

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4503923号  
(P4503923)

(45) 発行日 平成22年7月14日 (2010. 7. 14)

(24) 登録日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-570337 (P2002-570337)	(73) 特許権者	500399116
(86) (22) 出願日	平成14年3月5日 (2002. 3. 5)		ヒュメタル ゲゼルシャフト ミット ベ
(65) 公表番号	特表2004-523073 (P2004-523073A)		シュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成16年7月29日 (2004. 7. 29)		Chemetail GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/002391		ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
(87) 国際公開番号	W02002/071528		マイン トラケーナーシュトラッセ 3
(87) 国際公開日	平成14年9月12日 (2002. 9. 12)		Trakehner Str. 3, D
審査請求日	平成16年12月17日 (2004. 12. 17)		-60487 Frankfurt am
(31) 優先権主張番号	101 11 410.9		Main, Germany
(32) 優先日	平成13年3月8日 (2001. 3. 8)	(74) 復代理人	100110593
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 杉本 博司
前置審査		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン蓄電池のための電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム - ビス (オキサト) ボレート、  
10 ~ 35 質量 % の量の環式カーボネート、  
非環式カーボネートおよび脂肪族二官能価エーテルから選択された、35 ~ 55 質量 % の  
量の1つまたは複数の化合物、  
ラクトン、および少なくとも1個のカルボン酸エステル基およびエーテル基を含有する化  
合物から選択された、5 ~ 40 質量 % の量の1つまたは複数の化合物を含有する電解質。

【請求項 2】

電解質が付加的に1つまたは複数の他のリチウム塩もしくはアルカリ金属塩またはアン  
モニウム塩を含有し、この場合リチウム - ビス (オキサト) ボレートと他の塩とのモル  
比は、99 : 1 ~ 80 : 20 である、請求項 1 記載の電解質。

【請求項 3】

リチウム - ビス (オキサト) ボレートの含量および他のアルカリ金属塩またはアンモ  
ニウム塩の含量の総和が完成電解質中で4 ~ 35 質量 % に相当する、請求項 1 または 2 に  
記載の電解質。

【請求項 4】

電解質が1つまたは複数の添加剤を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか1項に記  
載の電解質。

【請求項 5】

電解質がピロ炭酸エステル、ハロゲン化有機カーボネート、ポリエチレングリコールエーテルまたはN - メチル - オキサゾリドンを含む、請求項 4 記載の電解質。

【請求項 6】

ピロ炭酸エステルがピロ炭酸ジメチルエステル、ジ - 第三ブチルジカーボネート、ピロ炭酸 - ジ - 第三ブチルブチルであり、ハロゲン化有機カーボネートがクロルエチレンカーボネート、1 - クロルエチル - エチレンカーボネートである、請求項 5 記載の電解質。

【請求項 7】

電解質が次の物質：

リチウム - ビス ( オキサト ) ボレート	10 ~ 20、	
エチレンカーボネート	15 ~ 35、	10
ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンメチレンカーボネートまたはエチルアセテートの物質の中の少なくとも 1 つ	35 ~ 55、	
- ブチロラクトン	15 ~ 35	

を含む ( 質量 % での数字の記載 )、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 8】

電気化学的セル系におけるかまたはエレクトロクロミックプレパレート中への請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の電解質の使用。

【請求項 9】

エレクトロクロミックプレパレートが窓である、請求項 8 記載の電解質の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン蓄電池のための電解質に関する。

【0002】

数多くの商業的リチウムイオン蓄電池においては、導電性塩としてヘキサフルオロリン酸リチウムが使用されている。この塩は、このような蓄電池中への使用に必要とされる全ての性質を有し、殊にこの塩の溶液の比較的高いイオン導電能力と関連した、非プロトン性溶剤中での良好な溶解性を示す。しかし、ヘキサフルオロリン酸リチウムは、単独での使用の際に導電性塩として重大な欠点、殊に劣悪な熱安定性およびフッ化水素酸、HF ならびにオキシトリフッ化リン、 $\text{POF}_3$  の形成を含む、水の痕跡の存在下での顕著な加水分解の傾向を有する。

