

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5555716号
(P5555716)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月6日 (2014. 6. 6)

(51) Int. Cl. F I
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 10/0569 (2010. 01) HO 1 M 10/0569

請求項の数 10 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-543523 (P2011-543523)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成21年11月16日 (2009. 11. 16)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2012-513666 (P2012-513666A)		エルシー
(43) 公表日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/064622		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02010/074838		O
(87) 国際公開日	平成22年7月1日 (2010. 7. 1)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成24年10月16日 (2012. 10. 16)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/140, 579	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成20年12月23日 (2008. 12. 23)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

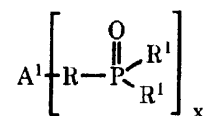
(54) 【発明の名称】 芳香族リン化合物を含む電池用電解質溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のリチウム塩、およびリチウム塩が溶ける非水溶媒を含む電池用電解質溶液であって、該電池用電解質溶液の 0 . 0 1 から 8 0 重量 % が、構造：

【化 1 7】



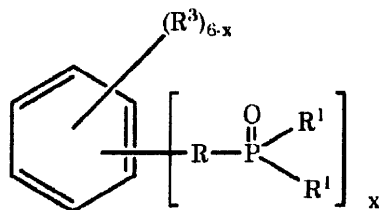
[式中、A¹ は、1 つまたは複数の芳香族環を含む基であり；各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ A¹ 基の芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R¹ は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R¹ 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており；x は、少なくとも 2 の整数である]

によって表される少なくとも 1 種の芳香族リン化合物である電池用電解質溶液。

【請求項 2】

前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 1 8】



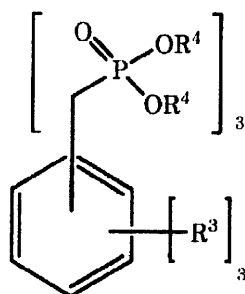
〔式中、各 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含み得る 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、12 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 12 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており； x は、少なくとも 2 の整数である〕

を有する、請求項 1 に記載の電池用電解質溶液。

【請求項 3】

前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 1 9】



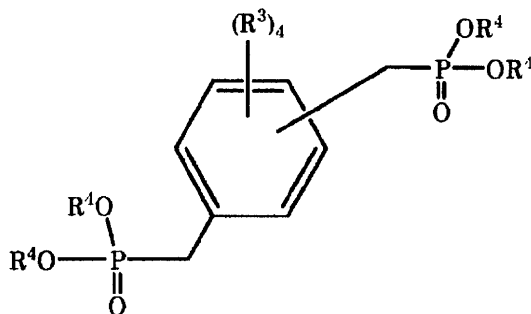
〔式中、 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、各 R^4 は、独立に、1 から 8 個の炭素原子を有するアルキルである〕

を有する、請求項 2 に記載の電池用電解質溶液。

【請求項 4】

前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 2 0】



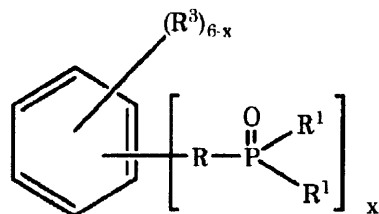
〔式中、 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、各 R^4 は、独立に、1 から 8 個の炭素原子を有するアルキルである〕

を有する、請求項 2 に記載の電池用電解質溶液。

【請求項 5】

次の構造を有する少なくとも 2 種の芳香族リン化合物：

【化 2 3】



[式中、各 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ前記芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており；少なくとも 1 種の前記芳香族リン化合物では、 x は少なくとも 3 であり、別の少なくとも 1 種の前記芳香族リン化合物では、 x は 2 である]

10

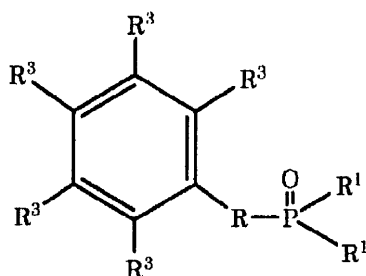
を含む、請求項 1 に記載の電池用電解質溶液。

【請求項 6】

構造：

20

【化 2 4】



[式中、各 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、 R は、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ前記芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成している]

30

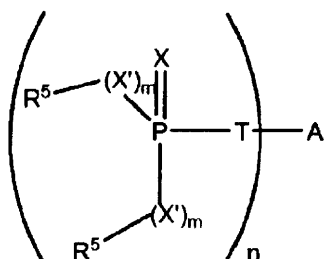
を有する少なくとも 1 種の化合物をさらに含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

【請求項 7】

構造：

40

【化 2 5】



[式中、 X は、酸素または硫黄であり、 T は、共有結合、酸素または硫黄であるが、但し

50

、XおよびTの少なくとも一方は硫黄であり、各X'は、独立に、酸素または硫黄であり、各mは、独立に、X'が酸素である場合、ゼロまたは1であり、X'が硫黄である場合、ゼロ、1または2であり、nは、少なくとも1であり、好ましくは少なくとも2であり、各R⁵は、独立に、非置換であるか、または不活性置換されたヒドロカルビル基であるか、あるいは、R⁵基は一緒になって、非置換であるか、または不活性置換された2価の有機基を形成しており、Aは、有機連結基である]

によって表される少なくとも1種のリン-硫黄化合物をさらに含む、請求項1から6のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

【請求項8】

脂肪族炭素-炭素不飽和を有する少なくとも1種のカーボネート化合物をさらに含む、請求項1から7のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

10

【請求項9】

少なくとも1種のスルトン化合物をさらに含む、請求項1から7のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

【請求項10】

アノード、カソード、該アノードとカソードの間に配置されたセパレータ、ならびに該アノードおよびカソードに接触している電解質溶液を含む電池であって、該電解質溶液が請求項1から9のいずれかに記載の電池用電解質溶液である、電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本出願は、2008年12月23日に出願された米国特許仮出願第61/140579号による優先権を主張する。

【0002】

本発明は、芳香族リン添加剤を含む非水電解質溶液に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウム電池は、自動車および多くのタイプの電子機器に1次および2次電池として広く用いられている。これらの電池は、大きなエネルギー密度およびパワー密度を有する傾向があり、その理由で、多くの用途に好んで用いられる。リチウム電池の電解質溶液は必然的に非水タイプである。非水電解質溶液は、通常、有機溶媒中または有機溶媒の混合物中のリチウム塩の、大きな誘電体含量の溶液である。様々な線状および環状カーボネートが一般に用いられるが、特定のエステル、アルキルエーテル、ニトリル、スルホン、スルホラン、スルトンおよびシロキサンもまた溶媒として役立ち得る。多くの場合、溶媒はこれらの材料の2種以上を含み得る。ポリマーゲル電解質溶液もまた知られている。

30

【0004】

それらは、高濃度の有機材料を含むので、これらの電解質溶液は、高い温度に影響を受け易い。それらは、分解し得る、暴走発熱反応に関わり得る、または悪条件に曝されると燃焼さえし得る。リチウム電池は、過充電、過放電、短絡状態、および機械的または熱的酷使に起因して燃え出すことが知られている。燃えることは別にして、電池寿命の著しい低下を含めて、他の問題が起こり得る。したがって、電解質を安定化させる助けとなるように、添加剤が、リチウム電池の電解質溶液に組み入れられている。

40

【0005】

かなりの数のリン化合物が、電池用電解質溶液のための難燃剤または「熱暴走防止剤」として示唆されている。これらには、様々なホスフィンオキシド($O:PR_3$)、ホスフィナイト($P(OR)R_2$)、ホスホナイト($P(OR_2)R$)、ホスファイト($P(OR)_3$)、ホスフィネート($O:P(OR)R_2$)、ホスホネート($O:P(OR)_2R$)、ホスフェート($O:P(OR)_3$)、およびホスファゼン($-N=PR_2-$)_n化合物が含まれる。

【0006】

50

これらのリン化合物は、完全に満足のいくものではない。あるものは、有効であるためには非常に大量に添加されなければならない。別のものは、電解質溶液中の非水溶媒、リチウム塩または他の添加剤と、あるいはアノードまたはカソード材料と相互作用する。さらに別のものは、電池の性能に悪影響を及ぼす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

妥当なレベルの良好な安定化をもたらす、電解質溶液中の他の成分またはアノードもしくはカソードと不都合に相互作用せず、また、電池の性能に、殆どまたは全く悪影響を及ぼさない、電池用非水電解質溶液のための添加剤を提供することは望ましいであろう。

10

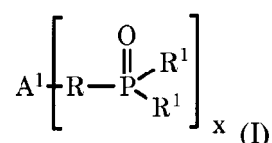
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、一態様において、少なくとも1種のリチウム塩、およびリチウム塩が溶ける非水溶媒を含む電池用電解質溶液であり、ここで、電池用電解質溶液の重量の0.01から80%は、構造Iによって表される少なくとも1種の芳香族リン化合物である。

【0009】

【化1】



20

式中、 A^1 は、1つまたは複数の芳香族環を含む基であり；各Rは、独立に、1、2もしくは3個の炭素原子を含むことができ、 A^1 基の芳香族環の炭素原子に直接結合した2個アルキレン基であり；各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、12個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または12個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか；あるいは、同じリン原子に結合した2つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成していてもよく；xは、少なくとも2の整数である。

【0010】

本発明はまた、アノード、カソード、アノードとカソードの間に配置されたセパレータ、ならびにアノードおよびカソードに接触している電池用非水電解質溶液を含む電池であり、ここで、電池用電解質溶液は、少なくとも1種のリチウム塩、リチウム塩が溶ける非水溶媒を含み、電池用電解質溶液の重量の約0.01から80重量%が、構造Iによって表される少なくとも1種の芳香族リン化合物である。

30

【発明の効果】

【0011】

本明細書において記載されている芳香族リン化合物は、電池用電解質溶液に良好な熱安定化を付与する。この電池用電解質溶液は、熱劣化に抵抗する傾向があり、熱暴走反応に関わる可能性が低く、燃焼に対する抵抗力がある。驚くべきことに、これらの芳香族リン化合物は、時に、電池容量利用率、電池の放電出力特性 (rate capability) および/またはサイクル安定性を実際に向上させる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明による2つの電池および3つの比較電池についての4C放電曲線のグラフである。

