

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-49037
(P2006-49037A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	5HO24
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 A	5HO29
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3O1D	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-227046 (P2004-227046)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(22) 出願日	平成16年8月3日(2004.8.3)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学エネルギーデバイス用非水電解液

(57) 【要約】

【課題】 デバイスの負荷特性及び低温特性が高められ、高温下でのデバイスの破損を防止することができる電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒を提供する。

【解決手段】 非プロトン性溶剤と、 $R_1 - O - R_{f1}$ (式1)、 $R_2 - O - (R_{f2} - O)_n - R_3$ (式2) または、 $R_{fh1} - O - A - O - R_{fh2}$ (式3) (式中、各符号は請求項に記載されるとおり) により示される、沸点が80 以上の少なくとも1種のフッ素化エーテルとを含む、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

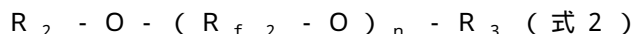
【請求項 1】

非プロトン性溶剤と、
一般式、



(上式中、 R_1 は炭素数 1 ~ 4 の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f_1} は炭素数 5 ~ 10 の分岐していてもよいフッ素化アルキル基である)、

一般式、



(上式中、 R_2 及び R_3 は各々独立して、炭素数 1 ~ 4 の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f_2} は炭素数 3 ~ 10 の分岐していてもよいフッ素化アルキレン基であり、 n は 1 ~ 3 の整数である)、または、

一般式、



(上式中、 $R_{f_{h_1}}$ は及び $R_{f_{h_2}}$ は各々独立して、少なくとも 1 つの水素を持つ炭素数 3 ~ 9 の分岐していてもよいフッ素化アルキル基であって、さらにエーテル酸素を含んでいてもよく、 A は炭素数 1 ~ 8 の分岐していてもよいアルキレン基である)、

により示される、沸点が 80 以上の少なくとも 1 種のフッ素化エーテルと、
を含む、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 2】

前記非プロトン性溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、一般式 R_x $O C O O R_y$ (R_x 及び R_y は各々同じであるかまたは異なり、直鎖または分岐した炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である) で表される炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、アルキル置換 1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロピラン及びアルキル置換ヒドロピランの群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 3】

前記フッ素化エーテルは、 $C_6F_{13} - O - CH_3$ 、 $C_6F_{13} - O - C_2H_5$ 、 $CH_3 - O - C_6F_{12} - O - CH_3$ 、 $CH_3 - O - C_3F_6 - O - C_3F_6 - O - CH_3$ 、 $C_3HF_6 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_3HF_6 - O - C_3H_6 - O - C_3HF_6$ 、 $CF_3 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - CF_3$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - C_3F_7$ 、 $C_6HF_{12} - O - C_2H_4 - O - C_6HF_{12}$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_7H_3F_{12} - O - CH_3$ 及び $C_9H_3F_{16} - O - CH_3$ より選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 または 2 に記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 4】

少なくとも一つのフッ素原子を有する有機化合物であって、炭素原子の他に B, N, O, Si, P, S のいずれかの原子を含んでいてもよい有機化合物をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 5】

前記有機化合物は完全フッ素化有機化合物である、請求項 4 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 6】

前記完全フッ素化物はパーフルオロケトン及びパーフルオロカーボンのうちの少なくともいずれかである、請求項 5 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の非水混合溶媒に、イオン解離可能な支持電解質が溶解している、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液。

【請求項 8】

前記イオン解離可能な支持電解質は一般式 XY 、

(式中、 X は一般式 $(Rf_aSO_2)(Rf_bSO_2)N^-$ (ここで、 Rf_a 及び Rf_b は各々同じまたは異なる直鎖または分岐した炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基である) で表される化合物、一般式 $(Rf_cSO_2)(Rf_dSO_2)(Rf_eSO_2)C^-$ (ここで、 Rf_c 、 Rf_d 及び Rf_e は各々同じまたは異なる直鎖または分岐した炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基である) で表される化合物、一般式 $Rf_fSO_3^-$ (ここで、 Rf_f は直鎖または分岐した炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基である) で表される化合物、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 及び AsF_6^- からなる群より選ばれる一つまたは複数であり、 Y は 1 種類または複数種の陽イオンである) である塩である、請求項 7 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液。

10

【請求項 9】

Y が Li^+ である、請求項 7 または 8 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液。

【請求項 10】

イオン解離可能な支持電解質の少なくとも一つが無機リチウム塩であり、フッ素化エーテルが式 3 の化合物である、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液。

20

【請求項 11】

イオン解離可能な支持電解質の少なくとも一つが、無機リチウム塩であり、フッ素化エーテルが $CF_3CFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$ または $CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$ の少なくとも一つである、請求項 10 記載の電気化学エネルギーデバイス用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学エネルギーデバイス用非水電解液に関する。

【背景技術】

30

【0002】

電気化学エネルギーデバイスのなかで、単セルの充電あるいは放電電圧が 1.5 V を越えるものには、例えばリチウム一次電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンゲルポリマー電池 (一般にリチウムポリマー電池、リチウムイオンポリマー電池と呼ばれる場合もある)、高電圧型電気二重層キャパシタ (充電時の電圧が 1.5 V を越えるもの) 等がある。このような高電圧の電気化学エネルギーデバイスの電解液溶媒としては、電気分解により水素および酸素が発生することから、水を用いることができない。そのため、炭酸アルキルエステル類やアルキルエーテル類等の非プロトン性溶媒に支持電解質を溶解した非水電解液が用いられている。また、電圧が 1.5 V を越えないものであっても、リチウムの吸蔵あるいは放出を利用した電極を用いた場合には電極中の活性なリチウム種が水と容易に反応してしまうために、同様に非水電解液が用いられている。

40

【0003】

ところが、非プロトン性溶媒は、支持電解質を溶解して非水電解液とした場合でもイオン電導率が十分に高くないために、デバイスの大電流充放電特性や低温時における充放電特性が劣る傾向にある。この点を克服するために、デバイス設計上種々の工夫がなされている。例えば、ノート型コンピュータや携帯電話に用いられている小型の円筒型および角型のリチウムイオン電池においては、金属箔上に活物質紛体が数十 ~ 数百マイクロメートルの厚みでコーティングされた正極および負極を大面積の短冊状に切り出し、厚さ数 ~ 数十マイクロメートルのポリオレフィン多孔質セパレータを介して正極と負極が大面積で対

50

向した電極体構造とし、さらにこの電極体をロール状に巻き取ったものを電池缶に封入した構造となっている。これにより、正極と負極の対向面積を大きくし、かつ正極・負極間の距離を最小限にすることで、トータルの電解液抵抗を小さくし、イオン電導度を上げ、比較的大きな電流で充電あるいは放電ができるようになっている。また、セパレータの孔径を、その機能（正負極の隔離および高温時の溶融シャットダウン機能）を損なわない程度にまで大きくし、電極間の抵抗を下げようとする工夫もなされている。

