

(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2021-500704

(P2021-500704A)

(43) 公表日 令和3年1月7日(2021.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 3 2
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 80 頁) 最終頁に続く		

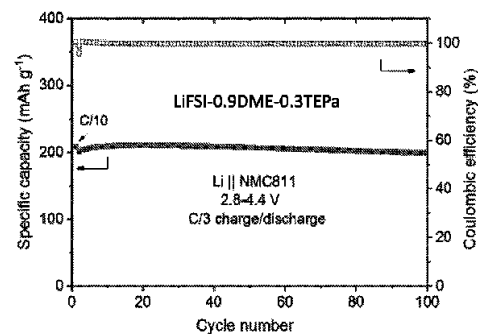
(21) 出願番号	特願2020-522068 (P2020-522068)	(71) 出願人	501284217
(86) (22) 出願日	平成30年8月31日 (2018. 8. 31)		バッテル メモリアル インスティテュー
(85) 翻訳文提出日	令和2年5月20日 (2020. 5. 20)		ト
(86) 国際出願番号	PCT/US2018/049141		アメリカ合衆国 ワシントン州 9935
(87) 国際公開番号	W02019/078965		2 リッチランド エム/エス ケー1ー
(87) 国際公開日	平成31年4月25日 (2019. 4. 25)		53 ビーオー ボックス 999 イン
(31) 優先権主張番号	15/788, 188		テレクチュアル プロパティー リーガル
(32) 優先日	平成29年10月19日 (2017. 10. 19)		サービスズ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	230118913
			弁理士 杉村 光嗣
		(74) 代理人	100196298
			弁理士 井上 高雄
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスの安定した作動のための低可燃性電解液

(57) 【要約】

充電式電池、スーパーキャパシタ、およびセンサなどの電気化学デバイスの安定した作動のための低可燃性および不燃性の局所的超濃厚電解液 (LSE) を開示する。低可燃性および不燃性のLSEを含む、充電式電池、スーパーキャパシタ、およびセンサなどの電気化学デバイスも開示する。低可燃性および不燃性のLSEは、活性塩、難燃性化合物を含む溶媒、および活性塩が不溶または難溶である希釈剤を含み、活性塩は溶媒に可溶である。溶媒と希釈剤が非混和性である場合などの特定の実施形態では、LSEはさらに架橋溶媒を含む。

FIG. 55



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性塩と；

難燃性化合物を含む溶媒と；

希釈剤とを含む電解液であって、

前記活性塩は前記溶媒において可溶であり、前記活性塩の前記希釈剤における溶解度は該活性塩の前記溶媒における溶解度の少なくとも 10 分の 1 であり、少なくとも 5 w t % の難燃性化合物を含む電解液。

【請求項 2】

前記難燃性化合物は、有機ホスフェート、有機ホスファイト、有機ホスホネート、有機ホスホラミド、ホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 1 に記載の電解液。

10

【請求項 3】

前記難燃性化合物は、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 2 の電解液。

20

【請求項 4】

前記溶媒は共溶媒をさらに含み、前記活性塩は該共溶媒に可溶である、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 5】

前記共溶媒は、エーテル溶媒、カーボネート溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 4 に記載の電解液。

【請求項 6】

前記共溶媒は、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 3-ジオキソラン(DOL)、アリルエーテル、ジエチレングリコールエーテル、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン(VEC)、4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン(MEC)、4, 5-ジメチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルスルホン(DMS)、エチルメチルスルホン(EMS)、エチルビニルスルホン(EVS)、テトラメチレンスルホン(TMS)、メチルブチレート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、スクシノニトリル、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 4 に記載の電解液。

30

40

【請求項 7】

(i) 前記活性塩の前記電解液中のモル濃度が 0.5 M ~ 2 M の範囲であるか；または

(ii) 前記活性塩の前記溶媒中のモル濃度が、該溶媒 1 リットル当たり活性塩 3 モル超であるか；または

(iii) 前記活性塩の前記電解液中のモル濃度が、該活性塩の前記希釈剤の非存在下での溶媒中のモル濃度より少なくとも 20 % 低い；または

(iv) (i)、(ii)、および(iii)の任意の組み合わせである、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 8】

(i) 前記溶媒に対する前記活性塩のモル比は、0.33 ~ 1.5 の範囲内であるか；

50

または

(i i) 前記希釈剤に対する前記溶媒のモル比は、0.2～5の範囲内であるか；または

(i i i) (i) および (i i) の両方である、請求項1に記載の電解液。

【請求項9】

(i) 前記溶媒の少なくとも90%の分子が前記活性塩のカチオンと結合しているか；または

(i i) 前記希釈剤の10%未満の分子が前記活性塩のカチオンと結合しているか；または

(i i i) (i) と (i i) の両方である、請求項1に記載の電解液。

10

【請求項10】

前記活性塩はリチウム塩もしくはリチウム塩混合物、ナトリウム塩もしくはナトリウム塩混合物、カリウム塩もしくはカリウム塩混合物、またはマグネシウム塩もしくはマグネシウム塩混合物を含む、請求項1に記載の電解液。

【請求項11】

前記活性塩は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)、ナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(NaFSI)、ナトリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(NaTFSI)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、ナトリウムビス(オキサレート)ボレート(NaBOB)、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiClO₄、リチウムジフルオロオキサレートボレートアニオン(LiDFOB)、LiI、LiBr、LiCl、LiSCN、LiNO₃、Li₂SO₄、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項1に記載の電解液。

20

【請求項12】

前記活性塩は、(i) LiFSI、LiTFSI、もしくはこれらの組み合わせであるか、または(i i) NaFSI、NaTFSI、もしくはこれらの組み合わせであり；

前記溶媒はトリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含む；

前記活性塩の電解液中のモル濃度は0.75Mから1.5Mの範囲内である、請求項1に記載の電解液。

30

【請求項13】

前記希釈剤はフルオロアルキルエーテルを含む、請求項1に記載の電解液。

【請求項14】

前記希釈剤は、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(TTE)、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル(BTFE)、1,1,2,2,2-ペentaフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル(TFTFE)、メトキシノナフルオロブタン(MOFB)、エトキシノナフルオロブタン(EOFB)、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項1に記載の電解液。

40

【請求項15】

前記溶媒と前記希釈剤は非混和性であり、前記電解液はさらに、前記溶媒とは異なる組成および前記希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒を含み、該架橋溶媒は前記溶媒および希釈剤と混和性である、請求項1-14のいずれか一項に記載の電解液。

【請求項16】

前記架橋溶媒は、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、またはこれらの組み合わせを含む、請求項15に記載の電解液。

50

【請求項 17】

活性塩と、難燃性化合物を含む溶媒と、希釈剤とを含む電解液であって、前記活性塩は前記溶媒に可溶であり、前記活性塩の前記希釈剤における溶解度が該活性塩の前記溶媒における溶解度の少なくとも 10 分の 1 であり、前記活性塩の前記電解液中の濃度が 0.75 ~ 2 M の範囲であり、少なくとも 5 wt % の難燃性化合物を含む電解液と；

アノードと；

カソードとを含み、クーロン効率が 95 % である電池。

【請求項 18】

前記難燃性化合物は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン；ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 17 に記載の電池。

【請求項 19】

前記アノードはリチウム金属であり；

前記活性塩は LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiSCN 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、またはこれらの組み合わせを含む；

前記難燃性化合物はトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含む；

前記希釈剤は、 TTE 、 BTFE 、 TFTFE 、 MOFB 、 EOFB 、またはこれらの任意の組み合わせを含む；

前記カソードは $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z+w=1$ 、 $0 \leq w \leq 0.25$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Al 、 Ba 、 Sr 、もしくは Ta ； $0 \leq x \leq 1$)、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ もしくは $\text{M}^{\text{C}2}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、もしくは Ti ； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_3\text{V}_2-x\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^1=\text{Cr}$ 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Y 、 Ti 、 Nb 、もしくは Ce ； $0 \leq x \leq 1$)、 LiVPO_4F 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ および $\text{M}^{\text{C}2}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_y\text{M}^{\text{C}3}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ ($\text{X}=\text{Cr}$ 、 Al 、もしくは Fe 、 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{X}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{X}=\text{Fe}$ 、 Cr 、 Zn 、 Al 、 Mg 、 Ga 、 V 、もしくは Cu ； $0 \leq y \leq 0.5$)、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}^{\text{C}1}_y\text{M}^{\text{C}2}_z\text{M}^{\text{C}3}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Fe 、もしくはこれらの混合物である； $x=0.3-0.5$ ； $y \leq 0.5$ ； $z \leq 0.5$)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SiO}_4$ ($\text{M}^2=\text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SO}_4$ ($\text{M}^2=\text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{LiM}^2\text{SO}_4\text{F}$ ($\text{M}^2=\text{Fe}$ 、 Mn 、もしくは Co)、 $\text{Li}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$)、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、炭素/硫黄複合体、または空気極である、請求項 17 に記載の電池。

【請求項 20】

前記アノードはナトリウム金属であり；

前記活性塩は NaFSI 、 NaTFSI 、またはこれらの組み合わせを含む；

前記難燃性化合物はトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれら

10

20

30

40

50

の組み合わせを含み；

前記希釈剤は B T F E、T T E、T F T F E、M O F B、E O F B、またはこれらの任意の組み合わせを含み；

前記カソードは、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 NaVPO_4F 、 NaVPOPOF 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 NaCo_2O_4 、 NaFeO_2 、 Na_xMO_2 （式中、 $0.4 < x \leq 1$ 、Mは遷移金属もしくは遷移金属の混合物である）、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、プルシアンホワイト類似体カソード、またはプルシアンブルー類似体カソードである、請求項 17 に記載の電池。

【請求項 21】

前記溶媒は、カーボネート溶媒、エーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの組み合わせを含む共溶媒をさらに含む、請求項 17 に記載の電池。

【請求項 22】

前記溶媒と前記希釈剤は非混和性であり、前記電解液は前記溶媒とは異なる組成および前記希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒をさらに含む、該架橋溶媒は前記溶媒および希釈剤と混和性である、請求項 17 - 21 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔政府支援の承認〕

本発明は、米国エネルギー省により授与された契約番号 DE - AC05 - 76RL01830 および DE - AC02 - 05CH11231 下で政府支援を受けてなされた。政府は本発明において一定の権利を有する。

【0002】

本発明は、電気化学デバイスの安定した作動のための低可燃性および不燃性の電解液、および、活性塩と、難燃性化合物を含み、活性塩が可溶である溶媒と、活性塩が不溶または難溶である希釈剤とを含む電解液の特定の実施形態を対象とする。

【発明の概要】

【0003】

低可燃性および不燃性の局所的超濃厚電解液 (localized super concentrated electrolyte (LSE))、局所的高濃度電解液 (localized high concentration electrolyte (LHCE)) ともいう) の実施形態および低可燃性または不燃性の LSE を含む電気化学システムを開示する。低可燃性または不燃性の LSE は、活性塩と、難燃性化合物を含む溶媒と、希釈剤とを含み、活性塩は溶媒に可溶であり、活性塩の希釈剤中の溶解度は該活性塩の溶媒における溶解度の少なくとも 10 分の 1 である。いくつかの実施形態では、LSE は、少なくとも 5 wt % の難燃性化合物を含む。前記実施形態のいずれかまたは全てにおいて、難燃性化合物は、有機ホスフェート、有機ホスファイト、有機ホスホネート、有機ホスホラミド、有機もしくは無機ホスファゼン、他のリン含有化合物、またはこれらの任意の組み合わせを含み得る。いくつかの実施形態では、難燃性化合物は、トリメチルホスフェート (TMPa)、トリエチルホスフェート (TEPa)、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスフェート、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) メチルホスフェート；トリメチルホスファイト (TMPi)、トリフェニルホスファイト (TEPi)、トリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロ

10

20

30

40

50

ホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む。

【0004】

任意のまたは全ての実施形態において、溶媒は共溶媒をさらに含んでもよく、活性塩は該共溶媒に可溶である。いくつかの実施形態では、共溶媒は、有機カーボネート溶媒、エーテル溶媒、有機スルホキシド、スルホン、有機窒素含有溶媒、またはこれらの任意の組み合わせを含む。ある実施形態では、共溶媒は、1, 2 - ジメトキシエタン (DME)、1, 3 - ジオキソラン (DOL)、テトラヒドロフラン (THF)、アリルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル (つまり、ジグリム)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (つまり、ビニルエチレンカーボネート、VEC)、4 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (つまり、メチレンエチレンカーボネート、MEC)、4, 5 - ジメチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルスルホン (DMS)、エチルメチルスルホン (EMS)、エチルビニルスルホン (EVS)、テトラメチレンスルホン (つまり、スルホラン、TMS)、トリフルオロメチルエチルスルホン (FMES)、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン (FMIS)、トリフルオロプロピルメチルスルホン (FPMIS)、メチルブチレート、エチルプロピオネート、
- ブチロラクトン、アセトニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、アジポニトリル、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、またはこれらの任意の組み合わせを含む。

10

20

【0005】

任意のまたは全ての実施形態において、希釈剤はフルオロアルキルエーテル (ハイドロフルオロエーテル (HFE) ともいう) を含んでもよい。いくつかの実施形態において、希釈剤は、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテル (TFPE)、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル (BTFE)、1, 1, 2, 2, - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル (TFTFE)、メトキシノナフルオロブタン (MOFB)、エトキシノナフルオロブタン (EOFB)、またはこれらの任意の組み合わせを含む。任意のまたは全ての実施形態において、溶媒および希釈剤は混和性であり得る。

30

【0006】

任意のまたは全ての実施形態において、(i) 活性塩の電解液中のモル濃度は 0.5 M ~ 2 M の範囲であり得、(ii) 活性塩の溶媒中のモル濃度は、溶媒 1 リットル当たり活性塩 3 モル超であり得、(iii) 活性塩の電解液 (希釈剤を含む) 中のモル濃度は、活性塩の希釈剤の非存在下での溶媒中のモル濃度より少なくとも 20 % 低く、または (iv) (i)、(ii)、および (iii) の任意の組み合わせがあり得る。いくつかの実施形態において、活性塩の電解液中のモル濃度は、活性塩の希釈剤の非存在下での溶媒中のモル濃度よりも少なくとも 20 % 低い。

【0007】

任意のまたは全ての実施形態において、(i) 溶媒に対する活性塩のモル比は、0.3 ~ 1.5 の範囲内であり得；(ii) 希釈剤に対する溶媒のモル比は、0.2 ~ 5 の範囲内であり得；または (i) および (ii) の両方であり得る。任意のまたは全ての実施形態において、溶媒分子の少なくとも 90 % は、活性塩のカチオンと結合し得る。任意のまたは全ての実施形態において、希釈剤分子の 10 % 未満が活性塩のカチオンと結合し得る。

40

【0008】

任意のまたは全ての実施形態において、活性塩は、リチウム塩もしくはリチウム塩混合物、ナトリウム塩もしくはナトリウム塩混合物、カリウム塩もしくはカリウム塩混合物、またはマグネシウム塩もしくはマグネシウム塩混合物を含み得る。いくつかの実施形態において、活性塩は、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LIFS I)、リチウ

50

ムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTF SI)、リチウムビス(ペン
 タフルオロエタンスルホニル)イミド(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、LiBETI)、
 リチウム(フルオロスルホニルトリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiN(S
 O₂F)(SO₂CF₃))、LiFTFSI)、リチウム(フルオロスルホニルペンタフル
 オロエタンスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)N(SO₂CF₂CF₃))、Li
 FBETI)、リチウムシクロ(テトラフルオロエチレンジスルホニル)イミド(LiN
 (SO₂CF₂CF₂SO₂))、LiCTFSI)、リチウム(トリフルオロメタンスル
 ホニル)(n-ノナフルオロブタンスルホニル)イミド(SO₂CF₃)(SO₂-n-
 C₄F₉)、LiTNFSI)、リチウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス
 (スルホニル)イミド、ナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(NaFSI)、
 ナトリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(NaTFSI)、ナトリウム
 ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(NaN(SO₂CF₂CF₃)₂、N
 aBETI)、ナトリウム(トリフルオロメタンスルホニル)(n-ノナフルオロブタン
 スルホニル)イミド(NaN(SO₂CF₃)(SO₂-n-C₄F₉))、NaTNFSI)、
 リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、ナトリウムビス(オキサ
 レート)ボレート(NaBOB)、リチウムジフルオロオキサレートボレートアニオン(
 LiDFOB)、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、トリフルオロメタンスルホン
 酸リチウム(LiCF₃SO₃、またはLiTf)、ノナフルオロブタンスルホン酸リチ
 ウム(LiC₄F₉SO₃、LiNFBBS)、LiClO₄、LiI、LiBr、LiC
 l、LiSCN、LiNO₃、Li₂SO₃、Li₂SO₄、LiR SO₄(Rはアルキ
 ル基である)、またはこれらの任意の組み合わせを含む。前述の実施形態のうち特定の
 実施形態では、活性塩は、(i) LiFSI、LiTF SI、もしくはこれらの組み合わせ
 、または(ii) NaFSI、NaTFSI、もしくはこれらの組み合わせであり；溶媒
 はTMPa、TEPa、もしくはこれらの組み合わせを含み；活性塩の電解液中のモル濃
 度は0.75 Mから1.5 Mの範囲内である。

【0009】

いくつかの実施形態では、低可燃性または不燃性のLSEは、活性塩と；難燃性化合物
 を含む溶媒と；希釈剤と；溶媒(つまり難燃剤およびもしあれば共溶媒)とは異なる組成
 および希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒とを含み、活性塩は溶媒に可溶であり、希
 釈剤は溶媒と非混和性であり、活性塩の希釈剤における溶解度は該活性塩の溶媒における
 溶解度の少なくとも10分の1であり、架橋溶媒は溶媒および希釈剤と混和性である。例
 示的な架橋溶媒としては、AN、DMC、DEC、PC、DMSO、EMS、TMS、D
 OL、DME、ジグライム、トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)
 、テトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、またはこれらの任意
 の組み合わせが挙げられる。

【0010】

本明細書に開示する電池のいくつかの実施形態は、(i) 活性塩と、難燃性化合物を含
 む溶媒と、希釈剤とを含む電解液であって、活性塩は溶媒に可溶であり、活性塩の希釈剤
 における溶解度が該活性塩の溶媒における溶解度の少なくとも10分の1であり、活性塩
 の電解液中の濃度が0.75 ~ 2 Mの範囲であり、少なくとも5 wt %の難燃性化合物を
 含む電解液、(ii) アノード、および(iii) カソードを備え、該電池のクーロン効
 率は95 %である。例示的な難燃性化合物としては、TMPa、TEPa、トリブチル
 ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)
 ホスフェート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート；トリメチ
 ルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)
 ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジメチルエチルホスホネート、ジエチル
 フェニルホスホネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート；
 ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン
 、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0011】

10

20

30

40

50

電池の一実施形態では、(i) アノードはリチウム金属であり；(ii) 活性塩は、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBETI 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiSCN 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、またはこれらの任意の組み合わせを含み；(iii) 難燃性化合物は TMPa 、 TEPa 、またはこれらの組み合わせを含み；(iv) 希釈剤は、 TTE 、 BTfE 、 TFTfE 、 MOFB 、 EOFB 、またはこれらの任意の組み合わせを含み；(v) カソードは、 $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z+w=1$ 、 $0 \leq w \leq 0.25$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ 、 Al 、 Ba 、 Sr 、もしくは Ta ； $0 \leq x \leq 1$)、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ もしくは $\text{M}^{\text{C}2} = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、もしくは Ti ； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_3\text{V}_2-x\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^1 = \text{Cr}$ 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Y 、 Ti 、 Nb 、もしくは Ce ； $0 \leq x \leq 1$)、 LiVPO_4F 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ および $\text{M}^{\text{C}2}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_y\text{M}^{\text{C}3}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Cr}$ 、 Al 、もしくは Fe 、 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{X}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Fe}$ 、 Cr 、 Zn 、 Al 、 Mg 、 Ga 、 V 、もしくは Cu ； $0 \leq y \leq 0.5$)、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}^{\text{C}1}_y\text{M}^{\text{C}2}_z\text{M}^{\text{C}3}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Fe 、もしくはこれらの混合物である； $x = 0.3 - 0.5$ ； $y = 0.5$ ； $z = 0.5$)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SiO}_4$ ($\text{M}^2 = \text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SO}_4$ ($\text{M}^2 = \text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{LiM}^2\text{SO}_4\text{F}$ ($\text{M}^2 = \text{Fe}$ 、 Mn 、もしくは Co)、 $\text{Li}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$)、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、炭素/硫黄複合体、または空気極である。前述の実施形態のいずれにおいても、溶媒は、カーボネート溶媒、エーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの組み合わせを含む共溶媒をさらに含んでよい。

10

20

30

40

【0012】

電池の一実施形態において、(i) アノードはナトリウム金属であり；(ii) 活性塩は NaFSI 、 NaTFSI 、またはこれらの組み合わせを含み；(iii) 難燃性化合物は TMPa 、 TEPa 、またはこれらの組み合わせを含み；(iv) 希釈剤は BTfE 、 TTE 、 TFTfE 、 MOFB 、 EOFB 、またはこれらの任意の組み合わせを含み；(v) カソードは、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 NaVPO_4F 、 NaVPOPOF 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 NaCo_2O_4 、 NaFeO_2 、 Na_xMO_2 (式中、 $0.4 < x \leq 1$ 、 M は遷移金属もしくは遷移金属の混合物である)、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、プルシアンホワイト類似体カソード、またはプルシアンブルー類似体カソードである。前述の実施形態のいずれにおいても、溶媒は、カーボネート溶媒、エーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの組み合わせを含む共溶媒をさらに含んでよい。

【0013】

電池のいくつかの実施形態において、溶媒および希釈剤は非混和性であり、電解液は溶媒とは異なる組成および希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒をさらに含み、該架橋溶媒は溶媒および希釈剤と混和性である。例示的な架橋溶媒としては、 AN 、 DMC 、 DEC 、 PC 、 DMSO 、 EMS 、 TMS 、 DOL 、 DME 、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の前記および他の目的、特徴、および利点は、添付の図を参照しながら進める以下の詳細な説明からより明白になるであろう。

【 0 0 1 5 】

特許または申請ファイルには、少なくとも一つのカラーで作成された図面が含まれる。カラー図面を含むこの特許または特許出願公報の複製は、請求と必要な料金の支払いによって特許庁により提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】リチウム塩および溶媒を含む超濃厚電解液 (SE) の概略図である。

10

【図 2】リチウム塩と、リチウム塩が可溶である溶媒と、希釈剤、つまり、溶媒と比較してリチウム塩が不溶または難溶である成分とを含む、例示的な局所的超濃厚電解液 (LSE) の概略図である。

【図 3】難燃性溶媒分子と希釈剤分子の間の例示的な「架橋」溶媒分子の概略図である。

【図 4】電池の模式図である。

【図 5】図 5 A は、カーボネート溶媒中にリチウム塩を含む種々の高濃度電解液を用いて $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で試験した、 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ のリチウム面積堆積容量を有する $\text{Li} || \text{Cu}$ 電池の、初回リチウム堆積 / 剥離電圧プロファイルを示す図である。図 5 B は、カーボネート溶媒中にリチウム塩を含む種々の高濃度電解液を用いて $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で試験した、 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ のリチウム面積堆積容量を有する $\text{Li} || \text{Cu}$ 電池の、サイクル数の関数としてのクーロン効率の図である。

20

【図 6】フルオロアルキルエーテル希釈剤を有するまたは有さないエチルメチルカーボネート (EMC) 中に高濃度 LiFSI を含む電解液を用いて $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で試験した、 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ のリチウム面積堆積容量を有する $\text{Li} || \text{C}$ セルのサイクル数の関数としてのクーロン効率のグラフである。

【図 7】 $\text{LiFSI} / \text{EMC}$ 電解液にビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル (BTFE) 加えることにより電池セパレータの濡れが改善されたことを示すデジタル写真である。

【図 8】図 8 A は、BTFE 希釈剤 (BTFE : ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル) を有するまたは有さない高濃度 $\text{LiFSI} / \text{EMC}$ 電解液を含む $\text{Li} || \text{NMC761410}$ ($\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$) セルの、C / 3 レートでのサイクル安定性を示すグラフである。図 8 B は、BTFE 希釈剤 (BTFE : ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル) を有するまたは有さない高濃度 $\text{LiFSI} / \text{EMC}$ 電解液を含む $\text{Li} || \text{NMC761410}$ ($\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$) セルの、1 C レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

30

【図 9】図 9 A は、 $7.5 \text{ mol} / \text{kg}$ の $\text{LiBF}_4 / \text{PC}$ および $2.5 \text{ mol} / \text{kg}$ の $\text{LiBF}_4 / \text{PC} - \text{TTE}$ ($\text{PC} : \text{TTE} = 2 : 1 \text{ v} : \text{v}$) ($\text{TTE} : 1, 1, 2, 2$ - テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテル) を含む電解液を用いた、 $0.5 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ のリチウム面積堆積容量を有する $\text{Cu} || \text{Li}$ セルの、初回リチウム堆積 / 剥離電圧プロファイルを示す図である。図 9 B は、 $7.5 \text{ mol} / \text{kg}$ の $\text{LiBF}_4 / \text{PC}$ および $2.5 \text{ mol} / \text{kg}$ の $\text{LiBF}_4 / \text{PC} - \text{TTE}$ ($\text{PC} : \text{TTE} = 2 : 1 \text{ v} : \text{v}$) ($\text{TTE} : 1, 1, 2, 2$ - テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテル) を含む電解液を用いた、 $0.5 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ のリチウム面積堆積容量を有する $\text{Cu} || \text{Li}$ セルの、サイクル数の関数としてのクーロン効率を示す図である。

40

【図 10】図 10 A は、従来の電解液 ($1.0 \text{ M} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC} (4 : 6, \text{w})$) を用いた $\text{Li} || \text{Cu}$ セルの Li めっき / 剥離プロファイルを示す図である。図 10 B は、 $1.2 \text{ M} \text{ LiFSI} / \text{DMC}$ を用いた $\text{Li} || \text{Cu}$ セルの Li めっき / 剥離プロファイルを示す図である。図 10 C は、 $3.7 \text{ M} \text{ LiFSI} / \text{DMC}$ を用いた $\text{Li} || \text{Cu}$ セルの Li めっき / 剥離プロファイルを示す図である。図 10 D は、 $5.5 \text{ M} \text{ L}$

50

LiFSI/DMCを用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。

【図11】図11Aは、高濃度3.8M LiFSI/DMC-BTFE(1:0.5)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。括弧内の比率はDMC:BTFEのモル比を示す。図11Bは、2.5M LiFSI/DMC-BTFE(1:1)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。括弧内の比率はDMC:BTFEのモル比を示す。図11Cは、1.8M LiFSI/DMC-BTFE(1:1.5)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。括弧内の比率はDMC:BTFEのモル比を示す。図11Dは、1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。括弧内の比率はDMC:BTFEのモル比を示す。

10

【図12】図12Aは、1.0M LiPF₆/EC-EMC電解液より100サイクル(1mA/cm²~0.5mAh/cm²)後に銅基板にめっきされたりチウムの走査型電子顕微鏡画像である。図12Bは、5.5M LiFSI/DMC電解液より100サイクル(1mA/cm²~0.5mAh/cm²)後に銅基板にめっきされたりチウムの走査型電子顕微鏡画像である。図12Cは、3.7M LiFSI/DMC電解液より100サイクル(1mA/cm²~0.5mAh/cm²)後に銅基板にめっきされたりチウムの走査型電子顕微鏡画像である。図12Dは、1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)電解液より100サイクル(1mA/cm²~0.5mAh/cm²)後に銅基板にめっきされたりチウムの走査型電子顕微鏡画像である。

20

【図13】従来の電解液、希釈LiFSI/DMC電解液、超濃厚LiFSI/DMC電解液、および1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)のLSEについてのクーロン効率対サイクル数のグラフである。

【図14】従来の電解液、希釈LiFSI/DMC電解液、超濃厚LiFSI/DMC電解液、および本明細書に開示する特定のLSEについての導電性対温度のグラフである。

【図15】図15Aは、様々な電流密度での、5.5M LiFSI/DMCのSEにおけるLi||Li対称セルの性能(電圧対容量)を示すグラフである。図15Bは、様々な電流密度での、1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)のLSEにおけるLi||Li対称セルの性能(電圧対容量)を示すグラフである。

30

【図16】5.5M LiFSI/DMCのSEと本明細書に開示する特定のLSEのアンロード安定性を示す、電流対電圧のグラフである。

【図17A】1.2M LiFSI/DMCから銅基板にめっきされたりチウムを示すSEM断面画像である。該図は断面である。

【図17B】1.2M LiFSI/DMCから銅基板にめっきされたりチウムを示すSEM画像である。該図は上面図である。

【図17C】3.7MのLiFSI/DMCから銅基板上にめっきされたりチウムを示すSEM画像である。該図は断面である。

【図17D】3.7MのLiFSI/DMCから銅基板上にめっきされたりチウムを示すSEM画像である。該図は上面図である。

40

【図18】図18Aは、異なる電解液を有するLi||NMC電池の電気化学的挙動を示す図のうち、サイクル安定性およびクーロン効率を示す図である。図18Bは、異なる電解液を有するLi||NMC電池の電気化学的挙動を示す図のうち、1.0M LiPF₆/EC-EMCにおける典型的な電圧プロファイルを示す図である。図18Cは、異なる電解液を有するLi||NMC電池の電気化学的挙動を示す図のうち、5.5M LiFSI/DMCにおける典型的な電圧プロファイルを示す図である。図18Dは、異なる電解液を有するLi||NMC電池の電気化学的挙動を示す図のうち、1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)における典型的な電圧プロファイルを示す図である。

【図19】異なる電解液を用いたLi||NMC電池のレート性能を示す図であり；該電池は一定のC/5レートで充電されたが、増加Cレート；1C=2.0mA/cm²で放

50

電した。

【図20】異なる電解液を用いたLi||NMC電池のレート性能を示す図であり；該電池は一定のC/5レートで放電したが、増加Cレート； $1C = 2.0\text{ mA/cm}^2$ で充電された。

【図21A】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 $1.0\text{ M LiPF}_6/\text{EC-EMC}$ の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の断面図である。

【図21B】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 $1.0\text{ M LiPF}_6/\text{EC-EMC}$ の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の上面図である。

【図21C】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 5.5 M LiFSI/DMC の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の断面図である。

【図21D】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 5.5 M LiFSI/DMC の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の上面図である。

【図21E】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 $1.2\text{ M LiFSI/DMC-BTFE}(1:2)$ の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の断面図である。

【図21F】異なる電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像のうちの、 $1.2\text{ M LiFSI/DMC-BTFE}(1:2)$ の電解液においてCu基板上にめっきされた後のLi金属の上面図である。

【図22A】 2 mA/cm^2 の電流密度で $1.2\text{ M LiFSI/DMC-BTFE}(1:2)$ においてCu基板にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像である。

【図22B】 5 mA/cm^2 の電流密度で $1.2\text{ M LiFSI/DMC-BTFE}(1:2)$ においてCu基板にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像である。

【図22C】 10 mA/cm^2 の電流密度で $1.2\text{ M LiFSI/DMC-BTFE}(1:2)$ においてCu基板にめっきされた後のLi金属のモルフォロジーを示すSEM画像である。

【図23】 1 mAh/cm^2 のLi堆積面積容量で、 0.5 mA/cm^2 で試験した、高濃度LiFSI/DME電解液を使用したLi||CuセルとTTEまたはBTFE希釈剤を使用したLi||Cuセルの、サイクル数の関数としてのクーロン効率(CE)を示す図である。

【図24】 $2.5 \sim 3.7\text{ V}$ の電圧範囲における、C/10での3形成サイクル後の1Cレートでの、TTEまたはBTFEを有さないまたは有する高濃度 4 M LiFSI/DME 電解液を含むLi||LiFePO₄(LFP)セルのサイクル安定性を示す図である。

【図25】図25Aは、初回Na堆積/剥離電圧プロファイルを示す図である。図25Bは、 1.3 mAh/cm^2 のNa堆積面積容量で、 0.26 mA/cm^2 での2形成サイクル後に 0.65 mA/cm^2 で試験した、Na||Cuセルのサイクル数の関数としてのCEを示す図である。