30

【0003】

従って、ヘキサフルオロリン酸リチウムの記載された欠点を回避させる、導電性塩を開発する努力がますます為されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19633027 号明細書、欧州特許第 0698301 号明細書 B1、欧州特許出願公開第 0907217 号明細書 A2 およびドイツ連邦共和国特許第 19829030 号明細書 C1 には、リチウムイオン蓄電池中へのリチウム塩の使用が記載されている。このリチウム塩の場合には、アニオンは、一般式  $\text{BL}_2$  のキレートボレート (Chelatoborato) であり、この場合 L は、2 個の酸素原子によりホウ素原子上に結合されている二座配位子である。

40

【0004】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19633027 号明細書 A に記載の一般式

$\text{Li} [ \text{B} ( \text{ORR}_1 )_2 ( \text{OR}_2 )_2 ]$  (1)

で示されるリチウム塩は、使用される有機基  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  が部分的に弗素化されているかまたは過弗素化されている場合にのみリチウムイオン蓄電池中への使用のために導電性塩として適しており、一方で、ドイツ連邦共和国特許第 19829030 号明細書 C1 には、卓越した電気化学的安定性を有する導電性塩、即ちリチウムビス ( オキサト ) ボレートが開示されている。この塩の固有の利点は、ハロゲンおよびハロゲン化合物、殊に弗素およびその化合物のそれぞれの使用なしに製造することができかつ使用することができることである。

50

## 【 0 0 0 5 】

しかし、リチウムビス(オキサラト)ボレートおよび別のリチウム - キレートボレートを使用する場合の欠点は、二成分系溶剤混合物中の前記ボレートの溶液がしばしば別の導電性塩、殊にリチウムヘキサフルオロホスフェートの比較可能な溶液よりも低いイオン導電率を有することである。即ち、例えばエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート( EC / DMC ) 中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレートの 0.6 モルの溶液は、7 mS / cm の導電率を有し、これとは異なり、同じ溶剤中の  $LiPF_6$  の 1.0 モルの溶液は、11 mS / cm の導電率を有する。その上、有機カーボネートを基礎とする二成分系溶剤混合物中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレートの濃度は、制限されている。しばしば、前記溶剤混合物中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレート最大 0.7 ~ 0.8 モル / l の濃度を達成することができるにすぎない。

10

## 【 0 0 0 6 】

また、使用される電解質は、殊に極めて低い温度の際にできるだけ幅広い温度範囲内で蓄電池の機能を保証すべきである。しかし、EC / DMC 中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレートの既に記載された溶液は、既に - 15 未満の温度で凝固し、この場合には、約 10 ~ 100  $\mu$ S / cm の導電率を有するが、しかし、この導電率は、通常の電流密度の場合に蓄電池の動作のためには不十分である。これは、有機カーボネートを基礎とする二成分系溶剤混合物中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレート(または別の導電性塩)の溶液にとってさらに重大な欠点である。

20

## 【 0 0 0 7 】

欧州特許出願公開第 0980108 号明細書 A1 には、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる四成分系混合物、その製造法ならびに改善された温度特性を有する  $LiAsF_6$  を基礎とする電解質を完成させるためのかかる混合物の使用に関する。リチウム - ビス(オキサラト)ボレートを導電性塩として使用しながら電解質を製造するために類似の四成分系混合物を使用する場合には、実際に導電率は、低い温度( - 20 ) で改善されるが、しかし、導電率は、室温で 5.5 mS / cm に減少する。

