

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383556号  
(P4383556)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 M 10/36 (2006.01)**  
 HO 1 M 10/00 1 1 4  
 HO 1 M 10/00 1 1 2  
 HO 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 10 外国語出願 (全 12 頁)

|              |                       |           |                      |
|--------------|-----------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平10-166514          | (73) 特許権者 | 501359537            |
| (22) 出願日     | 平成10年6月15日(1998.6.15) |           | ソルベイ・フルオア・ウント・デリバーテ  |
| (65) 公開番号    | 特開平11-97060           |           | ・ゲーエムベーハー            |
| (43) 公開日     | 平成11年4月9日(1999.4.9)   |           | SOLVAY FLUOR UND DE  |
| 審査請求日        | 平成17年1月19日(2005.1.19) |           | RIVATE GMBH          |
| (31) 優先権主張番号 | 19724709.1            |           | ドイツ連邦共和国デー30173 ハノー  |
| (32) 優先日     | 平成9年6月13日(1997.6.13)  |           | バー, ハンス・ベックラー・アレー 20 |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)               |           | Hans-Böckler-Allee   |
|              |                       |           | 20, D-30173 Hannover |
|              |                       |           | , Germany            |
|              |                       | (74) 代理人  | 100089705            |
|              |                       |           | 弁理士 社本 一夫            |
|              |                       | (74) 代理人  | 100071124            |
|              |                       |           | 弁理士 今井 庄亮            |

最終頁に続く

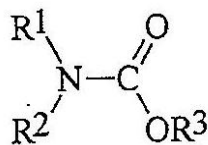
(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電解質システムおよび当該システムの使用、ならびにリチウム電池の安全性増加方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安全性を向上させ、少なくとも一種のリチウム含有導電性塩および少なくとも一種の電解質液を含むリチウム電池用電解質システムであって、一般式 (I)

【化 1】



(I)

(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は互いに独立して同一または異なり、線状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル、分枝状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキルまたは $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が直接にもしくは一以上の追加の窒素および/または酸素原子を介して結合して3～7員環を形成し、環中に存在する追加の窒素原子は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキルで飽和されており環の炭素原子も同様に $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキルを有することがあり、 $\text{R}^3$ は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{F}_m$ (式中、 $n = 1 \sim 6$ および $m = 1 \sim 13$ )である。)の少なくとも一種の部分的にフッ素化されたカルバメートを含む、当該電解質システム。

【請求項 2】

式 I 中の $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、線状の場合 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルを、分枝状の場合 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ -アルキルを、またはシクロプロピルもしくはシクロブチルを表す、請求項 1 記載の電解質

システム。

【請求項 3】

式 I 中の  $R^1$  および  $R^2$  基が結合して直接に、または追加の窒素原子もしくは酸素原子を介して 5 または 6 員環を形成する請求項 1 記載の電解質システム。

【請求項 4】

$R^3$  が、1 ~ 4 個の炭素原子を有する部分フッ素化もしくは過フッ素化直鎖状アルキル基である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電解質システム。

【請求項 5】

式 I のカルバメート含量が、総電解質システムを基準に、5 ~ 100 容量 % である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電解質システム。

10

【請求項 6】

一般式 I の少なくとも一種のカルバメート成分に加えて、カルボネート類、エステル類、ラクトン類および / またはニトリル類の追加成分を含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電解質システム。

【請求項 7】

$SO_2$  または  $CO_2$  で飽和されている請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電解質システム。

【請求項 8】

電解質の最初の水含有量が 10,000 ppm まで許容される請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電解質システム。

【請求項 9】

20

安全性の向上したリチウム二次電池であって、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電解質システムを含む当該二次電池。

【請求項 10】

リチウム電池の安全な電解質システムにおける、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の一般式 I の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも一種のリチウム含有導電性塩および少なくとも一種の電解質液を含む安全性の向上したリチウム電池用の電解質システム、当該電解質システムの使用およびリチウム電池の安全性向上方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