【図26】図26Aは、超濃厚NaFSI/DME電解液を含むNa||Na₃V₂(PO₄)₃セルおよびTTE希釈剤を有するLSEを含むNa||Na₃V₂(PO₄)₃セルの、C/3での初回充電/放電電圧プロファイルを示す図である。図26Bは、超濃厚NaFSI/DME電解液を含むNa||Na₃V₂(PO₄)₃セルとTTE希釈剤を有するLSEを含むNa||Na₃V₂(PO₄)₃セルの、C/3でのサイクル安定性を示す図である。

【図27】図27Aは、 5.2 M NaFSI/DME 電解液を含むNa||Na₃V₂

10

20

30

40

50

(PO_4)₃セルの充電および放電容量を示す図である。図27Bは、2.3 M NaFSI/DME-TTE (DME:TTEのモル比1:1)電解液を含むNa||Na₃V₂(PO_4)₃セルの充電および放電容量を示す図である。

【図28】図28Aは、5.2 MのNaFSI/DME、3.1 MのNaFSI/DME-BTFE (1:1)、2.1 MのNaFSI/DME-BTFE (1:2)、および1.5 MのNaFSI/DME-BTFE (1:3)電解液を用いた、Na||Cuセルの初回Na堆積/剥離電圧プロファイルを示す図である。括弧内の比率は、様々なBTFE希釈LSEにおけるDME:BTFEのモル比を示す。図28Bは、0.2 mA cm⁻²での2形成サイクル後に1 mA cm⁻²でテストした、5.2 MのNaFSI/DME、3.1 MのNaFSI/DME-BTFE (1:1)、2.1 MのNaFSI/DME-BTFE (1:2)、および1.5 MのNaFSI/DME-BTFE (1:3)電解液を用いたNa||Cuセルの、サイクル数の関数としてのCEを示す図である。括弧内の比率は、様々なBTFE希釈LSEにおけるDME:BTFEのモル比を示す。

【図29】図29Aは、5.2 M NaFSI/DMEおよびBTFE希釈NaFSI/DME-BTFE電解液を用いたNa||Na₃V₂(PO_4)₃セルの電気化学性能を示す図であり、初回Naめっき/剥離プロファイルを示す。図29Bは、5.2 M NaFSI/DME電解液およびBTFEで希釈したNaFSI/DME-BTFE電解液を用いたNa||Na₃V₂(PO_4)₃セルの電気化学性能を示す図であり、100サイクルまでのサイクル安定性を示す。図29Cは、Na||Na₃V₂(PO_4)₃セルの電気化学性能を示す図であり、100サイクルまでのNaFSI/DME-BTFE (モル比1:1.2)の充電および放電容量を示す。

【図30A】1 mA h cm⁻²のLi堆積面積容量で、0.2 mA cm⁻²での2形成サイクル後に1 mA cm⁻²でテストした、低濃度の1 M LiTFSI/DOL-DME、高濃度の3.3 M LiTFSI/DOL-DME電解液、1.06 M LiTFSI/DOL-DME-TTE電解液のLSEを使用したLi||Cuセルの、初回Li堆積/剥離電圧プロファイルを示す図である。

【図30B】1 mA h cm⁻²のLi堆積面積容量で、0.2 mA cm⁻²での2形成サイクル後に1 mA cm⁻²でテストした、低濃度の1 M LiTFSI/DOL-DME、高濃度の3.3 M LiTFSI/DOL-DME電解液、1.06 M LiTFSI/DOL-DME-TTE電解液のLSEを使用したLi||Cuセルの、サイクル数の関数としてのLi||CuセルのCEを示す図である。

【図31】図31Aは、低濃度の1 M LiTFSI/DOL-DME、高濃度の3.3 M LiTFSI/DOL-DME、および1.06 M LiTFSI/DOL-DME-TTEのLSE電解液を含むLi-Sセルの電気化学性能を示す図であり；初回充電/放電電圧を示す。図31Bは、低濃度の1 M LiTFSI/DOL-DME、高濃度の3.3 M LiTFSI/DOL-DME、および1.06 M LiTFSI/DOL-DME-TTEのLSE電解液を含むLi-Sセルの電気化学性能を示す図であり；サイクリング性能を示す。図31Cは、低濃度の1 M LiTFSI/DOL-DME、高濃度の3.3 M LiTFSI/DOL-DME、および1.06 M LiTFSI/DOL-DME-TTEのLSE電解液を含むLi-Sセルの電気化学性能を示す図であり；0.1 C (168 mA g⁻¹)で評価したLi-Sセルのサイクル数の関数としてのCEを示す。

【図32】0.1 mA cm⁻²の電流密度で、600 mA h g⁻¹の制限放電容量を有するLiTFSI-3DMSO (ジメチルスルホキシド) (2.76 M) およびLiTFSI-3DMSO-3TTE (1.23 M) 電解液を用いたLi-O₂セルの充電/放電プロファイルを示す図である。

【図33】走査速度10 mV s⁻¹で、ステンレス鋼作用電極および対電極、ならびに参照電極としてAg/AgClを用い、異なる「架橋」溶媒 (アセトニトリル (AN)、ジメチルカーボネート (DMC)、プロピレンカーボネート (PC)、およびDMSO) の補助有り度TTEを用いて希釈する前後の、高濃度水性電解液のサイクリックボルタモ

グラムを示す図である。電位は、 Li / Li^+ 酸化還元対に対する電位に変換した。

【図 3 4】図 3 4 A は、PC の補助有り、異なる量の TTFE を用いて希釈した高濃度水性電解液の第 1 サイクルのサイクリックボルタモグラムを示す図である。ステンレス鋼を作用電極および対向電極とし、 Ag / AgCl を参照電極とした。走査速度 10 mV s^{-1} 。電位は、 Li / Li^+ 酸化還元対に対する電位に変換した。図 3 4 B は、PC の補助有り、異なる量の TTFE を用いて希釈した高濃度水性電解液の第 2 サイクルのサイクリックボルタモグラムを示す図である。ステンレス鋼を作用電極および対向電極とし、 Ag / AgCl を参照電極とした。走査速度 10 mV s^{-1} 。電位は、 Li / Li^+ 酸化還元対に対する電位に変換した。

【図 3 5】DMC および BTFE 溶媒分子、 LiFSI 塩、ならびに $\text{DMC} + \text{LiFSI}$ および $\text{BTFE} + \text{LiFSI}$ の溶媒 - 塩対の最適化された分子構造を示す図である。 Li 、 O 、 C 、 H 、 S 、 N 、および F 原子はそれぞれ赤紫、赤、グレー、白、黄、青、および淡青で色分けしてある。

【図 3 6 A】リチウム (100) アノード表面への溶媒分子 DMC の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 6 B】リチウム (100) アノード表面への溶媒分子 BTFE の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 6 C】リチウム (100) アノード表面への LiFSI 塩の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 6 D】リチウム (100) アノード表面への $\text{DMC} - \text{LiFSI}$ 溶媒 - 塩対の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 6 E】リチウム (100) アノード表面への $\text{DMC} - \text{LiFSI}$ 溶媒 - 塩対の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 6 F】リチウム (100) アノード表面への $\text{DMC} - \text{LiFSI}$ 溶媒 - 塩対の吸着を示す分子モデルである。各対の上部画像と下部画像は、それぞれ上部から見た構造および側面から見た構造である。

【図 3 7 A】303 K での $\text{LiFSI} - \text{DMC} (1 : 1, 1)$ の AIMD シミュレーションによる電解液 / 塩混合物の分子モデルを示す図である。括弧内の比率は $\text{LiFSI} : \text{DMC} : \text{BTFE}$ のモル比を示す。

【図 3 7 B】303 K での $\text{LiFSI} - \text{DMC} - \text{BTFE} (0.94 : 1.1 : 0.55)$ の AIMD シミュレーションによる電解液 / 塩混合物の分子モデルを示す図である。括弧内の比率は $\text{LiFSI} : \text{DMC} : \text{BTFE}$ のモル比を示す。

【図 3 7 C】303 K での $\text{LiFSI} - \text{DMC} - \text{BTFE} (0.51 : 1.1 : 2.2)$ の AIMD シミュレーションによる電解液 / 塩混合物の分子モデルを示す図である。括弧内の比率は $\text{LiFSI} : \text{DMC} : \text{BTFE}$ のモル比を示す。

【図 3 8】303 K での AIMD シミュレーション軌道から計算した $\text{Li} - \text{O}_{\text{DMC}}$ と $\text{Li} - \text{O}_{\text{BTFE}}$ の対の動径分布関数のグラフである。

【図 3 9】図 3 9 A は、純 DMC 溶媒、純 BTFE 溶媒、および $\text{DMC} - \text{BTFE} (2 : 1)$ の溶媒混合物のラマンスペクトルを示す図である。図 3 9 B は、純 DMC 溶媒、純 BTFE 溶媒、および $\text{DMC} - \text{BTFE} (2 : 1)$ の溶媒混合物のラマンスペクトルを示す図であり、 $2000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲での図 3 9 A の拡大図である。

【図 4 0】図 4 0 A は、異なる濃度の $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 溶液のラマンスペクトルを示す図である。図 4 0 B は、異なる濃度の BTFE 希釈 $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 溶液のラマンスペクトルを示す図である。

【図 4 1】 Li^+ 、 FSI^- 、ならびに溶媒分子 (DMC および BTFE) のサンプル毎

10

20

30

40

50

の 30 での拡散係数を、粘度の逆数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) (星で表示) と共にプロットした図である。各棒は左から右に以下の種 (あれば) - BTFE、DMC、Li、FSI を示す。

【図 42】30 での、DMC 中の BTFE、Li、および FSI - $D_{\text{BTFE}} / D_{\text{DMC}}$ 、 $D_{\text{Li}} / D_{\text{DMC}}$ 、および $D_{\text{FSI}} / D_{\text{DMC}}$ の拡散率を示す図である。

【図 43】図 43A は、リチウムアノード表面上の希釈電解液 (LiFSI / DMC、LiFSI : DMC モル比 1 : 2) の射影状態密度 (PDOS) を示すグラフである。図 43B は、リチウムアノード表面での超濃厚電解液 (5.5 M LiFSI / DMC、LiFSI : DMC モル比 1 : 1) の射影状態密度 (PDOS) を示すグラフである。図 43C は、リチウムアノード表面上の BTFE 希釈電解液 (LiFSI / DMC - BTFE、LiFSI : DMC : BTFE モル比 1 : 2 : 4) の射影状態密度 (PDOS) を示すグラフである。

【図 44】図 44A は、純トリエチルホスフェート (TEPa) 溶媒、3.2 M LiFSI : TEPa (E37)、および種々の濃度の BTFE 希釈 LiFSI : TEPa 電解液 (E38 - E40) のラマンスペクトルを示す図である。図 44B は、純トリエチルホスフェート (TEPa) 溶媒、3.2 M LiFSI : TEPa (E37)、および種々の濃度の BTFE 希釈 LiFSI : TEPa 電解液 (E38 - E40) のラマンスペクトルを示す図であり、フルスペクトルからのある波数範囲の拡大図である。図 44C は、純トリエチルホスフェート (TEPa) 溶媒、3.2 M LiFSI : TEPa (E37)、および種々の濃度の BTFE 希釈 LiFSI : TEPa 電解液 (E38 - E40) のラマンスペクトルを示す図であり、フルスペクトルからのある波数範囲の拡大図である。図 44D は、純トリエチルホスフェート (TEPa) 溶媒、3.2 M LiFSI : TEPa (E37)、および種々の濃度の BTFE 希釈 LiFSI : TEPa 電解液 (E38 - E40) のラマンスペクトルを示す図である。

【図 45】3.8 M LiFSI : TEPa (E37)、1.5 M LiFSI : TEPa : BTFE (E39)、および 1.2 M LiFSI : TEPa : BTFE (E40) のサイクル数の関数としてのクーロン効率のグラフである。サイクリングは、 $1 \text{ mA h} \cdot \text{cm}^{-2}$ の Li 堆積面積容量で、 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で行った。

【図 46】充電終止電圧を 4.4 V とした BTFE 希釈剤を有さない高濃度 LiFSI / TEPa 電解液 (E37) を含む Li || NMC (面積容量負荷 $1.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ を有する $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) セルおよび BTFE 希釈剤を有する高濃度 LiFSI / TEPa 電解液 (E39 および E40) を含んだ Li || NMC (面積容量負荷 $1.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ を有する $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) セルの、C / 3 レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図 47】充電終止電圧を 4.4 V とした BTFE 希釈剤を有する高濃度 LiFSI / TEPa 電解液 (E40) を含む Li || NCA (面積容量負荷 $1.8 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ を有する $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) セルの、C / 3 レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図 48】充電終止電圧を 4.35 V とした BTFE 希釈剤有する高濃度 LiFSI / TEPa 電解液 (E39 および E40) を含む Li || LCO (面積容量負荷 $2.2 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ を有する LiCoO_2) セルの、C / 5 充電レートおよび 1 C 放電レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図 49】Li 堆積面積容量 $1 \text{ mA h} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ でテストした、LiFSI / TEPa - TTE の TTE 希釈 LSE (E41 - E43) を用いた Li || Cu セルの、サイクル数の関数としてのクーロン効率のグラフである。

【図 50】充電終止電圧を 4.4 V とした TTE 希釈高濃度 LiFSI / TEPa (E43) 電解液を含む Li || NMC (面積容量負荷 $1.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ を有する $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) セルの、C / 3 レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図 51】図 51A は、高濃度の 4.1 M LiFSI / TMPa (E44) を用いた Li || Cu セルの Li めっき / 剥離 プロファイルを示す図である。図 51B は、1.8 M

LiFSI/TMPa-BTFE (モルで1:2) (E45)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。

【図52】充電終止電圧を4.4VとしたBTFE希釈高濃度LiFSI/TMPa (E45)電解液を含むLi||NMC (面積容量負荷1.5mAh/cm²を有するLiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)セルの、C/3充電レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図53A】1.6M LiFSI/TMPa-DMC-BTFE (モルで1:1:4) (E46)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。

【図53B】1.2M LiFSI/TMPa-DMC-BTFE (モルで1:1:6) (E47)を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを示す図である。

【図54】充電終止電圧を4.4VとしたLiFSI/TMPa-DMC-BTFEのLSE (E46およびE47)電解液を含むLi||NMC (面積容量負荷1.5mAh/cm²を有するLiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)セルの、C/3充電レートでのサイクル安定性を示すグラフである。

【図55】2.8-4.4VかつC/3レートでの、LiFSI-0.3TEPa-0.9DMEのLSEを含むLi||NMC811セルのサイクル安定性を示すグラフである。

【図56】2.8-4.4VかつC/3レートでの、LiFSI-0.8TEPa-0.4DME-3TTEのLSEを含むLi||NMC811セルのサイクル安定性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

リチウムイオン電池の安全性は常に大きな懸念事項である。これは、リチウムイオン電池が、過充電、過熱、内部短絡、および/または機械損傷という条件下で火災またはさらには電池爆発を招き得る高可燃性の有機電解液を含むためである。安全性の問題は、可燃性電解液を含む任意の電気化学デバイスにも当てはまる。

【0018】

可燃性溶媒を含む超濃厚電解液 (高濃度電解液ともいう)、例えば、高濃度LiFSI/DMEまたは高濃度LiFSI/DMCは、より希釈した電解液と比較し、自由溶媒分子の存在が少ないことおよび/または安定したSEI層が形成されることから、リチウム金属アノードの高いクーロン効率 (CE) 動作および/またはLiイオンのグラファイトアノードへの可逆的挿入を可能にし得る。本明細書で用いる場合、用語「超濃厚」 (または高濃度) は、少なくとも3Mの活性塩濃度を意味する。難燃性溶媒を含む超濃厚電解液はこれらの化合物を低電位で安定させるのに有効なアプローチであり得、グラファイトアノード上に安定したSEI層を形成することを可能にする。しかしながら、これらの超濃厚電解液は上記のような安全性リスク、高コスト、高粘度、ならびに/またはセパレータおよび厚カソード電極に対する濡れの低さという問題を抱えており、その実用的応用が妨げられている。しかしながら、安全性を改善するために提案された多くの難燃性溶媒は低電位で不安定で (例えば、リチウム金属と反応する)、および/または、アノード上に安定した固体電解液界面 (SEI) 層を形成する効果がない (例えば、グラファイトアノードの層構造を破壊し得る) ことから、その実使用は妨げられている。

【0019】

低可燃性および不燃性の局所的超濃厚電解液 (LSE) の実施形態を開示する。開示する低可燃性および不燃性のLSEの特定の実施形態は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カーボン系 (例えば、グラファイト) アノードおよび種々のカソード物質を有する電気化学セルにおいて安定である。LSEは活性塩、難燃性化合物を含む溶媒、および活性塩が不溶または難溶である希釈剤を含み、活性塩は溶媒に可溶である。有利なことに、一部の実施形態では、本明細書で開示の低可燃性または不燃性の電解液を含む電気化学デバイスの性能は、同じ活性塩を含む可燃性電解液を含む電気化学デバイスと同等である。いくつかの実施形態では、低可燃性または不燃性のLSEを含む電気化学デバイスの可燃性の

10

20

30

40

50

著しい増大および／または該電気化学デバイス性能の低下なしに、希釈剤を追加することにより活性塩の濃度が低下している。ある実施形態では、低可燃性または不燃性のLSEを含む電気化学デバイスの性能は、難燃性化合物を含まない同様のLSEと比べ高い。

【0020】

I. 定義と略語

用語および略語についての以下の説明は、本開示をより良く説明し、本開示の実施において当業者を導くために提供するものである。本明細書中で使用する場合、「含む (comprising)」は「含む (including)」を意味し、単数形「a」もしくは「an」または「the」は、文脈が他のことを明確に示さない限り、複数の指示物を含む。用語「または (or)」は、文脈が他を明確に示さない限り、明記した選択要素のうちの一要素、または2つ以上の要素の組み合わせを指す。

10

【0021】

特に説明しない限り、本明細書で使用する技術および科学用語はすべて、本開示が属する分野の当業者に一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載したものと類似または同等の方法および物質は、本開示の実施または試験に使用することが可能であるが、適切な方法および物質を以下で説明する。物質、方法、および例は単なる例示であり、限定することを意図するものではない。本開示の他の特徴は、以下の詳細な説明および請求項より明らかとなる。

【0022】

本明細書または請求項で使用する成分、分子量、モル濃度、電圧、容量等の量を表す全ての数字は、特に断りがない限り、「約」という用語によって修飾されていると理解されるべきである。従って、明示的もしくは暗示的に断りがない限り、または文脈がより限定的な構造を有すると当業者が適切に理解しない限り、明記された数値パラメータは、当業者に既知の標準的な試験条件／方法下で求められる所望の特性および／または検出限界に左右され得る近似値である。考察される先行技術と実施形態を直接的かつ明示的に区別する場合は、語「約」が記載されない限り、実施形態の数字は近似値ではない。

20

【0023】

本明細書に記載されている種々の成分、パラメータ、操作条件などに代替案はあるが、それらの代替案が必ず同等であることおよび／または等しく良好に作動することは意味しない。また、特に記載のない限り、代替案が好ましい順で列挙されることも意味しない。

30

【0024】

化学における一般用語の定義は、John Wiley & Sons, Inc., 1997 (ISBN 0-471-29205-2) によって公開されたRichard J. Lewis, Sr. (ed.), Hawley's Condensed Chemical Dictionaryに見ることができる。

【0025】

本開示の種々の実施形態の説明を容易にするために、以下の具体的な用語の説明を提供する：

【0026】

活性塩：本明細書で使用する場合、用語「活性塩」は、電気化学デバイスの電気化学プロセスに有意に関与する塩を指す。電池の場合、それは、最終的に電池がエネルギーを供給／貯蔵することを可能にする、エネルギー変換に寄与する充放電プロセスを指す。本明細書で使用する場合、用語「活性塩」は、初回充電後の電池サイクルにおいて酸化還元反応に関与する酸化還元活性物質の少なくとも5%を構成する塩を指す。

40

【0027】

AN：アセトニトリル

【0028】

アノード：分極電気デバイスに電荷が流れ込む際に通る電極。電気化学的観点からは、負に荷電したアニオンはアノードに向かって移動し、および／または、正に荷電したカチオンはそこから離れて、外部回路を介して放出される電子のバランスを保つ。放電電池ま

50

たはガルバニ電池では、アノードは電子が流出する負の端子である。アノードが金属で構成されている場合、それが外部回路に与える電子は、電極から離れて電解液に移動する金属カチオンを伴っている。電池が再充電されると、アノードは、電子が流入して金属カチオンが還元される、正の端子になる。

【0029】

結合した (Associated) : 本明細書で使用する場合、用語「結合した」は、配位しているまたは溶媒和していることを意味する。例えば、溶媒分子に結合しているカチオンは、溶媒分子に配位している、または溶媒和している。溶媒和とは、溶質の分子またはイオンに溶媒分子が引き寄せられることである。この結合は、カチオンと溶媒分子の間の電子相互作用 (例えば、イオン - 双極子相互作用および / またはファンデルワールス力) に起因し得る。配位とは、カチオンと溶媒原子の孤立電子対の間に1つまたは複数の配位結合が形成されることを指す。溶質のカチオンとアニオンの間にも配位結合が形成され得る。

10

【0030】

架橋溶媒 : 極性末端または部分と、非極性末端または部分を有する両親媒性分子を有する溶媒。

【0031】

BTFE : ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル

【0032】

容量 : 電池の容量とは、電池が供給することの可能な電荷量のことである。容量は典型的には、mAh または Ah の単位で表され、電池が1時間の間に生成することが可能な最大定電流を示す。例えば、容量が100mAhの電池は、1時間の間に100mAの電流または20時間の間に5mAの電流を供給することが可能である。面積容量または比面積容量は、電極 (または活性物質) 表面の単位面積当たりの容量であり、典型的には、 mAh cm^{-2} の単位で表される。

20

【0033】

カソード : 分極電気デバイスから電荷が流れ出す際に通る電極。電気化学的観点から見ると、正に荷電したカチオンは常にカソードに向かって移動し、および / または、負に荷電したアニオンはそれから離れて移動して外部回路から来た電子のバランスをとる。放電電池またはガルバニ電池において、カソードは、規約電流の方向に対して正の端子である。この外向きの電荷は、陽イオンが、電解液から該陽イオンが還元され得る正のカソードへ移動することによって内部に運ばれる。電池が再充電されると、カソードは負の端子になり、そこで電子が流出し、金属原子 (またはカチオン) が酸化される。

30

【0034】

セル : 本明細書で使用する場合、セルは、化学反応から電圧または電流を発生させるために使用される電気化学デバイス、またはその逆、つまり化学反応が電流によって誘導されるものを指す。例としては、とりわけ、ボルタ電池、電解槽、および燃料電池が挙げられる。電池は1つまたは複数のセルを含む。用語「セル」と「電池」は、1つのセルのみを含む電池を指す場合には、互換的に使用される。

40

【0035】

コインセル : 小さく、典型的には円形の電池。コインセルはその直径と厚さによって特徴づけられる。

【0036】

変換化合物 : 電池が放電する際に別の金属によって置換される、1つまたは複数のカチオンを含む化合物。例えば、セレン化物鉄 (II) (FeSe) をカソード物質として用いた場合、Na電池の放電時にFeがNaに置き換わる : $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- + \text{FeSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} + \text{Fe}$ 。

【0037】

共溶媒 : 別の溶媒と共に溶質を溶かす溶媒。

【0038】

50

クーロン効率 (C E) : 電気化学反応を促進するシステムにおいて電荷が移動する効率。 C E は、放電サイクル中に電池から出る電荷の量を、充電サイクル中に電池に入る電荷の量で割ったものとして定義することができる。 L i | | C u セルまたは N a | | C u セルの C E は、溶解プロセス中に電池から流れ出る電荷の量を、めっきプロセス中に電池に入る電荷の量で除したものと定義することができる。

【 0 0 3 9 】

D E C : ジエチルカーボネート

【 0 0 4 0 】

D M C : ジメチルカーボネート

【 0 0 4 1 】

D M E : 1 , 2 - ジメトキシエタン

【 0 0 4 2 】

D M S : ジメチルスルホン

【 0 0 4 3 】

D M S O : ジメチルスルホキシド

【 0 0 4 4 】

D O L : 1 , 3 - ジオキソラン

【 0 0 4 5 】

ドナー数 : 溶媒がカチオンを溶媒和する能力など、ルイス塩基度の定量的尺度。ドナー数は、ドナー数が 0 である 1 , 2 - ジクロロエタン中の希釈液での、ルイス塩基と S b C l ₅ による 1 : 1 付加体生成における負のエンタルピー値と定義される。ドナー数は、典型的には k c a l / m o l という単位で報告される。たとえば、アセトニトリルのドナー数は 1 4 . 1 k c a l / m o l である。別の例として、ジメチルスルホキシドのドナー数は 2 9 . 8 k c a l / m o l である。

【 0 0 4 6 】

E C : エチレンカーボネート

【 0 0 4 7 】

電解液 : 電気伝導媒体として挙動する遊離イオンを含む物質。電解液は一般に溶液中にイオンを含むが、熔融電解液や固体電解液も知られている。

【 0 0 4 8 】

E M C : エチルメチルカーボネート

【 0 0 4 9 】

E M S : エチルメチルスルホン

【 0 0 5 0 】

E O F B : エトキシノナフルオロブタン

【 0 0 5 1 】

E V S : エチルビニルスルホン

【 0 0 5 2 】

F E C : フルオロエチレンカーボネート

【 0 0 5 3 】

難燃剤 : 本明細書で使用する場合、用語「難燃剤」は、電解液を含む電気化学デバイスの操作時に発火する傾向を低減または消失させるために電解液に組み込まれる薬剤を指す。

【 0 0 5 4 】

可燃性 : 用語「可燃性」は、容易に発火し急速に燃焼する物質を指す。本明細書で使用する場合、用語「不燃性」は、電解液を含む電気化学デバイスの操作時に発火も燃焼もしない電解液を意味する。本明細書で使用する場合、用語「難燃性」および「低可燃性」は置き換え可能であり、電解液の一部がいくつかの条件下で発火し得るが、結果として生じる発火が電解液全体に広まることはないことを意味する。可燃性は電解液の自消時間 (S E T) を求めることにより測定することが可能である。 S E T は、修正アンダーライター

10

20

30

40

50

ズ・ラボラトリーズテスト基準 94HB により求められる。電解液を、直径 $\sim 0.3 - 0.5$ cm のボール芯などの不活性ボール芯に固定する。該ボール芯は $0.05 - 0.10$ g の電解液を吸収することが可能である。次に、芯に点火し、火炎が消失するまでの時間を記録する。その時間を試料の重さに対して標準化する。電解液に火がつかない場合、SET は 0 であり、電解液は不燃性である。SET が < 6 s / g (例えば、火炎が ~ 0.5 秒内に消失する) である電解液も不燃性であると考えられる。SET が > 20 s / g である場合、電解液は可燃性であると考えられる。SET が $6 - 20$ s / g である場合、電解液は難燃性または低可燃性であると考えられる。

【0055】

非混和性：この用語は、均等に混ぜるまたはブレンドすることができない、状態が同じである 2 つの物質をいう。油と水は、2 つの非混和性液の一般例である。

10

【0056】

インターカレーション：物質 (例えば、イオンまたは分子) が別の物質のミクロ組織に挿入されることを指す用語。例えば、リチウムイオンは、グラファイト (C) に挿入またはインターカレートされてリチウム化グラファイト (LiC_6) を形成することが可能である。

【0057】

KFSI：カリウムビス (フルオロスルホニル) イミド

【0058】

KTF SI：カリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド

20

【0059】

LiBETI：リチウムビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミド

【0060】

LiFSI：リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド

【0061】

LiTFSI：リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド

【0062】

LiBOB：リチウムビス (オキサレート) ボレート

【0063】

LiDFOB：リチウムジフルオロオキサレートボレートアニオン

30

【0064】

LSE：局所的超濃厚電解液

【0065】

MEC：メチレンエチレンカーボネート

【0066】

MOFB：メトキシノナフルオロブタン

【0067】

NaFSI：ナトリウムビス (フルオロスルホニル) イミド

【0068】

NaTFSI：ナトリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド

40

【0069】

NaBOB：ナトリウムビス (オキサレート) ボレート

【0070】

有機リン化合物：リンを含む有機化合物。

【0071】

PC：プロピレンカーボネート

【0072】

ホスフェート：本明細書で使用する場合、ホスフェートは、一般式 $P(=O)(OR)_3$ (式中、各 R は独立してアルキル (例えば、 $C_1 - C_{10}$ アルキル) またはアリールである) を有する有機ホスフェートを指す。各アルキルまたはアリール基は、置換されてい

50

ても置換されていなくてもよい。

【0073】

ホスファイト：本明細書で使用する場合、ホスファイトは、一般式 $P(OR)_3$ または $HP(O)(OR)_2$ （式中、各 R は独立してアルキル（例えば、 $C_1 - C_{10}$ アルキル）またはアリールである）を有する有機ホスファイトを指す。各アルキルまたはアリール基は、置換されていても置換されていなくてもよい。

【0074】

ホスホネート：一般式 $P(=O)(OR)_2(R')$ （式中、R および R' は独立してアルキル（例えば、 $C_1 - C_{10}$ アルキル）またはアリールである）を有する化合物。各アルキルまたはアリール基は、置換されていても置換されていなくてもよい。

10

【0075】

ホスホラミド：一般式 $P(=O)(NR_2)_3$ （式中、各 R は独立して水素、アルキル（例えば、 $C_1 - C_{10}$ アルキル）またはアルコキシ（例えば、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ）である）を有する化合物。少なくとも 1 つの R は水素ではない。各アルキルまたはアリール基は、置換されていても置換されていなくてもよい。

【0076】

ホスファゼン：リン原子が二重結合により窒素原子または窒素含有基と共有結合し、単結合により他の三つの原子またはラジカルと共有結合した化合物。

【0077】

SEI：固体電解液界面

20

【0078】

セパレータ：電池セパレータとは、アノードとカソードの間に置かれる多孔質の板または膜のことである。それは、イオン輸送を促しつつ、アノードとカソードの物理的接触を防ぐ。

【0079】

可溶である：溶媒中に分子状またはイオン状に分散して均質な溶液を形成することが可能であること。本明細書で使用する場合、用語「可溶である」は、活性塩の所与の溶媒における溶解度が、少なくとも 1 mol/L （M、モル濃度）または少なくとも 1 mol/kg （m、重量モル濃度）であることを意味する。

【0080】

溶液：2 つ以上の物質からなる均質な混合物。溶質（少量の成分）が溶媒（主成分）に溶けている。溶液には複数の溶質および / または複数の溶媒が存在してよい。

30

【0081】

超濃厚：本明細書で使用する場合、用語「超濃厚電解液」は、少なくとも 3 M の塩濃度を有する電解液を指す。

【0082】

TEPa：トリエチルホスフェート

【0083】

TFTFE：1, 1, 2, 2, -テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 -トリフルオロエチルエーテル

40

【0084】

TMpA：リン酸トリメチル

【0085】

TMS：テトラメチレンスルホンまたはスルホラン

【0086】

TTE：1, 1, 2, 2 -テトラフルオロエチル - 2, 2, 3, 3 -テトラフルオロプロピルエーテル

【0087】

VC：ビニレンカーボネート

【0088】

50

V E C : 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンまたはビニルエチレンカーボネート

【 0 0 8 9 】

I I . 低可燃性または不燃性の局所的超濃厚電解液

従来の超濃厚電解液は、少なくとも 3 M の塩濃度で溶媒および塩を含む。いくつかの超濃厚電解液の塩濃度は少なくとも 4 M または少なくとも 5 M である。場合によっては、塩モル濃度は最大 2 0 m 以上、例えば L i T F S I 水溶液であり得る。図 1 は、溶媒およびリチウム塩を含む従来の超濃厚電解液の概略図である。望ましくは、溶媒分子の全部または大部分が、超濃厚電解液中でリチウムカチオンと結合している。遊離した非結合溶媒分子の存在が減少すると、リチウム金属アノードのクーロン効率 (C E) が増大し、安定した S E I 層の形成が促進され、および / または、電解液を含む電池のサイクル安定性が増加する。しかしながら、ほとんどの有機系の超濃厚電解液には、可燃性、高材料コスト、高粘性、ならびに / または電池セパレータおよび / もしくはカソードの不十分な濡れなどの欠点がある。追加の溶媒を用いた希釈により、前記欠点のうち 1 つまたは複数が消滅され得るが、希釈は、遊離溶媒分子を生じさせ、しばしば C E を低減させ、安定した S E I 層の形成を妨げ、および / または電池のサイクル安定性を低下させる。