【0004】

しかしながら、現在の携帯機器用小型リチウムイオン電池の例を挙げると、大電流充電および低温時の充放電能力にはさらなる向上が求められている。例えばリチウムイオン電池を主電源とする携帯電話の場合、前述の設計上の工夫はなされているものの、完全放電状態から満充電状態にするためには通常100～120分程度の充電時間が必要である場合が多い。充電電流を大きくすることによって充電所要時間を短縮することは理論的には可能であるが、大電流での充電では電解液抵抗の影響が大きく現れて、使用上十分な容量まで充電されない。また、携帯電話を寒冷地の屋外で使用する場合、現在のリチウムイオン電池では大きく放電容量が低下してしまう、すなわち携帯電話の使用時間が常温時に比べて相当短くなってしまふことは事実である。

10

【0005】

小型携帯機器以外にも、燃料電池自動車やガソリンエンジンと電気化学エネルギーデバイスのハイブリッド車にリチウムイオン電池を用いることが研究されている。この場合、充電および放電時の電流は相当大きなものとなり、また自動車は基本的に屋外で使用されるものであり低温時における充電・放電特性についても、小型携帯機器に用いるデバイス以上に改善が求められている。自動車用のリチウムイオン電池の高出力化については、電極活物質の粒子サイズの制御および電極コーティングの薄膜化による特性向上について、非特許文献1（季刊化学総説No. 49, 2001『新型電池の材料化学』（学会出版センター））に記載がある。

20

【0006】

このような状況下において、水を溶媒とする電解液に比べてイオン導電特性に劣る非水電解液を用いた電気化学エネルギーデバイスの大電流および低温時の充放電特性を改善するための設計上の工夫は限界に近づいていると言っても過言ではなく、非水電解液そのものに由来する電解液抵抗の改善、それによる大電流充放電特性および低温充放電特性の改善が強く求められている。

30

【0007】

従来、大電流充放電特性および低温時充放電特性の向上のために非水電解液そのものの改良を行なう技術には、例えば次のようなものがある。

【0008】

特許文献1（特開平6-290809号公報）では、リチウムを吸蔵・放出できる炭素材料を負極活物質とする非水電解液二次電池において、電解液の溶媒として環状炭酸エステルと非対称鎖状炭酸エステルの混合溶媒を用いることで、電池の低温特性を改善することが開示されている。環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルの混合溶媒は、リチウム系電池の電解液成分としては特殊なものではなく、一般的には環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）が、鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート（DMC）やジエチルカーボネート（DEC）が知られている。この開示では、DMCやDECのような対称鎖状炭酸エステルの代わりに、非対称鎖状炭酸エステルとしてエチルメチルカーボネート（EMC）の如きを用いることを特徴としている。DMCおよびDECの融点はそれぞれ3と-43であるのに対して、EMCの融点は-55であり、確かに低温時の耐性に優れることがわかる。しかし、その効果の程度はそれほど大きなものではない。

40

【0009】

特許文献2（特開平8-64240号公報）では、リチウムを負極活物質とする非水電解液電池において、電解液の溶媒に環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルおよびエーテル

50

の混合溶媒を用いることで低温時の放電特性を改善することが開示されている。ここでは、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルに加えて、さらに低粘度溶媒であるエーテルを混合することが特徴となっている。ここでは、エーテルとして例えばテトラヒドロフラン（THF）が例として挙げられている。THFは、その融点が -109 であるため低温時の充放電特性改善に大きな効果を与えているものと考えられるが、その沸点は 66 と低い。したがって、溶媒の蒸発による電池の内圧上昇、それに伴う電池特性の劣化等、逆に高温時における弊害がある。

【0010】

特許文献3（特開2001-85058号公報）では、非水電解液に特定のフッ素化溶媒を混合することにより、非水電解液電池等の低温特性や高負荷時の特性を改善することが開示されている。しかし、ここで開示されているフッ素化溶媒は沸点に関する限定がされておらず、高温時におけるデバイスの特性劣化をもたらす化合物が数多く含まれている。例えば、この開示で主張されている化合物の最も代表的なものの例として1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテルおよびノナフルオロブチルメチルエーテルがあるが、沸点はそれぞれ 53 、 61 であり、十分に高いものとは言えず、溶媒の蒸発による電池の内圧上昇、それに伴う電池特性の劣化等、高温時における弊害がある。

10

【0011】

ところで、従来の非水電解液に用いられる非プロトン性溶媒は可燃物であるため、デバイスの異常充放電による発熱や破損による外部への電解液漏洩などが起こった場合に、容易に引火してしまう危険がある。これらのデバイスは今日、主にノート型コンピュータや携帯電話などの携帯小型電子機器の主電源として、あるいはこれらの機器のメモリーバックアップ用電源としても用いられており、一般使用者が直接操作する機器である場合が多く、引火の危険性は早急に解決されることが望ましい。さらには、これらのデバイスを大型化してモーター駆動自動車の主電源または補助電源として、あるいは据置型電力貯蔵装置として用いる場合には、非常時における引火の危険性はより大きなものとなるため、特にこのような大型化したデバイスにおいては非水電解液を難燃化することの重要性がますます大きい。

20

【0012】

従来の、非水電解液を難燃化する方法としては、例えば次のようなものがある。

30

特許文献4（特開平9-293533号公報）においては、非水電解液中に炭素数5～8のフッ素化アルカン $0.5 \sim 30$ 重量%含有させる方法が開示されている。一般にフッ素化アルカン、特に完全フッ素化アルカン自体には燃焼性は無く、ここで得られる難燃性はフッ素化アルカンの揮発ガスによる窒息効果によるものである。しかし、フッ素化アルカンは、窒息効果以外の難燃効果に乏しい。また、フッ素化アルカン、特に完全フッ素化アルカンは電気化学エネルギーデバイスの電解液成分として必須成分である非プロトン性溶媒とはほとんど相溶せず、不燃性であるフッ素化アルカン相と燃焼性を有する非プロトン性溶媒相が分層した形態となるため、溶液全体が難燃性であるとは言いがたい。さらに、分離したフッ素化アルカン相は、その比重が大きいため下層に分離しやすく、上層にある引火性非プロトン性溶媒相に勝って窒息効果を発現することは困難である。また、フッ素化アルカン相には支持電解質がほとんど溶解できないため、電極と電解液の界面にイオンや電子の交換および吸着が不可能な部位が生じ、電気化学エネルギーデバイスの性能を損なうこととなる。

40

【0013】

特許文献5（特開平11-307123号公報）においては、メチルノナフルオロブチルエーテルの如きハイドロフルオロエーテルを含ませる方法が開示されている。ハイドロフルオロエーテルはそれ自身に燃焼性は無く、また炭化水素系溶剤との相溶性も良好であるため、難燃性能を与えかつ均一な非水電解液を与えることが可能となる。しかし、ハイドロフルオロエーテルの難燃メカニズムも、フッ素化アルカンと同様にその揮発成分の窒息効果による部分が大きく、難燃性能は十分とは言えない。また、非水電解液自身を不燃