【図2】本発明による3つの電池および3つの比較電池についての4C放電曲線のグラフである。

【図3】本発明による2つの電池および2つの比較電池についての4C放電曲線のグラフである。

【図4】本発明による3つの電池および比較電池についての4C放電曲線のグラフである

50

。

【発明を実施するための形態】

【0013】

特定の好ましい実施形態において、電池用電解質溶液は、(a)下でさらに説明される1種または複数のリン-硫黄化合物、(b)少なくとも1つの脂肪族炭素-炭素2重結合を含む1種または複数のカーボネート化合物、(c)少なくとも1種のスルホン化合物、または(d)上記のいずれかの2種以上の混合物をさらに含む。このような好ましい電解質溶液を含む電池は、特に良好なサイクル安定性を有する傾向があり、この電解質溶液の熱安定性は、これらの場合、サイクルを繰り返した後でさえ、非常に良好なままである傾向がある。

10

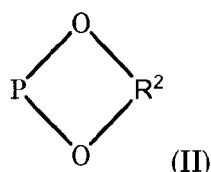
【0014】

構造Iにおける各 R^1 基は、独立に、違っていてもよく、好ましくは8個までの炭素原子、より好ましくは4個までの炭素原子、より一層好ましくは1から3個の炭素原子を有するアルコキシル基である。アルコキシル R^1 基は、線状もしくは分岐状であってよく、ハロゲン(特に、フッ素、塩素もしくは臭素)またはアルコキシルのような置換基を含んでいてもよい。1つのリン原子に結合した2つのアルコキシル基 R^1 は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成していてもよい。このような環構造は、構造IIによって表すことができる。

【0015】

【化2】

20



式中、 R^2 は、エーテル結合、ハロゲンまたはアルコキシル基により置換されていてもよい2価アルキレン基である。構造Iにおける特に好ましい R^1 基は、メトキシル、エトキシル、イソプロポキシルおよび n -プロポキシルである。

【0016】

構造Iにおける各 R 基は、好ましくは、メチレン($-CH_2-$)、エチレン($-CH_2-CH_2-$)またはイソプロピレン($-CH_2-CH(CH_3)-$)であり、メチレンが最も好ましい。構造Iにおける各 R 基は、 A^1 基の芳香族環の炭素原子に直接結合している。

30

【0017】

構造Iの A^1 基は、少なくとも1つの芳香族環を含む。それは、2つ以上の芳香族環を含み得る。複数の芳香族環が存在する場合、これらの環は、縮合環構造として接合されていても(ナフタレンにおけるように)、共有結合によって連結されていても(ビフェニル化合物におけるように)、1つまたは複数の脂肪族または脂環式基を介して連結されていても、あるいは、ヘテロ原子含有基(例えば、エーテル、エステル、アミノ、アミド、カーボネート、または $-SO_2-$ 結合)を介して連結されていてもよい。

40

【0018】

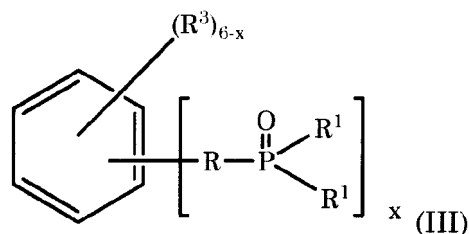
A^1 基に含まれる芳香族環は、 $-R-P(O)-(R^1)_2$ 基以外の置換および他の環への任意の結合を含み得る。このような置換基の例には、ハロゲン、ヒドロキシル、線状もしくは分岐状鎖のアルキル(好ましくは、4個までの炭素原子を含む)、アルコキシル(好ましくは、4個までの炭素原子を含む)、または線状もしくは分岐状鎖のアルケニル(好ましくは4個までの炭素原子を含む)が含まれる。

【0019】

好ましい芳香族リン化合物は、構造IIIを有する。

【0020】

【化 3】



式中、各 R^3 は、独立に、水素、ヒドロキシル、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または C_{2-3} アルキレンであり、 R 、 R^1 、および x は、構造 I に関して定義された通りである。 R^3 基は、最も好ましくは、水素または C_{1-3} アルキルである。

10

【0021】

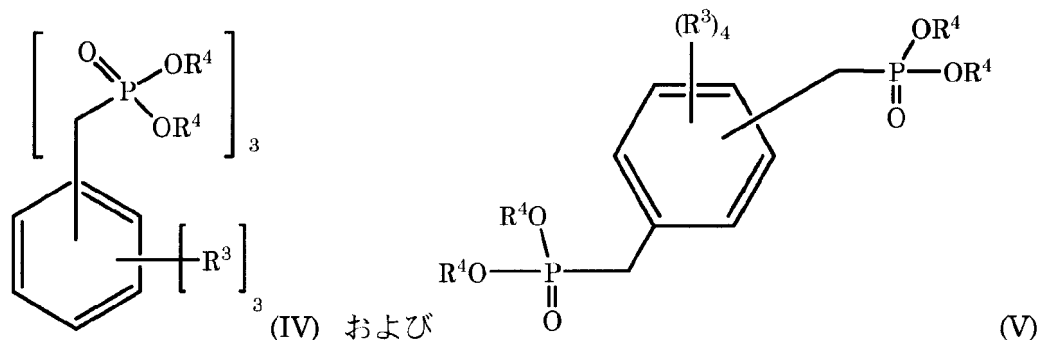
x の値は、好ましくは 2 から 4 であり、より好ましくは 2 から 3 である。

【0022】

有用な芳香族ホスホネート化合物類の中には、構造 I V または V を有するものがある。

【0023】

【化 4】



20

式中、それぞれの場合において、各 R^4 は、独立に、1 から 8 個、好ましくは 1 から 4 個、より好ましくは 1 から 3 個の炭素原子を有するアルキルであり、 R^3 は、構造 I I I に関して定義された通りである。好ましくは、構造 I V および V における各 R^4 は、独立に、メチル、エチル、またはイソプロピルであり、各 R^3 は、好ましくは、水素または C_{1-3} アルキルである。構造 I V において、ホスホネート基は、それらの 1 つを 1 位に置いた場合、ベンゼン環の 1, 2, 3 -、1, 2, 4 -、または 1, 3, 5 - 位にあり得る。構造 V において、ホスホネート基は、ベンゼン環上で互いの関係が、オルト、メタまたはパラ位にあり得る。

30

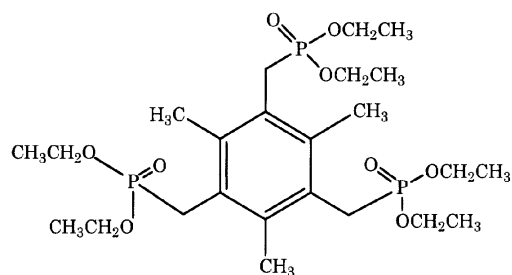
【0024】

本明細書において有用である具体的な芳香族リン化合物には、以下が含まれる。

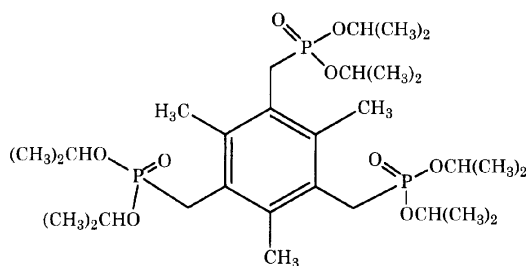
【0025】

40

【化 5】

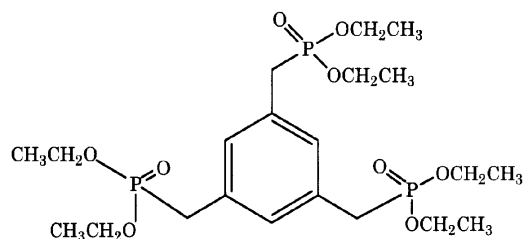


(VI)

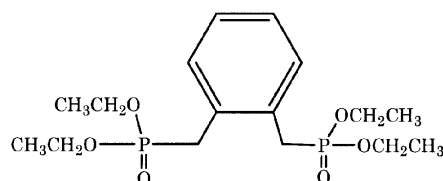


(VII)

10

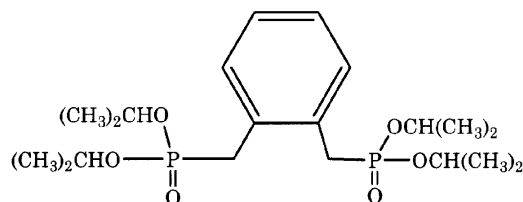


(VIII)



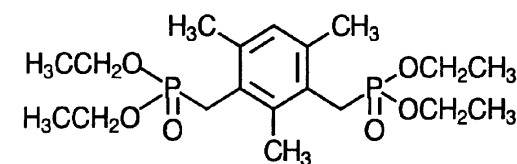
(IX)

20



および

(X)



(XI)

構造 V I および X の芳香族リン化合物が特に好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

芳香族リン化合物の 2 種以上の混合物が使用され得る。特に重要な混合物は、x の値が少なくとも 3 で、好ましくは 3 または 4 である構造 I I I の芳香族リン化合物が 1 0 から 9 5 重量%、および、x の値が 2 である構造 I I I の第 2 芳香族リン化合物が 5 から 9 0 重量%の混合物である。2 つの芳香族リン化合物の重量比は、好ましくは、重量で、3 0 : 7 0 から 7 0 : 3 0、または 4 0 : 6 0 から 6 0 : 4 0 である。このような混合物の存在は、存在する構造 I I I の化合物の全てが、x が 3 以上であるものである場合に比べて、電池用電解質を、より貯蔵安定性にすることが見出された。

40

【 0 0 2 7 】

(1 種または複数の) 芳香族リン化合物は、電池用電解質溶液の全重量の約 0 . 0 1 から 8 0 % のように多くまでを占め得る。しかし、本発明の利点は、芳香族リン化合物が、通常、低レベルの添加で効果的であるということである。したがって、芳香族リン化合物は、好ましくは、電池用電解質溶液の全重量の 1 5 % 超を、より好ましくは 1 0 % を占めない。特に好ましい量は、電池用電解質溶液の全重量の 5 % までである。好ましい下限の量は、電解質溶液の全重量の少なくとも 0 . 1 % である。

【 0 0 2 8 】

電池用電解質溶液の他の主な成分は、リチウム塩、およびリチウム塩のための非水溶媒である。

50

【 0 0 2 9 】

リチウム塩は、電池用途に適するどのようなものであってもよく、それらには、無機リチウム塩、例えば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、および LiIO_4 、ならびに有機リチウム塩、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、および LiCF_3SO_3 が含まれる。 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が好ましいタイプであり、 LiPF_6 が、特に好ましいリチウム塩である。