10

【 0 0 9 0 】

塩と、難燃性化合物を含み、塩が可溶である溶媒と、塩が不溶または難溶である希釈剤とを含む、開示の低可燃性および不燃性の「局所的超濃厚電解液」(L S E) の特定の実施形態は、上述の問題の一部または全てを解決することが可能である。図 2 は、リチウム塩と、リチウム塩が可溶である溶媒と、リチウム塩が不溶または難溶である希釈剤とを含む例示的 L S E の概略図である。図 2 に示すように、リチウムイオンは希釈剤の添加後も溶媒分子と結合したままである。アニオンも、リチウムイオンに近接しているか、またはリチウムイオンと結合している。従って、溶媒 - カチオン - アニオン凝集体が局所化した領域が形成される。対照的に、リチウムイオンとアニオンは希釈剤分子と結合しておらず、希釈剤は溶液中に遊離したままである。この電解液構造が局所的に濃厚な塩 / 溶媒領域と遊離希釈剤分子を有していることの証拠は、ラマン分光法 (例えば、実施例 1 0 、 図 3 9 A 、 3 9 B 、 4 0 A 、 4 0 B 参照) 、 N M R キャラクタリゼーション、および分子動力学 (M D) シミュレーションにより分かる。このように、全体としての溶液は図 1 の溶液よりも低濃度であるが、リチウムカチオンが溶媒分子と結合している高濃度の局所的領域が存在する。希釈した電解液中には遊離した溶媒分子がほとんどないか全くないため、関連する欠点を伴わずに超濃厚電解液の利点が得られる。

20

30

【 0 0 9 1 】

開示の低可燃性および不燃性の局所的超濃厚電解液 (L S E) の実施形態は、活性塩と、難燃性化合物を含み、活性塩が可溶である溶媒 A と、活性塩が不溶または難溶である希釈剤とを含む、本質的にそれらからなる、またはそれらからなる。希釈剤は溶媒とは化学組成が異なる。本明細書で使用する場合、「難溶である」とは、活性塩の希釈剤における溶解度が、溶媒 A における溶解度の少なくとも 1 0 分の 1 であることを意味する。本明細書で使用する場合、「本質的に ~ からなる」とは、電解液が電解液の特性に実質的に影響を及ぼすに十分な量の活性塩以外に、電気化学的活性成分 (例えば、異なる酸化および還元状態を有する酸化還元対、例えば異なる酸化状態のイオン種または金属カチオンとそれに対応する中性金属原子を形成することができる成分 (つまり、成分 (元素、イオン、または化合物)) を含まず、活性塩が可溶である希釈剤も含まない。

40

【 0 0 9 2 】

いくつかの実施形態では、溶媒 A は、可燃性または不燃性の有機溶媒などの共溶媒をさらに含み、該共溶媒の組成は難燃性化合物とは異なる。溶媒 A 中の難燃性化合物の量は、電解液を難燃性 (低可燃性) または不燃性にするのに十分である。任意または全ての実施形態において、低可燃性または不燃性 L S E は、少なくとも 5 w t % の難燃性化合物を含み得る。

50

【0093】

(希釈剤の不在下での)溶媒Aにおける活性塩の溶解度は、少なくとも4 Mまたは少なくとも5 Mなど、3 M超であり得る。いくつかの実施形態において、溶媒Aにおける活性塩の溶解度および/または濃度は、3 M ~ 8 M、4 M ~ 8 M、または5 M ~ 8 Mなど、3 M ~ 10 Mの範囲内である。特定の実施形態では、濃度は重量モル濃度で表すことができ、(希釈剤の不在下での)溶媒Aにおける活性塩の濃度は、5 m ~ 21 mまたは10 m ~ 21 mなど、3 m ~ 25 mの範囲内であり得る。対照的に、低可燃性または不燃性の電解液全体(塩、溶媒A、および希釈剤)における活性塩のモル濃度または重量モル濃度は溶媒Aにおける活性塩のモル濃度または重量モル濃度よりも少なくとも20%低くてよく、例えば、溶媒Aにおける活性塩のモル濃度または重量モル濃度よりも少なくとも30%低い、少なくとも40%低い、少なくとも50%低い、少なくとも60%低い、またはさらには少なくとも70%低くてよい。例えば、電解液中の活性塩のモル濃度または重量モル濃度は、溶媒Aにおける活性塩のモル濃度または重量モル濃度よりも20 - 80%低い、20 - 70%低い、30 - 70%低い、30 - 70%低い、または30 - 50%低くてよい。いくつかの実施形態において、電解液中の活性塩のモル濃度は、0.5 M ~ 3 M、0.5 M ~ 2 M、0.75 M ~ 2 M、または0.75 M ~ 1.5 Mの範囲内である。

10

【0094】

活性塩は、低可燃性または不燃性の電解液を含むセルの充放電プロセスに関与する、塩または塩の組み合わせである。活性塩は、異なる酸化状態のイオン種または金属カチオンとそれに対応する中性金属原子などの、異なる酸化および還元状態を有する酸化還元対を形成することができるカチオンを含む。いくつかの実施形態において、活性塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、またはこれらの任意の組み合わせである。活性塩は、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、リチウム塩の混合物、ナトリウム塩の混合物、カリウム塩の混合物、またはマグネシウム塩の混合物であり得る。有利なことに、活性塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属アノードに対して安定している。例示的な塩としては、限定するわけではないが、LiFSI、LiTFSI、LiBETI、NaFSI、NaTFSI、LiBOB、ナトリウムビス(オキサレート)ボレート(NaBOB)、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiClO₄、LiDFOB、LiI、LiBr、LiCl、LiSCN、LiNO₃、Li₂SO₄、およびこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、塩は、LiFSI、LiTFSI、LiBETI、NaFSI、NaTFSI、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

20

30

【0095】

低可燃性または不燃性の溶媒Aは、難燃性化合物を含むか、実質的に難燃性化合物からなるか、または難燃性化合物からなる。いくつかの実施形態において、難燃性化合物は、大気温度(例えば、20 - 25)で液体である。適当な難燃性化合物としては、限定するわけではないが、リン含有化合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、難燃性化合物は、1つまたは複数の有機リン化合物(例えば、有機ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスホラミド)、ホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む。有機ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスホラミドには、置換されたまたは置換されていない脂肪族およびアリアルホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、およびホスホラミドが含まれる。ホスファゼンは有機でも無機もよい。例示的な難燃性化合物としては、例えば、TMPa、TEPa、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)メチルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)ホスファイト、ジメチルメチルホスホネート、ジメチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)メチルホスホネート、ヘキサメチルホスホラミド、ヘキサメトキシホスファゼン(シクロトリス(ジメトキシホスホニトリル)、ヘキサメトキシシクロトリホスファゼン)、ヘキサフルオロホスファゼン(ヘキサフルオロシクロトリ

40

50

ホスファゼン)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、難燃性化合物には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含む。一実施形態において、難燃性化合物は、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート、ヘキサメチルホスホラミド、ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む。

10

【0096】

任意または全ての実施形態において、溶媒Aは、共溶媒をさらに含み得る。有利なことに、共溶媒は難燃性化合物と混和性であり、および/または、活性塩は、難燃性化合物および共溶媒の両方に可溶である。適当な共溶媒としては、限定するわけではないが、特定のカーボネート溶媒、エーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、水、およびこれらの混合物が挙げられる。例示的な共溶媒としては、DME、DOL、アリルエーテル、DMC、EMC、DEC、EC、PC、VC、FEC、VEC、MEC、DMSO、DMS、EMS、EVS、TMS(スルホランとも呼ばれる)、FMES、FMIS、FPMs、メチルブチレート、エチルプロピオン酸、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、水、およびこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、共溶媒は非水性である。特定の実施形態において、共溶媒は、DME、DOL、DMC、EMC、またはこれらの組み合わせを含む。一実施形態において、共溶媒はDMC、DME、DOL、またはこれらの組み合わせである。一実施形態では、共溶媒はDMCである。別の実施形態では、共溶媒はDMEである。さらに別の実施形態では、共溶媒はDMEとDOLの組み合わせである。さらに別の実施形態では、共溶媒はEMCである。溶媒Aが可燃性共溶媒をさらに含む場合、溶媒A中の難燃剤の量は、溶媒の低可燃性または不燃性を維持するのに十分である。このような量は、本開示を読む利益を有した当業者によって決定され得、選択された共溶媒ならびに量に左右される。

20

【0097】

いくつかの実施形態において、溶媒Aは難燃性化合物を含むか、実質的に難燃性化合物からなるか、または難燃性化合物からなる。一実施形態において、溶剤Aは、難燃性化合物および共溶媒を含むか、実質的に難燃性化合物および共溶媒からなるか、または難燃性化合物および共溶媒からなる。本明細書で使用する場合、「実質的に~からなる」とは、溶媒Aが、溶媒Aを含む電解液の性能に影響を及ぼすのに十分な量の電気化学的活性成分を含まないことを意味する。

30

【0098】

溶媒Aは、活性塩または塩混合物のカチオンと結合(例えば、溶媒和または配位)する。活性塩と溶媒Aを含む超濃厚電解液として調製すると、溶媒-カチオン-アニオン凝集体が形成される。難燃性化合物を含む従来の電解液とは対照的に、開示の低可燃性または不燃性の超濃厚電解液のいくつかの実施形態は、低濃度電解液が使用される場合および/または他の溶媒が使用される場合には不安定であり得るアノード(例えば、金属またはカーボン系のアノードまたはシリコン系アノード)、カソード(イオンインターカレーションおよび変換化合物を含む)、セパレータ(例えば、ポリオレフィン)、および集電体(例えば、Cu、Al)に対して安定である。本明細書で使用する場合、「安定である」とは、電解液成分が、アノード、カソード、セパレータ、および集電体との化学的および電気化学的反応が無視できるほどであることを意味する。いくつかの実施形態において、安定性は、電池動作の高いクーロン効率、例えば、>98%を可能にする。加えて、従来の低可燃性または不燃性の電解液とは対照的に、開示のLSEのいくつかの実施形態では、低可燃性または不燃性のLSEを含む電気化学デバイスの動作中に難燃性化合物が著しく

40

50

分解されることはない。本明細書で使用する場合、難燃性化合物の著しい分解とは、難燃剤が、LSEを含む電気化学デバイスの動作中にアノードまたはカソードで分解されることより、反復サイクル中に電解液の性能を明らかに低下させること、および／または、電解液を含む電気化学デバイスの故障を引き起こすことを意味する。例えば、いくつかの電解液、例えばEC/EMC中の1MのLiPF₆では、少量(5wt%)のTMPaの存在物でさえグラファイトアノード表面でTMPaの還元分解およびグラファイトアノードへのTMPaのインターカレーションを生じさせ、容量低下および／または電気化学デバイスの故障を引き起こすことが分かっている。

【0099】

前述したように、超濃厚電解液中では、遊離溶媒分子、つまり活性塩または塩混合物のカチオンと結合していない溶媒分子がほとんど、実質的に全く、または全くないことが有利である。活性塩の濃度は、電解液中の遊離溶媒A分子の数を最小限にするために選択され得る。溶媒Aの複数の分子が活性塩の各カチオンと結合している場合がある、および／または、活性塩の複数のカチオンが溶媒Aの各分子と結合している場合があることから、溶媒Aに対する活性塩のモル比は1:1ではない場合がある。いくつかの実施形態において、溶媒Aに対する活性塩のモル比(モル塩/モル溶媒A)は、0.5~1.5、0.67~1.5、0.8~1.2、または0.9~1.1の範囲内など、0.33~1.5の範囲内である。

【0100】

希釈剤は、活性塩が不溶であるか、または難溶である成分、つまり、活性塩の希釈剤における溶解度が該活性塩の溶媒Aにおける溶解度の少なくとも10分の1である成分である。例えば、塩の溶媒Aにおける溶解度が5Mである場合、該塩の希釈剤における溶解度が0.5M未満になるように希釈剤は選択される。いくつかの実施形態では、活性塩の溶媒Aにおける溶解度は、該活性塩の希釈剤における溶解度の少なくとも10倍、少なくとも15倍、少なくとも20倍、少なくとも25倍、少なくとも30倍、少なくとも40倍、または少なくとも50倍である。希釈剤は、低活性塩濃度(例えば、3M)で、または活性塩なしでも、アノード、カソード、および集電体に対し安定であるように選択される。いくつかの実施形態において、希釈剤は、低誘電率(例えば、比誘電率7)および／または低ドナー数(例えば、ドナー数10)を有するように選択される。有利なことに、希釈剤は溶媒A-カチオン-アニオン凝集体の溶媒和構造を破壊せず、活性塩と相互作用しないことから不活性であると考えられる。言い換えると、希釈剤分子と活性塩カチオンとの間に有意な配位や結合はない。活性塩カチオンは溶媒A分子と結合したままである。したがって、電解液は希釈されているが、電解液中に遊離溶媒A分子はほとんどないまたは全くない。

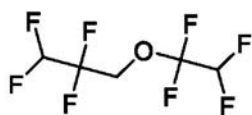
【0101】

いくつかの実施形態では、希釈剤は非プロトン性有機溶媒を含む。特定の実施形態において、希釈剤は、ヒドロフルオロエーテル(HFE)(フルオロアルキルエーテルともいう)などの広い電気化学安定性窓(例えば、>4.5V)を有するフッ化溶媒である。HFEは、有利なことに、誘電率が低く、ドナー数が小さく、活性塩の金属(例えば、リチウム、ナトリウム、および／もしくはマグネシウム)との還元安定性を有し、ならびに／または、電子吸引性フッ素原子による酸化に対して安定性が高い。例示的なフッ化溶媒としては、限定するわけではないが、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(TTE)、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル(BTFE)、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル(TFTFE)、メトキシノナフルオロブタン(MOFB)、エトキシノナフルオロブタン(EOFB)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

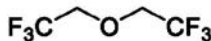
【0102】

【化 1】

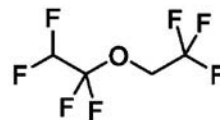
可燃性:



TTE – BP 92 °C, FP 27.5 °C

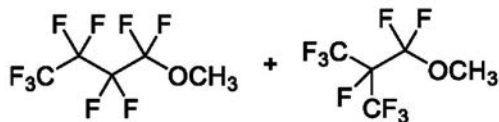


BTFE – BP 62-63 °C, FP 1 °C



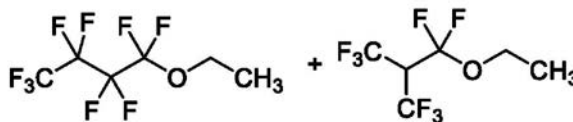
TFTFE – BP 56.7 °C, FP n/a

不燃性:



MOFB – 2 異性体の混合物

BP 60 °C, 自然発火温度 405 °C



EOFB – 2 異性体の混合物

BP 76 °C, 自然発火温度 434 °C

10

【 0 1 0 3 】

希釈剤は可燃性でも不燃性でもよい。しかしながら、電解液は、電解液 - 活性塩、溶媒 A (難燃剤、およびオブションとして共溶媒)、ならびに希釈剤 - を難燃性または不燃性にするのに十分な量、例えば、電解液の総質量を基準として少なくとも 5 w t % の難燃性化合物を含む。

20

【 0 1 0 4 】

開示の低可燃性および不燃性の L S E のいくつかの実施形態において、溶媒 A の分子の少なくとも 9 0 %、少なくとも 9 5 %、少なくとも 9 6 %、少なくとも 9 7 %、少なくとも 9 8 %、または少なくとも 9 9 % が活性塩のカチオンと結合 (例えば、溶媒和または配位) している。特定の実施形態では、希釈剤分子の 1 0 % 未満、例えば 5 % 未満、4 % 未満、3 % 未満、または 2 % 未満が、活性塩のカチオンと結合する。結合の度合いは、任意の適切な手段によって、例えば、ラマンスペクトルにおけるカチオンおよび遊離溶媒と結合した溶媒分子のピーク強度比を計算することによって、または N M R スペクトルを使用することによって、定量することが可能である。

30

【 0 1 0 5 】

溶媒 A (難燃性化合物およびオブションとして共溶媒) ならびに希釈剤の相対量は、電解液の可燃性を低下させ、電解液用材料のコストを低下させ、電解液の粘度を低下させ、高電圧カソードでの酸化に対する電解液の安定性を維持し、電解液のイオン導電性を改善し、電解液の濡れ性を改善し、安定した S E I 層の形成を促し、またはこれらの任意の組み合わせのために選択される。一実施形態において、低可燃性または不燃性電解液における希釈剤に対する溶媒 A のモル比 (溶媒 A モル / 希釈剤モル) は、0 . 2 ~ 4、0 . 2 ~ 3、または 0 . 2 ~ 2 の範囲内など、0 . 2 ~ 5 の範囲内である。一実施形態において、低可燃性または不燃性電解液における希釈剤に対する溶媒 A の容積比 (溶媒 L / 希釈剤 L) は、0 . 2 5 ~ 4 または 0 . 3 3 ~ 3 の範囲内など、0 . 2 ~ 5 の範囲内である。別の実施形態では、低可燃性または不燃性電解液における希釈剤に対する溶媒 A の質量比 (溶媒 g / 希釈剤 g) は、0 . 2 5 ~ 4 または 0 . 3 3 ~ 3 の範囲内など、0 . 2 ~ 5 の範囲内である。

40

【 0 1 0 6 】

いくつかの実施形態において、低可燃性または不燃性 L S E は、少なくとも 5 w t % または少なくとも 1 0 w t % の難燃性化合物を含む。特定の実施形態では、低可燃性または不燃性 L S E は、5 - 6 0 w t %、5 - 5 0 w t %、5 - 4 0 w t %、または 5 - 3 0 w t %、1 0 - 6 0 w t %、1 0 - 5 0 w t %、1 0 - 4 0 w t %、または 1 0 - 3 0 w t

50

%の難燃性化合物など、5 - 75 wt %の難燃性化合物を含む。

【0107】

有利なことに、開示の低可燃性または不燃性LSEの特定の実施形態は、電解液の性能を犠牲にすることなく、活性塩の大幅な希釈を可能にする。いくつかの例では、電解液の性能は、希釈剤を含まない同等の低可燃性または不燃性超濃厚電解液と比較して高まる。活性塩のカチオンと溶媒Aの分子の相互作用により、電解液の挙動は溶媒A中の活性塩の濃度とより密接に対応する。しかし、希釈剤が存在するため、活性塩の電解液中のモル濃度は、該活性塩の溶媒A中の活性塩のモル濃度よりも少なくとも20%低い場合がある。特定の実施形態では、電解液中の活性塩のモル濃度は、該活性塩の溶媒A中のモル濃度よりも少なくとも25%少なく、少なくとも30%少なく、少なくとも40%少なく、少なくとも50%少なく、少なくとも60%少なく、少なくとも70%少なく、またはさらには少なくとも80%少ない。

10

【0108】

いくつかの実施形態において、カチオン - アニオン - 溶媒凝集体の形成はまた、塩のアニオン(FSI⁻など)の最低空軌道(LUMO)エネルギーを低下させ、その結果、該凝集体は安定したSEIを形成できるようになる。実施例10に記載するように、伝導帯のLUMOが溶媒分子(DMCなど)に位置する場合は、溶媒分子は最初にアノードで還元分解され、有機成分または高分子成分に富み機械的安定性が低いSEI層をもたらし、サイクル時の急速な容量低下につながる。対照的に、開示のLSEの特定の実施形態における塩のアニオン(FSI⁻など)の伝導帯の最低エネルギーレベルが溶媒(DMCなど)のそれよりも低く、溶媒分子の代わりに塩のアニオンが分解されることが示される場合、無機成分(LiF、Li₂CO₃、Li₂Oなど)に富み、機械的に頑丈である安定したSEI層が形成されることにより、その後のサイクル過程においてアノードを分解から保護することが可能である。

20

【0109】

いくつかの実施形態において、希釈剤は、溶媒Aと混和性である。他の実施形態において、希釈剤は、溶媒A、つまり難燃性化合物および/または共溶媒(あれば)と非混和性である。溶媒Aと希釈剤が非混和性である場合、電解液が希釈剤で効果的に希釈できないことがある。

【0110】

したがって、いくつかの実施形態では、希釈剤が溶媒Aと非混和性である場合、低可燃性または不燃性の電解液は架橋溶媒をさらに含む。架橋溶媒は、溶媒Aまたは希釈剤とは異なった化学組成を有する。架橋溶媒は、溶媒A(難燃性化合物およびオブションとしての共溶媒)ならびに希釈剤と混和性であり、それにより溶媒Aの希釈剤との非混和性を「橋渡し」し、溶媒Aおよび希釈剤の実質的混和性を高めるように選択される。いくつかの実施形態において、架橋溶媒の分子は、極性の末端または部分と非極性の末端または部分の両方を含む両親媒性であり、その結果、架橋溶媒の分子は、図3に示すように溶媒Aの分子および希釈剤の分子の両方と結合し、それによって溶媒Aと希釈剤の間の混和性を改善される。例示的な架橋溶媒としては、限定するわけではないが、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、ジグライム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

30

40

【0111】

例示的な溶媒、希釈剤、および場合によっては、架橋溶媒の組み合わせとしては、TEPa-BTFE、TEPa-TTE、TMPa-BTFE、TMPa-TTE、TEPa-DMC-BTFE、TEPa-DMC-TTE、TMPa-DMC-BTFE、TEPa-DME、TEPa-DME-TTE、TEPa-EC-TTE、TMPa-DME、TMPa-DME-TTE、TMPa-EC-TTE、TMPa-DMC-TTE、EM

50

C - B T F E、E M C - T T E、D M C - B T F E、D M E - B T F E、D M E - T T E、D O L - D M E - T T E、D M S O - T T E、H₂O - D M C - T T E、H₂O - P C - T T E、H₂O - A N - T T E、およびH₂O - D M S O - T T Eが挙げられる。いくつかの実施形態において、活性塩は、L i F S I、L i T F S I、N a F S I、またはN a T F S Iである。

【0112】

いくつかの例では、活性塩はL i F S IまたはN a F S Iであり、溶媒はD M C、D M E、E M C、またはE Cであり、希釈剤はT T EまたはB T F Eである。ある例では、塩はL i T F S IまたはN a T F S Iであり、溶媒はD M S OまたはD M EとD O Lの混合物であり、希釈剤はT T Eである。別の実施形態では、塩はL i T F S IまたはN a T F S Iであり、溶媒はH₂Oであり、希釈剤はT T Eであり、架橋溶媒はD M C、プロピレンカーボネート（P C）、アセトニトリル（A N）、またはD M S Oである。

10

【0113】

例示的な電解液としては、限定するわけではないが、L i F S I / T E P a - B T F E、L i F S I / T E P a - T T E、L i F S I / T M P a - B T F E、L i F S I / T M P a - T T E、L i F S I / T E P a - D M C - B T F E、L i F S I / T E P a - D M C - T T E、L i F S I / T M P a - D M C - B T F E、L i F S I / T M P a - D M C - T T E、L i F S I / D M C - B T F E、L i F S I / D M E - B T F E、L i F S I / D M E - T T E、L i F S I / E M C - B T F E、L i F S I / E M C - T T E、L i F S I / T E P a - D M E - T T E、L i F S I / T E P a - D M E、N a F S I / T E P a - B T F E、N a F S I / T E P a - T T E、N a F S I / T M P a - B T F E、N a F S I / T M P a - T T E、N a F S I / T E P a - D M C - B T F E、N a F S I / T E P a - D M C - T T E、N a F S I / T M P a - D M C - B T F E、N a F S I / T M P a - D M C - T T E、N a F S I / D M E - T T E、N a F S I / D M E - B T F E、N a F S I / D M C - B T F E、N a F S I / E M C - B T F E、N a F S I / E M C - T T E、N a F S I / T E P a - E C - T T E、N a F S I / T E P a - D M E - T T E、L i T F S I / D M S O - T T E、L i T F S I / D M E - D O L - T T E、N a T F S I / D M S O - T T E、N a T F S I / D M E - D O L - T T E、L i T F S I / H₂O - D M C - T T E、L i T F S I / H₂O - P C - T T E、L i T F S I / H₂O - A N - T T E、L i T F S I / H₂O - D M S O - T T E、N a T F S I / H₂O - D M C - T T E、N a T F S I / H₂O - P C - T T E、N a T F S I / H₂O - A N - T T E、N a T F S I / H₂O - D M S O - T T Eが挙げられる。いくつかの実施形態において、電解液は、L i F S I / T E P a - B T F E、L i F S I / T E P a - T T E、L i F S I / T M P a - B T F E、L i F S I / T M P a - T T E、L i F S I / T E P a - D M C - B T F E、L i F S I / T E P a - D M C - T T E、L i F S I / T M P a - D M C - B T F E、L i F S I / T M P a - D M C - T T E、N a F S I / T E P a - B T F E、N a F S I / T E P a - T T E、N a F S I / T M P a - B T F E、N a F S I / T M P a - T T E、N a F S I / T E P a - D M E - T T E、N a F S I / T E P a - D M C - B T F E、N a F S I / T E P a - D M C - T T E、N a F S I / T M P a - D M C - B T F E、またはN a F S I / T M P a - D M C - T T Eである。

20

30

40

【0114】

I I I . 電池

開示の低可燃性または不燃性のL S Eの実施形態は、電池（例えば、充電式電池）、センサ、およびスーパーキャパシタにおいて有用である。適切な電池としては、限定するわけではないが、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム酸素電池、リチウム大気電池、ナトリウム金属電池、ナトリウムイオン電池、ナトリウム硫黄電池、ナトリウム酸素電池、ナトリウム空気電池、カリウム金属電池、カリウムイオン電池、およびマグネシウムイオン電池が挙げられる。

【0115】

いくつかの実施形態において、充電式電池は、本明細書に開示する低可燃性または不燃

50

性のLSE、カソード、アノード、およびオブションとしてセパレータを含む。図4は、カソード120、電解液（つまり、低可燃性または不燃性のLSE）が染み込んだセパレータ130、およびアノード140を含む、充電式電池100の1つの例示的实施形態の模式図である。いくつかの実施形態では、電池100は、カソード集電体110および/またはアノード集電体150も含む。

【0116】

集電体は、限定するわけではないが、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、ステンレススチール、もしくは導電性炭素材料などの金属または他の導電材でよい。集電体は、箔、発泡体、または導電材でコーティングされた高分子基材でもよい。有利なことに、集電体は、電池の動作電圧窓において、アノードまたはカソードおよび電解液に接した際に安定である（つまり、腐食も反応もしない）。アノードおよびカソードの集電体は、アノードまたはカソードがそれぞれ自立している場合、例えば、アノードが金属か、もしくはインターカレーション物質もしくは変換化合物を含む自立膜である場合、および/または、カソードが自立膜である場合、省略することができる。「自立」とは、フィルム自体が、支持材なしで電池内に配置され得る十分な構造的完全性を有することを意味する。

【0117】

いくつかの実施形態において、アノードは、金属（例えば、リチウム、ナトリウム）、インターカレーション物質、または変換化合物である。インターカレーション物質または変換化合物は、基材（例えば、集電体）上に堆積する場合もあるし、または、典型的には1つもしくは複数のバインダーおよび/もしくは導電助剤を含む自立膜として提供される場合もある。適切なバインダーとしては、限定するわけではないが、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、エチレンオキシドポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどが挙げられる。適切な導電助剤としては、限定するわけではないが、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維（例えば、気相成長炭素繊維）、金属粉末または繊維（例えば、Cu、Ni、Al）、および導電性高分子（例えば、ポリフェニレン誘導体）が挙げられる。リチウム電池用の例示的なアノードとしては、限定するわけではないが、 Mo_6S_8 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、C/S複合体、およびポリアクリロニトリル(PAN)-硫黄複合材が挙げられる。ナトリウム電池用の例示的なアノードとしては、限定するわけではないが、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 TiS_2 、 CuS 、 FeS_2 、 NiCo_2O_4 、 Cu_2Se 、および $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ が挙げられる。

【0118】

リチウム電池用の例示的なカソードとしては、限定するわけではないが、 $\text{LiLi}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z+w=1$ 、 $0 \leq w \leq 0.25$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC、 $x+y+z=1$)、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiFePO_4 (LFP)、 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mg}$ 、 Al 、 Ba 、 Sr 、もしくは Ta ； $0 \leq x \leq 1$)、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ もしくは $\text{M}^{\text{C}2}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、もしくは Ti ； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_3\text{V}_2-x\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^1=\text{Cr}$ 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Y 、 Ti 、 Nb 、もしくは Ce ； $0 \leq x \leq 1$)、 LiVPO_4F 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ および $\text{M}^{\text{C}2}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_y\text{M}^{\text{C}3}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ ($X=\text{Cr}$ 、 Al 、もしくは Fe 、 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{X}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($X=\text{Fe}$ 、 Cr 、 Zn 、 Al 、 Mg 、 Ga 、 V 、もしくは Cu ；

0 $y < 0.5$), $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiM}^{\text{C}1}_y \text{M}^{\text{C}2}_z \text{M}^{\text{C}3}_{1-y-z} \text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立してMn、Ni、Co、Cr、Fe、もしくはこれらの混合物である; $x = 0.3 - 0.5$; $y = 0.5$; $z = 0.5$), $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SiO}_4$ ($\text{M}^2 = \text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SO}_4$ ($\text{M}^2 = \text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{LiM}^2\text{SO}_4\text{F}$ ($\text{M}^2 = \text{Fe}$ 、 Mn 、もしくは Co)、 $\text{Li}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < y < 1$)、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、炭素/硫黄複合材、または空気極(例えば、グラファイトカーボンをおよびオプションとしてIr、Ru、Pt、Ag、またはAg/Pdなどの金属触媒を含むカーボン系電極)が挙げられる。一実施形態では、カソードは、 Li_2O_2 、 Li_2S 、またはLiFなどのリチウムイオン変換化合物である。

10

【0119】

ナトリウム電池用の例示的なカソードとしては、限定するわけではないが、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 NaVPO_4F 、 NaVPOPOF 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 NaCO_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、ならびに Na_xMO_2 (式中、 $0.4 < x < 1$ 、Mは遷移金属または遷移金属の混合物(例えば、 NaCrO_2 、 NaCoO_2 、 Na_xCoO_2 ($0.4 < x < 0.9$)、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、ブルシアンホワイト類縁体カソード(例えば、 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ および $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$)、ブルシアンプルー類縁体(PBA)カソード($\text{Na}_{2-x}\text{M}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中、 M_a および M_b は独立してFe、Co、Ni、またはCu、 $x = 0 \sim 0.2$ 、 $y = 0 \sim 0.2$ 、 $n = 1 \sim 10$)が挙げられる。他のナトリウムインターカレーション物質としては、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 Sb_2O_4 、Sb/C複合体、SnSb/C複合体、BiSb/C複合体、およびアモルファスP/C複合体が挙げられる。一実施形態において、カソードは、ナトリウムがFeSe、 CuWO_4 、CuS、CuO、CuCl、または CuCl_2 などの別のカチオンを置換したナトリウム変換化合物である。

20

【0120】

マグネシウム電池用の例示的なカソードとしては、限定するわけではないが、二硫化ジルコニウム、酸化コバルト(II、III)、セレン化タングステン、 V_2O_5 、酸化バナジウムモリブデン、ステンレス鋼、 Mo_6S_8 、 $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 MoS_2 、 $\text{Mo}_6\text{S}_8-y\text{Se}_y$ (式中、 $y = 0$ 、 1 、または 2)、 $\text{Mg}_x\text{S}_3\text{O}_4$ (式中、 $0 < x < 1$)、 MgCoSiO_4 、 MgFeSiO_4 、 MgMnSiO_4 、 V_2O_5 、 WSe_2 、硫黄、ポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート)/グラフェン、 MnO_2 /アセチレンブラック、およびカルピンポリスルフィドが挙げられる。