50

性にするためには、多量のメチルノナフルオロブチルエーテルの如きハイドロフルオロエーテルを含有させる必要がある(この公報では、塩を除いた溶媒組成中で、65容量%以上のメチルノナフルオロブチルエーテルを含むことにより不燃性電解液が可能となる旨本文中で説明されている)、この場合、塩の溶解性に乏しいハイドロフルオロエーテルの割合が多すぎて、イオン導電体としての電解液特性を損なう結果となる。また、実際のエネルギーデバイスの事故を想定すると、例えば何らかの理由により電池やキャパシタから非水電解液が漏洩した場合、蒸気圧が比較的高くかつ沸点が低いハイドロフルオロエーテルは揮発が早いため、その電解液中での存在割合が連続的かつ速やかに低くなっていき、結局は電解液の不燃性を保持し得ない割合まで低下してしまう。また、速やかに揮発したハイドロフルオロエーテルのガスは、その窒息効果により外部着火源からの引火を抑える効果はあるものの、窒息効果を実効的に保持するにはある程度高濃度のガスが漏洩した電解液周辺を空中で覆っている必要があるが、実際にはガスは拡散してしまうため、極めて短時間でその窒息効果は消失してしまう。これらの現象は、漏洩した電解液の近くに連続的な火種(炎)がある場合には温度上昇も手伝ってより早く進行し、比較的早い時間経過で電解液の着火が生じてしまう。また、この開示で主に主張されているメチルノナフルオロブチルエーテルの沸点は61であり、十分に高いものとは言えず、溶媒の蒸発による電池の内圧上昇、それに伴う電池特性の劣化等、高温時におけるデバイス性能への弊害がある。

10

20

30

40

50

【0014】

特許文献6(特開2000-294281号公報)では、末端に $-CF_2H$ 基または $-CFH_2$ 基を有するフッ素化率55%以上の非環状フッ素化エーテルを40~90体積%用いることで、非水電解液に難燃性を付与することが開示されている。ここで開示されている化合物の一例として $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ がある。この沸点は68であり十分に高いものとは言えず、溶媒の蒸発による電池の内圧上昇、それに伴う電池特性の劣化等、高温時におけるデバイス性能への弊害がある。

【0015】

【非特許文献1】季刊化学総説No.49, 2001『新型電池の材料化学』(学会出版センター)

【特許文献1】特開平6-290809号公報

【特許文献2】特開平8-64240号公報

【特許文献3】特開2001-85058号公報

【特許文献4】特開平9-293533号公報

【特許文献5】特開平11-307123号公報

【特許文献6】特開2000-294281号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そこで、本発明は、デバイスの負荷特性及び低温特性が高められ、高温下でのデバイスの破損を防止することができる、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒を提供することを目的とする。

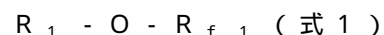
【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、1つの態様において、

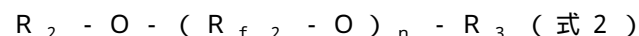
非プロトン性溶剤と、

一般式、



(上式中、 R_1 は炭素数1~4の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f1} は炭素数5~10の分岐していてもよいフッ素化アルキル基である)、

一般式、



(上式中、 R_2 及び R_3 は各々独立して、炭素数 1 ~ 4 の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f2} は炭素数 3 ~ 10 の分岐していてもよいフッ素化アルキレン基であり、 n は 1 ~ 3 の整数である)、または、

一般式、



(上式中、 $R_{f h 1}$ は及び $R_{f h 2}$ は各々独立して、少なくとも 1 つの水素を持つ炭素数 3 ~ 9 の分岐していてもよいフッ素化アルキル基であって、さらにエーテル酸素を含んでもよく、 A は炭素数 1 ~ 8 の分岐していてもよいアルキレン基である)、
により示される、沸点が 80 以上の少なくとも 1 種のフッ素化エーテルと、
を含む、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液のための非水混合溶媒が提供される。

10

【発明の効果】

【0018】

このような非水混合溶媒は、非水電解液のための溶媒として使用されたときに、電気化学エネルギーデバイスの負荷特性及び低温特性が高められ、高温下でのデバイスの破損を防止することができる。

また、フッ素化エーテル、特に、上記の式 3 の化合物は、非プロトン性溶剤や支持電解質などの他の非水電解液成分との相溶性がよく、均質な電解液を得ることができる。結果として、本来、引火性の高い非水電解質に十分な難燃性を付与することができる。

さらに、上記フッ素化エーテルを含ませることで、非プロトン性溶媒と相溶性が低く、それと共存させることが困難であったが、強力な難燃効果を有することが知られているパーフルオロケトンやパーフルオロカーボンなどの高度フッ素化有機化合物の非プロトン性溶媒に対する相溶性を向上させることもできる。その結果、高い難燃性を有する電解液を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下において、本発明を好適な実施形態を用いて説明するが、本発明の範囲はそれに限定されるものではない。

本発明の非水混合溶媒は、非プロトン性溶媒を電解液成分として用いる電気化学エネルギーデバイス(以下、単にデバイスと言うことがある)において用いられる。電気化学エネルギーデバイスは、例えば、リチウム一次電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンゲルポリマー二次電池(一般にリチウムポリマー電池、リチウムイオンポリマー電池と呼ばれる場合もある)および高電圧型電気二重層キャパシタ(特に、充電時の電圧が 1.5 V を越えるもの)等に使用されたときに、好適な負荷特性及び低温特性が得られ、また、高温下でのデバイスの破損を防止することができる。具体的には、沸点が 80 以上の上記の特定のフッ素化エーテルを用いることで、デバイスが高温に曝されたときの内部ガス発生を抑制し、また、大電流充放電容量、低温における充放電容量に優れたデバイスを提供することができる。また、かかるフッ素化エーテルは非水混合溶媒に難燃性を付与することができる。さらに、二次電池や電気二重層キャパシタのように繰り返し充放電可能なデバイスの場合には、サイクル特性を向上させることができる。

30

【0020】

また、このような混合溶媒には、上記の特定のフッ素化エーテルを含むことで、非プロトン性溶媒と難燃効果の高い高度フッ素化有機化合物(例えば、パーフルオロケトンやパーフルオロカーボンなど)との相溶性を向上させることができ、その結果、高度フッ素化化合物を混合することで溶媒の難燃性をさらに高めることができる。

40

【0021】

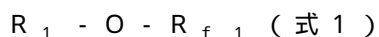
非水混合溶媒は、非プロトン性溶媒と、上記のフッ素化エーテルを含む。非プロトン性溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、一般式 $R_x \cdot O C O O R_y$ (R_x , R_y は各々同じまたは異なる直鎖または分岐した炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である)で表される炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロ

50

フラン、1,3-ジオキソラン、アルキル置換1,3-ジオキソラン、テトラヒドロピラン、アルキル置換テトラヒドロピランなどが用いられる。これらは単独で用いられても、2種以上の組み合わせで用いられてもよい。一般に、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)といった環状カーボネートは誘電率が高いので、支持電解質の溶解と溶液中でのイオン解離を促進する効果が強い(一般に高誘電率溶媒と言う)。しかし一般に粘度が高いので、解離したイオンの溶液中での移動を妨げる傾向がある。逆に、炭酸ジエチル(DEC)などの鎖状カーボネートや、エーテル類は、誘電率はあまり高くはないが粘度が低い(一般に低粘度溶媒と言う)。非水電解液を用いるエネルギーデバイスにおいては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒を混合して用いるのが普通である。特に、リチウムイオン二次電池に代表されるように、負極としてリチウム脱挿入可能なグラファイト等の炭素材料を用いる場合、高誘電率溶媒としてECが用いられる。ECを用いることで、電気化学的反応によるECの分解生成物が炭素材料表面に良好な皮膜を形成し、繰り返し充放電(リチウム脱挿入)が効率よく行われると考えられている。なお、高誘電率溶媒としてECを用いずにPCのみとした場合、PCの継続的な分解反応が起こりグラファイトへのリチウム脱挿入がうまく行なわれない。このため、PCを用いる場合には、ECとPCとの混合物として用いるのが一般的である。非プロトン溶媒の量は、限定するわけではないが、通常、全溶媒に対して、10~98体積%であり、より一般的には20~95体積%である。非プロトン性溶媒の量が多すぎると、フッ素化エーテルの量が限定されて、大電流充放電容量、低温における充放電容量が十分に得られないことがある。また、二次電池や電気二重層キャパシタのように繰り返し充放電可能なデバイスの場合には、サイクル特性の向上が十分に得られないことがある。さらに、難燃効果が十分でない場合がある。一方、非プロトン性溶媒の量が少なすぎると、電解質を完全に溶解できないことがある。