【 0 0 3 0 】

リチウム塩は、適切には、少なくとも0.5モル/(1リットルの電解質溶液)、好ましくは少なくとも0.75モル/リットルで、3モル/リットルまで、より好ましくは1.5モル/リットルまでの濃度で存在する。

10

【 0 0 3 1 】

非水溶媒は、例えば、1種または複数の線状アルキルカーボネート、環状カーボネート、環状エステル、線状エステル、環状エーテル、アルキルエーテル、ニトリル、スルホン、スルホラン、シロキサンおよびスルトンを含み得る。上記のタイプのいずれかの2種以上の混合物が使用され得る。環状エステル、線状アルキルカーボネート、および環状カーボネートが、好ましいタイプの非水溶媒である。

【 0 0 3 2 】

適切な線状アルキルカーボネートには、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルなどが含まれる。適切な環状カーボネートには、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンなどが含まれる。適切な環状エステルには、例えば、 γ -ブチロラクトン、および γ -バレロラクトンが含まれる。環状エーテルには、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどが含まれる。アルキルエーテルには、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが含まれる。ニトリルには、モノニトリル、例えば、アセトニトリルおよびプロピオニトリル、ジニトリル、例えばグルタロニトリル、ならびにこれらの誘導体が含まれる。スルホンには、対称スルホン、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなど、非対称スルホン、例えば、エチルメチルスルホン、プロピルメチルスルホンなど、ならびにこれらの誘導体が含まれる。スルホランには、テトラメチレンスルホランなどが含まれる。

20

30

【 0 0 3 3 】

好ましい溶媒混合物のいくつかには、15:85から40:60の重量比の環状カーボネートと線状アルキルカーボネートの混合物；20:80から60:40の重量比の環状カーボネート/環状エステルの混合物；20~48:50~78:2~20の重量比の環状カーボネート/環状エステル/線状アルキルカーボネートの混合物；70:30から98:2の重量比の環状エステル/線状アルキルカーボネートの混合物；が含まれる。

【 0 0 3 4 】

特に重要な溶媒混合物は、15:85から40:60の重量比の炭酸エチレンと炭酸プロピレンの混合物；15:85から40:60の重量比の炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合物；20~48:50~78:2~20の重量比の炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ジメチルの混合物；ならびに、15:85から40:60の重量比の炭酸プロピレンと炭酸ジメチルの混合物；である。

40

【 0 0 3 5 】

電池用電解質溶液には、すでに挙げた成分以外に、様々な他の添加剤が存在し得る。これらには、例えば、グラファイト電極表面で固体電解質界面の形成を促進する添加剤；様々なカソード保護剤；リチウム塩安定化剤；リチウム堆積向上剤；イオン溶媒和向上剤；腐食防止剤；湿潤剤；難燃剤；および粘度低下剤が含まれ得る。これらのタイプの多くの添加剤が、Zhang、「A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries」、J. Power Sources 162(2006)1379~1394に記載されている。

50

【 0 0 3 6 】

固体電解質界面（S E I）形成を促進する作用剤には、様々な重合性のエチレン性不飽和化合物、様々な硫黄化合物、ならびに他の材料が含まれる。適切なカソード保護剤には、N，N - ジエチルアミノトリメチルシランおよび $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のような材料が含まれる。リチウム塩安定化剤には、 LiF 、トリス（2，2，2 - トリフルオロエチル）ホスファイト、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、フッ素化カルバメート、およびヘキサメチルホスホラミドが含まれる。リチウム堆積向上剤の例には、二酸化硫黄、ポリスルフィド、二酸化炭素、界面活性剤（例えばテトラアルキルアンモニウムクロリド）、パーフルオロオクタンスルホン酸のリチウム塩およびテトラエチルアンモニウム塩、様々なパーフルオロポリエーテルなどが含まれる。クラウンエーテルは、適切なイオン溶媒和向上剤であり得るし、様々なボレート化合物、ホウ素化合物およびボロール化合物もそうである。 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、および $\text{LiF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、アルミニウム腐食防止剤の例である。シクロヘキサン、トリアルキルホスフェートおよび特定のカルボン酸エステルは、湿潤剤および粘度低下剤として有用である。ある材料、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ は、電解質溶液において複数の機能を果たし得る。

10

【 0 0 3 7 】

上記の様々な他の添加剤は、合わせて、電池用電解質溶液の全重量の 20 % まで、好ましくは 10 % までを占め得る。

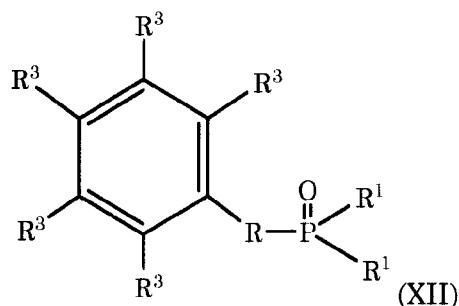
【 0 0 3 8 】

構造 I I I の化合物を含む電池用電解質は、構造 X I I に対応する芳香族モノホスフェート化合物も含み得る。

20

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】



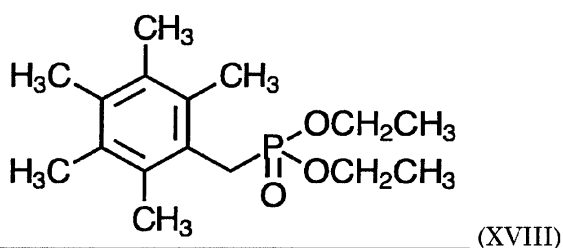
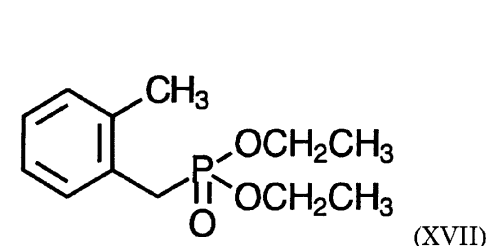
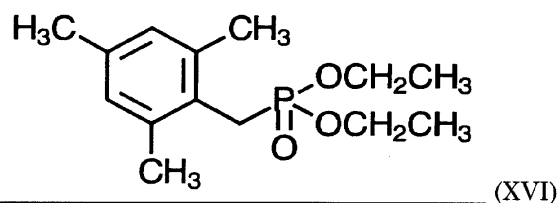
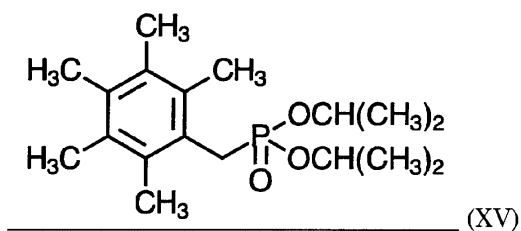
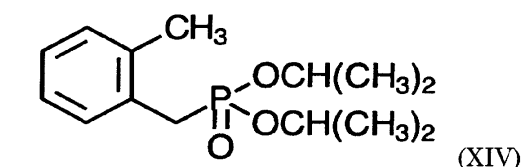
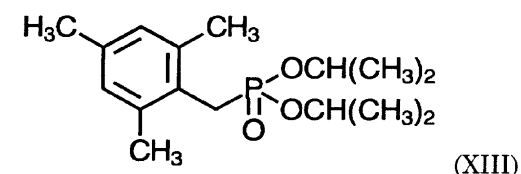
30

式中、各 R^3 、 R および R^1 は、構造 I および I I I に関して定義された通りである。構造 X I I の化合物の存在は、構造 I I I の化合物における x が 3 以上である場合に好ましい。構造 I I I の化合物と構造 X I I の化合物の重量比は、10 : 90 から 95 : 5 であり得るが、好ましくは、30 : 70 から 70 : 30、または 40 : 60 から 60 : 40 である。構造 X I I の化合物の存在は、 x が 3 以上である構造 I I I の化合物と併せて、構造 I I I（式中、 x は 3 以上である）の化合物だけが存在する場合に比べて、電池用電解質を、より貯蔵安定性にすることが見出された。構造 X I I の適切な化合物の例は、以下である。

40

【 0 0 4 0 】

【化 7】



【 0 0 4 1 】

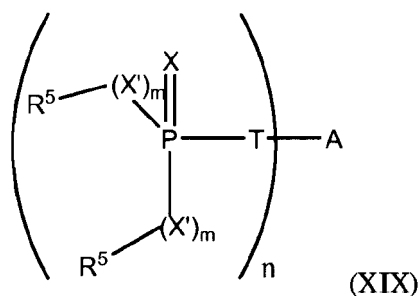
好ましい電池用電解質は、(a)少なくとも1種のリン-硫黄化合物、(b)脂肪族炭素-炭素不飽和を含む少なくとも1種のカーボネート、(c)少なくとも1種のスルトン化合物、または(d)これらのいずれかの2種以上の混合物を含む。これらの化合物の1種または複数の存在は、これらの電解質溶液を含む電池のサイクル安定性を、さらには、サイクル繰返し後の溶液の熱安定性を、かなり向上させることが見出された。これらの化合物は、個々に、または集合として、電池用電解質溶液の全重量の0.001から20パーセントを占め得る。好ましい下限は、同じく電池用電解質溶液の全重量に対して、少なくとも0.01重量パーセントであり、好ましい上限量は10重量パーセントである。

【 0 0 4 2 】

適切なリン-硫黄化合物は、WO 08/88487に記載されており、その開示は、参照として本明細書に組み込まれる。このようなリン-硫黄化合物は、構造XIXによって表される。