30

【0121】

セパレータは、ガラス繊維、セラミックコーティングを有するもしくは有さない多孔質高分子膜(例えば、ポリエチレンもしくはポリプロピレン系の物質)、または複合体(例えば、無機粒子の多孔質膜およびバインダー)であり得る。1つの例示的なポリマーセパレータは、Celgard(登録商標)K1640ポリエチレン(PE)膜である。別の例示的なポリマーセパレータは、Celgard(登録商標)2500ポリプロピレン膜である。別の例示的なポリマーセパレータは、Celgard(登録商標)3501界面活性剤コーティングポリプロピレン膜である。本明細書に開示するように、セパレータに電解液を染み込ませることができる。

40

【0122】

いくつかの実施形態において、電池は、リチウム金属アノードと、上記で開示したリチウム電池に適したカソードと、セパレータと、(i)LiFSI、LiTFSI、またはこれらの組み合わせから選択される活性塩、(ii)TMPa、TEPa、トリブチルホ

50

スフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート; トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト; ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート; ヘキサメチルホスホラミド; ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせから選択される難燃性化合物、および(iii) TTE、BTFE、TFTFE、MOFB、EOFB、またはこれらの任意の組み合わせから選択される希釈剤を含む低可燃性または不燃性LSEとを含む。特定の実施形態において、電池は、リチウム金属アノードと、上記で開示したリチウム電池に適したカソードと、セパレータと、(i) LiFSI、LiTFSI、またはこれらの組み合わせから選択される活性塩、(ii) トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート; トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト; ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート; ヘキサメチルホスホラミド; ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせから選択される難燃性化合物、(iii) DMC、DME、DOL、DEC、EMC、DMSO、EMS、TMS、またはこれらの任意の組み合わせから選択される共溶媒、および(iv) TTE、BTFE、TFTFE、MOFB、EOFB、またはこれらの任意の組み合わせから選択される希釈剤を含む低可燃性または不燃性のLSEとを含む。特定の実施形態において、難燃性化合物は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせである。特定の実施形態において、難燃性化合物は、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート; トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト; ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート; ヘキサメチルホスホラミド; ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせである。難燃性化合物(および/またはオプションとしての共溶媒)と希釈剤が非混和性である場合、低可燃性または不燃性のLSEは、難燃性化合物および共溶媒(あれば)とは異なる組成ならびに希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒をさらに含み得、該架橋溶媒は難燃性化合物、共溶媒(あれば)、および希釈剤と混和性である。架橋溶媒は、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ジメトキシエタン、ジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、またはこれらの任意の組み合わせから選択され得る。特定の実施形態において、カソードには、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC)、硫黄/炭素、または空気極が含まれる。

【0123】

いくつかの実施形態において、電池は、ナトリウム金属アノードと、上記に開示したナトリウム電池に適したカソードと、セパレータと、(i) NaFSI、NaTFSI、またはそれらのこれらの組み合わせから選択される活性塩、(ii) TMPa、TEPa、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート; トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト; ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホス

10

20

30

40

50

ホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせから選択される難燃性化合物、および (i i) B T F E、T T E、T F T F E、M O F B、E O F B、またはこれらの任意の組み合わせから選択される希釈剤を含む低可燃性または不燃性の L S E とを含む。特定の実施形態において、電池は、ナトリウム金属と、上記に開示したナトリウム電池に適したカソードと、セパレータと、(i) N a F S I、N a T F S I、またはこれらの任意の組み合わせから選択される活性塩、(i i) トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスフェート、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせから選択される難燃性化合物、(i i i) D M C、D M E、D O L、D E C、E M C、D M S O、E M S、T M S、またはこれらの任意の組み合わせから選択される共溶媒、および (i v) T T E、B T F E、T F T F E、M O F B、E O F B、またはこれらの任意の組み合わせから選択される希釈剤を含む低可燃性または不燃性の L S E とを含む。特定の実施形態において、難燃性化合物は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせである。特定の実施形態において、難燃性化合物は、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスフェート、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせである。難燃性化合物 (および / またはオプションとしての共溶媒) ならびに希釈剤が非混和性である場合、低可燃性または不燃性 L S E は、難燃性化合物および共溶媒 (あれば) とは異なる組成ならびに希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒をさらに含み得、該架橋溶媒は難燃性化合物、共溶媒 (あれば) 、および希釈剤と混和性である。架橋溶媒は、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、1 , 3 - ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジグリム (ビス (2 - メトキシエチル) エーテル) 、トリグリム (トリエチレングリコールジメチルエーテル) 、テトラグリム (テトラエチレングリコールジメチルエーテル) 、またはこれらの任意の組み合わせから選択され得る。一実施形態では、カソードは $N a_3 V_2 (P O_4)_3$ である。

【 0 1 2 4 】

いくつかの実施形態において、本明細書に開示する低可燃性または不燃性 L S E を含む電池は、難燃性化合物を含む超濃厚電解液を含む同等の電池と同等またはそれ以上の性能を有する。例えば、低可燃性または不燃性 L S E を含む電池は、低可燃性または不燃性の濃厚電解液を含む同等の電池と同等以上の C E を有し得る。いくつかの実施形態において、電池は、96%、97%、98%、99%、または99.5%などの C E 95% を有する。また、電池は、低可燃性または不燃性の超濃厚電解液を含む電池と比較して、より大きな放電容量および / またはサイクル安定性も有し得る。いくつかの実施形態において、低可燃性または不燃性の L S E は、99% 超の C E で、高電流密度 (例えば、 $0.5 - 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) でアノード上にデンドライトフリーめっきをもたらす。本明細書に開示する低可燃性または不燃性の L S E を含む電池の実施形態は、少なくとも10サイクル、少なくとも25サイクル、少なくとも50サイクル、少なくとも75サイクル、少なくとも100サイクル、少なくとも200サイクル、または少なくとも300サイクルにわたって安定したサイクル性能 (例えば、安定した C E および / または比容量

10

20

30

40

50

によって証明される)を示す。例えば、電池は、25 - 500 サイクル、50 - 500 サイクル、100 - 500 サイクル、200 - 500 サイクル、または300 - 500 サイクルなどの10 - 500 サイクル間で安定したサイクル性能を示し得る。さらに、開示の低可燃性および不燃性のLSEのより低い粘性およびより高い導電性から生じる相乗効果は、開示の低可燃性および不燃性のLSEの特定の実施形態を含む電気化学デバイスの優れた電気化学性能にも寄与する。

【0125】

一例では、1.2 - 1.5 MのLiFSI:TEPa:BTfEを含む電解液を含むLi||Cu電池は、3.2 MのLiFSI/TEPaを含む電解液と同等のまたはそれより優れたクーロン効率を有することが示された(実施例11、図45)。BTfE希釈電解液を用いたLi||NMC電池は、3.2 M LiFSI/TEPa電解液よりも高い放電容量と良好なサイクル安定性を示した(実施例11、図46)。同様の結果がLiFSI:TEPa:TTE電解液でも認められた(実施例12、図49、50)。LiFSI:TMpa:BTfE電解液は、4.1 MのLiFSI/TMpa電解液(98.5%)よりも高いクーロン効率(99.2%)をもたらした(実施例13、図51A - 51B)、高容量、良好サイクル安定性および高効率を示した(実施例13、図52)。共溶媒、つまりLiFSI:TMpa:DMC:BTfEを含む電解液は、Li||Cuセルにおいて>99.3%のクーロン効率をもたらした。

【0126】

要約すると、開示の低可燃性および不燃性のLSEの特定の実施形態は、従来の、可燃性電解液よりも安全であり、費用対効果が高く、デンドライトフリーめっきを可能にし、高CEを提供し、ならびに/または電池の高速充電および/もしくは安定したサイクリングを大幅に強化する。特定の操作理論に縛られることを望むものではないが、開示の低可燃性および不燃性のLSEの特定の実施形態の利点は、局所的な塩/溶媒高濃度溶媒和構造は壊さないが、金属アノードの界面安定性を改善するのに重要な役目を果たす、ヒドロフルオロエーテル希釈剤の「不活性」性質による。この優れた性能は、例えば4.1 MのLiFSI:TEPaまたは4.1 MのLiFSI:TMpaのような、低可燃性または不燃性の超濃厚電解液で達成される性能よりもさらに優れている。開示の低可燃性および不燃性のLSEの実施形態は、リチウム - リチウムインターカレーション化合物またはリチウムインターカレーション化合物、リチウム - 硫黄電池、リチウム - 酸素電池、リチウム - 空気電池、リチウム - 金属電池、ナトリウムイオン電池、ナトリウム - 空気電池、ナトリウム - 硫黄電池、ナトリウム - 酸素電池、およびマグネシウムイオン電池などの多くの電池タイプで有用である。

【実施例】

【0127】

材料

リチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF₆)、ジメチルカーボネート(DMC)、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)(すべて電池グレードの純度)をBASF社(ニュージャージー州フローラムパーク)から入手した。Sigma Aldrichのトリメチルホスフェート(TMpa、99%)およびトリエチルホスフェート(TEPa、99%)、ならびにSynQuest Labsのビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル(BTfE、99%)および1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(TTE,99%)を、使用前にモレキュラーシーブで乾燥させた。リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)は日本触媒(日本)から入手し、120℃で24時間真空乾燥させた後に使用した。電解液は、所望量の塩を溶媒に溶解することにより調製した。Liチップは、MTI Corporation(カリフォルニア州リッチモンド)から購入した。CuおよびAl箔は、All Foils(オハイオ州ストロングスビル)から購入した。NMC(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂およびLiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)カソード電極は、NMC、スーパーCカーボン、ポ

リフッ化ビニリデン (P V D F) バインダーを N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中で 9 6 : 2 : 2 の質量比で混合し、A l 箔にスラリーをコーティングすることにより、太平洋北西部国立研究所にある Advanced Battery Facility (A B F) において調製した。N C A (L i N i _{0.85} C o _{0.1} A l _{0.05} O ₂) および L C O (L i C o O ₂) カソード電極は、アルゴンネ国立研究所から入手した。電極ラミネートは、あらかじめ乾燥させた後、円板 (1 . 2 7 c m ²) に打ち抜き、 ~ 7 5 で 1 2 時間さらに真空乾燥させた。材料はアルゴン雰囲気 (O ₂ < 0 . 1 p p m および H ₂ O < 0 . 1 p p m) を入れた M B r a u n L A B m a s t e r グローブボックス (ニューハンプシャー州ストラザム) に保管し、取り扱った。

【 0 1 2 8 】

材料キャラクタリゼーション

F E I Q u a n t a または H e l i o s 収束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (S E M) (オレゴン州ヒルズボロ) において、 5 . 0 k V でサイクルにかけた電極のモルフォロジー観察と E D S 測定を行った。試料の調製のために、サイクルにかけた電極を純 D M C に 1 0 分間浸漬し、次に純 D M C で少なくとも 3 回すすいで残存する電解液を除去し、最後に真空乾燥させた。剃刀を用いて電極を切断することにより、断面を得た。励起用の単色 A l K X 線源 (1 , 4 8 6 . 7 e V) を装着した P h y s i c a l E l e c t r o n i c s の Q u a n t e r a 走査型 X 線マイクロプローブ (ミネソタ州チャナッセン) を用いて X P S を行った。雰囲気酸素および湿気による副反応または電極汚染を避けるために、サイクルにかけた電極からの試料は、アルゴンガスで保護された密閉容器に入れてグローブボックスから S E M および X P S 機器に輸送した。ガラス試験管に密封した全試料を用いて、サブ - 1 c m ⁻¹ のスペクトル分解能を有するラマン分光計 (H o r i b a L a b R A M H R) でラマンスペクトルを収集した。電解液の濃度 () は、ブルックフィールド D V - I I + P r o 粘度計 (マサチューセッツ州ミドルボル) において、 5 および 3 0 の温度で測定した。

【 0 1 2 9 】

最大勾配強度 ~ 3 1 T m ⁻¹ の 5 m m 液体 N M R プローブ (D o t y S c i e n t i f i c 、サウスカロライナ州コロンビア) を備えた 6 0 0 M H z N M R 分光器 (A g i l e n t T e c h 、カリフォルニア州サンタ・クララ) において、 0 ~ 5 0 の温度領域で、D _{L i}、D _{F S I}、D _{D M C} / D _{B T F E} と表される L i ⁺ カチオン、F S I ⁻ アニオン、ならびに溶媒分子 (D M C および B T F E) の拡散係数を、⁷ L i、¹⁹ F、および ¹ H パルス磁場勾配 (P F G) N M R をそれぞれ用いて測定した。 5 . 5、7、および 1 2 μ s の 9 0 度パルス長のバイポーラパルス勾配励起エコーシーケンス (V N M R J の D b p p s t e、ベンダー供給シーケンス) を、¹ H、¹⁹ F、および ⁷ L i P F G - N M R のそれぞれについて 5 9 9 . 8、5 6 4 . 3、および 2 3 3 . 1 M H z のラーモア周波数で利用した。勾配強度 (g) の関数として得られたエコープロファイル S (g) を、S t e j s k a l - T a n n e r 式 [1] に当てはめた (S t e j s k a l ら、J . C h e m . P h y s . 1 9 6 5 , 4 2 : 2 8 8 - 2 9 2) :

【 0 1 3 0 】

$$S(g) = S(0) \exp[-D(g)^2(\tau - \tau_0/3)] \quad [1]$$

【 0 1 3 1 】

式中、S (g) と S (0) はそれぞれ g と 0 の勾配強度でのピーク強度であり、D は拡散係数であり、 τ は観察核の磁気比であり、 τ_0 と τ はそれぞれ、勾配パルス長と 2 つの勾配パルスの幅である。全ての測定について τ と τ_0 を 2 m s と 3 0 m s に固定し、g 値を変化させてエコープロファイルにおいて十分なエコー減衰を得た。

【 0 1 3 2 】

電気化学測定

5 ~ 3 0 の温度域で、2 つの平行な P t 電極で作製したセルを用いて、B i o L o g i c の M C S 1 0 F u l l y I n t e g r a t e d M u l t i c h a n n e l C o n s u c t i v i t y S p e c t r o s c o p y を使用してイオン導電性を測定した

。導電性セル定数は、Okalon社の導電性標準液を用いて予め求めた。

【0133】

電池試験機(Land BT2000およびArbin BT-2000、Arbin Instruments、テキサス州カレッジ・ステーション)において定電流モードを用い、2電極構成のCR2032型コインセルを使用して、環境チャンバーにおいて30℃で電気化学サイクル試験を行った。Liチップを対極および参照電極の両方として用いて、コインセル(Li||Cu、Li||Li、Li||NMC、Li||NCA、およびLi||LCO)をグローブボックス内で組み立てた。濃厚LiFSI/DMC電極を有するセルを除いて、Celgard(登録商標)2500ポリプロピレン膜をセパレータとして使用した。濃厚LiFSI/DMC電極を有するセルについては、Celgard(登録商標)2500膜の濡れ性に問題があることから、Celgard(登録商標)3500界面活性剤コーティングポリプロピレン膜を使用して、良好な濡れを確保した。試験を標準化するために、セルのクリンプ加工時にいくらか流出はあったものの、各コインセルに200μLの電解液(超過量)を加えた。Li||Cu電池では、Cu箔のLi堆積の有効面積は2.11cm²(直径1.64cm)であった。各サイクル時に、種々の電流密度でCu基板上に所望量のLi金属を堆積させ、その後、電位がLi/Li⁺に対して1.0Vに達するまで剥離させた。Li||Li対称セルを、Li金属を作用電極および対電極として使用して組み立てた。すべてのLi||NMC、Li||NCAおよびLi||LCO電池は、ステンレススチール缶の腐食および高電圧での副作用を取り除くために、カソード部分にAlクラッドコインセル缶を使用して組み立てた。セルを、Li||NMC333は2.7~4.3Vで、Li||NMC622とLi||NCAは2.8~4.4Vで、Li||LCO電池は3.0~4.35Vで試験した。1Cは、活性NMC333とLCO材の160mA g⁻¹、NMC622材の180mA g⁻¹、およびNCA材の190mA g⁻¹に等しい。

10

20

30

40

50

【0134】

電解液の線形掃引ボルタンメトリー(LSV)研究を、CHI660Cワークステーション(CHI Instruments, Inc., テキサス州オースティン)上の、作用電極として2.11cm²のAl箔円板を用いたコインセルにおいて、OCV(open circuit voltage、開放電圧)から6Vまで走査速度0.2mV/sで実施した。

【0135】

クーロン効率(CE)測定

以下のプロトコルを用い、Li||Cuコインセルを使ってLi金属アノードの平均CEを測定した：1) Cuへの5mAh/cm²のLiめっきと1Vまでの剥離の初めの1形成サイクル；2) LiリザーバとしてCuに5mAh/cm²でLiをめっきさせる；3) 1mAh/cm²で繰り返し9(n=9)サイクルの間Liを剥離/めっきさせる(または、1mAh/cm²でLiを剥離させるために>1Vの過電位が必要である場合、1Vまで剥離させる)；4) 1VまですべてのLiを剥離させる。電流：0.5mA/cm²。平均CEは、次式に基づき、全剥離能力を全めっき能力で除して計算する：

【0136】

【数1】

$$CE_{avg.} = \frac{nQ_{cycle, strip} + Q_{strip}}{nQ_{cycle, plate} + Q_{reservoir}} \times 100$$

【0137】

式中、nは、Q_{cycle, strip}の充電容量およびQ_{cycle, plate}の放電容量時のサイクル数であり、Q_{strip}は最終剥離時の充電容量であり、Q_{reservoir}はステップ2での堆積リチウム量である。

【0138】

MDシミュレーション

第一原理密度汎関数理論 (DFT) および量子分子動力学法 (AIMD) シミュレーションを用いて、局所的超濃厚電解液におけるDMC-LiFSI溶媒和構造について特性評価を行った。すべての計算はVienna ab Initio Simulation Package (VASP) を用いて実施した (Kresseら、Phys. Rev. B 1996, 54: 11169 - 11186; Kresseら、Phys. Rev. B 1993, 47: 558 - 563; Kresseら、Phys. Rev. B 1994, 49: 14251 - 14269)。電子-イオン相互作用は、400 eVのカットオフエネルギーを有するprojector-augmented wave (PAW) 擬ポテンシャルによって説明した (Blochl, Phys. Rev. B 1994, 50: 17953 - 17979; Kresseら、Phys. Rev. B 1999, 59: 1758 - 1775)。交換-相関関数は、Perdew-Burke-Ernzerhof一般化勾配近似 (GGA-PBE) (Perdewら、Phys. Rev. Lett. 1996, 77: 3865 - 3868) を用いて表した。ガウシアンスミアリング幅項0.05 eVの交換-相関関数を、Li金属アノード表面系と相互作用する電解液とLiFSI塩の計算に用いた。Monkhorst-Pack k点メッシュ格子方式 (4 × 4 × 1) を用いて、最適化したLiアノード面および基底状態における電解液と塩分子の吸着を得た。電子セルフコンシステント反復とイオン緩和の収束基準は、それぞれ1 × 10⁻⁵ eVと1 × 10⁻⁴ eVに設定した。電解液-塩混合物のAIMDシミュレーションを、303 Kでカノニカル (NVT) アンサンブルにおいて行った。Nosé-massパラメータが0.5であるNoséサーモスタット法を用いて、AIMDシミュレーションシステムの定温を制御した。0.5 fsのタイムステップを全AIMDシミュレーションで使用した。Monkhorst-Pack k点メッシュ格子方式 (2 × 2 × 2) をAIMDシミュレーションに用いた。各電解液/塩系の合計AIMDシミュレーション時間は15 psとした。最後の5 psのAIMD軌道を用いて、Li-O対の動径分布関数を得た。

【0139】

(実施例1)

LiFSI/EMC-BTFEおよびLiFSI/EMC-TTE電解液を有するリチウム金属電池

カーボネート溶媒中の種々の超濃厚Li塩を用いたLi||Cu電池のクーロン効率 (CE) を評価した。図5Aに示されるLi塩:溶媒のモル比に反映されるように、カーボネート溶媒、例えばEMCにおいて、異なる塩は溶解度を異にする。例えば、飽和LiPF₆/EMC溶液ではLiPF₆:EMC比は約1:2.35であるが、飽和LiFSI/EMC溶液ではLiFSI:EMC比は1:1.1と高い可能性がある。Li||Cu電池を1 mA cm⁻²で、リチウム堆積/剥離面積容量を各サイクルで0.5 mAh cm⁻²としてサイクルにかけた。図5BのCEデータは、LiFSI塩をベースとする濃厚電解液、例えばLiFSI/EMC (モル比1:1.1、8.73 mol kg⁻¹) のみが、~97%の安定したCEで可逆的Li堆積/剥離を可能にし得たことを示す。

【0140】

フルオロアルキルエーテルを用いて、濃厚LiFSI/EMC (モル比1:1.1、8.73 mol kg⁻¹) 電解液を希釈した。LiFSIの塩は、フルオロアルキルエーテル、例えばTTEに不溶であることが確認された。一方、TTEはEMCと混和性である。従って、フルオロアルキルエーテルは、LiFSIの溶媒和に関与することのない、電解液の「不活性な」希釈剤であると考えられる。これらの電解液の配合組成とそれに対応する電解液のモル数を表1に示す。

【0141】

【表 1】

表 1. 電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液の配合組成 LiFSI:EMC:希釈剤モル比	M (mol L ⁻¹)	m (mol kg ⁻¹)
E1	LiFSI:EMC = 1:1.1	4.9	8.73 mol kg ⁻¹
E2	LiFSI:EMC:BTFE = 1:1.1:0.55	3.5	4.66 mol kg ⁻¹
E3	LiFSI:EMC:TTE = 1:1.1:0.55		4.13 mol kg ⁻¹

10

【0142】

E2とE3では、局所的超濃厚LiFSI/EMC(1:1.1)溶媒和カチオン-アニオン凝集体(AGG)はよく維持されており、可逆的Li堆積/剥離のためのより高いCEを達成するのに有益である。また、Li⁺-FSI⁻-溶媒凝集体の生成は、FSI⁻アニオンの最低空軌道(LUMO)エネルギーを低下させ、その結果、それらが最初に分解されて安定したSEIを形成し得る。2:1のEMC:フルオロアルキルエーテル比にフルオロアルキルエーテルを加えると、LiFSI/EMC-フルオロアルキルエーテルの濃度は大きく減少し、LiFSI/EMC-BTFE(2:1)では4.66 mol kg⁻¹、LiFSI/EMC-TTE(2:1)では4.13 mol kg⁻¹と計算される。図6に示すように、希釈剤としてフルオロアルキルエーテル、つまりTTE、BTFEを加えても第3~第86サイクルのLi||Cuセルの平均CEは最大98.95%であり、これは親の超濃厚LiFSI/EMC電解液のそれ(98.93%)と同等である。

20

【0143】

BTFE希釈剤有するまたは有さない高濃度LiFSI/EMC電解液を有するLi||NMCセルのサイクル性能を調べた。図7に示すように、Celgard(登録商標)2500セパレータの改良された濡れをBTFEの追加後に視覚的に観察することができた。セルを、4.5Vの充電カットオフ電圧で、C/3または1Cのいずれかでサイクルにかけた。図8Aは、希釈剤としてのBTFEの添加が、電極/セパレータを湿らせるのに必要な休止時間を大幅に短縮したことを示す。サイクル性能の結果は、BTFE希釈LiFSI/EMC-BTFE(2:1)電解液を用いたLi||NMCセルが、図8Aおよび8Bにそれぞれ示されるように、C/3および1Cレートの両方で、サイクル中に同等の放電能力、サイクル安定性およびCEを呈することを示す。この結果は、希釈剤としてのBTFEまたはTTEの添加が、高濃度電解液の酸化安定性を損なわないことを示唆する。

30

【0144】

すべての塩/溶媒の組み合わせがこのような優れた結果をもたらすわけではない。LiBF₄をプロピレンカーボネート(PC)において評価した。PC中の7.5 mol/kgのLiBF₄およびPC-TTE(2:1 v:v)中の2.5 mol/kgのLiBF₄のサイクル性能を、0.5 mA h/cm²のリチウム面積堆積容量を有するLi||Cuセルにおいて比較した。最初の2サイクルは0.2 mA/cm²で実施し、さらに1 mA/cm²でサイクルを実施した。結果を図9Aおよび9Bに示す。LiBF₄/PC電解液の初回CEは約50%であった。TTEで希釈した場合、電解液の50サイクルでの平均CEは50%未満であった。これは、最大98.95%のCE値を有するLiFSI/EMC、LiFSI/EMC-BTFE、およびLiFSI-EMC-TTE電解液とは際立って対照的である。LiTFSI-テトラグリムのCE結果もまた、不良である。

40

【0145】

50

(実施例 2)

リチウム金属電池における $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 電解液の性能

DMC 溶媒系電解液において、局所的高濃度電解液構造の希釈と形成のコンセプトを証明した。種々の濃度の $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 溶液の電解液配合組成を表 2 に示す。 BTFE の添加により、 5.5 M の $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 電解液の濃度を 1.2 M という低濃度に希釈した。

【0146】

【表 2】

表 2. 電解液番号、配合組成、および粘度

電解液		モル比	質量比	密度 g cm^{-3}	モル濃度 mol L^{-1}	モル濃度 mol kg^{-1}	粘度 mPa s	
							30 °C	5 °C
LiFSI/DMC-BTFE	E11	0.51:1.1:2.2	0.95:0.99:4.0	1.38	1.18	1.02	2.7	4.8
	E10	0.64:1.1:1.65	1.20:0.99:3.0	1.44	1.77	1.60	3.9	9.1
	E9	0.75:1.1:1.1	1.40:0.99:2.0	1.48	2.52	2.51	10.2	31.9
	E8	0.94:1.1:0.55	1.76:0.99:1.0	1.53	3.83	4.72	45.9	206.4
LiFSI/DMC	E7	1.0:1.1	1.87:0.99	1.57	5.49	10.09	180.0	>1200
	E6	1.0:2.0	1.87:1.80	1.37	3.74	5.55	13.6	52.8
	E5	1.0:9.0	1.87:8.11	1.21	1.21	1.23	1.3	2.6
$\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC}$	E4	2.19:1.0:1.27	1.42:4.0:6.0	1.22	1.0	0.93	3.5	7.0

【0147】

$1.0 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC}$ (E4)、 $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ (E5)、 $3.7 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ (E6)、および $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ (E7) を用いた $\text{Li} || \text{Cu}$ セルの Li めっき / 剥離プロファイルを、それぞれ図 10 A ~ 10 D に示す。プロファイルは、以下の：1) 0.5 mA cm^{-2} で Cu への 5 mA h cm^{-2} の Li めっきと、次の 0.5 mA cm^{-2} で 1 V まで Li 剥離させる初めの 1 形成サイクル、2) Li リザーバとして Cu に 0.5 mA cm^{-2} で 5 mA h cm^{-2} の Li めっきをする、3) 1 mA h cm^{-2} で、深度 20 % で、9 サイクル Li を剥離 / めっきさせる、4) 0.5 mA cm^{-2} で 1 V まですべての Li を剥離させるというプロトコルを用いて得た。平均 CE は、合計 Li 剥離容量を合計 Li メッキ容量で割ることによって計算される。 1.0 M の $\text{LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC}$ 電解液および 1.2 M の $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 電解液では、 Li 金属サイクル効率が非常に低いため ($< 50 \%$)、数回のサイクル内でのみ剥離のために顕著な過電位が発生する。 CE は 3.7 M および 5.5 M の $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ で $> 99.0 \%$ に達し得る。

【0148】

希釈 $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 電解液の平均 CE も、図 11 A ~ 11 D に示すように、同じプロトコルを用いて測定した。 BTFE 希釈 LiSE は、超濃厚 $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ ($\text{CE} 99.2 \%$) よりさらに高い CE を示し、 CE は $99.3 \sim 99.5 \%$ の範囲であった。この結果は、 BTFE を用いた希釈は局所的超濃厚構造を変化させず、遊離 DMC 溶媒分子の存在を最小化し、それ故、メッキ / 剥離反復プロセス時に、 Li 金属アノードに対する電解液の高い安定性が維持されることを示す。

【0149】

異なる電解液における長期サイクル中のLiめっき/剥離プロファイルとCEの変化についても、Li||Cuセルにおけるメッキ/剥離反復サイクルによって調べた。セルを $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ の電流密度でサイクルにかけた；Cu電極の作用領域は 2.11 cm^2 であった。図12A~12Dは、 $1.0 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC} (4:6, w)$ (図12A)、 $5.5 \text{ M LiFSI} : \text{DMC} (1:1)$ (図12B)、 $3.7 \text{ M LiFSI} / \text{DMC} (1:2)$ (図12C)、および $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE} (0.51:1.1:2.2)$ (図12D)電解液から得た、第100サイクル ($1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 0.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$) で銅基板上にめっきされたりチウムの走査型電子顕微鏡画像である。高濃度 $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ および高希釈 $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE} (1:2)$ 電解液を有するセルは、~99%の平均CEで>200サイクルの間安定してサイクルされた(図13)。導電性が良く、粘性が低いため(図14、表2)、希釈電解液における充放電時のセル分極は高濃度電解液中よりもはるかに小さく、この差は電流密度の増加に伴ってより明白になった(図15A、15B)。

10

【0150】

(実施例3)

LiFSI/DMC-BTFE電解液を有するリチウムイオン電池

高濃度かつBTFEで希釈した電解液の高電圧での安定性について、 $0.2 \text{ mV} / \text{s}$ の走査速度で線形掃引ボルタンメトリー(LSV)により、作用電極としてAlを有するセルでまず研究した。結果は、BTFE濃度が上昇するにつれ高電圧での安定性は少なくなかったが、BTFE希釈電解液は全て4.5V以上までアノード安定性を呈したことを示す(図16)。図17A~17Dは、DMC中のLiFSI- $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ (図17A、17B)および $3.7 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ (図17C、17D)という低濃度および中濃度の電解液における、Cu基板へのメッキ後のリチウム金属のモルフロジーを示す顕微鏡写真である。

20

【0151】

次に、Li||NMCセルを組み立てて、 $\sim 2.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ という高面積容量のNMC電極を用いることにより、希釈した $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 電解液の性能を評価した。高濃度の $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ と従来の $1.0 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC}$ を有するLi||NMCセルも組み立て、比較のために試験した。図18A~18Dは、Li||NMCセルの長期サイクル性能および対応する電圧プロファイルの変化を示す。 $0.67 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1/3時間率)での3形成サイクル後、 $2.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の高電流密度(1時間率)で、この過酷な条件でのこれらの電解液とLi金属アノードの間の安定性を明らかにするために全セルをサイクルにかけた。形成サイクルの間、Li||NMCセルは、 $2.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の公称面積容量に対応した、約 160 mA h g^{-1} という同様のNMC固有放電容量を示した。 $2.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ でサイクルにかけた場合、 $1.0 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC} - \text{EMC}$ 電解液を有するLi||NMCセルは、100サイクル後に保持率<30%で、電極分極の劇的な増大と速い容量劣化を示した(図18A、18B)。これはLi金属と電解液の間の重度の腐食反応に起因する。高濃度の $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ を用いた場合、Li金属自体のよりはるかに高いCEに反映されるように、Li金属との間の安定性は大幅に改善された。しかし、濃厚な $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ Li||NMCセルは、100サイクル後もその能力の~70%を保持したまま、持続的な容量低下と電極分極の増大を示した(図18C)。濃厚な $5.5 \text{ M LiFSI} / \text{DMC}$ の不十分なサイクリング性能は、超濃厚電解液の高粘性、低導電性および不十分な濡れ性から生じる緩慢な電極反応動力学に起因する。際立って対照的に、BTFEで希釈した $1.2 \text{ M LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 電解液では、長期サイクル安定性が著しく改善され、電極分極の増大が限定され得た(図18D)。セルは $2.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の高電流密度での300サイクル後に>95%の高い容量保持率を示す。これはLi金属電池でこれまで報告された中で最良な性能の一つである。この発見は、低Li塩濃度のLSEがLi金属電池(LMB)の高速充電と安定したサイクル