自動車用電話、ラップトップ型コンピューター、カムコーダー等のような携帯用の、精巧な電子装置は非常に急速に生長する市場を享受している。この装置の適切な電源は低重量、高容量および高品質電力源であることが要求される。環境および経済的な考慮の結果、再充電可能な二次電池が非常に優先して使用される。ここで、実質的に三種のシステム、すなわち、ニッケル - カドミウム、ニッケル - 金属水素化合物およびリチウム - イオン電池が互いに競合している。この電池システムについての別の興味のある分野は電氣的に駆動する乗物における使用であろう。

40

【0003】

その優れた性能特性のため、リチウム電池は、現在の技術において、たとえこの電池が 1994 年頃市場に導入されたとしても、市場における大きなシェアを既に獲得している。リチウム二次電池のこの成功した発展にもかかわらず、安全性の面に関して見逃すべきでないいくつかの問題が存在する。

【0004】

通常、再充電可能なリチウム電池は、カソードとして酸化リチウムおよび金属酸化物の化合物（例えば、 $Li_xMnO_2$  または  $Li_xCoO_2$ ）ならびにアノードとしてリチウム金属を含み、リチウムは、グラフアイトまたは炭素繊維もしくはグラフアイト繊維との層間化合物として優先的に使用される。このような電池の使用の大要は K.Brant により与えられ

50

る (Solid state ionics 69 (1994), 173-183, Elsevier Science B.V.)。

【 0 0 0 5 】

従来技術で高導電性を達するために優先的に使用された電解質液は、少なくとも二種またはより多くの成分の溶媒混合物である。この混合物は少なくとも一種の強極性成分を含む必要があり、当該極性成分は、その極性のために、この種の極性成分として一般的に使用される塩、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートに、より強力な解離効果をもつ。これらの高極性溶媒は比較的粘性であり、通常、比較的高い融点を有し、例えば、エチレンカーボネートについて35である。より低温の操作でも適切な導電率を得るために、一般的に、一種以上の低粘度成分が、「シンナー」として追加的に混合される。典型的なシンナーの例は、1, 2 - ジメトキシ - エタン、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートである。通常、シンナーは総容量を基準に40 ~ 60 %の割合で混合される。これらのシンナー成分の重要な欠点はそれらの高い揮発性および低い引火点にある。すなわち、1, 2 - ジメトキシ - エタンは沸点85、引火点-6そして爆発限界が1.6 ~ 10.4容量%であり、ジメチルカーボネートは沸点90、引火点18である。現在、これらのシンナーの同等の代替物は存在しない。

10

【 0 0 0 6 】

電解質溶液の電気化学的使用が常に熱くなり、しかも、これが、欠陥（短絡、過充電等）が起こった場合に非常に広範囲に当てはまると、これは、（特に、槽が破裂し溶媒が漏れ出た場合に）発火の危険および相当する重大な結果をもたらすことを意味する。現在使用されているシステムでは、これが、精巧な電子制御システムにより、大体において回避されている。それにもかかわらず、再充電可能なリチウム電池の製造および使用中に火が原因となっていくらかの事故が発生することが知られている。これは、電気乗物の場合に非常に重大な危険の可能性をもたらすであろう。これらは、エネルギー貯蔵システム1個当たりには相当に大量の電解質液が必要であり、多くの相互連絡セルの電子的管理を非常に困難にし、対応するより高い危険性を含んでいる。

20

【 0 0 0 7 】

安全性を向上させるために、カソードおよびアノード区画を、一定の限界温度を超えると、微多孔性の孔が熔融して電流の流れを中断する特性を持つ微多孔性分離膜により分離させることができる。この種の適当な膜は、例えば、Hoechst Celanese Coporationから販売されているCelgard（登録商標）製品に見いだされている。

30

【 0 0 0 8 】

リチウム電池の安全性を向上させるための別の選択は、充電しすぎの結果ガスの放出に回答する過剰圧力安全装置の使用を行うこと、さらに、上述したように監視および制御電子装置により行うことである。

【 0 0 0 9 】

難燃用リン含有添加剤およびハロゲン含有添加剤も推奨されるが、これらはしばしば電池の性能特性に悪影響をもたらす。

【 0 0 1 0 】

しかし、これらの方法は、故障の結果、高い揮発性でしかも高い燃焼性の「シンナー」が究極的に燃焼し、セルの破裂後に、標準的な消火剤では事実上制御できない火災が起こることを防ぐことができない。燃焼リチウムは水ばかりでなく二酸化炭素とも非常に激しく反応する。