【 0 0 4 3 】

【化 8】



式中、Xは、酸素または硫黄であり、Tは、共有結合、酸素または硫黄であるが、但し、XおよびTの少なくとも一方は硫黄であり、各X'は、独立に、酸素または硫黄であり、

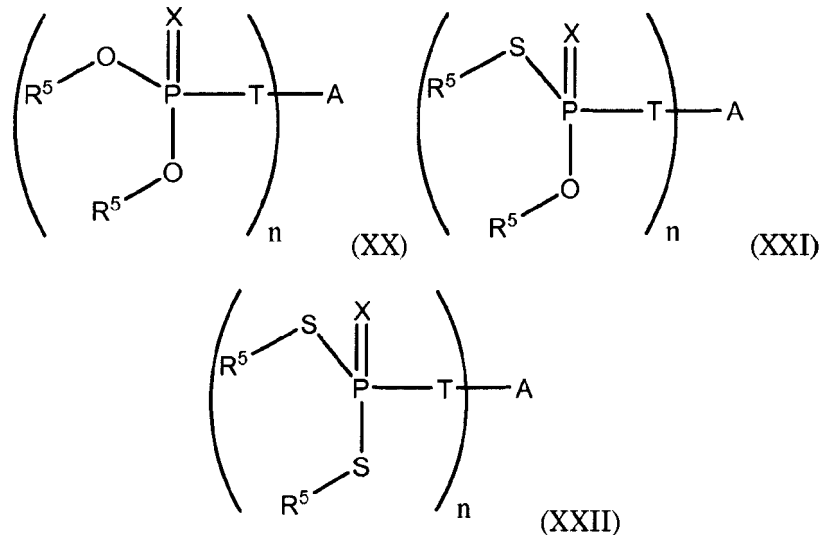
各 m は、独立に、 X' が酸素である場合、ゼロまたは 1 であり、 X' が硫黄である場合、ゼロ、1 または 2 であり、 n は、少なくとも 1 であり、好ましくは少なくとも 2 であり、各 R^5 は、独立に、非置換であるか、または不活性置換されたヒドロカルビル基であるか、あるいは、 R^5 基は一緒になって、非置換であるか、または不活性置換された 2 価の有機基を形成しており、 A は、有機連結基である。

【0044】

適切なリン - 硫黄添加剤の特定の有用なタイプは、構造 XX 、 XXI 、および $XXII$ によって表すことができる。

【0045】

【化 9】



式中、 R 、 X 、 T 、 A および n は、構造 XIX に関して記載された通りであり、 X および T の少なくとも一方は硫黄である。構造 XIX 、 XX 、 XXI および $XXII$ において、 T は、好ましくは、酸素または硫黄であり、最も好ましくは硫黄である。 X は、好ましくは硫黄であり、 n は好ましくは少なくとも 2 である。構造 XIX 、 XX 、 XXI または $XXII$ において、 R^5 基は、例えば、非置換であるか、もしくは不活性置換された脂肪族基、脂環式基または芳香族基であり得る。「不活性」置換基は、添加剤の SEI 形成特性をそれ程妨げないものである。不活性置換基は、例えば、エーテル、エステル、カルボニルまたはオキシラン基などのような酸素含有基であり得る。不活性置換基は、第 1 級、第 2 級または第 3 級アミノ基、イミノ基、アミド基またはニトロ基のような窒素含有基であり得る。不活性置換基は、硫黄、リンなどのような他のヘテロ原子を含み得る。

【0046】

ヒドロカルビル基は、本発明の目的では、水素および炭素原子だけを含む基である。ヒドロカルビル基は、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらのタイプの 2 つ以上の何らかの組合せであり得る。

【0047】

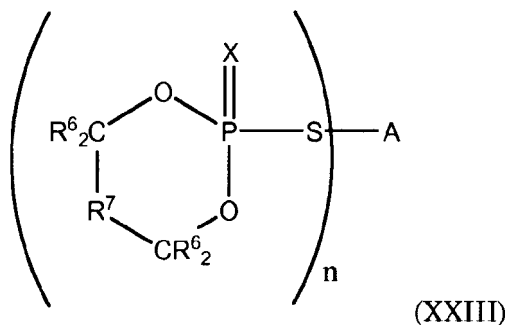
構造 XIX 、 XX 、 XXI 、または $XXII$ における R^5 基は、好ましくは、非置換であるか、または不活性置換された低級アルキル（例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 t -ブチルなど）である。別の好ましい実施形態において、例えば、下の構造 $XXIII$ に示されるように、2 つの R^5 基は一緒になって、それぞれ、 $-(X')_m-P-(X')_m-$ 、 $-O-P-O-$ 、 $-S-P-O-$ 、または $-S-P-S-$ の結合と共に環構造を完成する 2 価の有機基を形成している。

【0048】

特に好ましいリン - 硫黄添加剤は、構造 $XXIII$ によって表される化合物である。

【0049】

【化 10】



10

式中、X、n、およびAは、構造X I Xに関して記載された通りであり（Xは好ましくは硫黄である）、各R⁶は、独立に、水素、アルキル、または不活性置換されたアルキルであり、R⁷は、共有結合または2価の連結基である。構造X X I I Iにおいて、R⁶基は、好ましくは、水素または低級アルキルであり、より好ましくは水素である。R⁷は、好ましくは、直鎖もしくは分岐状ヒドロカルビル基、-O-、または共有結合である。より好ましいR⁷基は、R⁶₂C基に直接結合した1個または複数の炭素原子でgem-2置換されたヒドロカルビル基である。R⁷基は、最も好ましくは、R⁷基が（ジメチル）メチレンである場合のように、ジアルキル置換されたメチレンである。

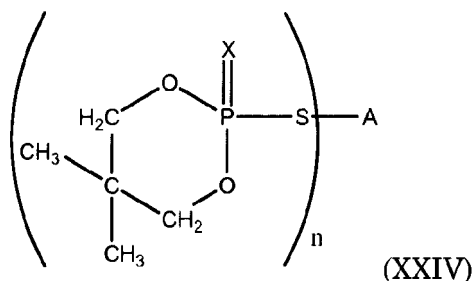
【0050】

20

特に好ましいタイプのリン-硫黄添加剤は、構造X X I Vによって表される。

【0051】

【化 11】



30

ここで、X、nおよびAは、構造X I Xに関して記載された通りである。Xは、好ましくは、硫黄である。

【0052】

構造X I X ~ X X I VにおけるA基は、有機連結基である。有機連結基は、様々な可能な構造を有し得る。有機連結基は、-T-結合（構造X I X ~ X X I Iにおいて）、または-S-原子（構造X X I I IおよびX X I Vにおいて）に共有結合している。-T-または-S-結合は、有機連結基Aの炭素原子に結合していても有機連結基Aのヘテロ原子に結合していてもよいが、好ましくは、炭素原子に結合している。その炭素原子は、好ましくは、第1級または第2級炭素原子（すなわち、1または2個の別の炭素原子に結合している）であるが、第3級炭素原子（すなわち、3個の別の炭素原子に結合しているもの）は好ましが劣る。

40

【0053】

有機連結基Aの1つのタイプは、非置換であるか、または不活性置換されたヒドロカルビル基である。有機連結基Aは、任意の数の炭素原子を含み得るが、1個のリン原子当たりの分子量が、約1000ダルトンを超えず、より好ましくは約750ダルトンを超えず、特に500ダルトン未満であることが好ましい。リン-硫黄添加剤は、5から50重量%、またはこれを超える硫黄を含み得る。有機連結基Aは、脂肪族（線状または分岐状）、脂環式、芳香族、またはこれらの何らかの組合せであり得る。有機連結基Aの価数は、nに等しい。

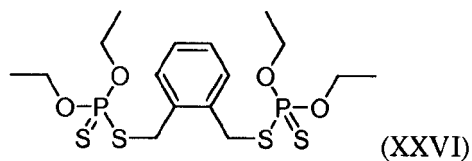
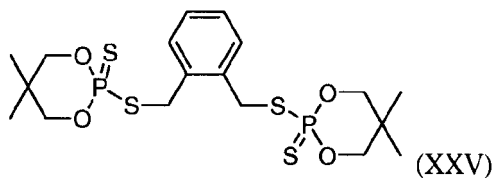
50

【 0 0 5 4 】

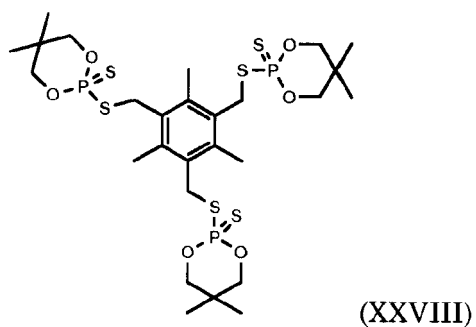
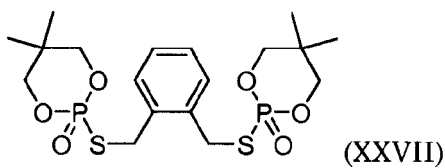
構造 X I X ~ X X I V での連結基 A の好ましい 1 つのタイプは、ベンジル炭素原子を通して、- T - または - S - 結合に（場合に応じて）結合している。このタイプの A 基を含むリン - 硫黄添加剤の具体例は、次のように、構造 X X V ~ X X X I V に示される。

【 0 0 5 5 】

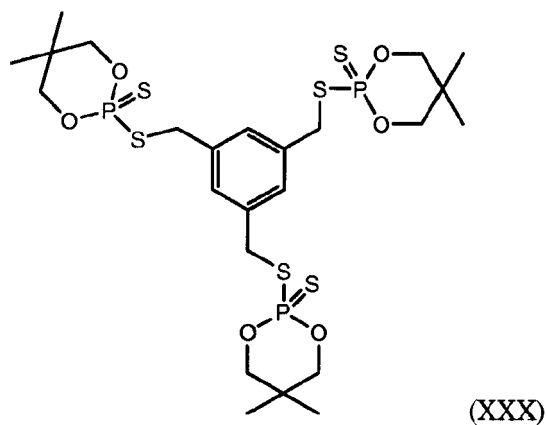
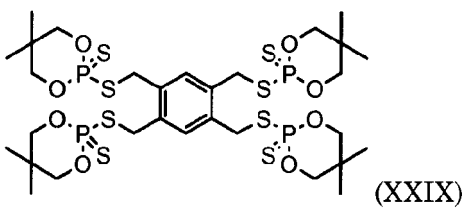
【 化 1 2 】



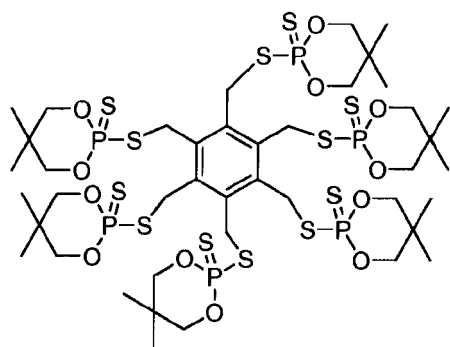
10



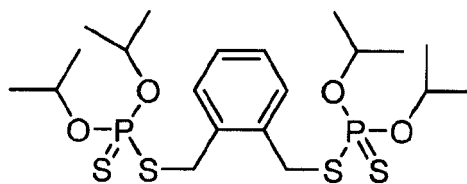
20



30

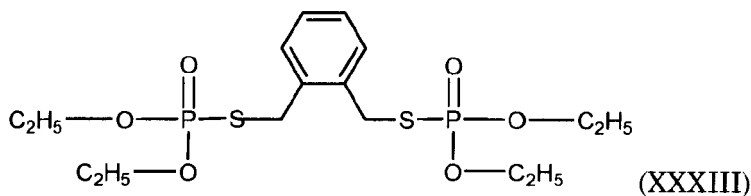


(XXXI)