30

40

50

を可能にし得ることを示している。

【0152】

Li||NMCセルのレート性能を評価して、BTFE希釈電解液の電気化学反応速度を求めた。レート性能は、2つの充填/放電プロトコル、すなわち、(i)同じC/5での充填と増加レートでの放電；(ii)増加レートでの充填と同じC/5での放電を使用して試験した。図19および20に示されるように、BTFE希釈電解液(1.2M LiFSI/DMC-BTFE)を有するLi||NMCセルは、濃厚な5.5M LiFSI/DMC電解液および基準値の1M LiPF₆希釈電解液と比較して、優れた充填および放電能力を示した。特に、プロトコル(i)では、5C(すなわち10mA/cm²)で放電すると、1.2M LiFSI/DMC-BTFE電解液を用いたセルは141mAh/gの高い放電性能を示し、これは、濃厚な5.5M LiFSI/DMC電解液での116mAh/g、1M LiPF₆希釈電解液での68mAh/gより有意に高かった。濃厚な5.5MのLiFSI/DMC電解液と比較して高い、1.2MのLiFSI/DMC-BTFE電解液のレート性能は、粘度の低下、導電性の増大、電極/セパレータの濡れの改善、および界面反応動力学の改善に起因する。

【0153】

(実施例4)

リチウム金属アノードにおけるデンドライトフリー堆積

LSE(1.2M LiFSI/DMC-BTFE)の優れた電気化学特性への洞察を得るために、様々な電解液において堆積したLiのモルフォロジー的特徴を評価した。電流密度は1.0mA/cm²で、堆積容量は1.5mAh/cm²であった。図21A~21Fは、1mA/cm²の電流密度で、様々な電解液中でのCu基板上に堆積したLi膜の断面および表面モルフォロジーを示す。電解液は以下の通りとした：1.0M LiPF₆/EC-EMC(図21A、21B)、5.5M LiFSI/DMC(図21C、21D)、および1.2M LiFSI/DMC-BTFE(1:2)(図21E、21F)。LiPF₆電解液からのLi金属めっきは、広範なデンドライト状Liを伴う高多孔質な/粗な構造をもたらした(図21A、21B)。デンドライト状Liの堆積は、図17A-17Dで以前示したように、低濃度(1.2M)および中濃度(3.7M)のLiFSI/DMC電解液の両方においても観察された。対照的に、デンドライト形成のない結節様Li堆積は、高濃度5.5M LiFSI/DMCおよび希釈した低濃度1.2M LiFSI/DMC-BTFE電解液の両方で得られた(図21C-21F)。高濃度電解液中のそれと比較して、LSE電解液(1.2M LiFSI/DMC-BTFE)では、より大きな一次Li粒子(平均~5μm)とより高密度な堆積層(~10μm、1.5mAh/cm²の理論的厚さ(~7.2μm)に近いバルクLi)が認められた。さらに、電流密度を高めると(2、5、および10mA/cm²)、Li堆積物は、粒径がわずかに低下したものの、1.2M LiFSI/DMC-BTFE電解液において結節様の性質を維持した(図22A~22C)。大きな粒径の結節様Li堆積物の形成は、電解液との界面反応を著しく緩和し、セパレータを貫通するLi侵入のリスクを低減し、それによりLSE(希釈1.2M LiFSI/DMC-BTFE)を用いたLMBのサイクルライフと安全性を改善し得る。また、希釈電解液は高濃度5.5M LiFSI/DMCよりも安定したSEI層を生成した。さらに、高密度Liの堆積は、充電/放電プロセス中のLMBの体積変動の低減に有益であり、これはLMBの開発にとって非常に望ましい。

【0154】

(実施例5)

LiFSI/DME-BTFEおよびLiFSI/DME-TTE電解液を有するリチウム金属電池

濃厚電解液の希釈は、DMEのようなエーテル系電解液でもよく機能する。例示的な電解液配合組成を表3に示す。BTFEまたはTTEの添加により、4MのLiFSI/DME電解液の濃度を2Mまたは1Mに希釈した。

【 0 1 5 5 】

【 表 3 】

表 3. 電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液の配合組成	濃度
E12	4M LiFSI/DME (LiFSI:DME 1:1.4)	4 mol L ⁻¹
E13	LiFSI/DME+BTFE (DME:BTFE = 3:5, v:v)	2 mol L ⁻¹
E14	LiFSI/DME+TTE (DME:TTE =3:5, v:v)	2 mol L ⁻¹
E15	LiFSI/DME+BTFE (DME:BTFE = 3:8, v:v)	1 mol L ⁻¹
E16	LiFSI/DME+TTE (DME:TTE =3:8, v:v)	1 mol L ⁻¹

10

【 0 1 5 6 】

図 2 3 は、濃厚 LiFSI / DME 電解液を用いた Li || Cu セルおよび TTE または BTFE 希釈剤を用いたセルの CE を示す。全てのセルが、初回サイクルおよび長期サイクルにおいて非常に類似した CE を示した。LiFSI / (DME + BTFE) と LiFSI / (DME + TTE) の濃度をフルオロアルキルエーテル、すなわち TTE、BTFE を希釈剤として加えて 2 M に希釈した場合、Li || Cu セルの平均 CE は TTE と BTFE の希釈電解液で 98.83% と 98.94% であり、親の濃厚 LiFSI / DME (98.74%) と同等またはそれ以上であった。LiFSI / (DME + BTFE) と LiFSI / (DME + TTE) の濃度を、希釈剤として TTE、BTFE を加えて 1 M に希釈した場合でも、Li || Cu セルの平均 CE は TTE と BTFE で希釈した電解液で 98.90% と 98.94% と 98.74% であり、親の濃厚 LiFSI / DME (98.74%) と非常に同等またはそれ以上であった。

20

【 0 1 5 7 】

TTE または BTFE 希釈剤を有するまたは有さない濃厚な 4 M LiFSI / DME 電解液を含む Li || LFP セルのサイクル性能を図 2 4 に示す。LFP カソード (Hydro-Quebec、1 mAh cm⁻²)、リチウム金属アノード、ポリエチレン (PE) セパレータ 1 片、および濃厚なエーテル系電解液を用いて、希釈前後で Li || LFP コインセルを組み立てた。濃厚な LiFSI / DME 電解液を 4 M から 2 M に希釈したところ、2 M LiFSI / (DME + BTFE) 電解液と 2 M LiFSI / (DME + TTE) 電解液を用いた Li || LFP セルは、親の濃厚な 4 M LiFSI / DME 電解液を用いたセルと比較して、同様の長期サイクル安定性を示す。2.5 ~ 3.7 V の電圧範囲で、C / 10 での 3 形成サイクル後、1 C レートで結果を得た。

30

【 0 1 5 8 】

(実施例 6)

NaFSI / DME - TTE および NaFSI - DME - BTFE 電解液を有するナトリウム金属電池

局所的濃厚電解液のコンセプトは、ナトリウム金属電池においても良好に機能する。評価した電解液の配合組成を表 4 に示す。TTE の添加で、5.2 M の NaFSI / DME 電解液の濃度を 1.5 M に希釈した。

40

【 0 1 5 9 】

【表 4】

表 4. 本例で用いた電解液の番号および配合組成

電解液番号	電解液の配合組成	濃度
E17	NaFSI/DME (NaFSI:DME, 1:1, モル比)	5.2 mol L ⁻¹
E18	NaFSI/DME+TTE (DME:TTE = 1:0.5, モル比)	3.0 mol L ⁻¹
E19	NaFSI/DME+TTE (DME:TTE = 1:1, モル比)	2.3 mol L ⁻¹
E20	NaFSI/DME+TTE (DME:TTE = 1:2, モル比)	1.5 mol L ⁻¹

10

【0160】

充電/放電性能試験のために、 $\text{Na} \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ コインセルを、アルゴン充填グローブボックス (M Braun, Inc.) において、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ カソード、アノードとして Na 金属、セパレータとしてガラス繊維、および TTE 希釈剤を有するまたは有さない NaFSI/DME 電解液を用いて組み立てた。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ カソードは、80%の $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、10%の Super P (登録商標) カーボンブラック (例えば、Fisher Scientific から入手可能)、および 10%の PVDF (ポリフッ化ビニリデン) を含む。

20

【0161】

図 25A および 25B は、初回 Na めっき/剥離電圧プロファイル (図 25A) と、 1.3 mAh cm^{-2} の Na 堆積面積容量を有する $\text{Na} \parallel \text{Cu}$ セルの CE 対サイクル数を示す (図 25B)。CE は、 0.26 mA cm^{-2} で 2 形成サイクルにかけた後、Na 堆積面積容量 1.3 mAh cm^{-2} で、 0.65 mA cm^{-2} で試験したサイクル数の関数として評価した。5.2 M、3.0 M、2.3 M および 1.5 M の NaFSI 塩を有する NaFSI/DME および NaFSI/DME-TTE 電解液の初回 CE は、それぞれ 94.3%、96.1%、94.8%、および 96.5% であった。続くサイクルでは、希釈電解液の CE は親の 5.2 M NaFSI/DME 電解液の CE と同等かそれ以上であった。

30

【0162】

図 26A および 26B は、C/3 レートでの、濃厚な 5.2 M NaFSI/DME 電解液ならびに TTE 希釈 NaFSI/DME-TTE 電解液 (2.3 M および 1.5 M) を使用した $\text{Na} \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ セルの電気化学性能を示す。TTE 希釈 NaFSI/DME-TTE 電解液を用いたセルは、濃厚 NaFSI/DME 電解液と比較した場合と同様の約 97 mAh g^{-1} という初回比放電容量を示した (図 26B)。図 27A および 27B は、それぞれ、5.2 M の NaFSI/DME 電解液および 2.3 M の NaFSI/DME-TTE 電解液を用いたセルの充放電容量を示す。

40

【0163】

図 28A および 28B は、5.2 M の NaFSI/DME、3.1 M の NaFSI/DME-BTFE (1:1)、2.1 M の NaFSI/DME-BTFE (1:2)、および 1.5 M の NaFSI/DME-BTFE (1:3) を用いた、初回 Na めっき/剥離電圧プロファイル (図 28A) と、 1.0 mAh cm^{-2} の Na 堆積面積容量を有する $\text{Na} \parallel \text{Cu}$ セルの CE 対サイクル数 (図 28B) を示す。括弧内の比は DME: BTFE のモル比である。CE は、 0.2 mA cm^{-2} での 2 形成サイクル後に 1 mA cm^{-2} で試験したサイクル数の関数として評価した。図 28B に示されるように、LSE、2.1 M NaFSI/DME-BTFE (1:2) は、200+ サイクルにわたってほぼ 100% の CE で安定したサイクルを示した。

50

【0164】

図29A～29Cは、5.2 M NaFSI / DMEならびにBTfE希釈NaFSI / DME - BTfE電解液 - 3.1 M NaFSI / DME - BTfE (1:1)、2.1 M NaFSI / DME - BTfE (1:2)、および1.5 M NaFSI / DME - BTfE (1:3)を用いたNa || Na₃V₂(PO₄)₃セルの電気化学性能を示す。図29Aは、初回Naめっき / 剥離電圧プロファイルを示す。図29Bは、C / 10およびC / 3のレートでの100サイクルにわたるサイクル安定性を示す。図29Cは、C / 10およびC / 3のレートでの100サイクルにわたる2.1 M NaFSI / DME - BTfE (1:2モル)の充放電容量を示す。結果は、BTfEが濃厚NaFSI / DME電解液の優れた希釈剤であることを示す。

【0165】

10

(実施例7)

LiTFSI / DOL - DME - TTE電解液を有するLi - S電池

局所的超濃厚電解液の概念は、リチウム硫黄電池でも良好に機能する。本例で評価した電解液の配合組成を表5に示す。TTEの添加により、DOL - DME (1:1、v:v)電解液中の3.3 M LiTFSIの濃度を1.06 Mに希釈した。

【0166】

【表5】

表5. 電解液の番号と配合組成

20

電解液番号	電解液の配合組成	濃度
E21	LiTFSI in DOL-DME (1:1, v:v)	1 mol L ⁻¹
E22	LiTFSI in DOL-DME (1:1, v:v)	3.3 mol L ⁻¹
E23	LiTFSI in DOL-DME-TTE (1:1:9, v:v:v)	1.06 mol L ⁻¹

【0167】

30

充電 / 放電性能試験のために、Li - Sコインセルを、Ketjenブラック導電性カーボン (KB) / Sカソード、アノードとしてのリチウム金属、セパレータとしてのポリエチレン1片、およびTTE希釈剤を有するまたは有さないLiTFSI / DOL - DME電解液を用いて、アルゴン充填グローブボックス (MBraun, Inc.) において組み立てた。KB / Sカソードは、80% KB / S複合体、10% PVDFおよび10% Super P (登録商標) 導電性カーボンを含むスラリー液をコーティングして調製した。KB / S複合体は80%のSと20%のKBを混合し、続いて155℃で12時間熱処理することにより調製した。

【0168】

40

図30Aおよび30Bは、1 mAh cm⁻²のLi堆積面積容量を有するLi || Cuセルの初回Liめっき / 剥離電圧プロファイル (図30A) およびCE対サイクル数 (図30B) を示す。結果は、1 mAh cm⁻²のLi堆積面積容量で、0.2 mA cm⁻²での2形成サイクル後に1 mA cm⁻²で得た。超濃厚な3.3 M LiTFSI / DOL - DME電解液は91.6%の初回CEを示し、これは低濃度の1 M LiTFSI / DOL - DME電解液の70.1%よりはるかに高かった。TTEを用いて3.3 M LiTFSI / DOL - DME電解液を希釈したところ、局所的超濃厚Li⁺溶媒和構造は維持され、DOL - DME - TTE (1:1:9、v:v:v)中の希釈した1.06 M LiTFSI電解液は、初回めっき / 剥離プロセスで96.4%とより高いCEを示した。

【0169】

50

通常の低濃度の 1 M $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ 、濃厚な 3.3 M $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ 電解液、および $\text{DOL} - \text{DME} - \text{TTE}$ 中の希釈 1.06 M LiTFSI 電解液を含む $\text{Li} - \text{S}$ セルの電気化学性能を図 3 1 A - 3 1 C に示す。図 3 1 A は、初回充電 / 放電電圧プロファイルを示す。図 3 1 A において、曲線 A は 1.0 M の $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ で得て、曲線 B は 3.3 M の $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ で得て、曲線 C は 1.06 M の $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME} - \text{TTE}$ で得た。電解液 / 硫黄比が 50 mL / g の $\text{Li} - \text{S}$ セルを $\text{C} / 10$ (168 mA / g) の低電流レートでサイクルにかけた。濃厚な $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ 電解液を 3.3 M から 1.06 M に希釈すると、 $\text{Li} - \text{S}$ セルは、親の濃厚な 3.3 M $\text{LiTFSI} / \text{DOL} - \text{DME}$ 電解液を用いたセルと比較して、さらに良好な長期サイクル安定性 (図 3 1 B) およびより高い CE (図 3 1 C) を示した。

【0170】

(実施例 8)

$\text{LiTFSI} / \text{DMSO} - \text{TTE}$ 電解液を用いた $\text{Li} - \text{O}_2$ 電池

局所的超濃厚電解液のコンセプトをリチウム酸素電池においても調べた。評価した電解液の配合組成を表 6 に示す。TTE の添加により、 DMSO ($\text{LiTFSI} : \text{DMSO}$ モル比 1 : 3) 電解液中の 2.76 M LiTFSI の濃度を 1.23 M ($\text{LiTFSI} : \text{DMSO} : \text{TTE}$ モル比 1 : 3 : 3) に希釈した。

【0171】

【表 6】

表 6. 電解液の番号と配合組成

電解液 番号	電解液記号	溶媒に対する塩のモル比 ($\text{LiTFSI} : \text{DMSO} : \text{TTE}$)	濃度 (mol/L)
E24	$\text{LiTFSI} - 12\text{DMSO}$	1:12	1 M
E25	$\text{LiTFSI} - 3\text{DMSO}$	1:3	2.76 M
E26	$\text{LiTFSI} - 3\text{DMSO} - 3\text{TTE}$	1:3:3	1.23 M

【0172】

図 3 2 は、 600 mAh g^{-1} の制限放電容量を有する、 $\text{LiTFSI} - 3\text{DMSO}$ (2.76 M) および $\text{LiTFSI} - 3\text{DMSO} - 3\text{TTE}$ (1.23 M) 電解液を用いた $\text{Li} - \text{O}_2$ セルの、 0.1 mA cm^{-2} の電流密度での充電 / 放電プロファイルを示す。 LiTFSI の濃度を 2.76 M から 1.23 M に希釈した後、 $\text{Li} - \text{O}_2$ 電池は高濃度電解液を用いた $\text{Li} - \text{O}_2$ セルで観察されたものと同様の容量を示した。充電 / 放電性能試験のために、 $\text{Li} - \text{O}_2$ コインセルをアルゴン充填グローブボックス (M Braun, Inc.) において組み立てた。TTE 希釈剤を有するまたは有さない $\text{LiTFSI} - \text{DMSO}$ 電解液 200 μL に浸したセパレータ片 (Whatman ガラス繊維 B) を、空気極ディスクと Li 金属チップの間に置いた。圧着後、組み立てた電池を PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 容器に移し、グローブボックスから取り出した。PTFE 容器には超高純度 O_2 を充填した。これらの $\text{Li} - \text{O}_2$ セルを O_2 雰囲気中で少なくとも 6 時間休止させ、次いで放電 / 充電評価を、 0.1 mA cm^{-2} の電流密度で Arbin BT-2000 電池試験機 (Arbin Instruments、テキサス州カレッジ・ステーション) 上で室温において実施した。

【0173】

(実施例 9)

架橋溶媒を用いた水性電解液

超濃厚リチウム塩 LiTFSI を有する水系電解液（例えば、 H_2O 1 kg 中の 21 mol の LiTFSI ）は、約 3.0 V（つまり、1.9 ~ 4.9 V s. Li / Li^+ ）までそれらの電気化学安定性窓を広げることが報告されている。上記の例で実証されているように、この濃厚水系電解液を広い電気化学安定性窓を維持しながら希釈することは、電解液のコストを低減するための良好な方法となり得る。しかし、誘電率が低く、ドナー数が小さいフルオロアルキルエーテルは水と混和しない。従って、超濃厚水性電解液（ H_2O 1 kg 中 21 mol の LiTFSI ）を「架橋」溶媒の補助で TTE を用いて希釈した。評価した電解液の配合組成を表 7 および 8 に示す。「架橋」溶媒としては、DMC、PC、AN、および DMSO が挙げられた。 $\text{H}_2\text{O} : \text{TTE}$ の比率を 1 : 1 に固定することにより、「架橋」溶媒の最適含有量を慎重に最適化した。「架橋」溶媒と H_2O および TTE 希釈剤との相互作用の強さによって、異なる溶媒では最適含有量が異なる。

【0174】

【表 7】

表 7. 電解液の番号と配合組成

電解液 番号		H_2O -溶媒-TTE wt. 比	m (mol/kg)	M (mol/L)
E27	H_2O	1	21	5.04
E28	H_2O -DMC-TTE	1:0.85:1	7.37	3.78
E29	H_2O -PC-TTE	1:1.05:1	6.89	3.69
E30	H_2O -AN-TTE	1:0.5:1	8.4	3.87
E31	H_2O -DMSO-TTE	1:1.15:1	6.67	3.69

【0175】

図 33 は、走査速度 10 mV s^{-1} で、ステンレス鋼製の作用電極および対電極、ならびに参照電極として Ag / AgCl を用い、DMC、PC、AN、および DMSO などの異なる「架橋」溶媒の補助有り度で TTE で希釈した前後の濃厚な水性電解液の、サイクリックボルタモグラムを示す。電位は Li / Li^+ 酸化還元対に対する電位に変換した。比較すると、「架橋」溶媒として PC を使用した希釈では、酸化還元安定性はあまり損なわれないことが分かった。しかし、1 : 1 の $\text{H}_2\text{O} : \text{TTE}$ 比では、 $\text{LiTFSI} / \text{H}_2\text{O}$ 溶液の濃度は、5.04 M から 3.69 M に希釈されただけであった。

【0176】

濃厚な $\text{LiTFSI} / \text{H}_2\text{O}$ 溶液をさらに希釈するために、増加した PC を「架橋」溶媒として加えて、より多くの TTE を使用した。PC : TTE 間の比は希釈電解液において 1 : 1 に非常に近かった。PC と TTE の添加の増加に伴い、濃厚な $\text{LiTFSI} / \text{H}_2\text{O}$ 溶液の濃度を 5.04 M から 2.92 M に希釈した。

【0177】

10

20

30

40

【表 8】

表 8. 電解液の番号と配合組成

電解液番号		H ₂ O-溶媒-TTE wt. 比	m (mol/kg)	M (mol/L)
E32	H ₂ O	1	21	5.04
E33	H ₂ O-PC-TTE	1:0.55:0.5	10.3	4.30
E34	H ₂ O-PC-TTE	1:1.05:1	6.89	3.69
E35	H ₂ O-PC-TTE	1:1.5:1.5	5.25	3.27
E36	H ₂ O-PC-TTE	1:2:2	4.29	2.92

10

【0178】

20

図34Aおよび34Bはそれぞれ、PCの補助有り異なる量のTTEで希釈した濃厚な水性電解液の第1および第2サイクルのサイクリックボルタンモグラムを示す。ステンレス鋼を作用電極および対電極とし、Ag/AgClを参照電極とした；走査速度は10 mV s⁻¹とした。電位はLi/Li⁺酸化還元対に対する電位に変換した。第1サイクルでは（図34A）、PC-TTEの添加量の増加は、ネガティブ走査時のより高い電流応答に反映されるように、~2.35 V（矢印）での還元不安定性のわずかな増加をもたらす。しかし、適量のPC-TTEの希釈では、おそらく作用電極上に増強されたSEI層が形成されることにより、還元の安定性と酸化の安定性が改善される（図34B）。濃厚電解液の最適希釈は、H₂O：PC：TTE比が1：1.5：1.5であると同定される。

30

【0179】

(実施例10)

分子シミュレーション

特定の動作原理に縛られることを望むものではないが、BTfE希釈LiFSI/DMC-BTfE電解液において達成されるLMBの例外的な電気化学性能は、その特異的な高度に局所化された超濃厚Li塩溶媒和構造に由来すると考えられる。第一原理密度汎関数理論(DFT)および量子分子動力学(AIMD)シミュレーションを用いて、局所的超濃厚電解液におけるDMC-LiFSI溶媒和構造について特性評価を行った。すべての計算はVienna ab Initio Simulation Package (VASP)を用いて実施した(Kresseら、Phys Rev B 1996, 54:11169-11186; Kresseら、Phys Rev B 1993, 47:558-561; Kresseら、Phys Rev B 1994, 49:14251-14269)。電子-イオン相互作用は、カットオフエネルギー400 eVのprojector-augmented wave (PAW)擬ポテンシャルによって説明した(Bloch1, Phys Rev B 1994, 50:17953-17979; Kresseら、Phys Rev B 1999, 59:1758-1775)。交換-相関汎関数は、Perdew-Burke-Ernzerhof一般化勾配近似(GGA-PBE)(Perdewら、Phys Rev Lett 1996, 77:3865-3868)を用いて表した。Li金属アノード表面系と相互作用する電解液とLiFSI塩の計算には、ガウススミアリング幅項0.05 eVの交換-相関汎関数を用いた。

40

50

Monkhorst-Pack k点メッシュ格子方式 ($4 \times 4 \times 1$) を用いて、最適化したLiアノード面および基底状態における電解液と塩分子の吸着を得た。電子セルフコンシステント反復とイオン緩和の収束基準は、それぞれ 1×10^{-5} eV と 1×10^{-4} eV に設定した。電解液・塩混合物のAIMDシミュレーションを、303 Kで、カノニカル (NVT) アンサンブルにおいて行った。AIMDシミュレーションシステムの定温は、Nosé-massパラメータが0.5のNoséサーモスタット法を用いて制御した。0.5 fsのタイムステップを全AIMDシミュレーションで使用した。AIMDシミュレーションにはMonkhorst-Pack k点メッシュ格子方式 ($2 \times 2 \times 2$) を用いた。各電解液/塩系の合計AIMDシミュレーション時間は15 psとした。最後の5 psのAIMD軌道を用いて、Li-O対の動径分布関数を得た。

10

【0180】

図35は、VASPを用いた、真空中でのDMC、BTFE、LiFSI、およびDMC/LiFSI、BTFE/LiFSIの対の最適化形状を示す。Li、O、C、H、S、N、およびF原子はそれぞれ赤紫、赤、グレー、白、黄、青、および淡青で色分けしてある。上記の計算には、中心のk点メッシュのみを用いた。同様の結果が、PBEを用いたGaussian 09 packageおよび6-311++G(p,d) basis set (Frischら、Gaussian 09、2009、Gaussian Inc., Wallingford, CT)、表10を用いても得られた。LiFSI塩はLi-O_{DMC}結合を介してDMCと優先的に配位しており、最適化Li-O_{DMC}結合長は1.85 Åであり、LiFSIとDMCとの間には強い相互作用 (-88.7 kJ/mol) があることが分かった。一方、LiFSIと別の電解液溶媒BTFEの間の相互作用は、最適化Li-O_{DMC}結合よりもはるかに長い2.70 ÅのLi-O_{BTFE}結合距離と、 -41.4 kJ/molというLiFSIとBTFEの間のはるかに弱い相互作用に反映されるように、かなり弱い。

20

【0181】

Liバルクおよび表面についての以前の理論的研究 (Camacho-Foreroら、J Phys Chem C 2015, 119: 26828-26839; Dollら、J Phys Condens Matter 1999, 11: 5007-5019) によって示唆されるように、3つの低指数表面構造、すなわち、(100)、(110)、および(111)結晶学的面の中で最も安定的な(100)面をLiアノード表面のモデル化に使用した。周期的なLi(100)面は、7つの原子Li層をもつp(4×4)スーパーセルを有する。Li(100)面上のDMC、BTFE、LiFSIおよびDMC/LiFSI対の最適化された構造を図36A-36Fに示す。

30

【0182】

Bader電荷解析 (Henkelmanら、Comput Mater Sci 2006, 36: 354-360) を行って、吸着時の電解液と塩種の間の可能な電荷移動を得た。各種のDFT計算吸着エネルギーとBader電荷を表9に要約した。DMC、LiFSI、およびDMC/LiFSI対と比較して、BTFEとLiアノード面の間の相互作用は非常に弱く、ほとんど還元性ではない。これは、BTFE分子がほとんど不活性であり、ほとんど還元されていないことを示す。一方、DMCおよびDMC/LiFSI対は、それぞれ -0.19 および $-0.40 |e|$ の分数電荷を得ることによってわずかに還元され、これは両者が還元されて起こり得る分解を引き起こすことを示唆する。要約すると、BTFEは、LiアノードにおいてDMCおよびDMC/LiFSI対より安定であることが分かる。

40

【0183】

DMC/LiFSI混合物の微小構造に及ぼす第2電解液溶媒BTFEの添加効果を理解するために、3つの電解液/塩混合物系、すなわち1つの二成分DMC/LiFSI混合物と2つの異なったモル比を有する2つの三成分DMC/BTFE/LiFSI混合物を、AIMDシミュレーションを用いて調べた。実験密度とモル比(濃度)に基づいてDMC、BTFE、LiFSI分子の数をランダムに配置することにより、各液体電解液/

50

塩混合物系の初期構造を設定した。シミュレーションシステムのサイズは、 $20 \times 20 \times 20$ とする。これらの初期構造を、まず柔軟な力場を有する自作の古典的分子動力学シミュレーション法を用いてほどいた (Hanら、J Electrochem Soc 2014, 161: A2042 - 2053; Soetensら、J Phys Chem A 1998, 102: 1055 - 1061)。系の準平衡化時に、各混合物系について合計 15 ps の AIMD シミュレーションを行った。AIMD 総和から得た 3 つの電解液 / 塩混合物系のスナップショットを図 37 A ~ 37 C に示す。図 38 は、303 K での AIMD シミュレーション軌道から計算された $\text{Li} - \text{O}_{\text{DMC}}$ および $\text{Li} - \text{O}_{\text{BTFE}}$ の対の動径分布関数を示す。3 つの電解液 / 塩混合物系のスナップショット (図 37 A - 37 C) および $\text{Li} - \text{O}_{\text{DMC}}$ と $\text{Li} - \text{O}_{\text{BTFE}}$ の対の動径分布関数 (図 38) から、全ての LiFSI 塩分子が BTFE の代わりに DMC と密接に配位していることがはっきりとわかる。最後の 5 ps の AIMD シミュレーション軌道を用いて、 $\text{Li} - \text{O}_{\text{DMC}}$ と $\text{Li} - \text{O}_{\text{BTFE}}$ 対の動径分布関数を計算した。図 38 に示されるように、 $\text{Li} - \text{O}_{\text{DMC}}$ 対の鋭いピークは、研究した 3 つ全ての系について 1.95 Å で同定された。これは全ての LiFSI 塩が最初の配位殻である DMC 溶媒分子に囲まれていることを示している。これは DMC と LiFSI の間の強い引力相互作用による。高 BTFE 濃度と低 BTFE 濃度の 2 つの三成分混合物系では、4.65 Å および 5.63 Å で $\text{Li} - \text{O}_{\text{BTFE}}$ 対の 2 つの小さなピークが見られる。これは、BTFE が 2 つの DMC / BTFE / LiFSI 混合物において LiFSI に配位していないことを示唆し、BTFE 希釈剤分子の濃度とは無関係な、局所的に高濃度の DMC / LiFSI 対の存在を明確に示している。

10

20

【0184】

ラマン分光法と NMR 分光法を用いて、濃厚な $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 電解液と BTFE 希釈 $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 電解液の溶媒和構造を調べた。図 39 A および 39 B は、純 DMC、BTFE、および $\text{DMC} - \text{BTFE}$ (2 : 1) 溶媒混合物のラマンスペクトルを示す。DMC と BTFE の混合物中の DMC と BTFE のピーク位置に観察可能なラマンシフトは認められない。この結果は、DMC と BTFE の間に有意な相互作用がないことを示す。

【0185】

図 40 A に示されているように、様々な濃度の $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 溶液のラマンスペクトルにおいて、希釈 $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ (1 : 9) 溶液は、遊離 DMC 溶媒分子の $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ での支配的な $\text{O} - \text{CH}_3$ 伸縮振動バンドと、 Li^+ 配位 DMC の $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ での小振動バンドによって特徴付けられる。 LiFSI 濃度が増加すると (より高い $\text{LiFSI} : \text{DMC}$ モル比)、遊離 DMC は減少および消失して、接触イオン対 (CIP、単一 Li^+ イオンに配位した FSI^-) および凝集体 (AGG、2 つ以上の Li^+ イオンに配位した FSI^-) を形成する。濃厚な 5.5 M $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ における CIP と AGG の形成も、 $710 \sim 780 \text{ cm}^{-1}$ での FSI^- ラマンバンドの明らかなシフトアップによって証明される。図 40 B は、異なる濃度の BTFE 希釈 $\text{LiFSI} / \text{DMC}$ 溶液のラマンスペクトルを示す。BTFE による希釈では、 $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ での振動バンドのシフトは観察されず、 Li^+ 配位 DMC 溶媒和構造は良く保たれていることが分かる。さらに、 $830 \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ での BTFE の振動バンドは、別の $\text{LiFSI} / \text{DMC} - \text{BTFE}$ 溶液においても変化しない。この結果は、希釈剤 BTFE が、その誘電率が低くドナー数が小さいことのために Li^+ カチオンの溶媒和に関与しないことを示唆し、LSE 溶媒和構造が確認される。注目すべき 1 つの特徴は、 FSI^- のラマンバンドのシフトダウン ($710 \sim 780 \text{ cm}^{-1}$) によって証明されるように、BTFE による希釈は Li^+ カチオンと FSI^- アニオンの結合をわずかに弱めるということであり、これは Li^+ イオン拡散を強め、LMB の動力学特性を改善するのに有益であると考えられる。

30

40

【0186】

LSE 溶媒和構造についても NMR キャラクタリゼーションにより確認される。NMR データ (図 41) は、拡散の Stokes - Einstein 理論 (Pregosinら

50

、Chemical Reviews 2005, 105:2977-2998)) によって予測されるように、全ての拡散係数 (D) が溶液の粘度の逆数 (η^{-1}) に全体的に比例するが、その変動はイオン-イオンおよびイオン-溶媒相互作用によりわずかに異なることを示す。純DMC、BTFE溶媒およびそれらの混合物において $D_{DMC} > D_{BTFE}$ が認められるが、LiFSI塩の導入により、 D_{DMC} および D_{BTFE} は、それぞれ、 η^{-1} よりも小さく、大きくなる。これは、 Li^+ カチオン溶媒和が主にDMC分子によって起こり、他の電解液成分に対するBTFE相互作用が非常に弱いことを強く示唆する。また、これは、ラマン観察と同じくBTFEの添加により Li^+ カチオン拡散は強化され ($D_{Li} > D_{FSI}$)、一方でLiFSI/DMC電解液中では反転する ($D_{Li} < D_{FSI}$) ことを示す。