## 【 0 0 0 8 】

その上、プロピレンカーボネートと 1, 2 - ジメトキシエタンとからなる混合物( 1 : 1 ) 中のリチウム - ビス(オキサラト)ボレートの溶液が 14 mS / cm までの導電率を達成することは、公知である(ドイツ連邦共和国特許第 19829030 号明細書 C1)。このような配合物は、典型的には一次リチウム蓄電池への使用のために想定されている。しかし、最近の刊行物によれば、二次リチウムイオン蓄電池への使用のためには、1, 2 - ジメトキシエタンの高い含量は、不適當であることが報告されている(Katsuya Haya shi et al., Key Engineering Materials Vols. 181-182 (2000), pp. 143-146)。しかし、溶剤混合物 EC / DME 中の 1, 2 - ジメトキシエタンは、20 体積%の含量になるまで不利な効果なしに使用されることができる。

30

## 【 0 0 0 9 】

電解質のイオン導電率は、このような電解質で充填された化学電池のエネルギー密度および出力密度に対して直接的に効果を有する。特に、よりいっそう高い電流負荷下に出し可能な電荷量は、電解質の導電率を低下させることに応じて減少する。高圧電流負荷可能性に関連してリチウム - ビス(オキサラト)ボレートを基礎に製造された電解質の欠点を減少させる 1 つの方法は、こうして少ない電流密度の際に望ましい電荷量を取り出す目的のために、相応する蓄電池内により大きな電極面を使用することである。この場合、このような解決の欠点は、このような蓄電池の大きすぎる体積および大きすぎる質量であり；これは、蓄電池が例えば小さな全質量を有する携帯可能な機器中に使用されるべきであるという背景からも不利である。また、蓄電池の高圧電流負荷可能性に関連して、導電性塩の濃度は 1 つの役割を演じる。それというのも、この濃度は、電解質の導電率に共に影響を及ぼすからである。更に、電解質と電極との間の境界面には、常にリチウムイオンの十分な濃度が存在していることが保証されるべきである。

40

50

## 【0010】

本発明の課題は、公知技術水準の欠点を克服し、殊に室温でも低い温度でも良好で安定した導電率を有する、電気化学的セル、例えばリチウムイオン蓄電池への使用のために、殊に電解質を取得することである。

## 【0011】

この課題は、次の内容物質：

リチウム - ビス(オキサト)ボレート、

10 ~ 35 質量%、有利に 10 ~ 30 質量%の量の環式カーボネート、

非環式カーボネートおよび脂肪族二官能価エーテルから選択された、35 ~ 55 質量%の量の1つまたは複数の化合物、

ラクトン(有利には、 $\beta$ -ラクトンである)および少なくとも1個のカルボン酸エステル基およびエーテル基を含有する化合物から選択された、5 ~ 40 質量%、有利に 10 ~ 40 質量%の量の1つまたは複数の化合物

を有する電解質によって解決される。

## 【0012】

前記の指標の組合せであるリチウム - ビス(オキサト)ボレートを有する電解質には、満足ないし極めて良好な溶解度が示され、この溶解度は、温度に殆んど依存せず、室温で  $9 \text{ mS} / \text{cm}$  を上回るイオン導電率および  $-25$  で  $2.5 \text{ mS} / \text{cm}$  を上回るイオン導電率が達成されることが見出された。

## 【0013】

リチウム - ビス(オキサト)ボレートの他に、電解質は、なお1つまたは複数の他のリチウム塩もしくはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を含有することができ、この場合リチウム - ビス(オキサト)ボレートと他の塩とのモル比は、99 : 1 ~ 80 : 20 である。リチウム - ビス(オキサト)ボレートまたはリチウム - ビス(オキサト)ボレートと記載された塩の1つまたは複数との混合物の濃度は、有利に電解質 1 kg 当たり 0.2 モル ~ 2 モルであり、これは、場合によっては添加された塩に応じて完成電解質中の好ましい 4 ~ 35 質量%の含量に相当する。他のリチウム塩は、次のものであることができる： $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}((\text{CF}_3)\text{SO}_2)_3$ 、ならびに別のアルカリ金属塩、または一般式(1)のキレートボレートの種類からのアンモニウム塩、この場合リチウムカチオンは、別のアルカリ金属カチオンまたはアンモニウムイオンによって代替されていてよい。