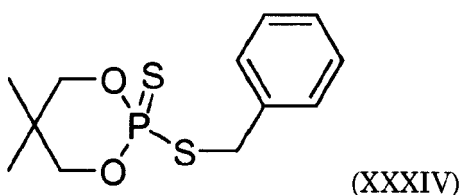


(XXXII)

10



(XXXIII)



(XXXIV)

20

【 0 0 5 6 】

リン - 硫黄基が、A 基の芳香族環に直接結合していることもまた可能である。

【 0 0 5 7 】

脂肪族炭素 - 炭素不飽和を有する適切なカーボネート化合物には、炭酸ビニリジン、炭酸ビニルエチル、炭酸アリルエチルなどが含まれる。

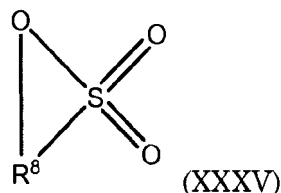
【 0 0 5 8 】

スルトン化合物は、ヒドロキシルスルホン酸の環状スルホン酸エステルである。それらは、次のように、構造 X X X V によって表すことができる。

30

【 0 0 5 9 】

【 化 1 3 】



(XXXV)

式中、 R^8 は、環構造が 5 から 7 個の原子を含むようなアルキレン基である。 R^8 基は、アルキル基により置換されていてもよい。適切なスルトン化合物の例は、1, 3 - プロパンスルトンである。

40

【 0 0 6 0 】

電池用電解質溶液は、リチウム塩、芳香族リン化合物、および使用され得る他の任意の添加剤を、非水溶媒に溶かすこと、または分散させることによって、都合よく調製される。混合の順序は、通常、決定的に重要ではない。得られる電池用電解質溶液の水含量は、できるだけ少なくすべきである。50 ppm 以下の水含量が望ましく、より好ましい水含量は 30 ppm 以下である。様々な成分が、電解質溶液を生成する前に、個別に乾燥されてもよい、および / または、配合された電解質溶液が、残留水を除去するために乾燥されてもよい。選択される乾燥方法は、電解質溶液の様々な成分を劣化または分解させるべき

50

ではなく、それらの間の望ましくない反応を促進すべきではない。熱による方法を用いることができ、モレキュラーシーブのような乾燥剤を用いることもできる。

【0061】

本発明の電池用電解質溶液を含む電池は、いずれの有用な構成のものであってよい。典型的な電池の構成は、アノードおよびカソードを、イオンがアノードとカソードの間の電解質溶液を通して移動できるように、アノードとカソードの間に置かれるセパレータおよび電解質溶液と共に、含む。組立品は、通常、ケースにパッケージ化される。電池の形状は限定されない。電池は、らせん状に巻かれたシート電極およびセパレータを含むシリンダー型であり得る。電池は、ペレット電極およびセパレータの組合せを含む、インサイドアウト構造を有するシリンダー型であってもよい。電池は、重ね合わされた電極およびセパレータを含むプレート型であってもよい。

10

【0062】

適切なアノード材料には、例えば、天然または人工グラファイト、炭化ピッチ、炭素繊維、グラファイト化中間相マイクロスフィア、ファーンズブラック、アセチレンブラック、および様々な他のグラファイト化材料のような炭素質材料が含まれる。炭素質材料は、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、イソブレンゴム、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリエチレンまたはニトロセルロースのようなバインダーを用い、一体に固められていてもよい。適切な炭素質アノード、およびそれらの製造方法は、例えば、米国特許第7169511号に記載されている。

20

【0063】

他の適切なアノード材料には、リチウム金属、リチウム合金、および他のリチウム化合物、例えばチタン酸リチウムアノードが含まれる。

【0064】

適切なカソード材料には、無機化合物、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属/リチウム複合酸化物、リチウム/遷移金属複合ホスフェート、遷移金属硫化物、金属酸化物、および遷移金属シリケートが含まれる。遷移金属酸化物の例には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、および TiO_2 が含まれる。遷移金属/リチウム複合酸化物には、リチウム/コバルト複合酸化物(その基本組成は、ほぼ $LiCoO_2$ である)、リチウム/ニッケル複合酸化物(その基本組成は、ほぼ $LiNiO_2$ である)、およびリチウム/マンガン複合酸化物(その基本組成は、ほぼ $LiMn_2O_4$ 、または $LiMnO_2$ である)が含まれる。これらの場合のそれぞれにおいて、コバルト、ニッケルまたはマンガンの部分は、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、またはZrのような1種または2種の金属と置き換えられていてもよい。リチウム/遷移金属複合ホスフェートには、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、リン酸コバルトリチウム、リン酸マンガン鉄リチウムなどが含まれる。有用な金属酸化物の例には、 SnO_2 および SiO_2 が含まれる。有用な金属シリケートの例には、オルトケイ酸鉄リチウムが含まれる。

30

【0065】

電極は、それぞれ、通常、集電体と電気的に接触している、または集電体上に形成されている。アノードに適する集電体は、金属または金属合金、例えば、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼などからなる。カソードに適する集電体には、アルミニウム、チタン、タンタル、これらの2種以上の合金などからなるものが含まれる。

40

【0066】

セパレータは、アノードとカソードが互いに接触し、短絡するに至ることを防ぐために、アノードとカソードの間に置かれる。セパレータは、都合よくは、非導電性材料から製造される。それは、動作条件下に、電解質溶液、または電解質溶液の成分のいずれかと反応性である、またはそれらに溶けるべきではない。ポリマーセパレータが、通常、適切である。セパレータを形成するのに適するポリマーの例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシ

50

ロキサン、ポリエーテルスルホンなどが含まれる。

【0067】

電解質溶液は、セパレータを通して透過できなければならない。この理由で、セパレータは、通常、多孔質であり、多孔質シート、不織布または織布などの形態である。セパレータの多孔度は、通常、20%以上で、90%のような大きさに達する。好ましい多孔度は30から75%である。細孔は、それらの最長寸法が、通常、0.5ミクロン以下であり、好ましくは、0.05ミクロンまでである。セパレータは、通常、少なくとも1ミクロンの厚さであり、50ミクロンの厚さまで達し得る。好ましい厚さは5から30ミクロンである。

【0068】

電池は、好ましくは、リチウム2次（再充電可能）電池である。このような電池では、放電反応は、アノードから電解質溶液へのリチウムイオンの溶解またはリチウム離脱（delithiation）、および同時に起こるカソードへのリチウムイオンの組入れを含む。充電反応は、逆に、電解質溶液からアノードへのリチウムイオンの組入れを含む。充電時に、リチウムイオンはアノード側で減少し、同時に、カソード材料中のリチウムイオンが電解質溶液に溶ける。

【0069】

本明細書に記載されている芳香族リン化合物の存在は、熱劣化および暴走反応に対して電解質溶液を安定化すること、および／または、さもなければ電解質が燃え出す能力を低下させること、によって電池の安全性および電池の寿命を向上させる。熱劣化および暴走反応は、（1）電池への機械的損傷、これは、電池構造内部に短絡を生じさせ得る；（2）電池の熱的酷使、これは、主に、高温条件下での電池の保管および／または作動に起因する；および（3）過充電または電氣的短絡の生成のような電氣的条件；を含めて、いくつかの事情に起因して起こり得る。

【0070】

過充電の状況は、リチウムに樹枝状構造を生成させ得る。樹枝状構造は、電解質溶液を通して、またカソードとアノードの間のセパレータを貫いて延び、短絡を引き起こし得る。短絡は、非常に短い時間に渡って、電解質溶液を通して非常に大きな電流が流れることを許し、熱を放出し得るので、この熱が、電解質溶液の劣化を、または暴走反応の発生をさえも引き起こし得る。暴走反応は、難燃剤または熱暴走防止剤が存在しなければ、電解質溶液の発火さえも引き起こし得る。たとえ電解質溶液が燃え出さないとしても、暴走反応によって放出される熱は、電池の寿命をひどく短くし得る。

【0071】

非常に驚くべきことに、芳香族リン化合物の存在は、悪影響を及ぼすよりはむしろ、ある場合には、電池容量利用率、放電出力特性および／またはサイクル安定性を向上させ得ることが見出された。

【0072】

サイクル安定性は、所与の充電／放電速度で、一定の回数の充電／放電サイクルを通して電池を作動させ、評価の開始時および終了時に電池の容量を測定することによって、評価できる。容量は、電池が充電され放電され続けるにつれて、低下する傾向がある。例えば、100回の1C充電／放電サイクルの後、電池の容量は、しばしば、開始時の容量の60～70%に低下する。しかし、電池の電解質溶液が、芳香族リン化合物に加えて、上に記載された、1種または複数のリン-硫黄化合物、炭素-炭素不飽和を含むカーボネート、および／またはスルトン化合物を含む場合、サイクル安定性は、かなりより良好である傾向があり、100回の1C充電／放電サイクルの後、しばしば、80%以上の容量保持に近づく。

【0073】

本発明の電池は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグ-インハイブリッド電気自動車、航空宇宙産業、e-バイクなどのような産業用途に使用され得る。本発明の電池はまた、多数の電気および電子デバイス、例えば、とりわけ、コンピュータ、カメラ、

10

20

30

40

50

ビデオカメラ、携帯電話、PDA、MP3および他の音楽プレイヤー、テレビ、玩具、ビデオゲームプレイヤー、家庭電気器具、動力工具、医療デバイス（例えば、ペースメーカーおよび除細動器）を作動させるのにも有用である。