10

【0187】

安定的な拡散比 D_{Li} / D_{DMC} および D_{FSI} / D_{DMC} は、 Li^+ カチオン、 FSI^- アニオンおよびDMC溶媒で構成されるLSE溶媒和構造が、LiFSI/DMC-BTFE電解液においてBTFE集団に影響されないことを示唆する (図42)。温度依存性 D は拡散のStokes-Einstein理論、 $D = k_B T / 6 \pi \eta r_s$ に従うようである。式中、 D は拡散係数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は粘性、 r_s は拡散分子の流体力学的半径である。 D_{Li} / D_{DMC} および D_{FSI} / D_{DMC} 値は1に近く、 D_{BTFE} / D_{DMC} 値は、DMC分子による Li^+ カチオンの優先的溶媒和により1よりもはるかに大きい。DMC:BTFE電解液において相対的に一定の D_{Li} / D_{DMC} および D_{FSI} / D_{DMC} 値は、 Li^+ カチオン、 FSI^- アニオン、およびDMCから構成される溶媒和構造が、LiFSIの濃度およびDMC:BTFE比の影響を受けにくいことを示唆する。イオン-イオンおよびイオン-溶媒相互作用はLi塩濃度に強く左右され、DMC:BTFE二成分電解液系におけるLiFSI濃度の関数としては変化しにくいと結論付けられる。

20

【0188】

Li 金属を有する電解液成分の安定性について洞察を得るために、中程度に希釈した3.7M LiFSI/DMC、SE (5.5M LiFSI/DMC)、およびLSE (1.2M LiFSI/DMC-BTFE (1:2)) を、最も安定的な Li (100) 表面上の3種類の吸着構成として、1LiFSI:2DMC、1LiFSI:1DMC、および1LiFSI:2DMC:4BTFEの溶液を用いてモデル化した。中程度に希釈した溶液については、LiFSIは2つのDMC分子を吸着するが (図36F)、高濃度のLiFSIの場合にはDMC-LiFSI対のみが Li (100) 表面に吸着する (図36D)。以前の研究 (Yamadaら、J Am Chem Soc 2014, 136:5039-5046) で示唆されているように、 Li アノード上のLiFSIとDMCの還元については、最低空軌道 (LUMO) エネルギーを用いて調べた。図43A-43Cは、3つの構成についての、吸着したLiFSIおよびDMC分子における各原子の射影状態密度 (PDOS) を示す。明らかに、希釈LiFSI/DMC溶液においては (図43A)、伝導帯のLUMOはDMC分子に位置している。その結果、DMC分子は Li アノード上で還元的に分解され、リチウム金属アノードの継続的な腐食およびサイクル時のLMBの速い容量分解を招く。対照的に、5.5MのLiFSI濃厚溶液では (図43B)、 FSI^- アニオンに関連した新しいLUMOピークが現れる。そのため、 FSI^- の伝導帯の最低エネルギーレベルはDMCのそれより低く、DMC溶媒の代わりに FSI^- アニオンが優先還元反応として分解され、FSI由来表面皮膜を形成することを示す。重要なことに、不活性BTFEで1.2Mに希釈すると (図43C)、 Li^+ -DMC- FSI^- 溶媒和構造はよく維持され、伝導帯のLUMOは、DMCまたはBTFE分子ではなく、 FSI^- アニオンに位置したままである。その際、 FSI^- アニオンは依然として優先的に還元されて Li 金属上に堅固なFSI由来表面皮膜を形成して、斯かる低濃度電解液 (1.2M LiFSI/DMC-BTFE) におけるLMBの安定性の改善を可能にする。

30

40

【0189】

50

【表 9】

表 9. Li (100) アノード表面での、DMC、BTFE、
および LiFSI の DFT 計算吸着エネルギーと Bader 電荷

溶媒/塩	吸着エネルギー (kJ·mol ⁻¹)	Bader 電荷 (e)
DMC	-54.9	-0.19
BTFE	-2.9	-0.06
LiFSI	-87.4	-1.97
DMC-LiFSI	-148.9	-0.40
2DMC+LiFSI	-198.3	-2.14
DMC+DMC-LiFSI	-223.2	-2.03

10

【 0 1 9 0 】

【表 10 - 1】

表 10. Gaussian09を用いて計算したLiFSI塩、
DMC、およびBTFEの電解液のMullikan電荷

LiFSI	DMC	BTFE
1 O -0.513511	1 O -0.302932	1 O -0.484765
2 O -0.583827	2 O -0.302935	2 C -0.008499
3 O -0.583829	3 O -0.350118	3 H 0.119682
4 O -0.513513	4 C 0.404178	4 H 0.119680
5 S 1.275462	5 C -0.452945	5 F -0.253411
6 S 1.275462	6 C -0.452947	6 C 0.789574
7 N -0.486613	7 H 0.242245	7 F -0.271213
8 F -0.371232	8 H 0.244359	8 F -0.253404
9 F -0.371232	9 H 0.242246	9 C -0.008475
10 Li 0.872833	10 H 0.244359	10 H 0.119652
	11 H 0.242245	11 H 0.119655
	12 H 0.242245	12 F -0.253424
		13 C 0.789568
		14 F -0.271221
		15 F -0.253400

10

20

LiFSI+DMC	LiFSI+BTFE	LiFSI+DMC+BTFE
1 O -0.512027	1 O -0.353656	1 O -0.349474
2 O -0.568559	2 C -0.206384	2 C -0.209249
3 O -0.573433	3 C 0.469200	3 C 0.475247
4 O -0.513097	4 C -0.206491	4 C -0.208819
5 S 1.269010	5 C 0.469573	5 C 0.474330
6 S 1.270952	6 H 0.267227	6 H 0.268250
7 N -0.486903	7 H 0.268456	7 H 0.266506
8 F -0.369713	8 H 0.269107	8 H 0.267816
9 F -0.370487	9 H 0.266375	9 H 0.266573
10 Li 0.713270	10 F -0.190602	10 F -0.187169
11 O -0.278551	11 F -0.193998	11 F -0.194059

30

【表 1 0 - 2】

12 O -0.275832	12 F -0.191335	12 F -0.195904
13 O -0.386995	13 F -0.190062	13 F -0.194621
14 C 0.465780	14 F -0.194829	14 F -0.193822
15 C -0.451501	15 F -0.190852	15 F -0.188438
16 C -0.453985	16 O -0.513004	16 O -0.514689
17 H 0.253230	17 O -0.575146	17 O -0.554408
18 H 0.251398	18 O -0.570364	18 O -0.552391
19 H 0.253073	19 O -0.514274	19 O -0.515485
20 H 0.253083	20 S 1.270093	20 S 1.252134
21 H 0.255599	21 S 1.268717	21 S 1.251197
22 H 0.255689	22 N -0.488169	22 N -0.486900
	23 F -0.370392	23 F -0.372415
	24 F -0.371383	24 F -0.371326
	25 Li 0.772192	25 Li 0.657434
		26 O -0.279513
		27 O -0.280496
		28 O -0.377120
		29 C 0.448938
		30 C -0.469410
		31 C -0.461821
		32 H 0.256012
		33 H 0.248965
		34 H 0.262868
		35 H 0.249022
		36 H 0.254477
		37 H 0.257759
LiFSI: -0.14e DMC:+0.14e	LiFSI: - 0.09 BTFE: +0.09	LiFSI: -0.20 DMC: +0.11 BTFE: +0.09

10

20

30

40

(実施例 11)

LiFSI:TEPa:BTFE 電解液を有するリチウム金属セル

異なる電解液配合組成を用いた $\text{Li}||\text{Cu}$ および $\text{Li}||\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ (すなわち $\text{Li}||\text{NMC}$)) セルの性能を、30 の定温で調査した。トリエチルホスフェート (TEPa) 中の LiFSI の高濃度電解液 (HCE)、3.8 M LiFSI/TEPa を調製し、様々な量の BTFE で希釈した。電解液の配合組成とこれら電解液の物性を表 11 に示す。

【0192】

【表 11】

表 11. 電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液の 配合組成 LiFSI:TEPa:BTFE モル比	M (mol L ⁻¹)	m (mol kg ⁻¹)	TEPa 含有量 (wt%)	粘度 (cp, 25°C)	導電率 (mS cm ⁻¹)
E37	0.75:1:0	3.2	4.1	56.5	150.0	0.52
E38	0.75:1:1	2.0	2.1	36.1	16.7	1.13
E39	0.75:1:2	1.5	1.5	26.5	7.8	1.29
E40	0.75:1:3	1.2	1.2	21.0	2.9	1.21

10

20

30

40

50

【0193】

3.8 M HCE、0.75:1 のモル比を有する LiFSI:TEPa に BTFE を添加することにより、希釈電解液の濃度を、0.75:1:3 の LiFSI:TEPa:BTFE モル比で 1.2 M まで減少させた。希釈 LSE の粘度は 2 桁減少し、元の濃厚 LiFSI/TEPa と比較するとイオン導電性は > 2 倍増加した。表 11 のすべての電解液の自消時間 (SET) は事実上にゼロであることが分かった。これは、それらが、TEPa の高い質量含有量 (21 - 57 wt%) により不燃性であることを示す。

【0194】

LiFSI 塩は、BTFE 溶媒に不溶である。したがって、BTFE は LiFSI の溶媒和に関与せず、電解液の「不活性」希釈剤である考えられる。ラマン分光法を用いて、濃厚 LiFSI/TEPa 電解液および BTFE 希釈 LiFSI/TEPa - BTFE 電解液の溶液配位構造を検出した。BTFE 希釈電解液中の BTFE および Li^+ -TEPa 溶媒和物のピーク位置に観察可能なラマンシフトは認められなかった (図 44A - 44D)。この結果は、BTFE を用いた希釈は局所的高濃度 LiFSI-TEPa の溶媒和構造を変化させず、遊離 TEPa 溶媒分子の存在を最小化し、それにより、反復めっき/剥離プロセスの間、電解液の Li 金属アノードに対する高い安定性がよく維持されることを実証する。

【0195】

図 45 は、濃厚 LiFSI/TEPa 電解液 (E37) および BTFE 希釈剤を有する LSE を用いた $\text{Li}||\text{Cu}$ セルの、長期サイクル時の CE を示す。0.5 mA · cm⁻² で、1 mA h · cm⁻² の Li 堆積面積容量でサイクリングを行った。希釈剤として BTFE を添加して LiFSI 濃度を 1.5 M (E39) および 1.2 M (E40) に低下させた場合、140 サイクルにわたる $\text{Li}||\text{Cu}$ セルの平均 CE はそれぞれ 98.63% および 98.82% であり、元の濃厚 LiFSI/TEPa (98.60%) と同等またはそれ以上である。

【0196】

B T F E 希釈剤なしの濃厚 L i F S I / T E P a 電解液 (E 1) と B T F E 希釈剤有りの濃厚 L i F S I / T E P a 電解液 (E 3 9 と E 4 0) を用いた L i | | N M C (1 . 5 m A h / c m ² の面積容量負荷を有する L i N i _{0.6} M n _{0.2} C o _{0.2} O ₂) セルのサイクリング性能をさらに調査した。図 4 6 は、B T F E 希釈 L S E を用いた L i | | N M C セルが、3 . 8 M L i F S I / T E P a 電解液よりも高い放電容量、サイクル時の良好なサイクル安定性および効率を呈したことを示す。サイクル安定性は、4 . 4 V の充電カットオフ電圧で、C / 3 レートで実施した。

【 0 1 9 7 】

また、B T F E 希釈 L S E は、L i | | N C A (図 4 7 に示すように、1 . 8 m A h / c m ² の面積容量負荷を有する L i N i _{0.85} C o _{0.1} A l _{0.05} O ₂) および L i | | L C O (図 4 8 に示すような、2 . 2 m A h / c m ² の面積容量負荷を有する L i C o O ₂) セルの高い放電容量と良好なサイクル安定性をもたらした。この結果は、不燃性 B T F E 希釈 T E P a 系 L S E が L M B の安全で安定したサイクルを可能にし得ることを示唆する。L i | | N C A セルのサイクル安定性を、4 . 4 V の充電カットオフ電圧で、C / 3 レートで行った。L i | | L C O セルのサイクル安定性は、4 . 3 5 V の充電カットオフ電圧で C / 5 充電および 1 C 放電レートで実施した。

【 0 1 9 8 】

(実施例 1 2)

L i F S I : T E P a : T T E 電解液を有するリチウム金属セル

L i F S I 、 T E P a 、 および様々な濃度の T T E を用いて電解液を調製して、表 1 2 に示すような T T E 希釈 L S E を生成した。T T E 希釈剤では、L S E の濃度を 1 . 9 ~ 1 . 0 M まで低下させ、T E P a : T T E モル比は 1 : 1 ~ 1 : 3 とした。T T E で希釈した L S E も、T E P a の高い質量含有量 (1 8 - 3 3 w t %) により不燃性である。

【 0 1 9 9 】

【 表 1 2 】

表 1 2 . 電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液配合組成 LiFSI:TEPa:TTE モル比	M (mol L ⁻¹)	m (mol kg ⁻¹)	TEPa 含有量 (wt%)	導電率 (mS cm ⁻¹)
E41	0.75:1:1	1.9	1.8	32.9	0.61
E42	0.75:1:2	1.4	1.2	23.2	0.57
E43	0.72:1:3	1.0	0.82	18.0	0.56

【 0 2 0 0 】

図 4 9 に示すように、希釈剤として T T E を添加した場合、1 3 0 サイクルにわたる L i | | C u セルの平均 C E は最大 9 8 . 5 9 - 9 8 . 8 2 % であり、元の濃厚 L i F S I / T E P a 電解液 (9 8 . 6 0 %) と同等またはそれ以上であった。サイクリングは、0 . 5 m A c m ⁻² で、1 m A h c m ⁻² の L i 堆積面積容量で行った。同様に、T T E 希釈 T E P a 系 L S E も、L i | | N M C セルの高容量、良好なサイクル安定性および高効率を提供した (図 5 0) 。サイクリングは、4 . 4 V の充電カットオフ電圧で C / 3 レートで実施した。

【 0 2 0 1 】

(実施例 1 3)

L i F S I : T M P a : B T F E 電解液を有するリチウム金属セル

電解液をLiFSI、トリメチルホスフェート(TMPa)、および様々な濃度のBTFEで表13に示すように調製した。BTFEの添加により、4.1MのLiFSI/TMPa電解液を1:2のTMPa/BTFEモル比を用いることにより1.8Mに希釈することができた。TMPa系のHCEおよびLSEは、TMPaの高い質量含有量(22-43wt%)により、不燃性であった。

【0202】

【表13】

表13. 電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液の配合組成 LiFSI:TMPa:BTFE モル比	M (mol L ⁻¹)	m (mol kg ⁻¹)	TMPa 含有量 (wt%)
E44	1:1:0	4.1	7.1	42.8
E45	0.75:1:2	1.8	1.5	21.8

10

【0203】

濃厚な4.1M LiFSI/TMPa(E44)および1.8M LiFSI/TMPa-BTFE(モルで1:2、E45)電解液を用いたLi||CuセルのLiめっき/剥離プロファイルを、それぞれ図51Aおよび51Bに示す。以下の:1)0.5mA cm⁻²での、Cuへの5mAh cm⁻²の初回Liめっきと、次の0.5mA cm⁻²で1VまでのLi剥離の1形成サイクル、2)Liリザーバとして、0.5mA cm⁻²で、Cuへ5mAh cm⁻²のLiをめっきさせる、3)1mAh cm⁻²でLiを10サイクル剥離/めっきさせる、4)0.5mA cm⁻²で1VまですべてのLiを剥離させるというプロトコルを用いた。平均CEは、初回形成サイクル後の合計Li剥離容量を合計Liめっき容量で割ることにより算出した。両電解液ともLi金属に対して非常に高い安定性を示し、HCEとLSEそれぞれについて98.5%と99.2%の高いCEを提供した。

20

30

【0204】

BTFE希釈TMPa系LSEも、Li||NMCセルにおいて、高容量、良好なサイクル安定性および高効率を示した(図52)。サイクリングは、4.4Vの充電カットオフ電圧でC/3レートで実施した。

【0205】

(実施例14)

LiFSI:TMPa:DMC:BTFE電解液を有するリチウム金属セル

不燃性LSEは、十分に高含有量の難燃剤(FR)を保持して不燃性特性を維持し、Li金属アノードに対する高い安定性のための局所的高濃度溶媒和構造を保ちながら、FRと希釈剤の一部を他の従来の溶媒または添加剤に置き換えることにより変更することが可能である。LiFSI:TMPa:BTFEのLSEにおいてDMCとTMPaの一部を置き換えた電解液を調製した。電解液の配合組成と特性を表14に示す。

40

【0206】

【表 1 4】

表 1 4. 実施例 4 の研究で使した電解液の番号と配合組成

電解液番号	電解液配合組成 LiFSI:TMPa:DMC:BTFE モル比	M (mol L ⁻¹)	m (mol kg ⁻¹)	TMPa 含有量 (wt%)
E46	1.4:1:1:4	1.6	1.1	11.5
E47	1.4:1:1:6	1.2	0.88	8.8

10

【0 2 0 7】

電解液 (E 4 6 および E 4 7) はいずれも Li || Cu セルにおいて 99.34% という非常に高い CE を提供した (それぞれ図 5 3 A および 5 3 B)。Li めっき / 剥離プロファイルは、以下の: 1) 5 mA cm⁻² での、Cu への 5 mA h cm⁻² の初回 Li めっきと; 次の 0.5 mA cm⁻² での 1 V までの Li 剥離の 1 形成サイクル; 2) Li リザーバとして、Cu へ 0.5 mA cm⁻² で 5 mA h cm⁻² の Li をめっきさせる; 3) 1 mA h cm⁻² で 10 サイクル Li を剥離 / めっきさせる; 4) 0.5 mA cm⁻² で 1 V まですべての Li を剥離させるというプロトコルを用いて用意した。平均 CE は、初回形成サイクル後の合計 Li 剥離容量を合計 Li めっき容量で割ることにより算出した。

20

【0 2 0 8】

この電解液も、Li || NMC セルにおいて、高い容量、良好なサイクル安定性および高効率を提供した (図 5 4)。サイクルは、4.4 V の充電カットオフ電圧で C / 3 レートで実施した。

【0 2 0 9】

(実施例 1 5)

LiFSI : TEPa : DME、LiFSI : TMS : TTE、および LiFSI : TEPa : DME : TTE 電解液を有するリチウム金属セル

30

いくつかの電解液を、表 1 5 に示すように、可燃性および電気化学性能について評価した。図 5 5 および 5 6 は、それぞれ LiFSI - 0.3 TEPa - 0.9 DME および LiFSI - 0.8 TEPa - 0.4 DME - 3 TTE を用いた Li || NMC 8 1 1 セルのサイクル安定性を示す。サイクリングは 2.8 - 4.4 V で C / 3 で実施した。LiFSI - 0.3 TEPa - 0.9 DME 電解液の SET 値 (54 s / g) は、ベースライン電解液 - EC - EMC (wt で 3 / 7) + 2 wt. % VC - 中の 1 M LiPF₆ (85 s / g) よりも低い。図 5 6 のセルは、0.5 mA h cm⁻² のリチウムイオン面積堆積容量を有する 50 μm の Li アノードを有し、3 g / Ah の電解液を含んだ。結果は、LiFSI - 0.8 TEPa - 0.4 DME - 3 TTE 電解液の SET 値が低く (7.7 s / g)、高負荷の希薄電解液条件に適していることを実証する。

40

【0 2 1 0】

【表 15】

表 15. LiFSI 塩を有する選択電解液の燃焼性比較

電解液組成	SET (s/g)	燃焼性
LiFSI-0.3TEPa-0.9DME	54	可燃性
LiFSI-3TMS-3TTE	92	
LiFSI-2(M-TMS)-3TTE	77	
LiFSI-0.8TEPa-0.4DME-3TTE	7.7	不燃性
LiFSI-0.9TEPa-0.3DME	NA	

10

【0211】

開示の電解液および電池の代表的な実施形態について、以下の番号を付した項で説明する。

【0212】

1. 活性塩と；難燃性化合物を含む溶媒と；希釈剤とを含む電解液であって、前記活性塩は前記溶媒において可溶であり、前記活性塩の前記希釈剤における溶解度は該活性塩の前記溶媒における溶解度の少なくとも 10 分の 1 であり、少なくとも 5 wt % の難燃性化合物を含む電解液。

20

【0213】

2. 前記難燃性化合物は、有機ホスフェート、有機ホスファイト、有機ホスホネート、有機ホスホラミド、ホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項 1 に記載の電解液。

【0214】

3. 前記難燃性化合物は、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン、ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項 2 の電解液。

30

【0215】

4. 前記溶媒は共溶媒をさらに含み、前記活性塩は該共溶媒に可溶である、項 1 - 3 のいずれか一項に記載の電解液。

【0216】

5. 前記共溶媒は、エーテル溶媒、カーボネート溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項 4 に記載の電解液。

【0217】

6. 前記共溶媒は、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 3-ジオキソラン(DOL)、アリルエーテル、ジエチレングリコールエーテル、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン(VEC)、4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン(MEC)、4, 5-ジメチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルスルホン(DMS)、エチルメチルスルホン(EMS)、エチルビニルスルホン(EVS)、テトラメチレンスルホン(TMS)、メチルブチレート、エチルプロピオネート、-ブチロラクトン、アセトニトリル、スクシノニトリル、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、またはこれらの任意の組み合わ

40

50

せを含む、項 4 に記載の電解液。

【0218】

7. (i) 前記活性塩の前記電解液中のモル濃度が 0.5 M ~ 2 M の範囲であるか；または (ii) 前記活性塩の前記溶媒中のモル濃度が、該溶媒 1 リットル当たり活性塩 3 モル超であるか；または (iii) 前記活性塩の前記電解液中のモル濃度が、該活性塩の前記希釈剤の非存在下での溶媒中のモル濃度より少なくとも 20 % 低いか；または (iv) (i)、(ii)、および (iii) の任意の組み合わせである、項 1 - 6 のいずれか一項に記載の電解液。

【0219】

8. (i) 前記溶媒に対する前記活性塩のモル比は、0.33 ~ 1.5 の範囲内であるか；または (ii) 前記希釈剤に対する前記溶媒のモル比は、0.2 ~ 5 の範囲内であるか；または (iii) (i) および (ii) の両方である、項 1 - 7 のいずれか一項に記載の電解液。

10

【0220】

9. (i) 前記溶媒の少なくとも 90 % の分子が前記活性塩のカチオンと結合しているか；または (ii) 前記希釈剤の 10 % 未満の分子が前記活性塩のカチオンと結合しているか；または (iii) (i) と (ii) の両方である、項 1 - 8 のいずれか一項に記載の電解液。

【0221】

10. 前記活性塩はリチウム塩もしくはリチウム塩混合物、ナトリウム塩もしくはナトリウム塩混合物、カリウム塩もしくはカリウム塩混合物、またはマグネシウム塩もしくはマグネシウム塩混合物を含む、項 1 - 9 のいずれか一項に記載の電解液。

20

【0222】

11. 前記活性塩は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)、ナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(NaFSI)、ナトリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(NaTFSI)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、ナトリウムビス(オキサレート)ボレート(NaBOB)、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、リチウムジフルオロオキサレートボレートアニオン(LiDFOB)、LiI、LiBr、LiCl、LiSCN、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項 1 - 9 のいずれか一項に記載の電解液。

30

【0223】

12. 前記活性塩は、(i) LiFSI、LiTFSI、もしくはこれらの組み合わせであるか、または (ii) NaFSI、NaTFSI、もしくはこれらの組み合わせであり；前記溶媒はトリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含み；前記活性塩の電解液中のモル濃度は 0.75 M から 1.5 M の範囲内である、項 1 - 9 のいずれか一項に記載の電解液。

【0224】

13. 前記希釈剤はフルオロアルキルエーテルを含む、項 1 - 12 のいずれか一項に記載の電解液。

40

【0225】

14. 前記希釈剤は、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテル(TTE)、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)エーテル(BTFE)、1, 1, 2, 2, - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル(TFTFE)、メトキシノナフルオロブタン(MOFB)、エトキシノナフルオロブタン(EOFB)、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項 1 - 12 のいずれか一項に記載の電解液。

【0226】

50

15．前記溶媒と前記希釈剤は非混和性であり、前記電解液はさらに、前記溶媒とは異なる組成および前記希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒を含み、該架橋溶媒は前記溶媒および希釈剤と混和性である、項1-14のいずれか一項に記載の電解液。

【0227】

16．前記架橋溶媒は、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、またはこれらの組み合わせを含む、項15に記載の電解液。

【0228】

17．(i) 活性塩と、難燃性化合物を含む溶媒と、希釈剤とを含む電解液であって、前記活性塩は前記溶媒に可溶であり、前記活性塩の前記希釈剤における溶解度が該活性塩の前記溶媒における溶解度の少なくとも10分の1であり、前記活性塩の前記電解液中の濃度が0.75~2Mの範囲であり、少なくとも5wt%の難燃性化合物を含む電解液と；(ii) アノードと；(iii) カソードとを含み、クーロン効率が95%である電池。

【0229】

18．前記難燃性化合物は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルホスフェート；トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスファイト；ジメチルメチルホスホネート、ジエチルエチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルホスホネート；ヘキサメチルホスホラミド；ヘキサメトキシホスファゼン；ヘキサフルオロホスファゼン、またはこれらの任意の組み合わせを含む、項17に記載の電池。

【0230】

19．前記アノードはリチウム金属であり；前記活性塩は LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiSCN 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、またはこれらの組み合わせを含む；前記難燃性化合物はトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含む；前記希釈剤は、 TTE 、 BTfE 、 TFTfE 、 MOFB 、 EOFB 、またはこれらの任意の組み合わせを含む；前記カソードは $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z+w=1$ 、 $0 \leq w \leq 0.25$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Al 、 Ba 、 Sr 、もしくは Ta ； $0 \leq x \leq 1$)、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ もしくは $\text{M}^{\text{C}2}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、もしくは Ti ； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_3\text{V}_2-x\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^1=\text{Cr}$ 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Y 、 Ti 、 Nb 、もしくは Ce ； $0 \leq x \leq 1$)、 LiVPO_4F 、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ および $\text{M}^{\text{C}2}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiM}^{\text{C}1}_x\text{M}^{\text{C}2}_y\text{M}^{\text{C}3}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Mg 、もしくは Al である； $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ ($\text{X}=\text{Cr}$ 、 Al 、もしくは Fe 、 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{X}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{X}=\text{Fe}$ 、 Cr 、 Zn 、 Al 、 Mg 、 Ga 、 V 、もしくは Cu ； $0 \leq y \leq 0.5$)、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}^{\text{C}1}_y\text{M}^{\text{C}2}_z\text{M}^{\text{C}3}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{C}1}$ 、 $\text{M}^{\text{C}2}$ 、および $\text{M}^{\text{C}3}$ は独立して Mn 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Fe 、もしくはこれらの混合物である； $x=0.3-0.5$ ； $y=0.5$ ； $z=0.5$)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SiO}_4$ ($\text{M}^2=\text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{SO}_4$ ($\text{M}^2=\text{Mn}$ 、 Fe 、もしくは Co)、 LiM^2S

10

20

30

40

50

$\text{O}_4\text{F}(\text{M}^2 = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{もしくは} \text{Co})$ 、 $\text{Li}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < y < 1$)、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、炭素／硫黄複合体、または空気極である、項 17 または 項 18 に記載の電池。

【0231】

20．前記アノードはナトリウム金属であり；前記活性塩は NaFSI 、 NaTFSI 、またはこれらの組み合わせを含み；前記難燃性化合物はトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、またはこれらの組み合わせを含み；前記希釈剤は BTfE 、 TTE 、 TFTfE 、 MOFB 、 EOFB 、またはこれらの任意の組み合わせを含み；前記カソードは、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 NaVPO_4F 、 NaVPOPOF 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 NaCo_2O_4 、 NaFeO_2 、 Na_xMO_2 （式中、 $0.4 < x < 1$ 、 M は遷移金属もしくは遷移金属の混合物である）、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、プルシアンホワイト類似体カソード、またはプルシアンブルー類似体カソードである、項 17 または 項 18 に記載の電池。

10

【0232】

21．前記溶媒は、カーボネート溶媒、エーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、またはこれらの組み合わせを含む共溶媒をさらに含む、項 17 - 20 のいずれか一項に記載の電池。

20

【0233】

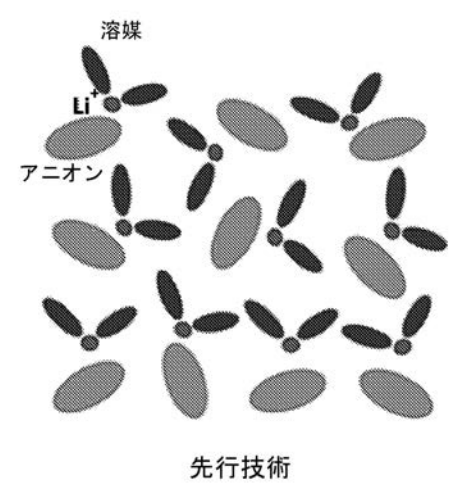
22．前記溶媒と前記希釈剤は非混和性であり、前記電解液は前記溶媒とは異なる組成および前記希釈剤とは異なる組成を有する架橋溶媒をさらに含む、該架橋溶媒は前記溶媒および希釈剤と混和性である、項 17 - 21 のいずれか一項に記載の電池。

【0234】

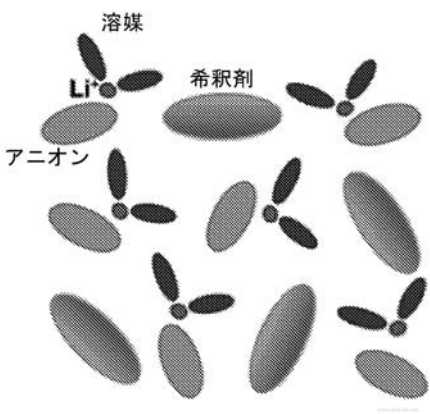
開示する発明の原理が適用され得る多くの可能な実施形態を考慮すると、説明した実施形態は本発明の好ましい例にすぎず、本発明の範囲を限定するものとみなすべきではないことを認識されたい。むしろ、本発明の範囲は以下の特許請求の範囲により定義される。したがって、本発明者らは、これらの特許請求の範囲および趣旨の範疇に入るすべてを本発明者らの発明として主張する。