## 【0014】

環式カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)またはこれらのカーボネートの混合物を使用することができる。

## 【0015】

電解質の内容物質は、非環式カーボネート、脂肪族エステル、脂環式エーテルおよび脂肪族二官能価エーテルから選択された1つまたは複数の化合物からなる。

## 【0016】

非環式カーボネートは、一般式  $\text{R}_1\text{O}(\text{CO})\text{OR}_2$  を有することができ、この場合  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  であり、かつ  $n$  は、1 ~ 4 であり、この場合  $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は、同一であってもよい。このような非環式カーボネートの例は、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ブチルメチルカーボネート(BMC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)およびブチルエチルカーボネート(BEC)である。好ましいのは、DMC、DEC、EMC またはこれらの化合物の混合物の使用である。特に好ましいのは、EMC の使用である。

## 【0017】

脂肪族エステルは、一般式  $\text{R}_1(\text{CO})\text{OR}_2$  を有することができ、この場合  $\text{R}_1$  は、

10

20

30

40

50

Hまたは $C_n H_{2n+1}$ であり、かつnは、1~4であり、 $R_2$ は、 $C_n H_{2n+1}$ であり、かつnは、1~4である。このような脂肪族エステルのは、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート(EA)およびブチルアセテートである。好ましいのは、プロピルホルメート、エチルアセテートまたはこれらの化合物の混合物の使用である。

【0018】

脂肪族二官能価エーテルは、一般式 $R_1 O R_2 O R_3$ を有することができ、この場合 $R_1$ および $R_3$ は、式 $-C_n H_{2n+1}$ の脂肪族基であり、かつnは、1~4であり、 $R_2$ は、 $-(CH_2)_m$ であり、かつmは、1~4であり、この場合 $R_1$ および $R_2$ は、同一であってもよい。このような脂肪族二官能価エーテルの例は、ジメトキシエタン(DME)およびジエトキシエタン(DEE)である。

10

【0019】

電解質の内容物質は、ラクトン、ジニトリル、少なくとも1個のカルボン酸エステル基およびエーテル基を含有する化合物、少なくとも1個の炭酸エステル基およびエーテル基を含有する化合物、少なくとも1個のニトリル基およびエーテル基を含有する化合物、トリアルキル燐酸エステルおよびトリアルキル硼酸エステルから選択された、1つまたは複数の化合物からなる。

【0020】

ラクトンは、有利に  $\gamma$ -ラクトン、例えば  $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)または  $\gamma$ -バレロラクトン(GVL)であることができる。

20

【0021】

ジニトリルは、一般式 $C R R_1 C N$ を有することができ、 $R_1$ は、 $-(CH_2)_n$ であり、かつnは、2~8である。例は、グルタロニトリル(GTN)またはアジポニトリル(ADN)である。

【0022】

少なくとも1個のカルボン酸エステル基およびエーテル基を含有する化合物は、一般式 $R_1 (CO) O R_2 O R_3$ を有することができ、この場合 $R_1$ は、 $-C_n H_{2n+1}$ であり、かつnは、1~4であり、 $R_2$ は、 $-(CH_2)_n$ であり、かつnは、2~5であるか、または $R_2$ は、 $-(CH_2 CH_2 O)_m$ であり、かつmは、2~4であり、 $R_3$ は、 $-C_n H_{2n+1}$ であり、かつnは、1~4である。このような化合物の例は、メトキシ-エチルアセテート、エトキシ-エチルアセテートおよび2-(2-エトキシエトキシ)-エチルアセテートである。

30

【0023】

少なくとも1個の炭酸エステル基およびエーテル基を含有する化合物は、一般式 $R_1 O R_2 O (CO) O R_3$ を有することができ、この場合 $R_1$ 、 $R_3$ は、 $-C_n H_{2n+1}$ であり、かつnは、1~4であり、 $R_2$ は、 $-(CH_2)_n$ であり、かつnは、2~5である。このような化合物の例は、(2-メトキシ-エチル)-メチルカーボネート(MOEMC)である。