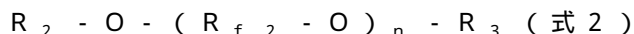
【0022】

非水混合溶媒は、非プロトン性溶媒とともに、一般式、



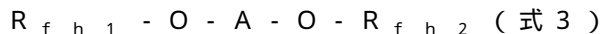
(上式中、 R_1 は炭素数1~4の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f1} は炭素数5~10の分岐していてもよいフッ素化アルキル基である)、

一般式、



(上式中、 R_2 及び R_3 は各々独立して、炭素数1~4の分岐していてもよいアルキル基であり、 R_{f2} は炭素数3~10の分岐していてもよいフッ素化アルキレン基であり、 n は1~3の整数である)、または、

一般式、



(上式中、 R_{fh1} 及び R_{fh2} は各々独立して、少なくとも1つの水素を持つ炭素数3~9の分岐していてもよいフッ素化アルキル基であって、さらにエーテル酸素を含んでもよく、 A は炭素数1~8の分岐していてもよいアルキレン基である)、により示される、沸点が80以上の少なくとも1種のフッ素化エーテルを含む。

【0023】

これらのフッ素化エーテルは、本発明の混合溶媒を用いた電解液を用いたデバイスに好適な負荷特性及び低温特性を与える。また、沸点が80以上であるから高温下でのデバイスの破損を防止することができる。フッ素化エーテルは、例えば、 $C_6F_{13} - O - CH_3$ 、 $C_6F_{13} - O - C_2H_5$ 、 $CH_3 - O - C_6F_{12} - O - CH_3$ 、 $CH_3 - O - C_3F_6 - O - C_3F_6 - O - CH_3$ 、 $C_3HF_6 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_3HF_6 - O - C_3H_6 - O - C_3HF_6$ 、 $CF_3 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - CF_3$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - C_3F_7$ 、 $C_6HF_{12} - O - C_2H_4 - O - C_6HF_{12}$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_7H_3F_{12} - O - CH_3$ 及び $C_9H_3F_{16} - O - CH_3$ から選ばれ、より詳細には、例えば、 $C_2F_5CF(CF(CF_3)_2) - OCH_3$ 、 $C_2F_5CF(CF(CF_3)_2) - OC_2H_5$ 、 $CH_3 - O - CF(CF_3) - CF(OCH_3) - CF(CF_3)_2$ 、 $CH_3 - O - C_2F_4 - CF(OCH_3) - CF$

(CF_3)₂、 $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O}) - (\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O}) - \text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CFH} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CFH} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7 - \text{O} - \text{CFH} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CFH} - \text{O} - \text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$ 及び $\text{C}_3\text{F}_7 - \text{O} - \text{CFHCF}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ を含む。特に、フッ素化エーテルが上記の式3に記載される構造である場合には、非プロトン性溶媒と電解質との相溶性が高くなり、結果として、最適な濃度の電解質を含ませることができるようになり、デバイスの性能を高めることができる。また、式3のフッ素化エーテルと非プロトン性溶媒成分との混和性が高いため、それらの配合比に幅広いフレキシビリティを持たせることができる。さらに、このようなフッ素化エーテルは混合溶媒中での高度フッ素化有機化合物の相溶性をも高めることができるので、電解液の難燃性をさらに高めることができる。今回、イオン解離可能な支持電解質の少なくとも一つが0.2 mol/L以上2 mol/L以下の濃度の無機リチウム塩である場合、フッ素化エーテルが $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ または $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の少なくとも一つであると良好な結果が得られることが判った。

10

【0024】

フッ素化エーテルの量は、特に限定されないが、通常、全溶媒に対して、2～90体積%であり、より一般的には5～80体積%である。フッ素化エーテルの量が少なすぎると、大電流充放電容量、低温における充放電容量が十分に得られないことがある。また、二次電池や電気二重層キャパシタのように繰り返し充放電可能なデバイスの場合には、サイクル特性の向上が十分に得られないことがある。さらに、難燃効果が十分でない場合がある。一方、フッ素化エーテルの量が多すぎると、電解質を完全に溶解できないことがある。

20

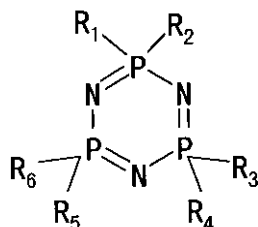
【0025】

本発明の混合溶媒は、少なくとも一つのフッ素原子を有する有機化合物であって、炭素原子の他にB, N, O, Si, P, Sのいずれかの原子を含んでいてもよい有機化合物をさらに含んでもよい。このような化合物として、例えば、パーフルオロカーボン($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$)、パーフルオロケトン(C_mF_{2m})(C_nF_{2n}) $\text{C}=\text{O}$ 、パーフルオロアルキルアミン(C_xF_{2x})(C_mF_{2m})(C_nF_{2n})N)、フッ素化フォスファピン系化合物、例えば、

30

【0026】

【化1】



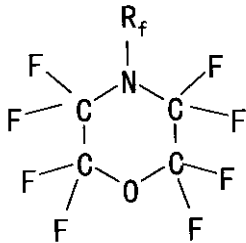
40

【0027】

(式中、 $R_1 \sim R_6$ はフッ素化アルコキシル基である)、フッ素化モルフォリン系化合物、例えば、

【0028】

【化 2】



10

【0029】

(式中、 R_f はフッ素化アルキル基である)が用いられる。これらのうち、高度にフッ素化されたフッ化ケトンまたは高度にフッ素化された炭化水素、例えば、パーフルオロケトン及びパーフルオロカーボンなどの完全フッ素化有機化合物は特に好ましい。これらは非水溶媒に高い難燃性を与えるからである。このような追加の化合物の量は、限定しないが、通常、全溶媒に対して、1～25体積%の量で使用される。

【0030】

本発明の混合溶媒は、イオン解離可能な支持電解質を溶解して、電気化学エネルギーデバイス用非水電解液を形成する。イオン解離可能な支持電解質は、電気化学エネルギーデバイスに従来から使用されるものであってよい。イオン解離可能な支持電解質は、例えば、一般式 XY (式中、 X は一般式 $(Rf_aSO_2)(Rf_bSO_2)N^-$ (ここで、 Rf_a 及び Rf_b は各々同じまたは異なる直鎖または分岐した炭素数1～4のフッ素化アルキル基である)で表される化合物、一般式 $(Rf_cSO_2)(Rf_dSO_2)(Rf_eSO_2)C^-$ (ここで、 Rf_c 、 Rf_d 及び Rf_e は各々同じまたは異なる直鎖または分岐した炭素数1～4のフッ素化アルキル基である)で表される化合物、一般式 $Rf_fSO_3^-$ (ここで、 Rf_f は直鎖または分岐した炭素数1～4のフッ素化アルキル基である)で表される化合物、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 及び AsF_6^- からなる群より選ばれる一つまたは複数であり、 Y は1種類または複数種の陽イオンである)である塩である。 Y は、電極がリチウムの析出・溶解またはリチウムの脱挿入によって作動する場合には Li^+ である。一方、電気二重層キャパシタに用いる場合には、 Y は限定されないが、好ましくは四級アルキルアンモニウムイオンである。