30

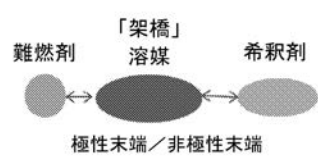
【 図 1 】



【 図 2 】

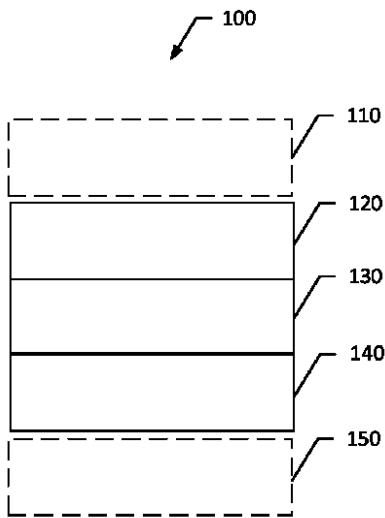


【 図 3 】

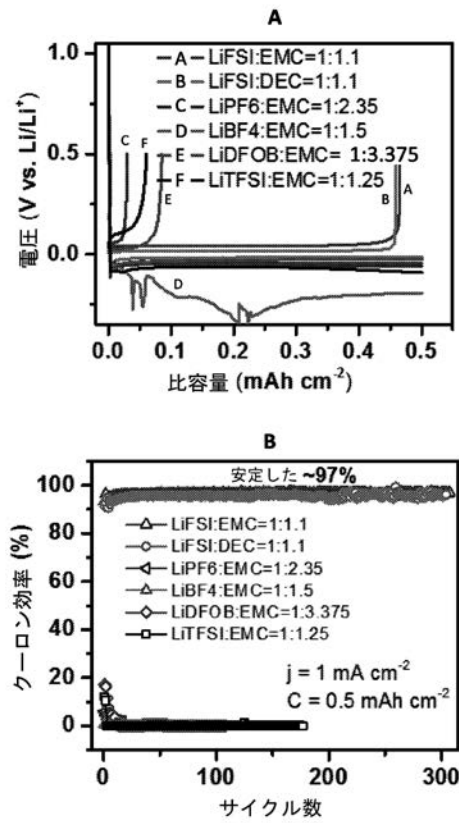


【 図 4 】

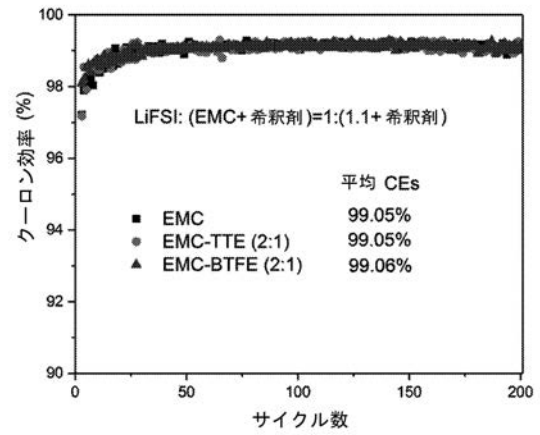
FIG. 4



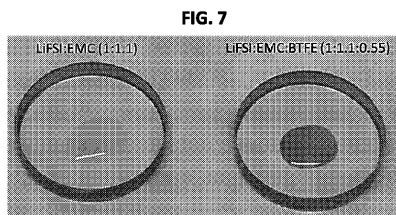
【 図 5 】



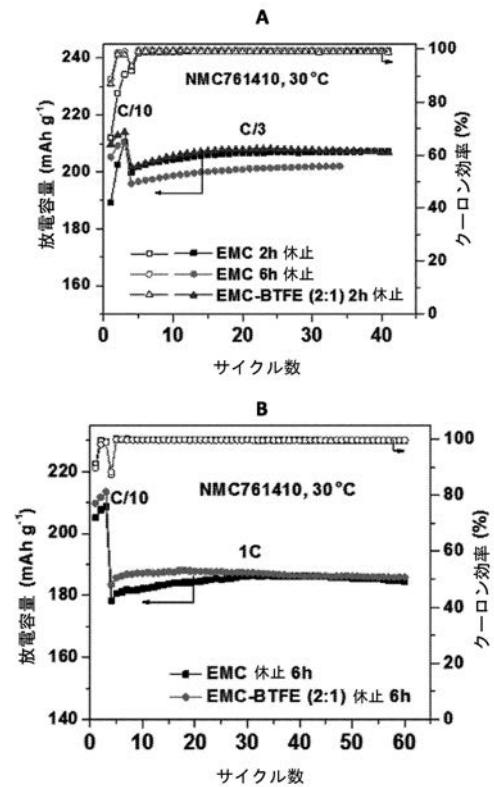
【 図 6 】



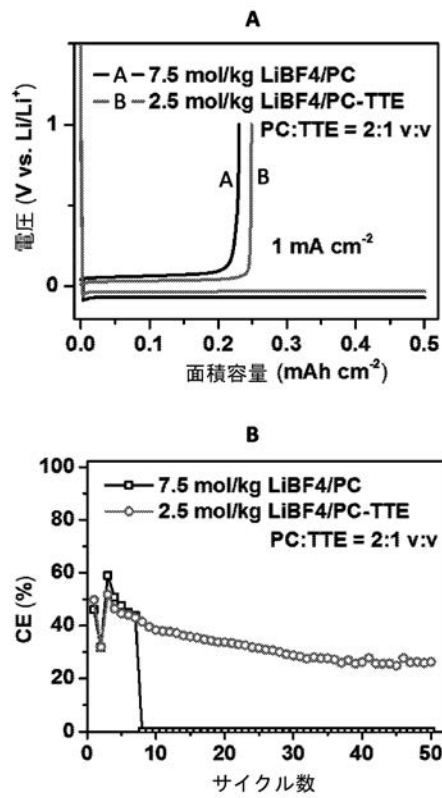
【 図 7 】



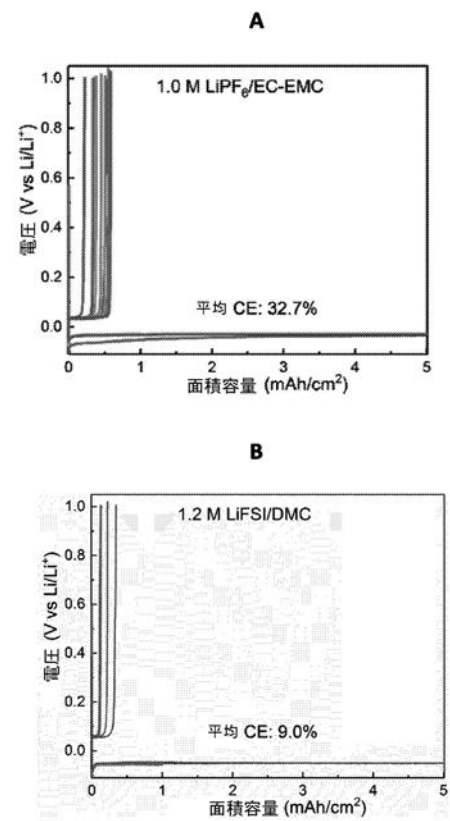
【 図 8 】



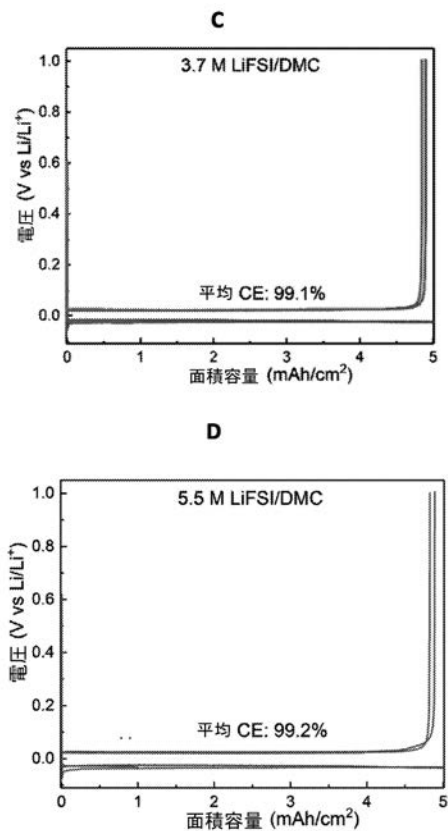
【図 9】



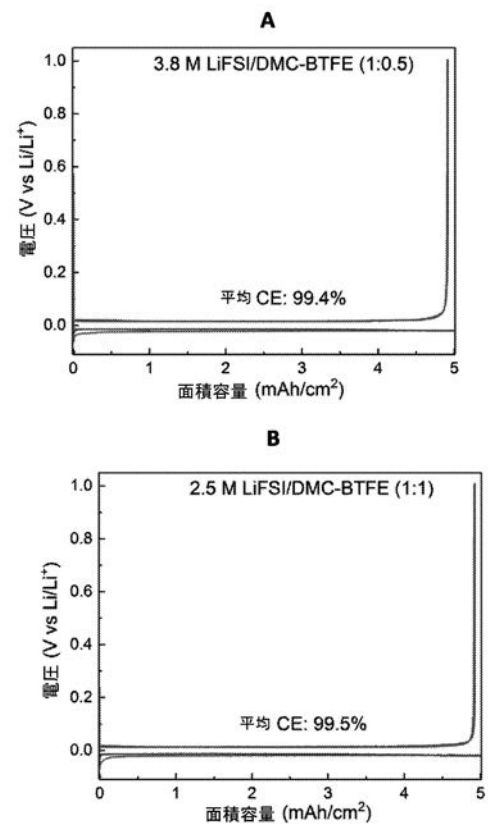
【図 10 - 1】



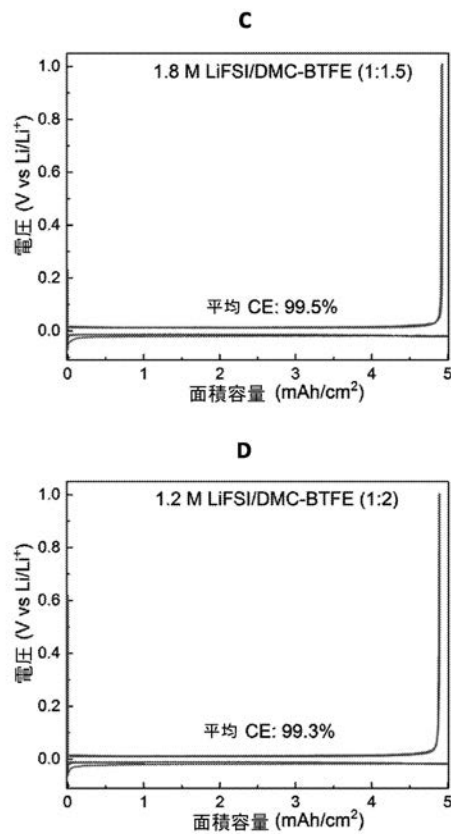
【図 10 - 2】



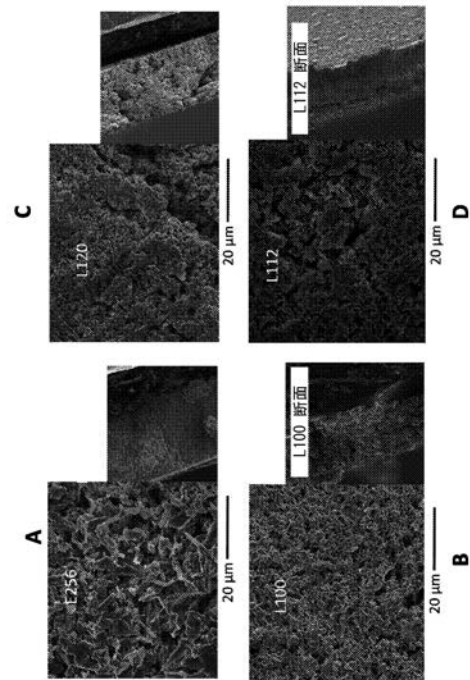
【図 11 - 1】



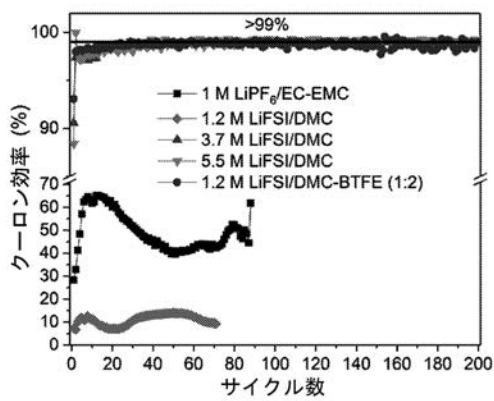
【図 1 1 - 2】



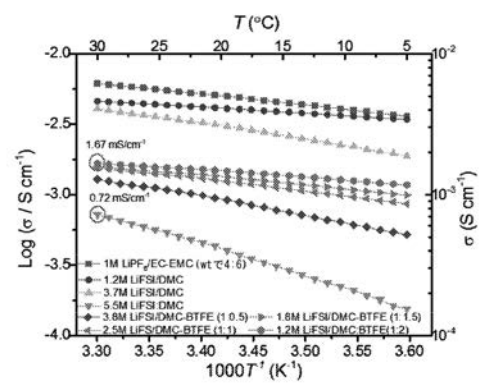
【図 1 2】



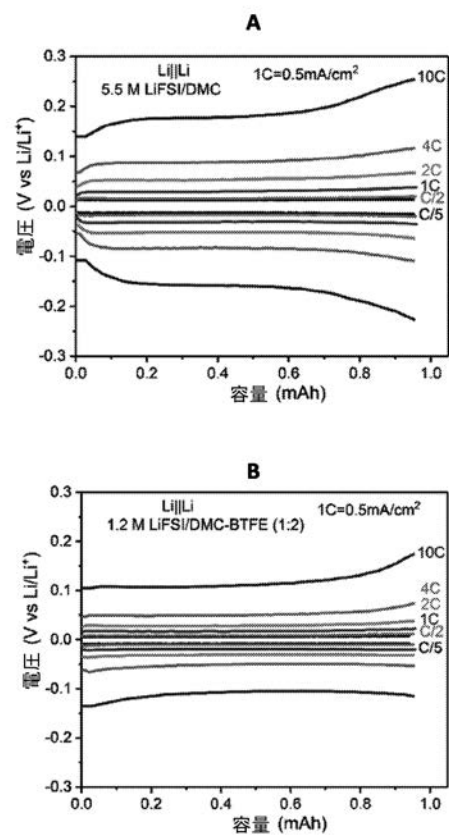
【図 1 3】



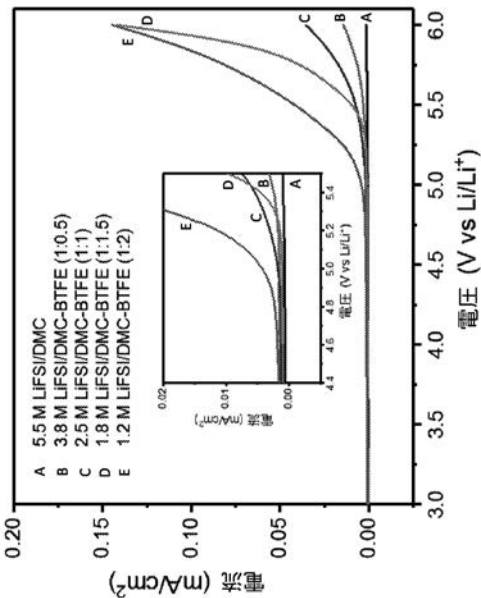
【図 1 4】



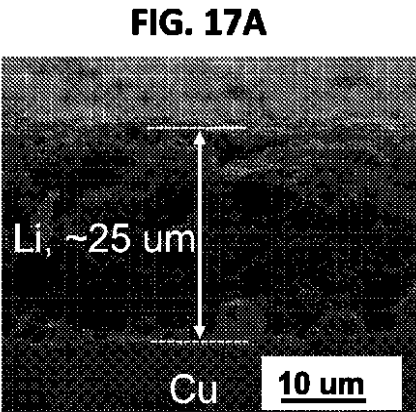
【 図 1 5 】



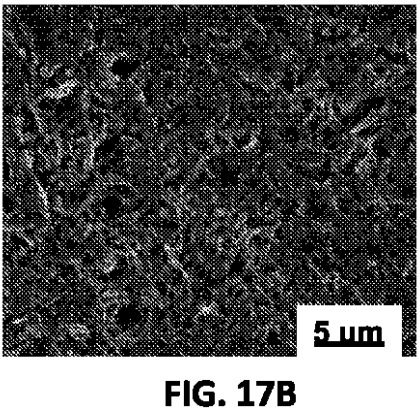
【 図 1 6 】



【 図 1 7 A 】

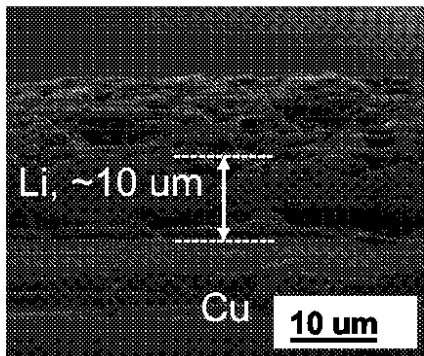


【 図 1 7 B 】



【図 17C】

FIG. 17C



【図 17D】

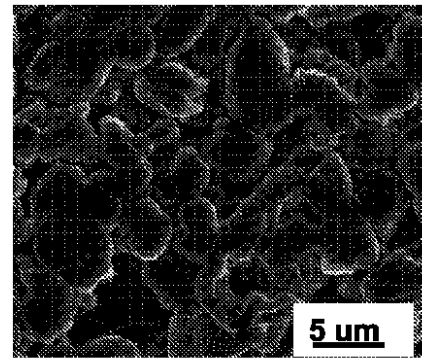
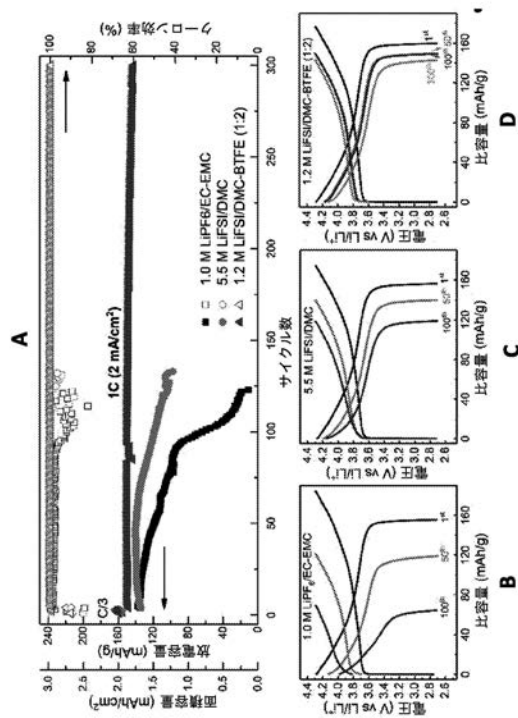
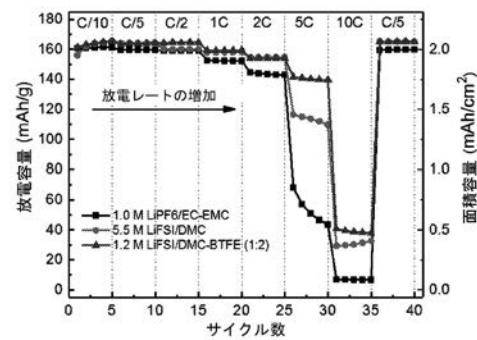


FIG. 17D

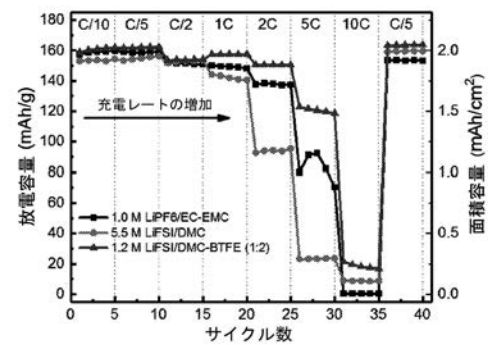
【図 18】



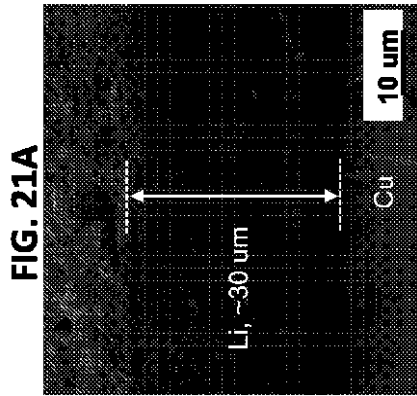
【図 19】



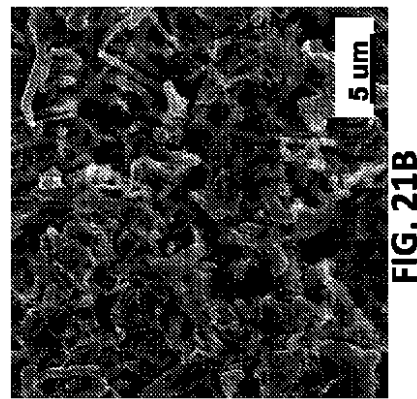
【図 20】



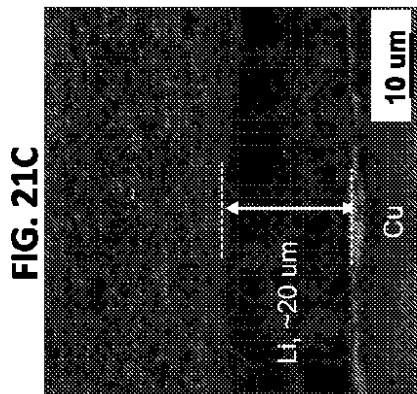
【 図 2 1 A 】



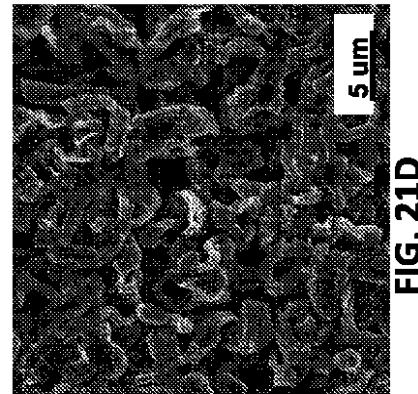
【 図 2 1 B 】



【 図 2 1 C 】

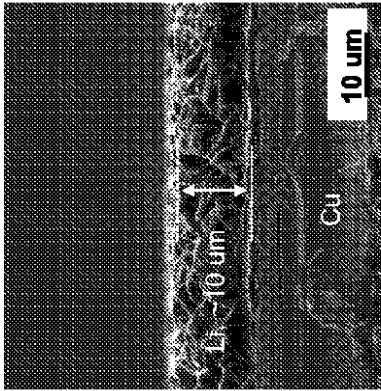


【 図 2 1 D 】



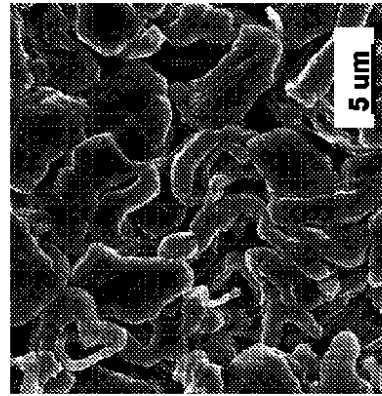
【 図 2 1 E 】

FIG. 21E



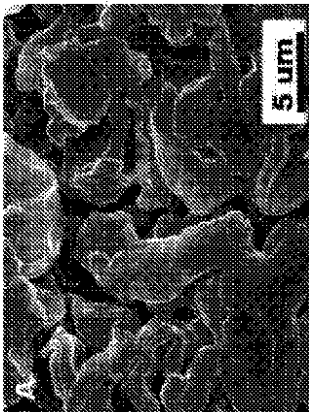
【 図 2 1 F 】

FIG. 21F



【 図 2 2 A 】

FIG. 22A

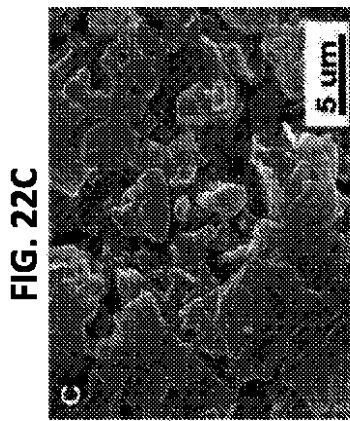


【 図 2 2 B 】

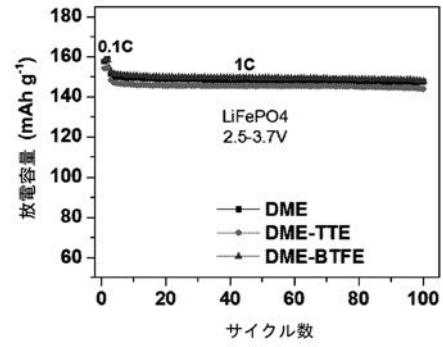
FIG. 22B



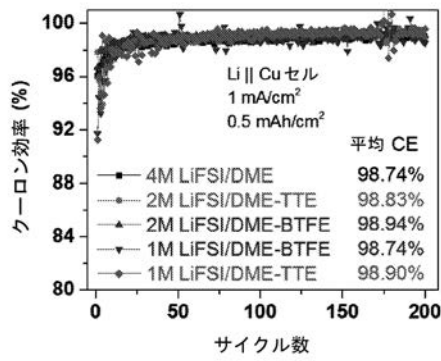
【図 2 2 C】



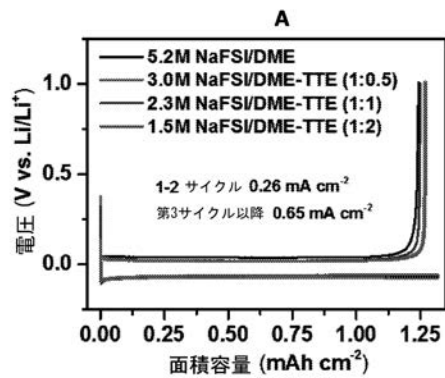
【図 2 4】



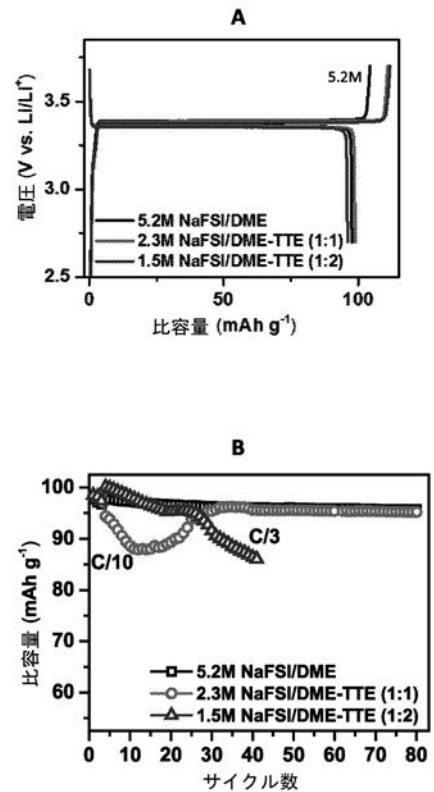
【図 2 3】



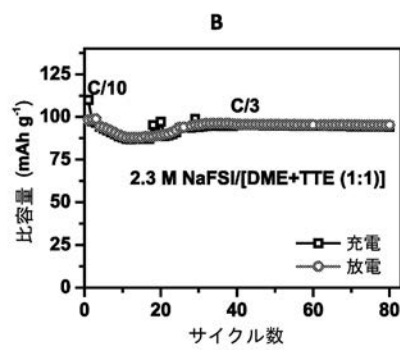
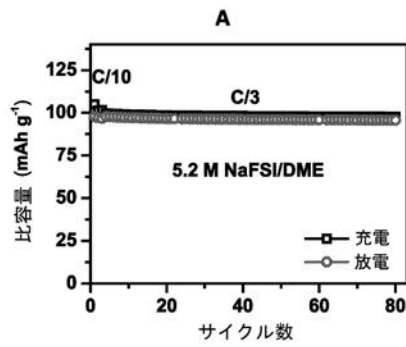
【図 2 5】



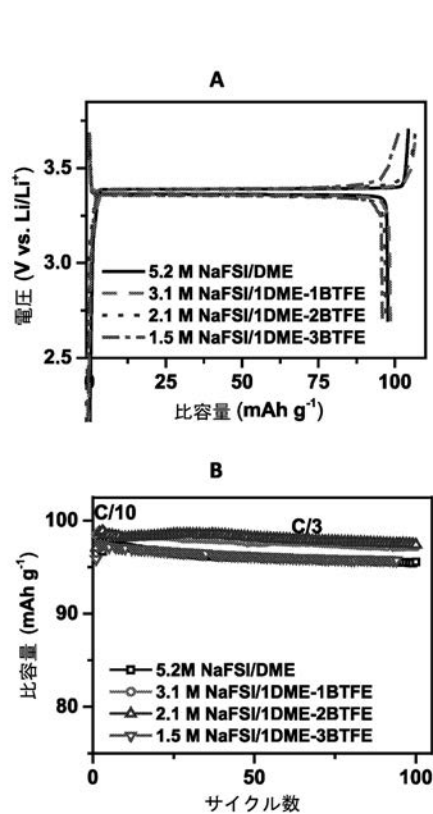
【図 2 6】



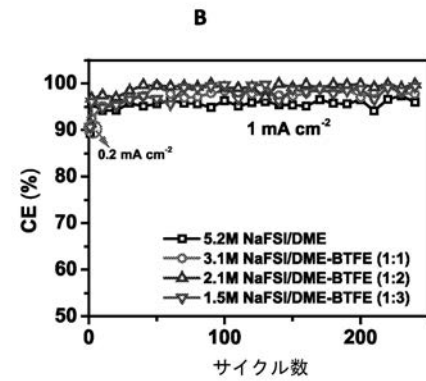
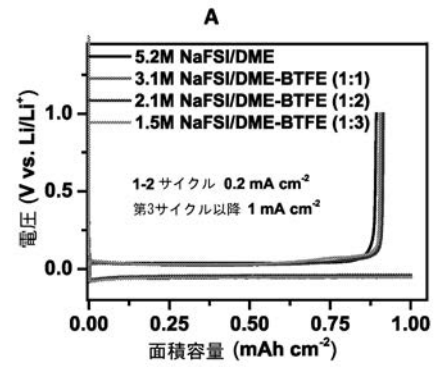
【 図 2 7 】



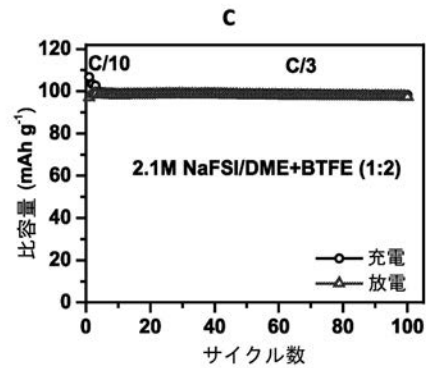
【 図 2 9 - 1 】



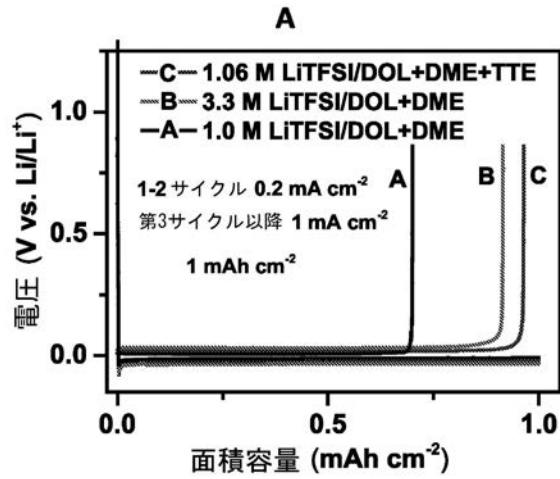
【 図 2 8 】



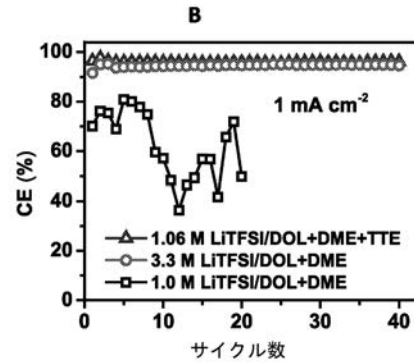
【 図 2 9 - 2 】



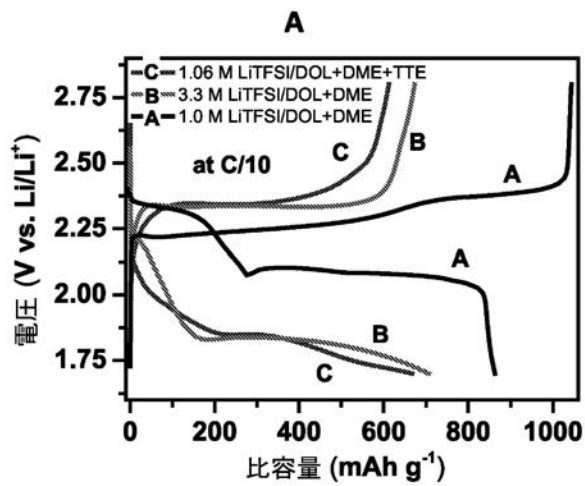
【図30A】



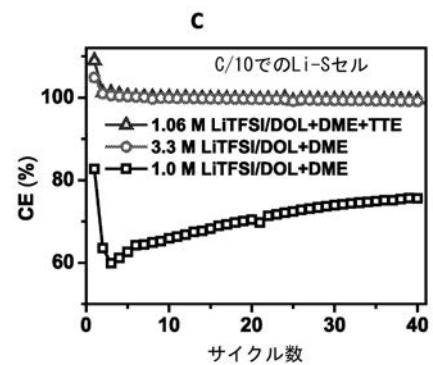
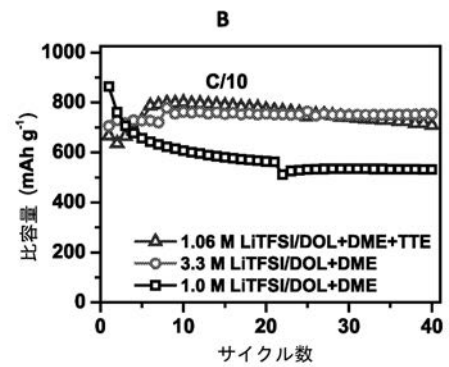
【図30B】