【0024】

少なくともニトリル基およびエーテル基を含有する化合物は、一般式 $R_1 O R_2 (CN)$ を有することができ、この場合 $R_1$ は、 $-C_n H_{2n+1}$ であり、nは、1~4であり、 $R_2$ は、 $-(CH_2)_m$ であり、mは、1~6である。このような化合物の例は、メトキシプロパン酸ニトリルである。

40

【0025】

トリアルキル燐酸エステルは、一般式 $(R_1 O)(R_2 O)(R_3 O)(PO)$ を有し、この場合 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、型 $-C_n H_{2n+1}$ の脂肪族基であり、nは、1~6であるか、または $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、型 $-(CH_2)_k - X -$ の脂肪族基であり、kは、1~4であり、lは、1~4であり、mは、1~4であり、Xは、O、SまたはN( $R_4$ )であり、 $R_4$ は、 $C_n H_{2n+1}$ であり、nは、1~4であり、この場合それぞれの基 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、同一であってもよい。この型の化

50

化合物は、単独で使用されてもよいし、混合物で使用されてもよい。このような化合物の例は、トリメチルホスフェートである。

【0026】

トリアルキル硼酸エステルは、一般式  $(R_1O)(R_2O)(R_3O)B$  を有し、この場合  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、式  $-C_nH_{2n+1}$  の脂肪族基であり、 $n$  は、1～6であるか、または  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、型  $-((CH_2)_k-X)_1-C_mH_{2m+1}$  の脂肪族基であり、 $k$  は、1～4であり、 $l$  は、1～4であり、 $m$  は、1～4であり、 $X$  は、O、S または  $N(R_4)$  であり、 $R_4$  は、 $C_nH_{2n+1}$  であり、 $n$  は、1～4であり、この場合それぞれの基  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、同一であってもよい。この型の化合物は、単独で使用されてもよいし、混合物で使用されてもよい。このような化合物の例は、トリブチルポレートである。

10

【0027】

付加的に電解質は、添加剤、例えばピロ炭酸エステル（例えば、ピロ炭酸ジメチルエステル、ピロ炭酸-ジ-第三ブチルエステル（=ジ-第三ブチルジカーボネート）、ハロゲン化有機カーボネート（例えば、クロルエチレンカーボネート、1-クロルエチル-エチレンカーボネート）、ポリエチレングリコールエーテルまたはN-メチル-オキサゾリドンを含むことができ、この場合添加剤の全含量は、完成電解質に対して0～10質量%である。

【0028】

特に好ましくは、本発明による電解質は、次の内容物質：  
 リチウム-ビス(オキサラト)ポレート 10～20、  
 エチレンカーボネート 15～35、  
 ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンメチレンカーボネートまたはエチルアセテートの物質の中の少なくとも1つ 35～55、  
 -ブチロラクトン 15～35  
 を含有する（質量%での数字の記載）。

20

【0029】

更に、本発明による電解質の特に好ましい変種は、次の内容物質：  
 リチウム-ビス(オキサラト)ポレート 10～20、  
 エチレンカーボネート 15～25、  
 ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはエチレンメチレンカーボネートの物質の中の少なくとも1つ 30～50、  
 ジメトキシエタン 5～20、  
 -ブチロラクトン 15～35  
 を含有する。

30

【0030】

本発明による電解質を製造するための方法は、次のように記載されることができる：  
 最初に導電性塩を溶剤成分中に溶解することによって粗製電解質が製造される。この粗製電解質は、適当な乾燥剤、例えば水素化リチウムを添加することによって乾燥される。次に、乾燥剤は、乾燥された電解質と分離される。分離は、遠心分離または濾過によって行なうことができる。濾過は、酸化物、セラミック材料または難溶性リチウム塩からなることができる粒子からなる床上で実施されることができる。このような酸化物の例は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムである。セラミック材料の例は、炭化珪素および窒化珪素である。難溶性リチウム塩の例は、炭酸リチウム、メタ硼酸リチウム、アルミン酸リチウムおよび燐酸リチウムである。