40

【 0 0 1 1 】

具体的技術水準に関して、以下の公報に言及する。

【 0 0 1 2 】

J P - A - 7 - 2 4 9 4 3 2 = D 1 , E P - A - 0 6 3 1 3 3 9 = D 2 , E P - A - 0 5 9 9 5 3 4 = D 3 , E P - A - 0 5 7 5 5 9 1 = D 4 , U S - A - 5 1 6 9 7 3 6 = D 5 , B. Scrosati, Ed.2nd International Symposium on Polymer Electrolytes, Elsevier, London and New York (1990) = D 6 , U S - A - 5 3 9 3 6 2 1 = D 7 および J P - A - 0 6 0 2 0 7 1 9 = D 8

50

D 1 および D 2 は、例えば、電解質溶媒としてまたは電解質用のその他の添加剤として高度にフッ素化されたエーテル類を提供する。これらは、概ね、熱的および化学的に非常に安定であり、高引火点を有する。しかし、一方で、それらはそれら自身で利用されるために必要なリチウム電解質塩に対する溶解力が非常に低く、他方で、慣用的な電池用溶媒に十分に混和しない。

【 0 0 1 3 】

高い発火点の電解質として部分的にフッ素化されたカルボネートが同様に記載されている ( D 3 )。しかし、この場合の問題は、それらの低粘性のため適当と思われるような化合物がわずかにしか引火点が上昇せず ( 3 7 )、電導性が明らかに従来技術より低い ( 仮定 : 室温で測定が行われ、温度が特定されていない ) ことである。

10

【 0 0 1 4 】

無水電解質のためのシンナーとしてカルバメート類が同様に記載されている ( D 4 )。それらの沸点は現在使用されているシンナーの沸点よりも高いが、それらの引火点はまったく良くなっていない。

【 0 0 1 5 】

リチウム二次電池用の電解質として、式  $R^1COOR^2$  ( 式中、 $R^1$  および  $R^2$  の少なくとも 1 個はフッ素置換されている ) のエステル化合物が D 8 により開示されている。好適な化合物はメチルトリフルオロアセテートである。しかし、この化合物は沸点がわずかに 4 3 であり、引火点が - 7 であり、損傷の結果、安全性に対する高い危険性がある。

【 0 0 1 6 】

従来技術では、電解質溶液の燃焼性の低下は、特に、バインダーもしくは充填剤によるかまたは室温で事実上固体であるポリマー電解質の使用による電解質溶液の粘度を上昇させることにより達成される。

20

【 0 0 1 7 】

D 5 は、例えば、液状電解質溶液を固めるために有機または無機の増粘剤 ( ポリ ( エチレンオキシド )、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  およびその他のもの ) を記載する。

【 0 0 1 8 】

例えば、D 6 に開示されているように、( ポリ ( エチレンオキシド ) ) のような多くの極性基を持つ巨大分子に基づくポリマー電解質も、それらの低い揮発性のため、非常に燃焼性が低い。

30

【 0 0 1 9 】

D 7 は、有機リン化合物の重合により形成された極性巨大分子のポリマー電解質に記載し、これは特に低い燃焼性により識別される。

【 0 0 2 0 】

共通してこれらのゲル様乃至固体電解質のすべてのものは、それらの高い粘度のために、その中に溶解した塩のイオンの移動性は液体電解質溶液よりも非常に小さく、その結果、特に比較的低い温度で、必要な導電性が少なくともはや達成されない。これは、例えば、ポリマー電解質を含むアルカリ金属電池が長い間の非常に積極的な研究にもかかわらず、経済的意義に到達することに失敗し続けている理由である。

【 0 0 2 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本明細書中に記載し検討した従来技術を考慮して、本発明の目的は、化学的および物理的に安定であり、他の溶媒と十分に混和し、リチウム導電性塩に適切に溶解ししかも高い引火点を有するが、しかし、それにもかかわらず、低い温度でも実際用途に適切にする粘性と導電性挙動を示す、新規な電解質溶媒を提供することである。