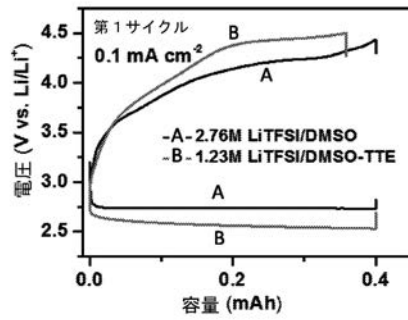
【図31-1】



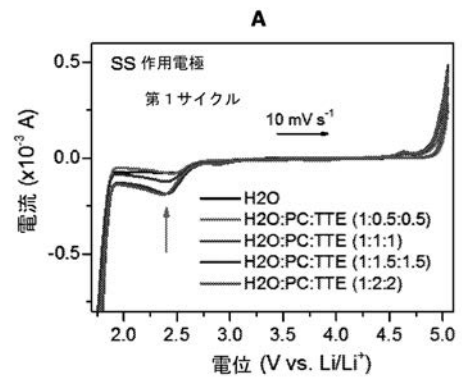
【図31-2】



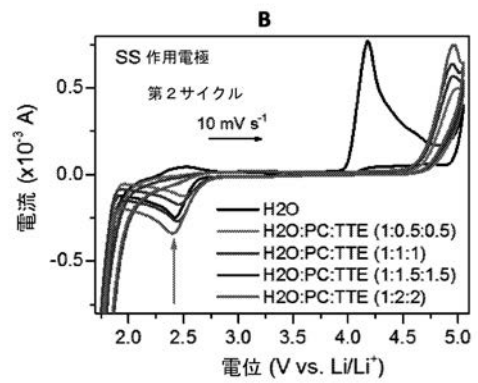
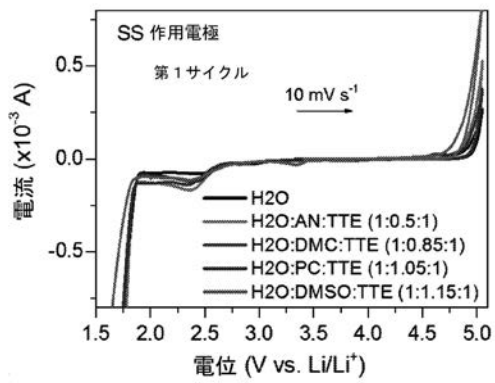
【図 3 2】



【図 3 4】

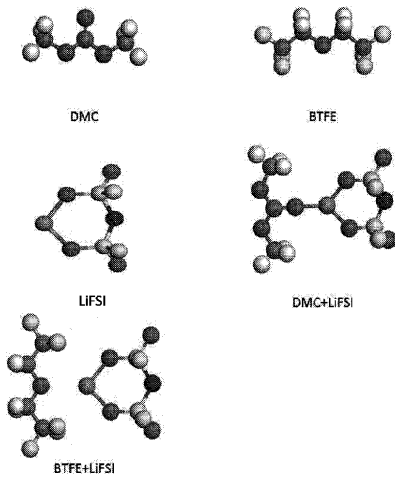


【図 3 3】



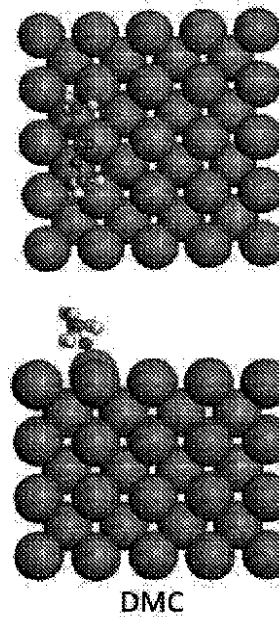
【図 3 5】

FIG. 35

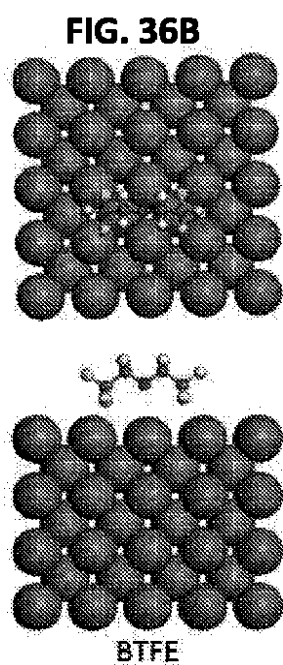


【図 3 6 A】

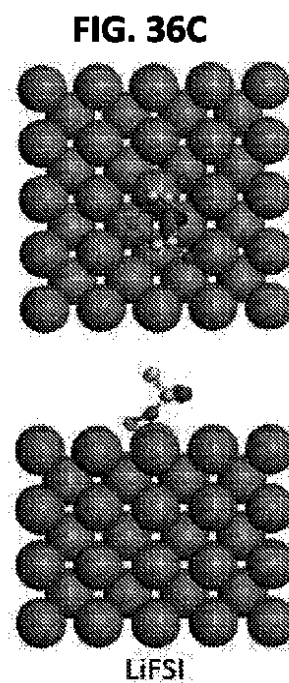
FIG. 36A



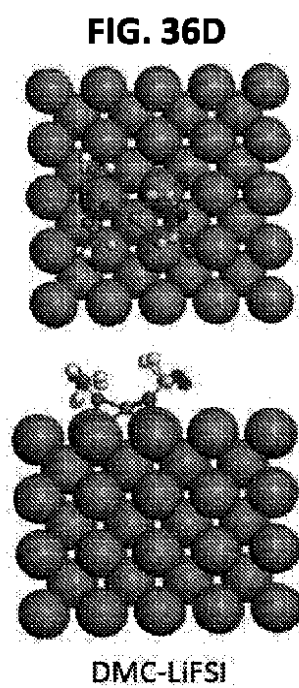
【 図 3 6 B 】



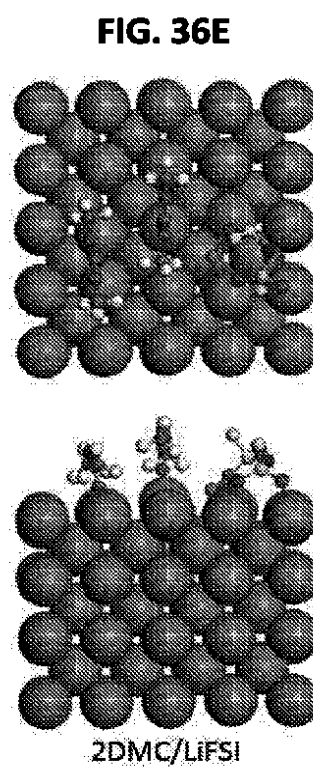
【 図 3 6 C 】



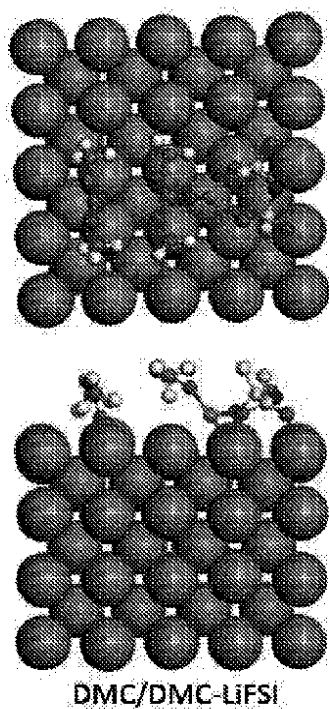
【 図 3 6 D 】



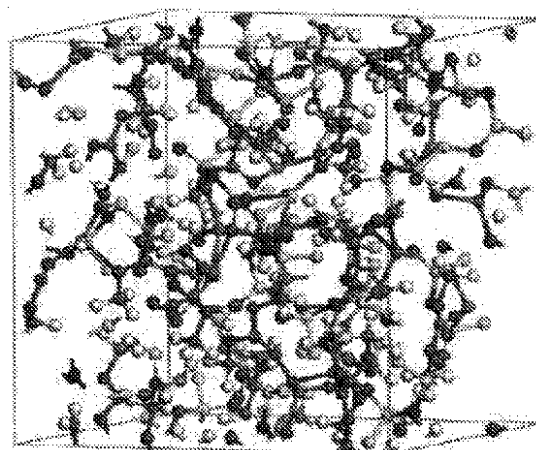
【 図 3 6 E 】



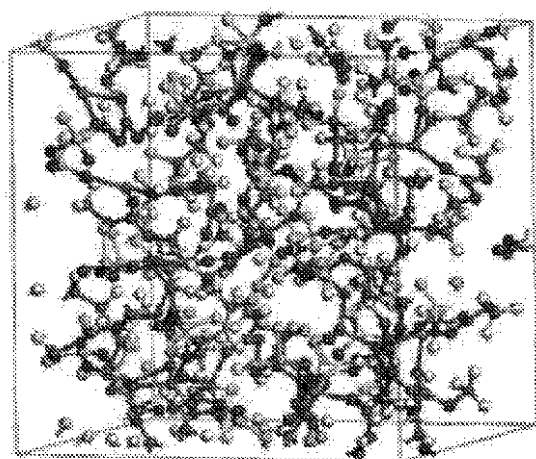
【 図 3 6 F 】

FIG. 36F

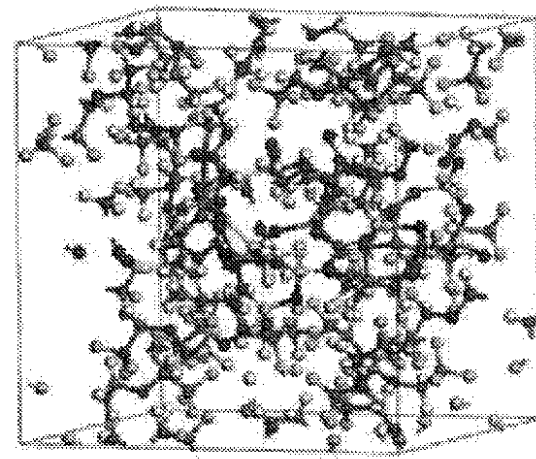
【 図 3 7 A 】

FIG. 37A

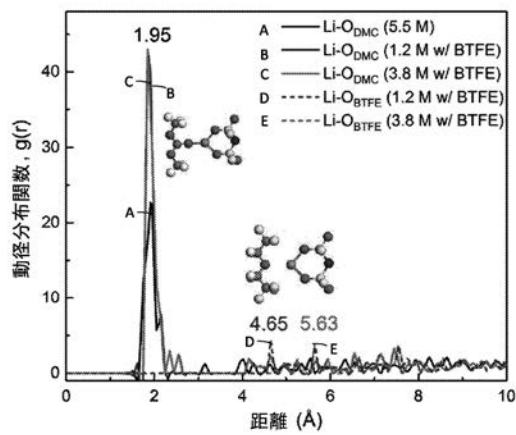
【 図 3 7 B 】

FIG. 37B

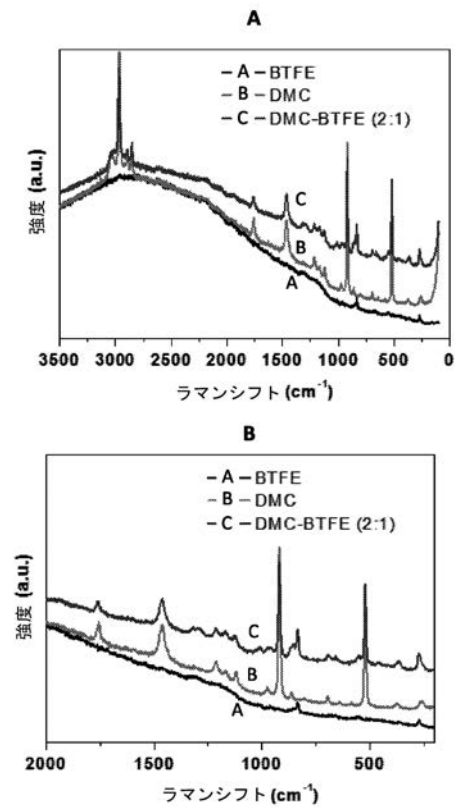
【 図 3 7 C 】

FIG. 37C

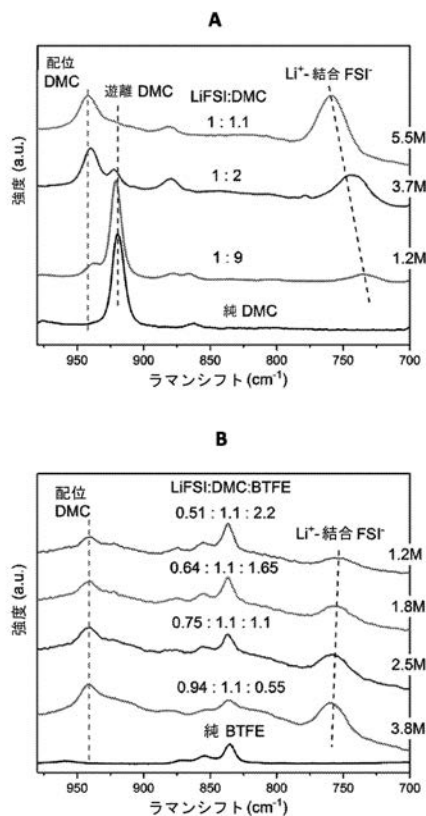
【図 38】



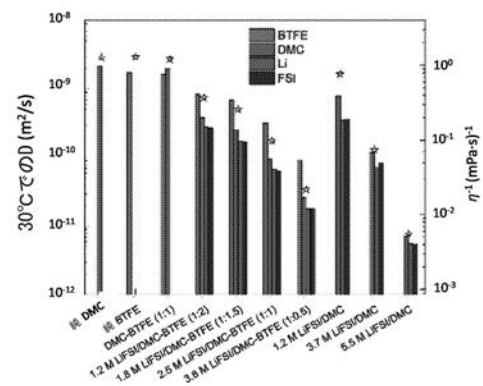
【図 39】



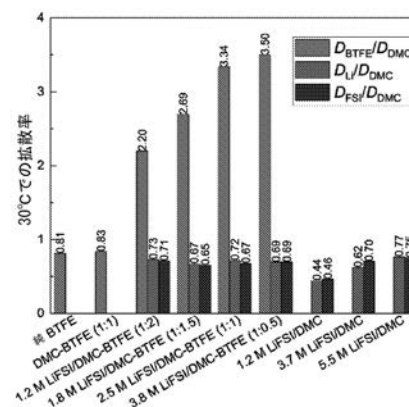
【図 40】



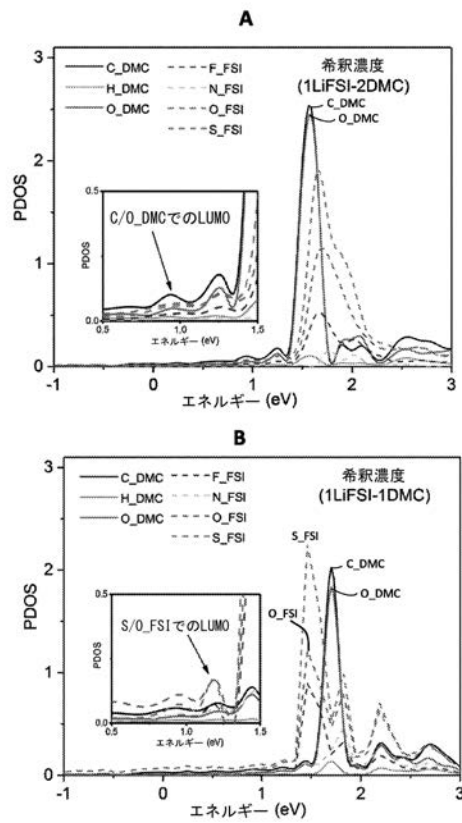
【図 41】



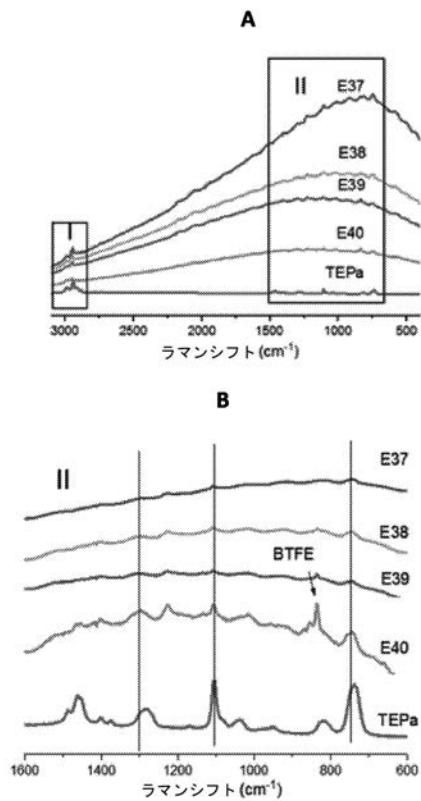
【図 42】



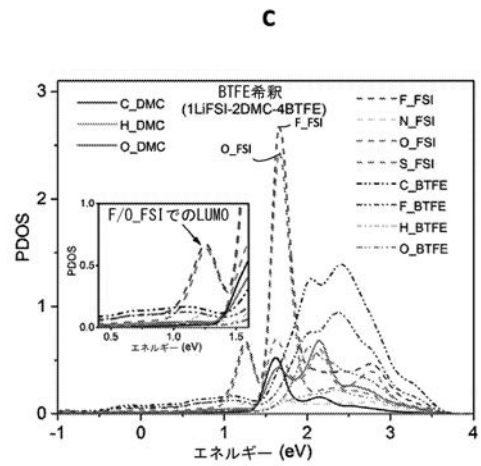
【図43-1】



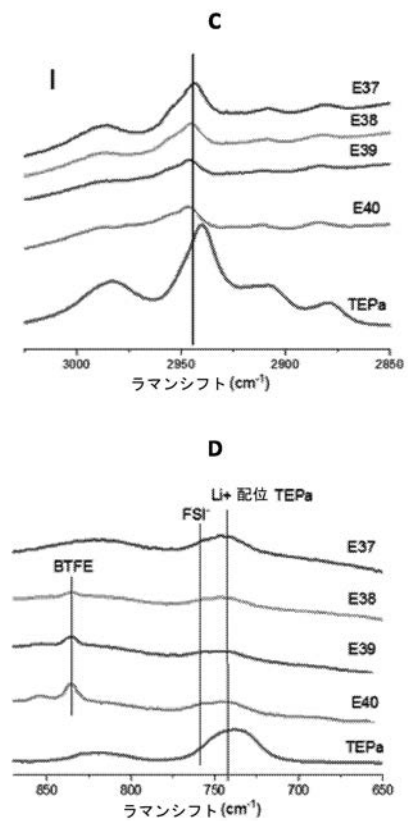
【図44-1】



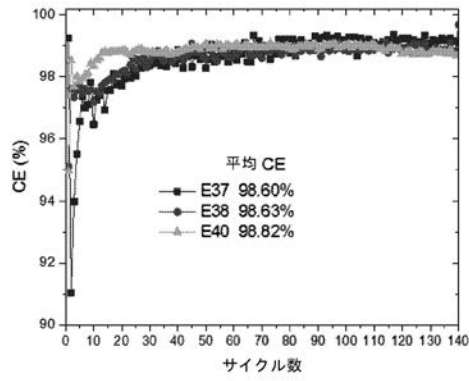
【図43-2】



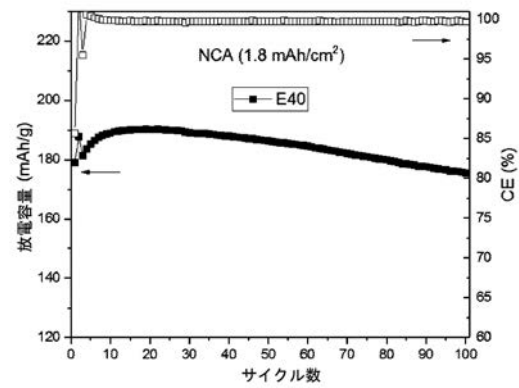
【図44-2】



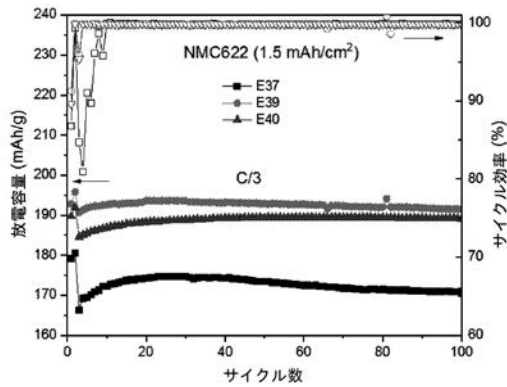
【図 4 5】



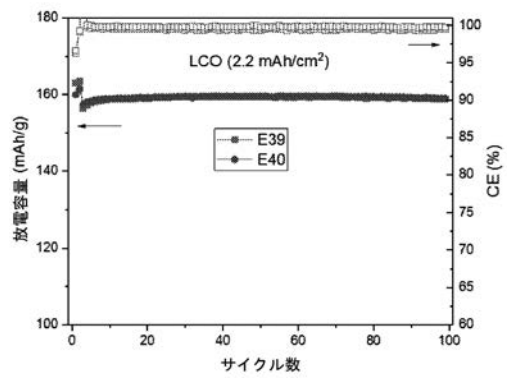
【図 4 7】



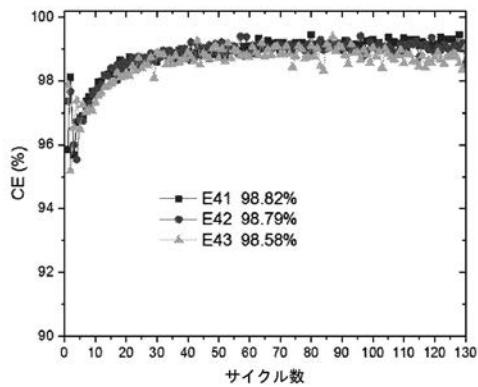
【図 4 6】



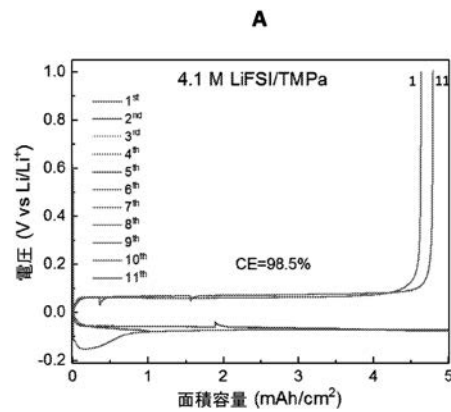
【図 4 8】



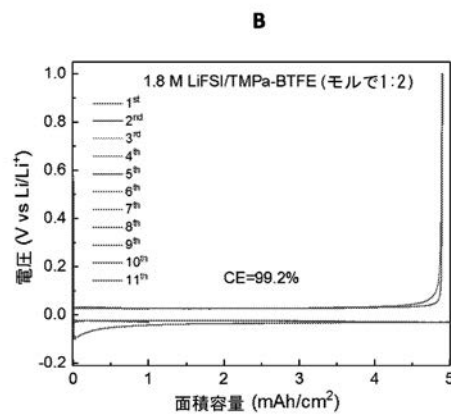
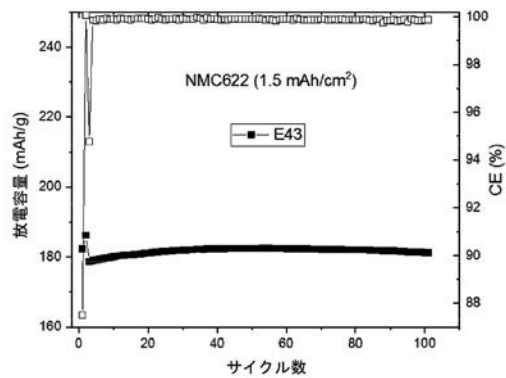
【図 4 9】



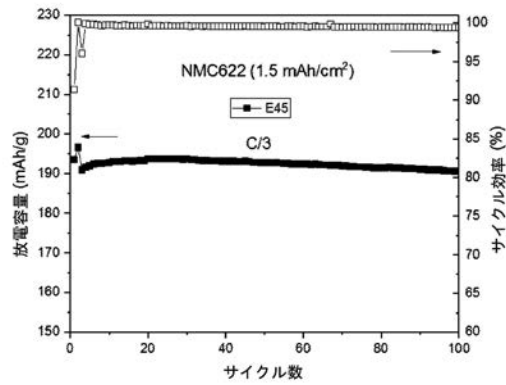
【図 5 1】



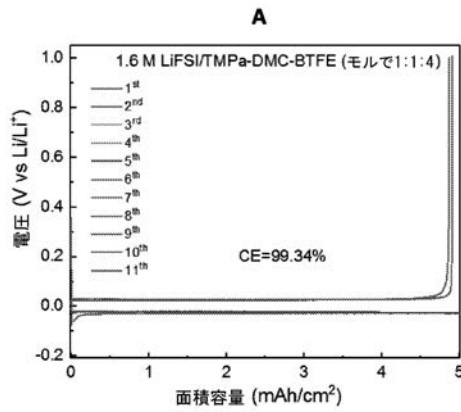
【図 5 0】



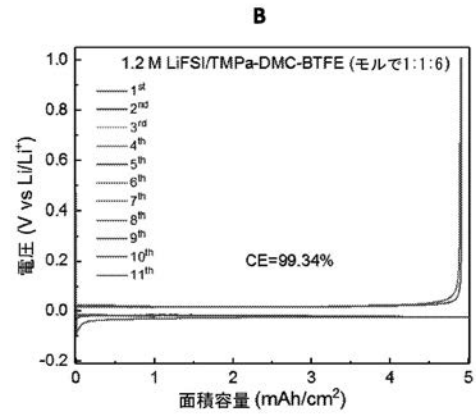
【図 5 2】



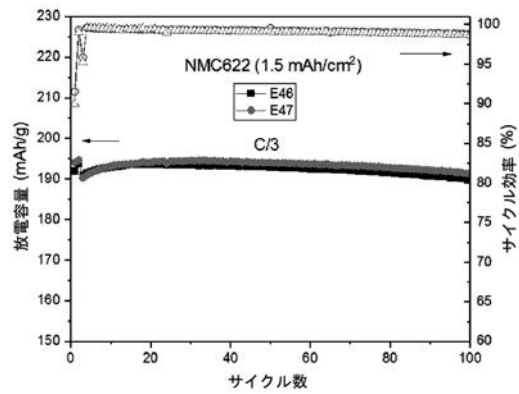
【図 5 3 A】



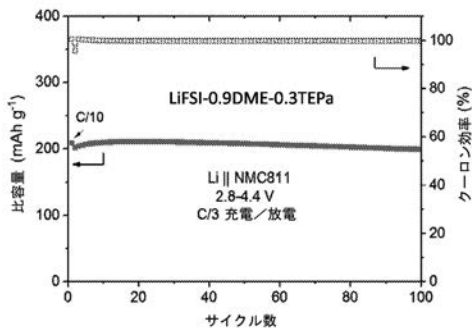
【図 5 3 B】



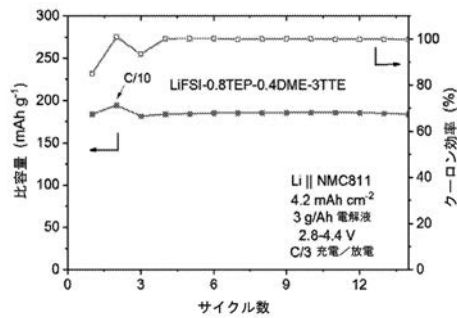
【図 5 4】



【図 5 5】



【図 5 6】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2018/049141
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 21/12(2006.01)i, H01M 4/40(2006.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 4/86(2006.01)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) C09K 21/12; H01G 11/64; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 10/0567; H01M 10/42; H01M 6/16; H01M 4/40; H01M 4/86 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) eCOMPASS(KIPO internal) & keywords: electrolyte, active salt, solvent, flame retardant, diluent, cosolvent, battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2016-0020489 A1 (LYNNTech, INC.) 21 January 2016 See claims 1, 3, 6; paragraphs [0031], [0039], [0052]-[0054], [0077].	1-22
Y	DOI, T. et al., "Dilution of Highly Concentrated LiBF ₄ /Propylene Carbonate Electrolyte Solution with Fluoroalkyl Ethers for 5-V LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ Positive Electrodes", Journal of The Electrochemical Society, 24 January 2017, Vol. 164, No. 1, pages A6412-A6416 See abstract; page A6412, right column.	1-22
A	WO 2015-158755 A1 (BASF SE) 22 October 2015 See claims 1-15.	1-22
A	US 2012-0141883 A1 (SMART, M. C. et al.) 07 June 2012 See the whole document.	1-22
A	US 2010-0209782 A1 (CHOI, N.-S. et al.) 19 August 2010 See the whole document.	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 02 January 2019 (02.01.2019)		Date of mailing of the international search report 02 January 2019 (02.01.2019)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer NAM, EUI HO Telephone No. +82-42-481-5580

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2018/049141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016-0020489 A1	21/01/2016	None	
WO 2015-158755 A1	22/10/2015	CN 106165182 A EP 3132488 A1 JP 2017-511588 A KR 10-2016-0145723 A US 2017-0040649 A1	23/11/2016 22/02/2017 20/04/2017 20/12/2016 09/02/2017
US 2012-0141883 A1	07/06/2012	US 2010-0047695 A1 US 8795903 B2 US 9190698 B2	25/02/2010 05/08/2014 17/11/2015
US 2010-0209782 A1	19/08/2010	CN 101847750 A CN 101847750 B EP 2224532 A1 EP 2224532 B1 JP 2010-192430 A JP 5448871 B2 KR 10-1233829 B1 KR 10-2010-0094330 A KR 10-2012-0080154 A US 9099756 B2	29/09/2010 02/01/2013 01/09/2010 16/05/2012 02/09/2010 19/03/2014 14/02/2013 26/08/2010 16/07/2012 04/08/2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M 4/40 (2006.01)	H 0 1 M	4/40		
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M	4/525		
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 4/485 (2010.01)	H 0 1 M	4/485		
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48		
H 0 1 M 12/08 (2006.01)	H 0 1 M	12/08	K	

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,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

- (72)発明者 ジ - グアン ジャン
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9 9 3 5 2 リッチランド エム / エス ケー 1 - 5 3 ピー
 オー ボックス 9 9 9 バッテル メモリアル インスティテュート内
- (72)発明者 シュル チェン
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9 9 3 5 2 リッチランド エム / エス ケー 1 - 5 3 ピー
 オー ボックス 9 9 9 バッテル メモリアル インスティテュート内
- (72)発明者 ウ シュー
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9 9 3 5 2 リッチランド エム / エス ケー 1 - 5 3 ピー
 オー ボックス 9 9 9 バッテル メモリアル インスティテュート内
- (72)発明者 シア ツァオ
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9 9 3 5 2 リッチランド エム / エス ケー 1 - 5 3 ピー
 オー ボックス 9 9 9 バッテル メモリアル インスティテュート内
- (72)発明者 シャオディ レン
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9 9 3 5 2 リッチランド エム / エス ケー 1 - 5 3 ピー
 オー ボックス 9 9 9 バッテル メモリアル インスティテュート内

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AL12 AL13 AM02 AM03 AM04 AM05
 AM07 HJ01 HJ02 HJ10 HJ19
 5H032 AA02 AS02 AS11 HH01 HH02
 5H050 AA15 BA15 BA16 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA12 CB12
 HA01 HA02 HA10 HA19