【0074】

以下の実施例は、本発明を例示するために記載されるが、本発明の範囲を限定しようとするものではない。全ての部およびパーセンテージは、特に断らなければ、重量に基づく。

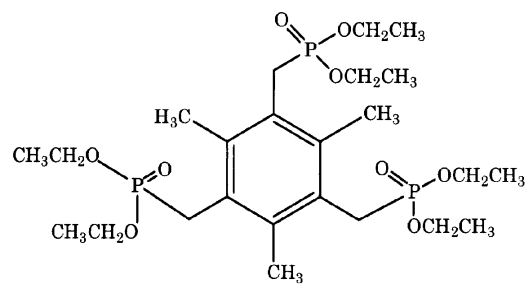
【0075】

次の芳香族リン化合物が、以下の実施例において、添加剤として評価される。

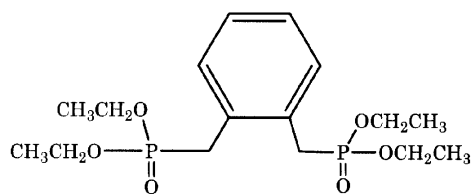
【0076】

10

【化14】

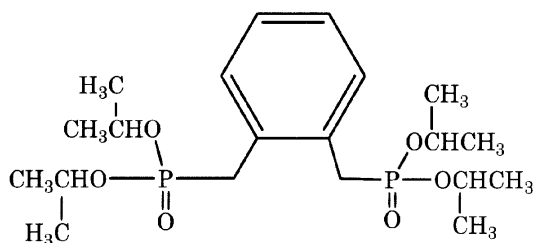


APC1

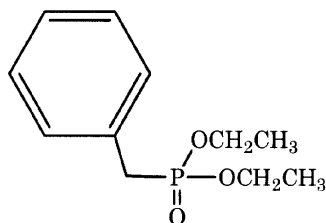


APC2

20

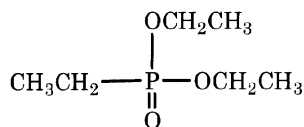


APC3

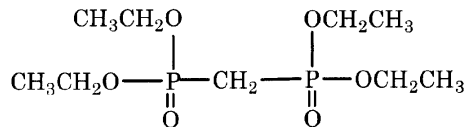


APC4 (比較)

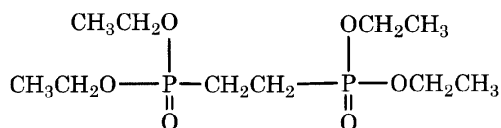
30



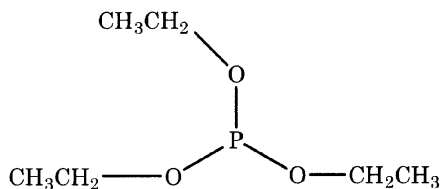
APC5 (比較)



APC6 (比較)



APC7 (比較)



APC8 (比較)

40

【実施例】

【0077】

(実施例1～5および比較電池A～F)

炭酸エチレンおよび炭酸ジエチルの50/50（体積による）混合物中、1.0MのL

50

i P F₆ 溶液からなる対照電池用電解質溶液を、L i C o O₂ のカソード、メソカーボンマイクロビーズ (M e s o c a r b o n M i c r o b e a d (M C M B)) グラファイトのアノード、およびポリオレフィンセパレータを有する 2 0 2 5 ボタン電池に導入する。ボタン電池は比較電池 A と呼ばれる。比較電池 A についての 4 C 放電曲線を、M a c c o r 4 0 0 0 電池試験機を用い、周囲温度で、2 回の C / 1 0 サイクルと、その後の 5 回の 4 C サイクルを用いて作成する。その試験による代表的放電曲線を、図 1 ~ 4 のそれぞれにおいて、曲線「A」として示す。

【 0 0 7 8 】

電池実施例 1 を、電解質溶液が 5 重量パーセントの A P C 1 を含むことを除いて、同様に製造する。電池実施例 1 を、比較電池 A におけると同様に試験する。その試験による代表的放電曲線を、図 1 ~ 3 のそれぞれにおいて、曲線 1 として示す。

10

【 0 0 7 9 】

電池実施例 2 は、電解質溶液が A P C 1 の代わりに 5 重量パーセントの A P C 2 を含むことを除いて、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。代表的放電曲線を、図 1 ~ 3 のそれぞれにおいて、曲線 2 として示す。

【 0 0 8 0 】

電池実施例 3 は、電解質溶液が A P C 1 の代わりに 5 重量パーセントの A P C 3 を含むことを除いて、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。代表的放電曲線を、図 2 において、曲線 3 として示す。

【 0 0 8 1 】

20

比較電池 B ~ F は、電解質溶液が A P C 1 の代わりに、5 重量パーセントの A P C 4、A P C 5、A P C 6、A P C 7 および A P C 8 をそれぞれ含むことを除いて、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。これらの各々に対する代表的放電曲線を、図 1 において曲線 B および C として、図 2 において曲線 D および F として、また図 3 において曲線 F として示す。

【 0 0 8 2 】

図 1 ~ 4 における放電曲線は、電池が、送り出される充電容量に関して、費やされる際に、電池によって生成される電圧の変化を、電極材料 (この場合、L i C o O₂ カソード) の全量によって規格化して示す (いわゆる、「比容量」) 。望まれる性能は、電池が特定の電圧ウィンドウ内 (これは、この場合、2 . 5 から 4 . 2 ボルトである) で費やされる間に、電池が可能な限り多くの比容量を送り出すことである。図 1 ~ 3 において、曲線 A は、比較電池 A (これは、A P C 添加剤なしの対照電解質溶液を含む) によって生成される電圧が、約 7 5 ~ 8 0 m A h / g の比容量が送り出された後で、2 . 5 ボルトに下がることを示す。

30

【 0 0 8 3 】

電池実施例 1 は、5 w t % の A P C 1 の存在にもかかわらず、この放電試験において、はるかに良好な性能を示す。4 C 放電速度で、1 0 0 m A h / g を超える比容量が、上記の電圧ウィンドウ内で、電池によって送り出される。

【 0 0 8 4 】

電池実施例 2 もまた、この放電試験で、電池実施例 2 と同じほど良好ではないが、対照より良好な性能を示す。図 1 ~ 3 における曲線 2 は、電池実施例 2 が、指定の電圧ウィンドウ内で、8 5 ~ 9 0 m A h / g の比容量を送り出すことを示す。電池実施例 1 と同じく、芳香族リン化合物の存在は、この放電試験で、対照 (比較電池 A) に比べて、電池性能を向上させている。

40

【 0 0 8 5 】

電池実施例 3 は、この放電試験で、比較試料 A より、ほんの僅かに悪い性能を示す。電池実施例 3 は、上記の電圧ウィンドウ内で、7 2 ~ 7 5 m A h / g の比容量を送り出す。

【 0 0 8 6 】

電池実施例 3 は、この試験で、比較電池 B ~ F の各々より優れた性能を示す。比較電池 B、C および E の場合には、放電試験での性能は、電池実施例 3 のそれより、はるかに悪

50

いが、比較電池 F の場合には、その性能は、電池実施例 3 の性能にいくぶん近いが、それでもやはりそれより劣っている。

【 0 0 8 7 】

上記の様々な実施例および比較試料は、電池用電解質溶液におけるリン系添加剤の存在が、電池の電気的特性に、如何に予測できない仕方では影響を及ぼし得るかを例示する。通常、リン含有化合物の添加は、いくらか悪い影響を及ぼすが、その影響の大きさは、かなり異なり得る（例えば、比較電池 B、C、および D の性能を、比較電池 D および F ならびに電池実施例 1 の性能と比較）。しかし、本発明による芳香族リン化合物の存在は、電池実施例 1 および 2 におけるように、比容量に、有益な影響を及ぼし得る、あるいは、せいぜい、僅かな有害な影響だけを及ぼし得る（電池実施例 3 におけるように）。さらに、電池実施例 2 での結果を電池実施例 3 での結果と、また比較電池 E の結果を比較電池 F と比較することによって分かるように、様々なリン含有化合物の間の僅かな構造上の相違が、放電曲線に非常に顕著な影響を及ぼすことがある。

10

【 0 0 8 8 】

電池実施例 1 の再現物 (duplicate) を調製する。電池試料 1 の再現物について、4 C 放電曲線を、今回は 2 回の C / 10 サイクルと、その後の 5 回のサイクル（それぞれ、C / 2、1 C、2 C および 4 C）を用いること以外は、前と同様に求める。その試験による代表的放電曲線を、図 4 に曲線「1」として示す。

【 0 0 8 9 】

電池実施例 4 は、僅か 1 重量 % の APC 1 が存在すること以外は、電池実施例 1 と同じである。電池実施例 4 を、電池実施例 1 の再現物と同様に試験する。その試験による代表的放電曲線を、図 4 に曲線「4」として示す。

20

【 0 0 9 0 】

電池実施例 5 は、10 重量 % の APC 1 が存在すること以外は、電池実施例 1 と同じである。電池実施例 5 を、電池実施例 1 の再現物および電池実施例 4 と同様に試験する。その試験による代表的放電曲線を、図 4 に曲線「5」として示す。

【 0 0 9 1 】

比較のために、比較試料 A（リン含有添加剤を含まない対照）の再現物を、同様に評価する。その試験による代表的放電曲線を、図 4 に曲線「A」として示す。

【 0 0 9 2 】

30

図 4 に見られるように、電池実施例 1、4 および 5 のそれぞれは、リン含有添加剤の存在にもかかわらず、放電試験で、比較試料 A が示す性能より、はるかに良好な性能を示す。

【 0 0 9 3 】

比較試料 A および電池実施例 1 の電解質溶液の熱安定性を、充電した LiCoO_2 カソード材料の存在下に、示差走査熱量測定 (DSC) を用い試験する。比較試料 A の電解質溶液は、約 220 で始まる大きな発熱を生じさせ、その温度で大量の熱分解が始まることを示す。電池実施例 1 の電解質溶液は、約 250 の温度に達するまで、如何なる発熱も生じさせず、放出される熱量は、対照によって放出される熱量よりはるかに少ない。したがって、5 % の量の APC 1 の添加は、熱分解の開始温度をかなり上昇させ、さらには、熱分解での熱の放出速度を低下させる。

40

【 0 0 9 4 】

(実施例 6 ~ 9)

電池実施例 1 の再現物に、100 回の 1 C 充電 / 放電サイクルにかける。電池の比容量を各サイクルで測定する。100 回の充電 / 放電サイクルの終了時に、電池実施例 1 の比容量は、開始時の容量の約 58 % に低下した。

【 0 0 9 5 】

電池実施例 6 を、この場合、電池用電解質溶液が、構造 XXVI のリン - 硫黄化合物もまた 0.2 重量パーセント含むこと以外は、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。100 回の 1 C 充電 / 放電サイクルの後、この電池は、その開始時の容量の約 75 % を保持

50

する。したがって、ほんの少量のこのリン - 硫黄化合物の添加は、容量保持にかなりの利益をもたらすことが分かる。

【 0 0 9 6 】

電池実施例 7 を、この場合、電池用電解質溶液が、構造 X X X I V のリン - 硫黄化合物もまた 0 . 2 重量パーセント含むこと以外は、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。1 0 0 回の 1 C 充電 / 放電サイクルの後、この電池は、その開始時の容量の約 8 1 % を保持する。やはり、リン - 硫黄化合物が、容量保持にかなりの利益をもたらす。