40

【0031】

環式カーボネートとしてエチレンカーボネートを使用する場合には、このエチレンカーボネートは、固体または液体の形で15～45の好ましい温度範囲内で使用されることができる。

50

## 【0032】

エチレンカーボネートの溶解過程は、正のエンタルピーと関連している。これに対して、有機溶剤中へのリチウム塩の溶解は、しばしば負の溶解エンタルピーと関連している。エチレンカーボネートとリチウム - ビス(オキサラト)ボレートとからなる混合物を記載された他の内容物質中に溶解する場合には、好ましくは、導電性塩の導入前に溶剤混合物のとにかく必要とされる冷却は使用しなくともよい(ドイツ連邦共和国特許出願公開第19827630号明細書A1、参照。この場合、実施例1~3中には、10への冷却が設けられている)。

## 【0033】

本発明による電解質は、電気化学的セル系として使用されるかまたはエレクトロクロミックプレパラート(例えば、窓)中に使用される。

10

## 【0034】

以下、本発明を実施例につき詳説する。

## 【0035】

比較例A：公知技術水準による電解質の製造

ジメチルカーボネート45g(DMC)、ジエチルカーボネート22g(DEC)およびエチルメチルカーボネート57g(EMC)からなる混合物に固体のエチレンカーボネート86g(EC)およびリチウム - ビス(オキサラト)ボレート30g(LOB)を添加した。ECおよびLOBの溶解後に、LiH2gを添加した。2時間の攪拌後、LiHを酸化アルミニウム30gからなる床上での濾過によって除去した。得られた電解質の含水量がカールフィッシャー電量滴定により20ppm未満であることを測定した。温度に依存する前記電解質の導電率は、第2表中に記載されている。

20

## 【0036】

比較例B：公知技術水準による電解質の製造

DEC91.4gおよびジメトキシエタン27.2g(DME)からなる混合物に固体のEC91.4gおよびLOB30gを添加した。ECおよびLOBの溶解後に、LiH2gを添加した。2時間の攪拌後、LiHを酸化アルミニウム30gからなる床上での濾過によって除去した。得られた電解質の含水量がカールフィッシャー電量滴定により20ppm未満であることを測定した。温度に依存する前記調製物の導電率は、第2表中に記載されている。

30

## 【0037】

実施例1：LOB、EC、DMC、DEC、EMC、DMEおよびGBLからなる電解質の製造

DMC30.5g、DEC15.0g、EMC38.5g、DME21g、-ブチロラクトン63g(GBL)からなる混合物に固体のEC63gおよびLOB30gを添加した。ECおよびLOBの溶解後に、LiH2gを添加した。2時間の攪拌後、LiHを酸化アルミニウム30gからなる床上での濾過によって除去した。得られた電解質の含水量がカールフィッシャー電量滴定により20ppm未満であることを測定した。温度に依存する前記調製物の導電率は、第2表中に記載されている。

## 【0038】

実施例2：LOB、EC、DMC、DEC、EMC、DMEおよびGBLからなる電解質の製造

DMC127g、DEC62g、EMC161g、DME140gおよびGBL192gからなる混合物に固体のEC192gおよびLOB180gを添加した。ECおよびLOBの溶解後に、LiH4gを添加した。4時間の攪拌後、LiHを酸化アルミニウム75gからなる床上での濾過によって除去した。得られた電解質の含水量がカールフィッシャー電量滴定により20ppm未満であることを測定した。温度に依存する前記調製物の導電率は、第2表中に記載されている。

40

## 【0039】

実施例3：LOB、EC、EAおよびGBLからなる電解質の製造

50

EA 55 g (エチルアセテート) および GBL 20 g からなる混合物に固体の EC 25 g および LOB 17.8 g を添加した。溶剤は、20 ppm 未満の含水量を有していた。LOB の含水量は、100 ppm 未満であった。30 分の攪拌後、溶液を PTFE 膜 (d = 450 nm) を介して濾過した。温度に依存する前記調製物の導電率は、第 2 表中に記載されている。