20

30

【0031】

リチウムイオン電池やリチウムイオンゲルポリマー電池の場合、そのイオン導電率の高さや経済性の観点から $LiPF_6$ は好ましい。また、リチウム一次電池やリチウム二次電池では、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム($Triflate$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド($TFSI$)、リチウム(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド($BETI$)などが好適に使用される。デバイスの使用目的や組み合わせる電極の種類(電池の種類)によって支持電解質を選択すべきである。支持電解質の濃度は、通常0.7～1.6M(mol/L)、好ましくは0.8～1.2Mである。また、支持電解質として $LiPF_6$ などの無機塩を用いる場合には、相溶性の観点から上述の式3のフッ素化エーテルを用いることが好ましい。例えば、0.2M～2Mの無機リチウム塩に対して、 $CF_3CFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$ または $CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$ を用いると、均一な溶液が得られる。このような溶液は他の電解質溶液と組み合わせ、上記の範囲の濃度の電解液とすることができる。

40

【0032】

以上、本発明について詳細に述べてきたが、本発明の効果についてまとめると、以下のとおりである。

電気化学エネルギーデバイス用の非水電解液に本発明のフッ素化エーテルを含ませるこ

50

とにより、デバイスの負荷特性および低温特性を向上させることができる。これにより、デバイスが用いられる携帯小型機器、例えば携帯電話やノート型コンピュータの実使用時間が延長される。また、低温環境下における実使用時間が延長される。また、燃料電池やガソリンエンジンと電気化学エネルギーデバイスのハイブリッド自動車に適用することにより、高い入出力特性および低温特性を有するデバイスを提供することができる。

電気化学エネルギーデバイスが繰り返し充放電可能な二次電池または電気二重層キャパシタである場合、非水電解液に本発明のフッ素化エーテルを含ませることにより、長期サイクル特性を向上させることができるため、デバイスの長寿命化に寄与する。これは、携帯小型機器やハイブリッド自動車用の電源としてデバイスを用いる場合にも有用であることはもちろん、据置型電力貯蔵装置や機器のメモリーバックアップ用小型電源などの長期信頼性が強く求められる用途において特に有効である。

本発明のフッ素化エーテルは沸点が80以上であるため、高温環境下に置かれた場合でも、ガス発生によるデバイスの内圧上昇、およびそれに伴うデバイス性能の劣化や爆発・電解液漏洩などの危険を回避することができる。

本発明のフッ素化エーテルのうち特に上記の式3で示される化合物は、他の非水電解液構成成分との相溶性が良いので、幅広い電解液調合の選択肢がある。例えば、リチウムイオン電池の支持電解質として一般的であるLiPF₆を用いる場合、鎖状カーボネートおよび環状カーボネートとともに必要十分な濃度でLiPF₆を均一混合することができる。

電気化学エネルギーデバイス用の非水電解液に本発明のフッ素化エーテルを含ませることにより、本来引火性を有する非水電解液に難燃性を付与することができる。

本発明のフッ素化エーテルを用いることにより、本来非プロトン性溶媒と十分に相溶しない高度にフッ素化された有機化合物を均一に混合させることが可能となり、非水電解液にさらなる機能を付加させることができる。例えば、強力な難燃効果を有するものの非プロトン性溶媒との相溶性が乏しいパーフルオロケトンやパーフルオロカーボンを、本発明のフッ素化エーテルを共存させることにより、非水電解液中に均一に混合することができる。

【実施例】

【0033】

以下において、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

以下の実施例および比較例においては、下記に示す化合物をカッコ内に記す記号または化学式で表す場合がある。

非プロトン性溶媒

炭酸エチレン (EC)

炭酸プロピレン (PC)

炭酸ジエチル (DEC)

炭酸エチルメチル (EMC)

ジメトキシエタン (DME)

- ブチロラクトン (GBL)

テトラヒドロフラン (THF)

本発明のフッ素化エーテル

$C_2F_5CF(CF(CF_3)_2) - OCH_3$ (HFE1) (沸点: 98)

$C_2F_5CF(CF(CF_3)_2) - OC_2H_5$ (HFE2) (沸点: 104)

$CF_3CFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$ (HFE3) (沸点: 164)

$CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$ (HFE4) (沸点: 188)

$CH_3 - O - C_6F_{12} - O - CH_3$ (HFE5) (沸点: 166)

$H - C_6F_{12} - CH_2 - O - CH_3$ (HFE6) (沸点: 168)

$H - C_8F_{16} - CH_2 - O - CH_3$ (HFE7) (沸点: 198)

$C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - C_3F_7$ (HFE8) (沸点: 210)

10

20

30

40

50

他の溶媒

トリフルオロエチルテトラフルオロエチルエーテル (HFE9) (沸点: 56)

ペンタフルオロエチルヘプタフルオロプロピルケトン (PFK)

パーフルオロヘキサン (住友スリーエム株式会社製フロリナートFC-72) (PFC)

支持電解質

リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド(住友スリーエム株式会社製フロラードFC-130またはフロラードL-13858) (BETI)

リチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF₆)

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(TFSI) (住友スリーエム株式会社製フロリナートHQ-115またはHQ-115J) 10

リチウムビス(ノナフルオロブタンスルホン)イミド(DBI)

トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(住友スリーエム株式会社製フロラードFC-122) (Triflate)

リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド(Methide)

リチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)

過塩素酸リチウム(LiClO₄)

【0034】

A 相溶性試験

実施例A1~A20および比較例A1~A3 20

25 において、表A1に示す組成で非水電解液を調製し、溶液の外観を観察した。

実施例A1~A14においては、本発明のフッ素化エーテルおよび非プロトン性溶媒から成る非水混合溶媒に支持電解質を溶解した非水電解液について試験を行なったところ、透明で均一な溶液が得られた。

実施例A15~A20においては、さらにパーフルオロケトンまたはパーフルオロカーボンを追加した非水電解液について試験を行なったところ、透明で均一な溶液が得られた。

比較例A1~A3においては、本発明のフッ素化エーテルを加えず、パーフルオロケトンまたはパーフルオロカーボンを追加した場合の非水電解液について試験を行なったところ、溶液が分離した。 30