40

【 0 0 2 2 】

【 課題を解決するための手段 】

これらの目的ならびに詳細に特定されていないその他の目的は、請求項 1 の定義部分の特徴を有する、最初に述べた種類の電解質システムにより達成される。この新規電解質システムの有利な修正は従属形式のプロダクト請求項において保護される。リチウム電池の安

50

全性を向上させる方法に関して、本発明を基礎とする問題の解決をこの請求項の発明は示す。本発明の方法の好都合な修正が請求項 1 に従属する請求項で保護される。

【 0 0 2 3 】

一般式 (I) :



( 式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は互いに独立して同一または異なり、線状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル、分枝状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ シクロアルキルまたは $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が直接にもしくは一以上の追加の窒素および/または酸素原子を介して結合して3～7員環を形成し、環中に存在する追加の窒素原子は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキルで飽和されており環の炭素原子も同様に $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキルを有することがあり、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ 基中の存在し得る一以上の水素原子がフッ素原子により置換されており、 $\text{R}^3$ は1～6個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたかまたは過フッ素化された直鎖状アルキル基であるか、3～6個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたか過フッ素化された分枝状アルキル基であるかまたは3～7個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたシクロアルキル基であり、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルで一置換または多置換されていていなくてもよい。)の少なくとも一種の部分的にフッ素化されたカルバメートの有効量を含む、リチウム電池用の電解質システムの結果として、通例の要求範囲に関してリチウム電池用の公知の電解質システムよりも優れているか少なくとも同等の電解質を与え、同時に上記公知のシステムと比較して向上した安全性を与えることが、特に利点があり容易に予知できないで可能となっている。

【 0 0 2 4 】

特に、驚いたことに、一般式Iの部分的にフッ素化されたカルバメートの添加を含むリチウム電池用電解質システムが下記の要求事項に非常に良好な卓越した順応性を示すことが見いだされた。すなわち、1.高熱安定性；2.高引火点；3.低蒸気圧；4.高沸点；5.低粘度；6.電池の慣用的な溶剤、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたは、ジアルキルグリコールエーテル類との良好な混和性；7.リチウム導電性塩、例えば、 $\text{LiClO}_4$ に対する良好な溶解力；8.フッ素含有リチウム導電性塩、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ に対する良好な溶解力；9.広い温度範囲にわたって電解質塩のそれらの溶液の良好な電導率；10.金属リチウムに関する高安定性；11.高分解電圧；12.二酸化炭素に対する良好な溶解力： $\text{CO}_2$ はリチウムおよび $\text{LiC}_n$ アノード上の保護フィルムの付着を促進する；13. $\text{SO}_2$ に対する良好な溶解力：これは全温度範囲にわたる導電率および電極上の保護フィルムの付着を改善する；14.最初の水分に対する並外れた耐性、したがって、10,000ppmまでの電解質の水分でさえ、良好な電極保護フィルムが依然として付着し、安定な電解質システムが得られた。

【 0 0 2 5 】

用語「線状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル」または「1～6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基」にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基およびn-ヘキシル基が含まれる。

【 0 0 2 6 】

用語「分枝状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ アルキル」または「1～6個の炭素原子を有する分枝状アルキル基」には、イソプロピル基、イソブチル(2-メチルプロピル)基、sec-ブチル(1-メチルプロピル)基、t-ブチル(1,1-ジメチルエチル)基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル(3-メチルブチル)基、1,2-ジメチルプロピル基、t-ペンチル(1,1-ジメチルプロピル)基、2,2-ジメチルプロピル基、3,3-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-エチルプロピル基、および分枝状ヘキシル、特に、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3

- ジメチルブチル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、3 - エチルブチル基、1, 1, 2 - トリメチルプロピル基、1, 2, 2 - トリメチルプロピル基、1 - メチル - 1 - エチルプロピル基、1 - エチル - 2 - メチルプロピル基が含まれ；

用語「 $C_3 \sim C_7$  - シクロアルキル」にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルが含まれ；

「 $C_1 \sim C_6$  - アルキル」には、特に直鎖状または分枝状と特定しない限り、原則として、直鎖状または分枝状の基の双方を含み、好ましくは直鎖状の基である；