## 【0040】

実施例 4 : LOB、EC、EA および GBL からなる電解質の製造

EA 45 g および GBL 20 g からなる混合物に固体の EC 35 g および LOB 17.8 g を添加した。溶剤は、20 ppm 未満の含水量を有していた。LOB の含水量は、100 ppm 未満であった。30 分の攪拌後、溶液を PTFE 膜 (d = 450 nm) を介して濾過した。温度に依存する前記調製物の導電率は、第 2 表中に記載されている。

## 【0041】

実施例中に記載の電解質の組成は、第 1 表中に記載されている。

## 【0042】

## 【表 1】

第 1 表 : 比較例 A および B ならびに本発明による実施例 1 および 2 からの電解質の組成

例	LOB モル/kg	LOB 質量%	EC 質量%	DMC 質量%	DEC 質量%	EMC 質量%	EA 質量%	DME 質量%	GBL 質量%
A	0.65	12.5	35.7	18.7	9.4	23.7	-	-	-
B	0.65	12.5	38.1	-	38.1	-	-	11.3	-
1	0.65	12.5	17.6	12.6	6.3	16.1	-	8.7	26.2
2	0.88	17.0	18.2	12.1	5.9	15.3	-	13.2	18.3
3	0.77	15.0	21.2	-	-	-	46.7	-	17.0
4	0.77	15.0	29.7	-	-	-	38.0	-	17.0

## 【0043】

実施例 5 : 比較例と本発明による実施例からの電解質のイオン導電率の比較

リチウムイオン蓄電池のための電解質は、低い温度の場合も十分な導電率を発揮するはずである。記載された電解質を互いに比較することができるようにするために、電解質溶液の導電率を温度調節可能な電池中で測定し、この場合には、4 個の電極の測定チェーンを使用し、次のように行なった :

最初に、導電率を +25 (T1) で測定した。引続き、試料を -25 までに冷却した。導電率を冷却の開始後 1 時間経って測定し (T2)、かつ冷却の開始後 2 時間経って測定した (T3)。その後に、さらに -42 に冷却し、導電率を測定し (T4)、温度を -42 ~ -43 に維持し、導電率を測定した (T5)。引続き、試料を再び -25 に加熱し、導電率を加熱の開始後 30 分経って測定した (T6)。その後に、試料を -5 に加熱し (T7)、次に +55 に加熱し (T8)、最終的に再び +25 の初期温度にもたらした。全ての温度の場合に、導電率を測定した。

## 【0044】

電解質 A の導電率を測定する場合に、-42 で白色の沈殿物が生じた。このような沈殿物は、本発明による実施例 1 ~ 4 の電解質の場合には観察されなかった。

## 【0045】

測定結果は、第 2 表中に記載されている。

## 【0046】

## 【表 2】

第 2 表：

例	温度T1～T9での導電率/[mS/cm]								
	T1 25°C	T2 -25°C	T3 -25°C	T4 -42°C	T5 -42°C	T6 -25°C	T7 -5°C	T8 55°C	T9 25°C
A	5.42	0.82	0.77	0.16	0.10	0.26	1.09	5.04	3.41
B	7.29	1.52	1.23	0.09	0.06	0.27	0.88	10.74	6.90
1	9.02	2.34	2.32	0.89	0.88	2.27	5.54	13.94	8.98
2	7.48	1.48	1.48	0.45	0.44	1.48	3.57	12.09	7.44
3	8.6	2.52	2.40	1.12	1.08	2.40	4.75	12.78	8.6
4	9.21	2.24	2.15	0.82	0.82	2.25	5.01	15.19	9.37

