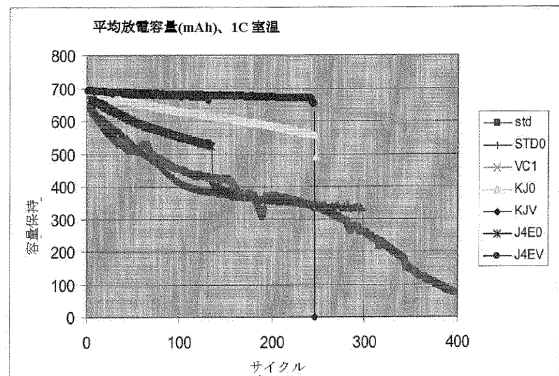
【図2】

DMCおよびF-DMC電解質溶液を含む700mAhLCOセルの室温サイクル寿命。



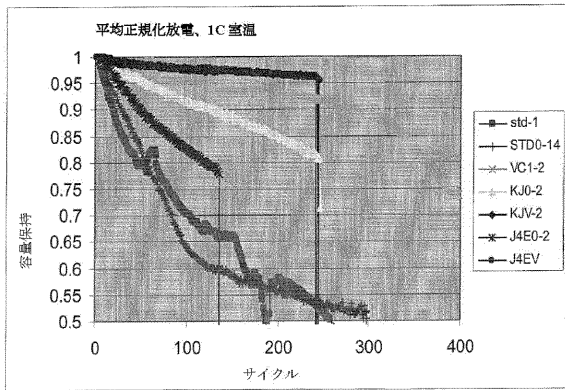
【図3】

STD、KJ0、およびKJV、J4E0、J4EV電解質溶液を含むLCO700mAh A1缶セルの容量保持(室温サイクル寿命)。



【図3A】

正規化された図3の結果



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 M	4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/40 (2006.01)	H 0 1 M	4/40	

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 国際公開第2009/028567(WO, A1)
 特開2011-222431(JP, A)
 特表2002-534775(JP, A)
 特開2011-054406(JP, A)
 国際公開第2011/027530(WO, A1)
 特開2010-015717(JP, A)
 特開2009-158460(JP, A)
 国際公開第2006/038614(WO, A1)
 特開2007-200605(JP, A)
 特開2007-080651(JP, A)
 特開2012-134151(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/05 - 0587
 H 0 1 G 11/58 - 11/64