「 $R^1$ および $R^2$ 基が直接結合して3～7員環を形成する」は、特にアジリジニル、アゼチジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、アゼパニルを意味し；

「 $R^1$ および $R^2$ 基が一以上の追加の窒素および/または酸素原子を介して結合して3～7員環を形成する」は、例えば、オキサジリジニル、ジアジリジニル、1, 3 - オキサゼチジニル、1, 3 - ジアゼチジニル、オキサゾリジニル、ジアゾリジニル、モルホリニル（テトラヒドロ - 1, 4 - オキサジニル）、テトラヒドロ - 1, 4 - ジアジニルを意味する。

10

#### 【0027】

本発明の範囲内の部分的にフッ素化された化合物または基は、所定の化合物または所定の基の炭素 - 水素原子結合のすべてではないが少なくとも一つがフッ素により置換されている化合物または基を意味する。

#### 【0028】

本発明の範囲内の過フッ素化化合物または基は、該化合物または基のすべての炭素 - 水素原子結合がフッ素により置換されている化合物または基である。

20

#### 【0029】

少なくとも一個のリチウム含有導電性塩および少なくとも一種の電解質液を含む、安定性の向上したリチウム電池用の新規な電解質システムは、「有効量の」一種以上の一般式Iの化合物を含む。本発明の範囲内で、これは、使用に便利で実用的なりチウム二次電池を製造するのに充分であるような式Iの部分フッ素化もしくは過フッ素化カルバメートの量であると了解される。

#### 【0030】

原則として、本発明は、特に、酸素上に位置する基が一種以上のフッ素原子を含むトリアルキル化カルバメートが存在する点に特徴がある化合物に関する。

30

#### 【0031】

一般式Iの中で特に重要なものは、なかなかなく、式Iにおいて、 $R^1$ および $R^2$ が直鎖状 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、分枝状 $C_3 \sim C_4$  - アルキル、シクロプロピル、シクロブチルを表し、一個以上の水素原子がフッ素により置換されても良い。

#### 【0032】

$R^1$ および $R^2$ 基と一緒に結合して環を形成している場合、当該環は少なくとも一個の窒素原子を含有し、十分に飽和されており、したがって、 $R^1$ ,  $R^2$ はメチレン基 -  $(CH_2)_n$  - を介して結合して環を形成し、 $n$ は2～5の整数である。同時に、 $C_1 \sim C_3$  - アルキル置換基は環上に存在でき、環は酸素もしくは $C_1 \sim C_3$  - アルキル置換された窒素原子、例えば、 $-(CH_2)_m - O - (CH_2)_p$ もしくは $-(CH_2)_m - N(アルキル) - (CH_2)_p$ （式中、 $m, p = 1, 2$ または3である）を有しても良い。さらに、一個以上の水素原子がフッ素により置換されていても良い。

40

#### 【0033】

当該電解質システムが、 $R^1$ および $R^2$ 基が直接にまたは追加の窒素もしくは酸素原子を介して結合して5～6員環を形成する場合の式Iの化合物を含むなら、特に好都合な電解質システムをもたらす。

#### 【0034】

$R^3$ が1～4個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたもしくは過フッ素化された直鎖アルキル基または3もしくは4個の炭素原子を有する部分的にフッ素化されたもしくは過フッ素化された分枝状アルキル基である場合の一以上の化合物Iが存在するなら、優れ

50

た性能特性を持つ電解質システムをももたらす。

【 0 0 3 5 】

別の有利な実施態様は、電解質システムが  $R^3$  基が組成  $C_n H_{2n+1-m} F_m$  ( 式中、  $n = 1 \sim 6$  および  $m = 1 \sim 13$  である ) を有する場合の式 I の化合物の存在により定められるである。

【 0 0 3 6 】

本発明のリチウム二次電池の安全性問題の解決は電解質システムの必須成分として式 I の化合物の使用により達成され、その一面はそれらの比較的好ましい粘性が利用される。