【0035】

【表 1】

表 A 1 相溶性試験結果

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	溶液の 外観
	非プロトン性 溶媒 1 (容量%)	非プロトン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例A1	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A2	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A3	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A4	EC (25)	DEC (25)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A5	EC (25)	DEC (70)	HFE4 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A6	EC (5)	DEC (70)	HFE1 (25)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A7	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A8	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A9	EC (5)	DEC (70)	HFE3 (25)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A10	EC (5)	DEC (70)	HFE4 (25)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A11	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (2molal/L)	透明均一
実施例A12	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (0.4M)	透明均一
実施例A13	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1M)	透明均一
実施例A14	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1.6M)	透明均一
実施例A15	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (36)	PFK (14)	BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A16	EC (4)	DEC (38)	HFE3 (37)	PFK (21)	BETI (0.83molal/L)	透明均一
実施例A17	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (36)	PFK (14)	BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A18	EC (4)	DEC (35)	HFE4 (42)	PFK (19)	BETI (0.77molal/L)	透明均一
実施例A19	EC (4)	DEC (36)	HFE3 (49)	PFC (11)	BETI (0.8molal/L)	透明均一
実施例A20	EC (4)	DEC (36)	HFE4 (49)	PFC (11)	BETI (0.8molal/L)	透明均一
比較例A1	EC (5)	DEC (45)		PFC (50)	BETI (1molal/L)	分離
比較例A2	EC (5)	DEC (81)		PFK (14)	BETI (1molal/L)	分離
比較例A3	EC (5)	DEC (81)		PFC (14)	BETI (1molal/L)	分離

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

【 0 0 3 6 】

実施例 A 2 1 ~ 6 4

相溶性試験において、表 A 2 ~ A 4 に示すように、種々の電解質を用いて種々の溶媒組成でさらに試験を行なった。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

【表 2】

表 A 2

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	溶液の 外観
	非プロトン性 溶媒 1 (容量%)	非プロトン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例A21	EC (18)	DEC (72)	HFE1 (10)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A22	EC (16)	DEC (64)	HFE1 (20)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A23	EC (30)	DEC (60)	HFE1 (10)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A24	EC (40)	DEC (55)	HFE1 (5)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A25	EC (10)	DEC (80)	HFE1 (10)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A26	EC (20)	DEC (75)	HFE1 (5)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A27	-	DEC (75)	HFE1 (25)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

10

20

【表 3】

表 A 3

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	溶液の 外観
	非フロン性 溶媒 1 (容量%)	非フロン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例A28	EC (5)	DEC (35)	HFE3 (60)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A29	EC (5)	DEC (25)	HFE3 (70)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A30	EC (20)	DEC (20)	HFE3 (60)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A31	EC (30)	DEC (30)	HFE3 (40)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A32	EC (50)	-	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A33	EC (90)	-	HFE3 (10)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A34	EC (20)	-	HFE3 (80)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A35	-	DEC (30)	HFE3 (70)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A36	EC (64)	DEC (16)	HFE3 (20)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A37	EC (16)	DEC (4)	HFE3 (80)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A38	EC (10)	DEC (10)	HFE3 (80)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A39	EC (40)	DEC (40)	HFE3 (20)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A40	EC (45)	DEC (45)	HFE3 (10)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A41	EC (35)	DEC (35)	HFE3 (30)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A42	EC (30)	DEC (30)	HFE3 (40)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A43	EC (10)	DEC (30)	HFE3 (60)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一
実施例A44	EC (50)	DEC (15)	HFE3 (35)		LiPF ₆ (1molal/L)	透明均一

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

10

20

30

【表 4】

表 A 4

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	溶液の 外観
	非フロン性 溶媒 1 (容量%)	非フロン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例A45	EC (33.3)	DEC (33.3)	HFE3 (33.3)		Triflate (1molal/L)	透明均一
実施例A46	EC (33.3)	DEC (33.3)	HFE3 (33.3)		DBI (1molal/L)	透明均一
実施例A47	EC (33.3)	DEC (33.3)	HFE3 (33.3)		Methide (1molal/L)	透明均一
実施例A48	EC (33.3)	DEC (33.3)	HFE3 (33.3)		TFSI (1molal/L)	透明均一
実施例A49	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		LiClO ₄ (1molal/L)	透明均一
実施例A50	EC (42)	DEC (42)	HFE3 (16)		LiBF ₄ (1molal/L)	透明均一
実施例A51	EC (8)	DEC (72)	HFE3 (20)		LiBF ₄ (1molal/L)	透明均一
実施例A52	EC (7)	DEC (60)	HFE3 (33)		LiBF ₄ (1molal/L)	透明均一
実施例A53	PC (25)	DME (25)	HFE3 (50)		Triflate (1molal/L)	透明均一
実施例A54	EC (25)	EMC (25)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A55	EC (25)	GBL (25)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A56	EC (25)	THF (25)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A57	EC (2)	DEC (48)	HFE2 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A58	EC (25)	DEC (50)	HFE5 (25)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A59	EC (25)	DEC (50)	HFE6 (25)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A60	EC (25)	DEC (50)	HFE7 (25)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A61	EC (25)	DEC (50)	HFE8 (25)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A62	EC (25)	DEC (25)	HFE6 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A63	EC (25)	DEC (25)	HFE7 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一
実施例A64	EC (25)	DEC (25)	HFE8 (50)		BETI (1molal/L)	透明均一

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

【0038】

上記の結果から、HFE3 (式3で示される) を用いた場合に、高い体積%でも他の成分との良好な相溶性を示した。

【0039】

B 高温圧力試験

実施例 B 1 ~ B 3 および比較例 B 1 ~ B 3

圧力ゲージおよび開放コックが接続された内容積 5 mL のステンレス製密閉容器に、25 において表 B に示す組成の非水電解液 5 mL を入れ密閉した。密閉後、25 において一度開放コックを開いて圧力をゼロとした後再度コックを閉じ、速やかに 80 の恒温オープンに投入した。そして、3 時間経過後の密閉容器内圧力を測定した。結果を表 B に示す。

【0040】

10

20

30

40

【表 5】

表B 高温圧力試験結果

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	80°C、3時間後 の圧力 (kPa)
	非フロン性 溶媒 1 (容量%)	非フロン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例B1	EG (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1M)	54
実施例B2	EG (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		BETI (1M)	31
実施例B3	EG (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		BETI (1M)	33
比較例B1	EG (5)	DEC (45)		HFE9 (50)	BETI (1M)	96
比較例B2	EG (50)	DEC (50)			BETI (1M)	36
比較例B3	EG (5)	DEC (95)			BETI (1M)	39

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L: 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M: 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

10

20

【0041】

沸点が 56 である HFE9 を用いた比較例 B1 に比べて、実施例 B1 ~ B3 は密閉容器内の圧力上昇が低く抑えられた。さらに、実施例 B2 および実施例 B3 の場合は、フッ素化エーテルを用いていないいわゆる一般的な非水電解液である比較例 B2 および比較例 B3 よりも、圧力上昇が低く抑えられた。

【0042】

C 燃焼性試験

実施例 C1 ~ C9 および比較例 C1 ~ C6

25 において、表 C に示す配合の非水混合溶媒または非水電解液 1 mL を、内径 50 mm、深さ 15 mm のアルミ皿に注ぎ、液面から上方 15 mm の位置に長筒ライターを用いて幅約 1 cm、長さ約 4 cm の種火を置いた。このとき、液面がまんべんなく種火に曝されるように、アルミ皿上からはみださない程度に種火をゆっくりと移動させながら行なった。種火を液面上に置いた瞬間を試験開始とし、継続的な燃焼が開始するまでの時間を燃焼開始時間と定義して、10 秒単位で計測した。なお、試験時間は最高 150 秒までとした。結果を表 C に示す。