【 0 0 9 7 】

電池実施例 8 を、この場合、電池用電解質溶液が、2 . 0 重量パーセントの炭酸ビニリデンもまた含むこと以外は、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。1 0 0 回の 1 C 充電 / 放電サイクルの後、この電池は、その開始時の容量の約 7 8 % を保持する。

【 0 0 9 8 】

電池実施例 9 を、この場合、電池用電解質溶液が、2 . 0 重量パーセントの 1 , 3 - プロパンスルトンもまた含むこと以外は、電池実施例 1 と同様に製造し、試験する。1 0 0 回の 1 C 充電 / 放電サイクルの後、この電池は、その開始時の容量の約 7 6 % を保持する。

【 0 0 9 9 】

電池実施例 1 および 6 の再現物試料に、2 0 0 回の 1 C 充電 / 放電サイクルを繰り返す。次いで、それぞれの電解質溶液の熱安定性を、前述のようにして評価する。電池実施例 1 からの電解質溶液は、約 2 3 5 から 2 6 0 の範囲の温度で発熱を示すが、電池実施例 6 の電解質溶液は、約 2 8 0 で発熱を示す。このデータは、芳香族リン化合物に加えてのリン - 硫黄化合物の存在が、サイクル後の電解質の熱安定性をかなり向上させることを示す。これらの結果は、最適な電極構造または容量バランスの選択を通じて電池の全体としての性能を最適化しようとする試みをたとえ行わなかったとしても、得られる。

【 0 1 0 0 】

(実施例 1 0 ~ 1 2)

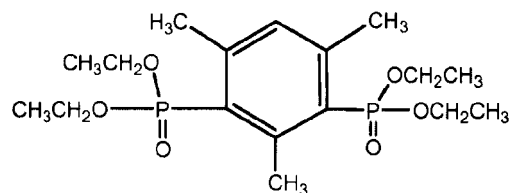
電池用電解質溶液が 6 重量 % の A P C 1 を含むこと以外は、電池実施例 1 に関して記載したものと同一である電池 (実施例 1 0) を製造し、形成サイクル (formation cycle) にかける。次いで、電池を、1 C の速度で 4 . 2 V まで定電流で充電し、その後、4 . 2 V の定電位で放電し、その間に、電流は C / 1 0 未満に低下する。電池を、短絡を生じない様に、アルゴン雰囲気下で分解する。電極を、炭酸ジエチル溶媒で洗って、残留する塩および電解質溶液を除去し、真空下に乾燥させる。ほぼ等しい重量の電極および回収した電解質溶液を、アルゴンの下で、D S C パンに充填し、密封する。この試料を D S C にかける。実施例 1 と同様に、材料は、約 2 5 0 まで発熱を示さず、主な発熱ピークは、約 2 9 0 に現れる。

【 0 1 0 1 】

電池実施例 1 1 を、電池用電解質溶液が、A P C 1 を 3 % だけ含み、また、次の構造を有する化合物も 3 % 含むこと以外は、実施例 1 0 と同じに製造し、試験する。

【 0 1 0 2 】

【 化 1 5 】



D S C 試験で、この材料は、約 2 4 0 で中程度の発熱を、3 0 0 近くで、より急激な発熱を示す。

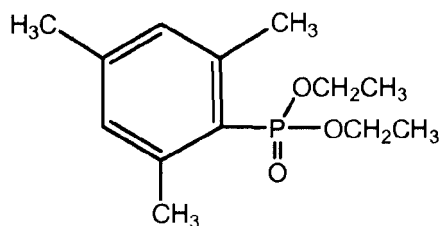
【 0 1 0 3 】

電池実施例 1 2 を、電池用電解質溶液が、A P C 1 を 3 % だけ含み、また、次の構造を

有する化合物も 3 % 含むこと以外は、実施例 10 と同じに製造し、試験する。

【0104】

【化16】



10

DSC 試験で、この材料は、約 240 で中程度の発熱を、300 近くで、より急激な発熱を示し、実施例 11 のそれに非常に似ている。

【0105】

実施例 10 ~ 12 は、全て、出力特性性能試験で非常に似た性能を示す。

【0106】

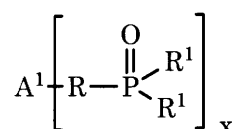
実施例 10 ~ 12 での新鮮な電池用電解質溶液を、室温で 9 週間、密封したボトルに保存する。実施例 10 の溶液は、保存の間に、非常に濁ったが、実施例 11 および 12 のものは透明なままである。芳香族リン化合物の混合物の存在は、電解質溶液の貯蔵安定性を向上させることが分かる。

本発明は、以下の態様を包含するものである。

20

< 1 > 少なくとも 1 種のリチウム塩、およびリチウム塩が溶ける非水溶媒を含む電池用電解質溶液であって、該電池用電解質溶液の 0.01 から 80 重量 % が、構造：

【化26】



[式中、 A^1 は、1 つまたは複数の芳香族環を含む基であり；各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ A^1 基の芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、12 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 12 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており；x は、少なくとも 2 の整数である]

30

によって表される少なくとも 1 種の芳香族リン化合物である電池用電解質溶液。

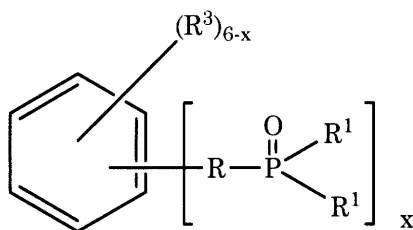
< 2 > 各 R^1 が、1 から 4 個の炭素原子を含むアルコキシル基である、上記 < 1 > に記載の電池用電解質溶液。

< 3 > 各 R が、メチレン、エチレンまたはイソプロピレンである、上記 < 1 > または < 2 > に記載の電池用電解質溶液。

< 4 > 前記芳香族リン化合物が、構造：

40

【化27】



[式中、各 R^3 は、独立に、水素、 C_{1-3} アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から

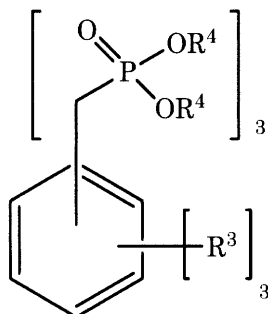
50

3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または C_{2-3} アルキレンであり、各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含み得る 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており； x は、少なくとも 2 の整数である]

を有する、上記 < 1 >、< 2 > または < 3 > に記載の電池用電解質溶液。

< 5 > 前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 2 8】



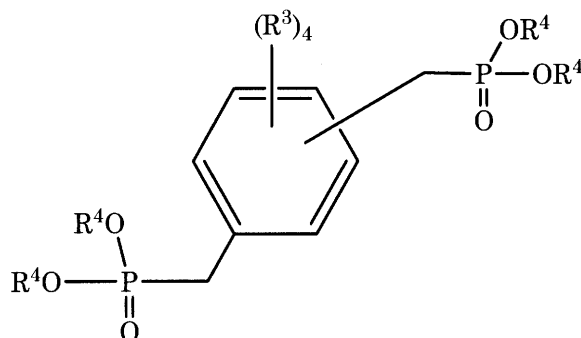
[式中、 R^3 は、独立に、水素、 C_{1-3} アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または C_{2-3} アルキレンであり、各 R^4 は、独立に、1 から 8 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルキレンである]

を有する、上記 < 4 > に記載の電池用電解質溶液。

< 6 > 各 R^4 が、独立に、メチル、エチルまたはイソプロピルであり、各 R^3 が、独立に、水素または C_{1-3} アルキルである、上記 < 5 > に記載の電池用電解質溶液。

< 7 > 前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 2 9】



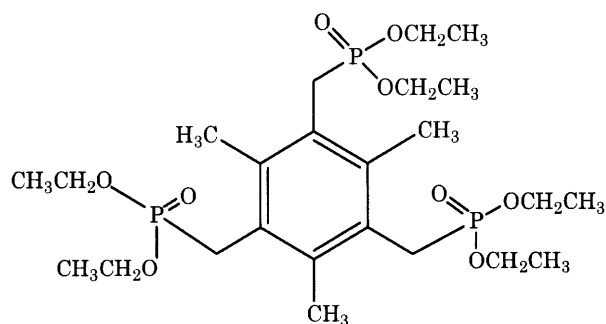
[式中、 R^3 は、独立に、水素、 C_{1-3} アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または C_{2-3} アルキレンであり、各 R^4 は、独立に、1 から 8 個の炭素原子を有するアルキルである]

を有する、上記 < 4 > に記載の電池用電解質溶液。

< 8 > 各 R^4 が、独立に、メチル、エチルまたはイソプロピルであり、各 R^3 が、独立に、水素または C_{1-3} アルキルである、上記 < 7 > に記載の電池用電解質溶液。

< 9 > 前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 3 0】

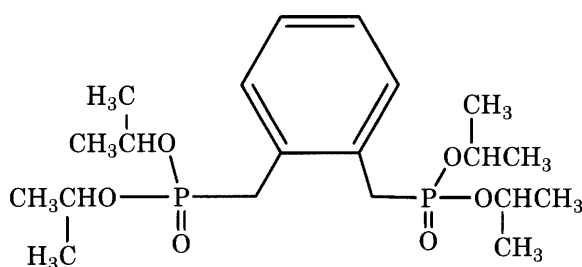


10

を有する、上記＜ 1 ＞に記載の電池用電解質溶液。

＜ 1 0 ＞ 前記芳香族リン化合物が、構造：

【化 3 1】

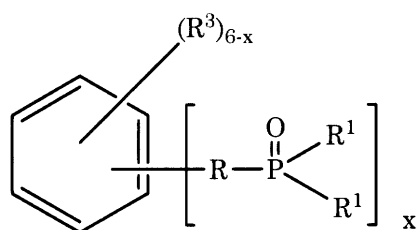


20

を有する、上記＜ 1 ＞に記載の電池用電解質溶液。

＜ 1 1 ＞ 次の構造を有する少なくとも 2 種の芳香族リン化合物：

【化 3 2】



30

〔式中、各 R^3 は、独立に、水素、 $C_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、各 R は、独立に、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ A 基の芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成しており；少なくとも 1 種の前記芳香族リン化合物では、 x は少なくとも 3 であり、別の少なくとも 1 種の前記芳香族リン化合物では、 x は 2 である〕