【 0 0 3 7 】

一般式 I の物質は、低燃焼性高粘性成分、例えば、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートのためのシンナーとして使用できる。したがって、事実上、不燃性の非プロトン性電解質システムを調製できる。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の具体的な実施態様では、式 ( I ) のカルバメートの含量は、電解質システムの総容量を基準に  $5 \sim 100$  , 好ましくは  $20 \sim 70$  容量 % である。これは、式 ( I ) のカルバメートがリチウム二次電池の単独溶媒およびシンナーであることができることを意味する。

【 0 0 3 9 】

しかし、純粋な形態の式 I にしたがう化合物は単独で非水性電池システム用の安全な電解質液として作用できるばかりでなく、電解質液システムまたは電解質液配合物としてまたは全温度範囲にわたって導電性の追加的増加の目的のために、例えば、カーボネート類、エステル類、ラクトン類、ニトリル類等の公知の電解質液と一緒に使用でき、さらに、電極における保護フィルム形成の追加の改良のために一定の添加剤 ( 例えば、一定のガス類 ) を含む。

20

【 0 0 4 0 】

リチウム二次電池の電解質システムにおける本発明で使用しようとする式 I のカルバメートの割合が  $5$  容量 % 未満の場合、上述した  $1 \sim 14$  の利点は顕著には現れない。通例、含量は、電解質システムの総容量を基準に  $5 \sim 70$  容量 % 、好ましくは  $20 \sim 50$  容量 % である。

【 0 0 4 1 】

上の説明で与えられているように、一般式 ( I ) の少なくとも一種のカルバメートの成分に加えて、エチレンカーボネートおよび / またはプロピレンカーボネートの成分を追加する場合、本発明の電解質システムの都合の良い変更をももたらす。その場合、好ましくは、導電性塩に加えて追加の成分が電解質システム中に存在する。

30

【 0 0 4 2 】

式 I の部分的にフッ素化されたまたは過フッ素化されたカルバメート類は、無極性もしくは低極性ガス、特に、 $CO_2$  ,  $N_2$  ,  $N_2O$  ,  $SF_6$  ,  $SO_2FCI$  もしくは  $SO_2F_2$  に対する溶解力も改良する。前記のガスは、電極 / 電解質界面における反応進行にプラスの効果があるので、リチウム電池中の保護ガスとして有利に使用できる [J.O.Besenhard等, J. Power Sources, 44(1993), 413比較参照] 。

40

【 0 0 4 3 】

保護ガスとして  $SO_2$  または  $CO_2$  を使用するリチウム二次電池についての本発明にしたがう電解質システムおよび各々  $SO_2$  または  $CO_2$  で飽和されているこのようなシステムが特に重要である。これは、電極における明らかに有利な保護フィルムの形成を促進する。

【 0 0 4 4 】

該システムが導電性塩成分、一般式 I の部分フッ素化もしくは過フッ素化カルバメート成分、エチレンカーボネートおよび / またはプロピレンカーボネート成分ならびに  $SO_2$  もしくは  $CO_2$  成分を含む場合も特に都合のよいシステムをもたらす。

【 0 0 4 5 】

式 I の化合物は、ある場合には商業的に入手でき、ある場合には文献から公知の方法に従

50

って合成でき、または時々文献から修正した方法に従っても製造され、このようにして入手できる。本発明の一部として、式 I の特定の化合物の経路も特定される。

【 0 0 4 6 】

カルバメート類は通常二段階合成で製造される。第一の方法は、アルコールとホスゲンとの最初の反応で対応するクロロホルメートを得、次いで、第二段階において一級もしくは二級アミン類と反応させてカルバメートを形成する（方法 A）。

【 0 0 4 7 】

逆手順も同様に可能である。この手順では、カルバモイルクロライドを最初にホスゲンとアミンとから形成し、次いで、次の段階で、アルコールと反応させて最終生成物を与える（方法 B）。

【 0 0 4 8 】

製造の特殊な変形はアルコール部位において過フッ素化されたカルバメート類に関する。製造の最後に、方法 B にしたがって合成されるカルバモイルクロライドを、塩化セシウムの存在下で、対応する過フルオロアルカノイルフルオライド、例えば、トリフルオロアセチルフルオライドと、不活性溶媒中で反応させる。