10

## 【0047】

第 2 表から、公知技術水準に相応する電解質 A は、全ての温度の場合に最も低い導電率を有することが判明する。同様に、公知技術水準に相応する電解質 B は、実際に一連の試験の開始時に 2 5 で本発明による電解質 2 の程度の大きさを有していたが、しかし、殊に - 4 2 の場合には、明らかに導電率の急激な変化を観察することができ、この変化は、この温度を維持した際にはなお進行する。更に、一連の試験の終結後、2 5 での出発導電率は、再度は達成されなかった。

20

## 【0048】

これとは異なり、本発明による電解質 1 ~ 4 は、殊に低い温度 (- 4 2 ) で本質的に電解質 A および B よりも高い導電率を示した。また、導電率は、- 4 2 に維持した場合にもさらに減少することはなかった。更に、一連の試験の終結後、2 5 での出発導電率は、測定精度の範囲内 (+ / - 3 %) で再度達成された。

## 【0049】

例 6：電解質 1 の電気化学的安定性の範囲

電解質 1 の電気化学的安定性の範囲は、図 1 に示されたサイクリックボルタモグラム (Cyclovoltammogramm) (ニッケル電極、リチウム参照電極、電位供給量 1 mV / s) から確認することができる。2 . 5 ~ 4 . 8 V の電位窓において、有効な電流密度を観察することはできない。

30

## 【0050】

例 7：リチウムイオン蓄電池に使用するための電解質 4 の適合性

リチウムイオン蓄電池に使用するための電解質 4 の適合性を充電 / 放電実験につき試験した。陰極としてアルミニウム薄板 (= 電流蓄積部) 上に施こした被覆を使用し、この場合この被覆は、活性含量としてのリチウムマンガスピネル 8 7 質量 %、カーボンブラック 5 質量 % および導電率を改善するための微粒状グラファイト 5 質量 % およびポリマー結合剤としてのポリビニリデンフルオリド 3 質量 % を含有していた。陽極は、リチウム金属からなる薄板から構成されていた。セパレーターとしてポリプロピレンからなるフリースを使用した。こうして得ることができる化学電池に 1 . 0 mA / cm<sup>2</sup> の電流密度で充電させたかまたは放電させた。図 2 は、こうして得ることができる、2 5 回の作業周期の間の比充電 / 放電容量を示す。作業周期 1 0 回目ないし 2 5 回目に測定された比放電容量の減少は、1 回の作業周期当たり 0 . 0 2 5 mA h / g である。作業周期の数に依存する充電容量のこの安定した経過は、リチウムイオン蓄電池への使用のための電解質の卓越した適合性を示すものである。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0051】

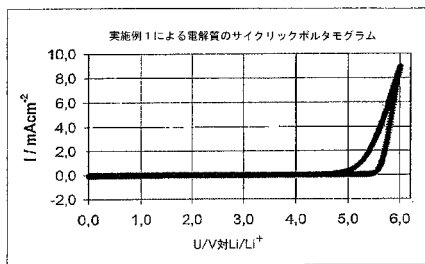
【図 1】電解質の電気化学的安定性の範囲をサイクリックボルタモグラムで示す線図。

## 【0052】

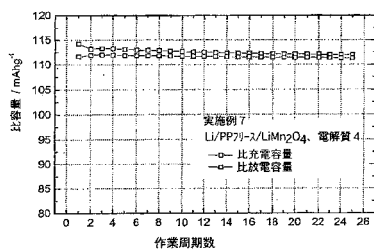
50

【図2】 25回の作業周期の間の比充電/放電容量を示すプロット図。

【図1】



【図2】



リチウムイオン蓄電池に使用するための電解質4の電気化学的適合性

---

フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ヤン - クリストフ パニッツ

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ブルクフリーデンシュトラッセ 42

(72)発明者 ウルリヒ ヴィーテルマン

ドイツ連邦共和国 フリードリヒスドルフ ロートハイマー シュトラッセ 19

(72)発明者 マルクス ショル

ドイツ連邦共和国 バート ヴィルベル ホラーヴェーク 5アー

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開平07 - 153486 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587