30

【0043】

【表 6】

表 C 燃焼性試験結果

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)	燃焼開始 時間 (秒)
	非フロン性 溶媒 1 (容量%)	非フロン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)		
実施例C1	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1M)	150
実施例C2	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)			60
実施例C3	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		BETI (1M)	>150
実施例C4	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)			60
実施例C5	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		BETI (1M)	>150
実施例C6	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (36)	PFK (14)		80
実施例C7	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (36)	PFK (14)	BETI (1M)	>150
実施例C8	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (36)	PFK (14)		80
実施例C9	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (36)	PFK (14)	BETI (1M)	>150
比較例C1	EC (5)	DEC (95)				10
比較例C2	EC (5)	DEC (95)			BETI (1molal/L)	10
比較例C3	EC (50)	DEC (50)				20
比較例C4	EC (50)	DEC (50)			BETI (1M)	20

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

【 0 0 4 4 】

本発明のフッ素化エーテルを含みかつ支持電解質を含まない非水混合溶媒（実施例 C 2 , C 4 , C 6 , C 8 ）の場合、比較例 C 1 , C 3 に比べて燃焼開始時間が大幅に長くなった。さらに本発明のフッ素化エーテルの一部を P F K で置換した実施例 C 6 および C 8 においては、さらに燃焼開始時間が長くなった。

支持電解質として B E T I を含ませた場合には、燃焼開始時間はさらに延長された。特に実施例 C 3 , C 5 , C 7 , C 9 の場合は、1 5 0 秒間の試験終了時間に達しても引火しなかった。

【 0 0 4 5 】

D 電池作成

実施例 D 1 ~ D 7 および比較例 D 1 ~ D 4

正極の作成：活物質としてコバルト酸リチウム、導電補助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドンから成るスラリー状液体をアルミニウム箔上にコーティング後乾燥した。これを円形に打ち抜き、正極とした。

負極の作成：活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ、導電補助剤として導電性グラファイト、結着剤としてポリフッ化ビニリデン、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドンから成るスラリー状液体を銅箔上にコーティング後乾燥した。これを円形に打ち抜き、負極とした。

非水電解液の作成：表 D に示す配合で非水電解液を調製した。

【 0 0 4 6 】

【表 7】

表D 作成した電池の非水電解液配合

	非水溶媒				支持電解質 (濃度) (注)
	非フロン性 溶媒 1 (容量%)	非フロン性 溶媒 2 (容量%)	本発明の フッ素化エーテル (容量%)	その他 の溶媒 (容量%)	
実施例D1	EC (5)	DEC (45)	HFE1 (50)		BETI (1molal/L)
実施例D2	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		BETI (1molal/L)
実施例D3	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		BETI (1molal/L)
実施例D4	EC (5)	DEC (45)	HFE3 (50)		LiPF ₆ (1molal/L)
実施例D5	EC (5)	DEC (45)	HFE4 (50)		LiPF ₆ (1molal/L)
実施例D6	EC (5)	DEC (70)	HFE3 (25)		LiPF ₆ (1molal/L)
実施例D7	EC (5)	DEC (70)	HFE4 (25)		LiPF ₆ (1molal/L)
比較例D1	EC (50)	DEC (50)			BETI (1molal/L)
比較例D2	EC (5)	DEC (95)			BETI (1molal/L)
比較例D3	EC (50)	DEC (50)			LiPF ₆ (1molal/L)
比較例D4	EC (5)	DEC (95)			LiPF ₆ (1molal/L)

(注) 支持電解質の濃度単位

molal/L : 1 リットルの混合溶媒に添加された支持電解質のモル量

M : 溶液 1 リットルに含まれる支持電解質のモル量

【0047】

電池の作成 : 正極と負極の間に非水電解液およびポリプロピレン製多孔質フィルムセパレータをはさみ、コイン型電池を作成した。なお、一つのコイン電池に使用される正極および負極活物質の量については、正極容量が負極容量よりも小さくなるように調節し、コイン型電池の充放電容量が正極容量に支配されるようにした。

前処理充放電 : コイン型電池に充填されたコバルト酸リチウムの重量から計算される理論容量を C_0 mA h とし、25 °C において、 $0.2 C_0$ mA に相当する定電流で電池電圧が 4.2 V になるまで充電を行ない 10 分間の休止を入れた。次いで $0.2 C_0$ mA の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電を行ない 10 分間の休止を入れた。以上の動作を 3 回繰り返した。

【0048】

E 放電レート試験

実施例 E 1 ~ E 7 および比較例 E 1 ~ E 4

表 D の実施例 D 1 ~ D 7 および比較例 D 1 ~ D 4 の非水電解液を用いて作成した電池を、それぞれ実施例 E 1 ~ E 7、比較例 E 1 ~ E 4 とする。前処理充放電を完了した電池について、25 °C において $0.5 C_0$ mA で定電流充電を行ない 4.2 V に達してからは 4.2 V 定電圧充電を行ない、合計充電時間が 3 時間となるように制御した。充電完了後は 10 分間の休止を入れた。次いで、 $0.5 C_0$ mA の電流で 2.5 V になるまで定電流放電を行ない、その後 10 分間の休止を入れた。以上の充放電動作を 10 回繰り返し、電池が安定して充放電動作を行なっていることを確認した。

次に、同じ電池を用いて、25 °C において先と同じ条件で充電および休止を行なった後、 $0.2 C_0$ mA, $1 C_0$ mA, $3 C_0$ mA, $6 C_0$ mA, $9 C_0$ mA, $11 C_0$ mA または $12 C_0$ mA に相当する定電流で 2.5 V になるまで放電を行ない、得られた放電容量を測定した。

10

20

30

40

50

放電電流 $0.2 C_0$ mA における放電容量は、実施した全ての電池において正極活物質であるコバルト酸リチウム 1 グラムあたりに換算して $131 \sim 142$ mAh の範囲にあった。このときの放電容量を 100% とした場合の、放電電流値と得られた放電容量の関係を図 1 および図 2 に示す。

図 1 および図 2 から明らかなように、本発明のフッ素化エーテルを用いた各実施例では、大電流放電時に得られる放電容量が極めて優れていることがわかる。

【0049】

F 定電流充電レート試験

実施例 F 4 ~ F 7 および比較例 F 3 ~ F 4

放電レート試験で用いた電池のうち実施例 E 4 ~ E 7 および比較例 E 3 ~ E 4 の電池について、それぞれ実施例 F 4 ~ F 7 および比較例 F 3 ~ F 4 として、継続して本試験に用いた。25 において $0.5 C_0$ mA で定電流充電を行ない 4.2 V に達してからは 4.2 V 定電圧充電を行ない、合計充電時間が 3 時間となるように制御した。充電完了後は 10 分間の休止を入れた。次いで、 $0.5 C_0$ mA の定電流で 2.5 V になるまで放電を行ない、その後 10 分間の休止を入れた。以上の充放電動作を 7 回繰り返し、電池が安定して充放電動作を行なっていることを確認した。7 回目の放電容量を測定したところ、実施した全ての電池において正極活物質であるコバルト酸リチウム 1 グラムあたりに換算して $127 \sim 135$ mAh の範囲にあり、この時の放電容量を C_F mAh とした。また、この時の放電容量を 100% とし、続いて行なう定電流充電レート試験の基準値とした。