【 0 0 4 9 】

表 1 は、製造方法の二、三の例とカルバメート類の物理学的特性を要約する。

【 0 0 5 0 】

本発明は安全性の向上したリチウム二次電池にも関し、本発明の電解質システムを含むことにより定められる。

【 0 0 5 1 】

たとえ非常に低濃度の反応性不純物（例えば、水）でさえリチウム電池の作用に猛烈な悪影響を与えることも知られている。実際には、このような不純物の合計は可能ならば 5 0 p p m を超えるべきでない。式 I により定義される化合物の主要な利点は、それらの沸点が普通非常に高いので蒸留による水およびその他の反応性不純物の完全な除去が容易に達成できることである。

【 0 0 5 2 】

本発明はリチウム二次電池の安全性を向上させる方法も提供し、当該方法は使用される電解質が本発明の電解質システムである点で区別される。

【 0 0 5 3 】

最後に、本発明はリチウム電池用の安全な電解質システムにおける一般式（ I ）の化合物の使用にも関する。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

下記の実施例は本発明(subject matter)を例証する。

【 0 0 5 5 】

電解質を製造するために、使用される溶媒成分をまず次のようにして製造する。すなわち、エチレンカーボネート（> 9 9 %、Merck 製）をオイルポンプ真空中で蒸留（沸点 8 5 ~ 9 5 ）し、活性分子篩（Roth 製、孔サイズ 4 オングストローム）上に 1 5 0 で 3 日間脱水し、乾燥アルゴン雰囲気下で 6 0 で貯蔵した（AGA 製のアルゴン（9 9 . 9 9 6 %）をまず痕跡の酸素を除去するために、アルゴン W 5 [ 9 5 % アルゴンおよび 5 % 水素の混合物（工業等級）（AGA 製）] で還元された酸化銅（ I ）[ BASF 製 ] 上を 1 5 0 で通過させ、次いで、活性分子篩上で乾燥）。

【 0 0 5 6 】

プロピレンカーボネート（Aldrich 製 purum）を 1 . 5 m 金属化パックカラム上をオイルポンプ真空中で蒸留し（沸点 6 4 ~ 6 6 ）、乾燥アルゴン雰囲気下活性化分子篩上で室温に貯蔵する。精製し乾燥後、溶媒の残留水分を Karl Fischer 法（例えば、自動滴下装置 Mitsubishi CA05 を用いて）にしたがって決定する。水分は 1 0 p p m 未満であるべきである。

【 0 0 5 7 】



フッ素化溶媒成分を、二、三日間活性化分子篩上で乾燥アルゴン雰囲気下室温で乾燥する。

#### 【 0 0 5 8 】

電解質溶液の製造を、いわゆるSchlenk法により乾燥アルゴン流中で行い、非発光ブレンダー炎中で保護ガス連結と用いられるガラス製品に付着する水分を使用前にすべて除去し、アルゴンパージとオイルポンプ真空吸引との間の交互繰り返しをする。

#### 【 0 0 5 9 】

##### 実施例 1

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメートに基づく安全電池用電解質の製造

28.7 g のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(0.01 モル)(「イミド」)を 70 ml の 2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメートの中に入れ、清澄な溶液が得られた後、同じ溶媒を加えることにより 100 ml にする。こうして得られた電解質の導電率を - 60 ~ + 60 で測定した。結果について、表 2 を参照。

#### 【 0 0 6 0 】

##### 実施例 2

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメート / プロピレンカーボネート(1 : 1)に基づく安全電池用電解質の製造

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメートおよびプロピレンカーボネート(PC)の 1 : 1 (v / v) 混合物中に 28.7 g のイミド(0.1 モル)を溶解し、次いで、この溶液を同じ混合物を加えて 100 ml にした。この電解質の導電率を - 60 ~ + 60 で測定した。表 2 により結果が分かる。

#### 【 0 0 6 1 】

##### 実施例 3

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメートとヘキサフルオロリン酸リチウムとに基づく安全電池用電解質の製造

使用した電解質塩が LiPF<sub>6</sub>であった以外は実施例 1 と同様にして電解質の製造を行った。この電解質の導電率を - 60 ~ + 60 で決定した。表 2 に結果が示されている。