40

を含む、上記＜ 1 ＞、＜ 2 ＞または＜ 3 ＞に記載の電池用電解質溶液。

＜ 1 2 ＞ 前記溶媒が、線状アルキルカーボネート、環状カーボネート、エステル、アルキルエーテル、ニトリル、スルホン、スルホラン、シロキサン、およびスルトンから選択される少なくとも 1 種の材料を含む、上記＜ 1 ＞から＜ 1 1 ＞のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

50

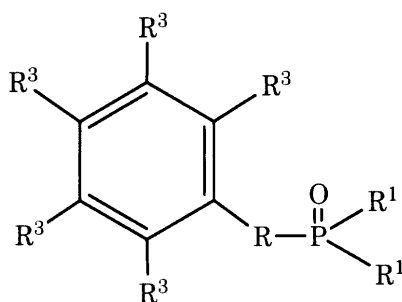
< 1 3 > 前記溶媒が、少なくとも 1 種の線状アルキルカーボネート、少なくとも 1 種の環状カーボネート、またはこれらの混合物を含む、上記 < 1 2 > に記載の電池用電解質溶液。

< 1 4 > 前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、および $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}]$ の少なくとも 1 種である、上記 < 1 > から < 1 3 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

< 1 5 > 固体電解質界面形成促進剤、カソード保護剤、リチウム塩安定化剤、リチウム堆積向上剤、イオン溶媒和向上剤、腐食防止剤、湿潤剤、および粘度低下剤から選択される少なくとも 1 種の他の添加剤をさらに含む、上記 < 1 > から < 1 4 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

< 1 6 > 構造：

【化 3 3】

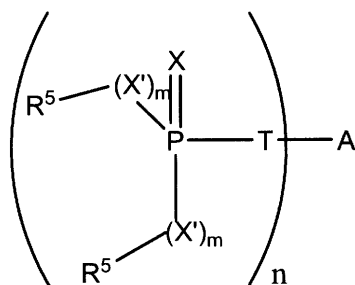


[式中、各 R^3 は、独立に、水素、 $\text{C}_1 \sim 3$ アルキル、ヒドロキシル、ハロゲン、1 から 3 個の炭素原子を含むアルコキシル、または $\text{C}_2 \sim 3$ アルキレンであり、R は、1、2 もしくは 3 個の炭素原子を含むことができ、かつ A 基の芳香族環の炭素原子に直接結合した 2 価アルキレン基であり、各 R^1 は、独立に、水素、ハロゲン、OH、1 2 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、または 1 2 個までの炭素原子を有するアルコキシル基であるか、あるいは、同じリン原子に結合した 2 つの R^1 基は一緒になって、そのリン原子を含む環構造を形成している]

を有する少なくとも 1 種の化合物をさらに含む、上記 < 1 > から < 1 5 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

< 1 7 > 構造：

【化 3 4】



[式中、X は、酸素または硫黄であり、T は、共有結合、酸素または硫黄であるが、但し、X および T の少なくとも一方は硫黄であり、各 X' は、独立に、酸素または硫黄であり、各 m は、独立に、 X' が酸素である場合、ゼロまたは 1 であり、 X' が硫黄である場合、ゼロ、1 または 2 であり、n は、少なくとも 1 であり、好ましくは少なくとも 2 であり、各 R^5 は、独立に、非置換であるか、または不活性置換されたヒドロカルビル基であるか、あるいは、 R^5 基は一緒になって、非置換であるか、または不活性置換された 2 価の有機基を形成しており、A は、有機連結基である]

によって表される少なくとも 1 種のリン - 硫黄化合物をさらに含む、上記 < 1 > から < 1 6 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

< 1 8 > 脂肪族炭素 - 炭素不飽和を有する少なくとも 1 種のカーボネート化合物をさらに含む、上記 < 1 > から < 1 7 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

< 1 9 > 少なくとも 1 種のスルホン化合物をさらに含む、上記 < 1 > から < 1 7 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液。

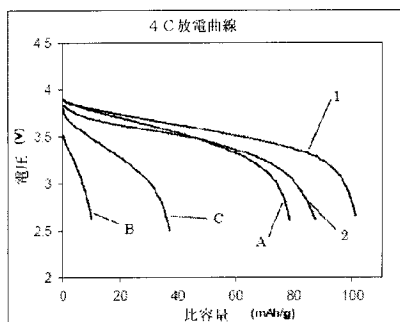
< 2 0 > アノード、カソード、該アノードとカソードの間に配置されたセパレータ、ならびに該アノードおよびカソードに接触している電解質溶液を含む電池であって、該電解質溶液が上記 < 1 > から < 1 9 > のいずれかに記載の電池用電解質溶液である、電池。

< 2 1 > 2 次電池である、上記 < 2 0 > に記載の電池。

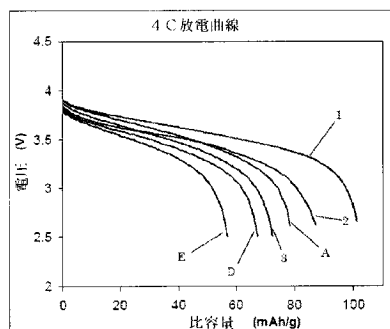
< 2 2 > リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム金属電池、またはリチウムポリマー電池である、上記 < 2 0 > または < 2 1 > に記載の電池。

10

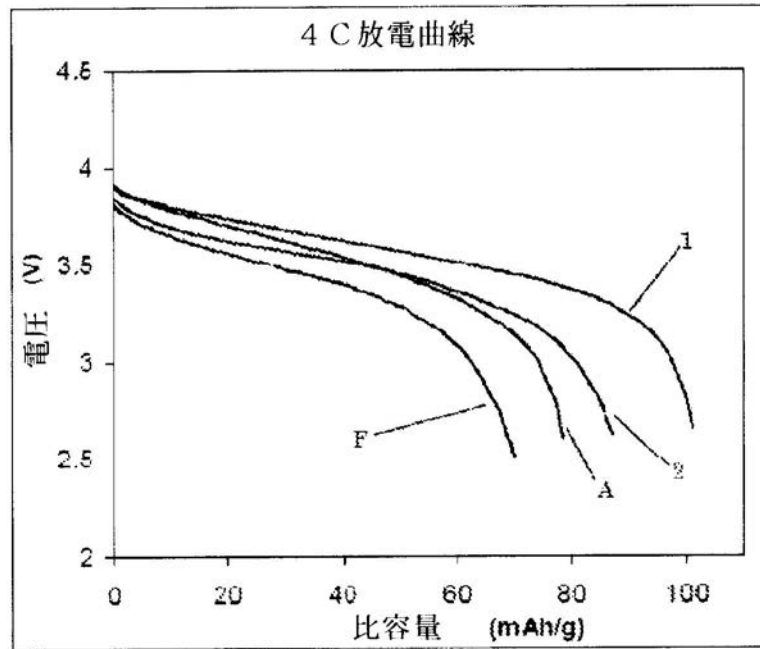
【図 1】



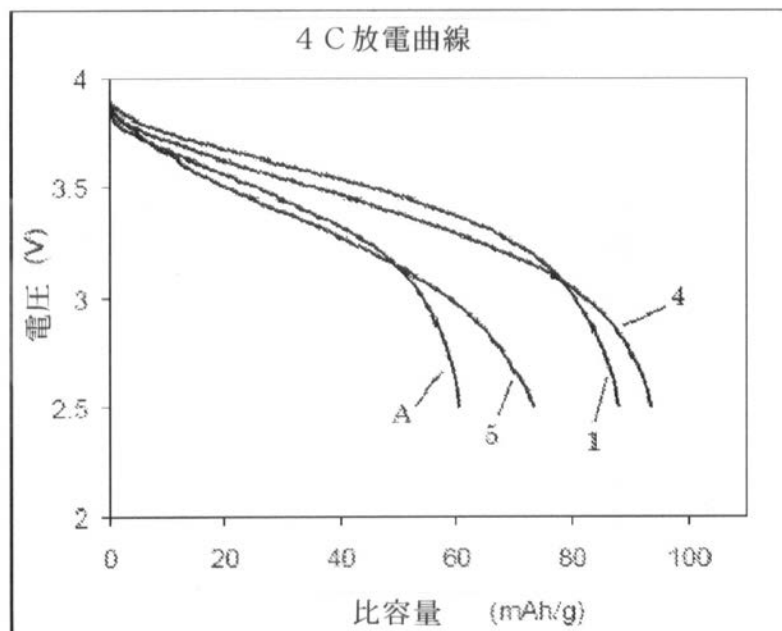
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ウィルソン, ディヴィッド, アール.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640, ミッドランド, ダブリュー. スチュワート ロード
1220
- (72)発明者 タン, ホウシャン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, イー. チャペル レーン 402
- (72)発明者 シャンカル, ラヴィ, ビー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, シーニック ドライブ 408
- (72)発明者 パスツォール, アンドリュー, ジェイ., ジュニア
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, シャロン ロード 3607
- (72)発明者 マーグル, ピーター, マイケル
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640, ミッドランド, バート ストリート 5010
- (72)発明者 ストランド, ディアドリー, アン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, ホワイトウッド 2716
- (72)発明者 クルーパー, ウィリアム, ジェイ., ジュニア
アメリカ合衆国 ミシガン州 48657, サンフォード, ダブリュー. バーデン ロード 230
- (72)発明者 グレゴリー, トーマス, ディヴィッド
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, ラパノス ドライブ 1913
- (72)発明者 ニューシャム, マーク, ディヴィッド
アメリカ合衆国 ミシガン州 48657, サンフォード, ウィルソン ドライブ 2830
- (72)発明者 コーエン, ジェイミー, リー
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, クレアモント ストリート 4821
、シャープ 1
- (72)発明者 ジン, ジン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, アボットロード 2514, シャープ
ティ-1
- (72)発明者 スタジュードル, ジェレミー, リチャード
アメリカ合衆国 ミシガン州 48609, サギノー, ロナルド ドライブ 7181
- (72)発明者 ヤンキー, マシュー, マーティン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48858, マウント プレザント, エス. シェパード ロード
3663

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2007-299542(JP, A)
特開2008-021534(JP, A)
特開2008-021624(JP, A)
特開2008-130528(JP, A)
特開2005-085761(JP, A)
特開平11-031529(JP, A)
特開2008-053211(JP, A)
特開2002-280061(JP, A)
特開2001-028272(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05