#### 【 0 0 6 2 】

##### 実施例 4

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメート / プロピレンカーボネートとヘキサフルオロリン酸リチウムとに基づく安全電池用電解質の製造  
使用した電解質塩が 0.1 モル LiPF<sub>6</sub>であった以外は実施例 2 と同様にして電解質の製造を行った。この電解質の導電率を - 60 ~ + 60 で決定した。表 2 により結果が分かる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 実施例 5

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメートと二酸化硫黄およびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドとに基づく安全電池用電解質の製造

28.7 g (0.1 モル) のイミドを 80 ml の SO<sub>2</sub> ガスで飽和した上記カルバメートに溶解し、次いで、さらに SO<sub>2</sub> 飽和カルバメートで 100 ml にした。こうして得られた電解質の導電率を - 60 ~ + 60 で決定した。表 2 より結果が分かる。

#### 【 0 0 6 4 】

##### 実施例 6

2, 2, 2 - トリフルオロエチル N, N - ジメチルカルバメート / エチレンカーボネートとヘキサフルオロリン酸リチウムとに基づく安全電池用電解質の製造

エチレンカーボネートを PC の代わりに使用した以外は実施例 4 と同様にして製造を行った。こうして得られた電解質混合物の導電率を - 60 ~ + 60 で検討した。表 2 により結果が分かる。

#### 【 0 0 6 5 】

表 2

| 実施例番号 | 導電率 [mS/cm] |     |     |     |
|-------|-------------|-----|-----|-----|
|       | -10℃        | 0℃  | 25℃ | 40℃ |
| 1     | 1.2         | 1.8 | 2.9 | 3.6 |
| 2     | 1.9         | 2.7 | 5.1 | 7.1 |
| 3     | 1.2         | 1.7 | 2.8 | 3.5 |
| 4     | 2.0         | 2.8 | 5.6 | 8.0 |
| 5     | 2.3         | 2.8 | 4.1 | 4.7 |
| 6     | —           | 3.1 | 6.7 | 9.4 |

10

【0066】

本発明の別の利点および態様は特許請求の範囲から導くことができる。

【0067】

表 1

| 化合物                                  | 方法   | 沸点<br>°C | 引火点<br>°C | 混和性 <sup>1)</sup><br>(1:1) |    | リチウムに関する<br>安定性 <sup>2)</sup> |      | 粘度 <sup>3)</sup><br>mm <sup>2</sup> /秒(20°C) |
|--------------------------------------|------|----------|-----------|----------------------------|----|-------------------------------|------|--|
|                                      |      |          |           | PC                         | EC | 20°C                          | 80°C |  |
| 2, 2, 2-トリフルオロエチル<br>N, N-ジメチルカルバメート | B    | 138      | 85        | +                          | +  | +                             | +    | 1.0  |
| 2, 2, 2-トリフルオロエチル<br>N, N-ジエチルカルバメート | A, B | 140      | 76        | +                          | +  | +                             | +    | 1.4  |
| 2, 2, 2-トリフルオロエチル<br>N-ピペリジンカルバメート   | B    | 181      | 107       | +                          | +  | +                             | +    | 2.3  |
| 2, 2, 2-トリフルオロエチル<br>N-モルホリンカルバメート   | B    | 220      | >110      | +                          | +  | +                             | +    | 6.8  |

1) 各々、プロピレンカーボネート (PC) およびエチレンカーボネート (EC) と室温で混和できる ;

2) 金属リチウムは輝いたままであり、反応が起こらない ; (20 : 72 時間、80 : 8 時間)

3) 自動毛管粘度計 (AVS 310), Schott Geräte 製

---

フロントページの続き

(74)代理人 100076691

弁理士 増井 忠式

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ヴォルフガング・アッペル

ドイツ連邦共和国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, タウヌスシュトラッセ 7 4 アー

(72)発明者 セルゲイ・パゼノク

ドイツ連邦共和国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, アム・フラックスラント 5 6

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開平 0 6 - 1 1 1 8 4 8 ( J P , A )

特開平 0 6 - 0 0 5 3 0 9 ( J P , A )

特開平 0 4 - 5 0 0 4 3 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01M 10/40