同じ電池を用いて、25 において $0.2 C_F$ mA, $0.5 C_F$ mA, $1 C_F$ mA, $3 C_F$ mA, $6 C_F$ mA または $9 C_F$ mA に相当する定電流で電池電圧が 4.2 V になるまで充電を行ない、その後 10 分間の休止を与えた。次いで、 $0.5 C_F$ mA に相当する定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電を行ない、放電容量を測定した。充電電流と得られた放電容量の関係を図 3 に示す。

図 3 から明らかなように、本発明のフッ素化エーテルを用いた各実施例では、大電流充電、すなわち急速充電を行なった場合でも、その後の放電で得られる放電容量が極めて優れていることがわかる。

【0050】

G 低温放電特性試験

実施例 G 4 ~ G 7 および比較例 G 3 ~ G 4

実施例 F 4 ~ F 7 および比較例 F 3 ~ F 4 を行なった電池について、それぞれ実施例 G 4 ~ G 7 および比較例 G 3 ~ G 4 として継続して本試験に用いた。25 において $0.5 C_0$ mA で定電流充電を行ない 4.2 V に達してからは 4.2 V 定電圧充電を行ない、合計充電時間が 3 時間となるように制御した。充電完了後は 10 分間の休止を入れた。次いで、 $0.5 C_0$ mA の定電流で 2.5 V になるまで放電を行ない、その後 10 分間の休止を入れた。以上の充放電動作を 5 回繰り返し、電池が安定して充放電動作を行なっていることを確認した。5 回目の放電容量を測定したところ、実施した全ての電池において正極活物質であるコバルト酸リチウム 1 グラムあたりに換算して $116 \sim 127$ mAh の範囲にあり、この時の放電容量を 100% とし、続いて行なう低温放電特性試験の基準値とした。

同じ電池を用いて、25 において上記と同じ条件で充電を行なった。その後、電池が置かれている環境温度を所定温度に変化させ、1 時間放置した。次に $0.5 C_0$ mA に相当する定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電を行ない、放電容量を測定した。放電時の温度と得られた放電容量の関係を図 4 に示す。

図 4 から明らかなように、本発明のフッ素化エーテルを用いた各実施例では、低温時における放電容量が極めて優れていることがわかる。

【0051】

H 充放電サイクル試験

実施例 H 1 ~ H 3 および比較例 H 1 ~ H 2

実施例 E で用いた電池のうち実施例 E 1 ~ E 3 および比較例 E 1 ~ E 2 を行なった電池

について、それぞれ実施例 H 1 ~ H 3 および比較例 H 1 ~ H 2 として継続して本試験に用いた。これらの電池について、25 において C_0 mA で定電流充電を行ない 4.2 V に達してからは 4.2 V 定電圧充電を行ない、合計充電時間が 3 時間となるように制御した。充電完了後は 10 分間の休止を入れた。次いで、 $0.5 C_0$ mA の電流で 2.5 V になるまで定電流放電を行ない、その後 10 分間の休止を入れた。以上の充放電動作を 1 サイクルとし、220 サイクルまで繰り返した。

図 5 から明らかなように、本発明のフッ素化エーテルを用いた各実施例では、比較例に比べて充放電を繰り返した際のサイクル特性が優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

- 【図 1】放電レート試験の結果を示すグラフである。
- 【図 2】放電レート試験の結果を示すグラフである。
- 【図 3】定電流充電レート試験の結果を示すグラフである。
- 【図 4】低温放電特性試験の結果を示すグラフである。
- 【図 5】充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

【図 1】

【図 2】

図 1

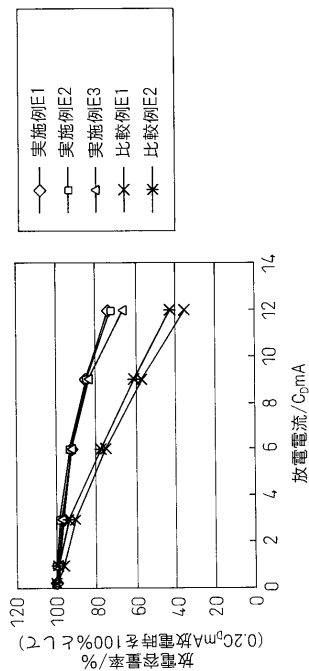
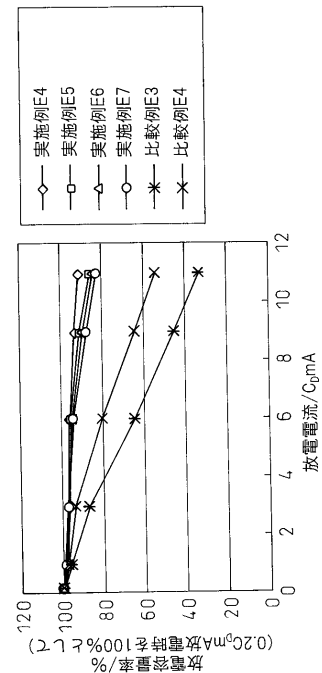
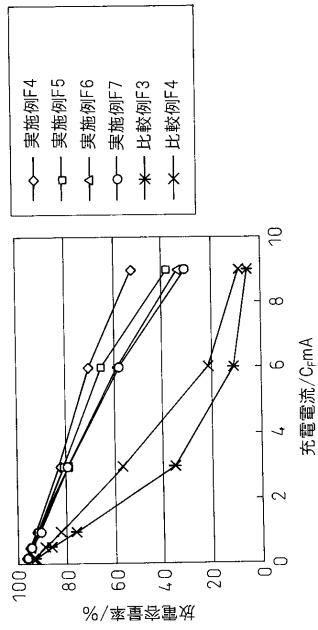


図 2



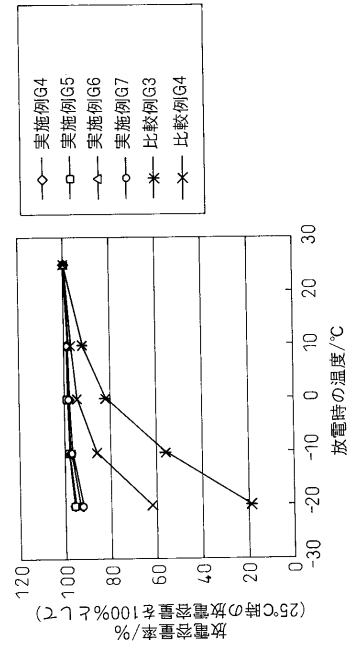
【 図 3 】

図 3



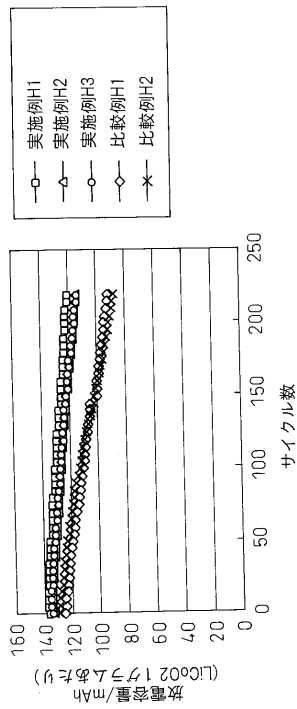
【 図 4 】

図 4



【 図 5 】

図 5



フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 瀬川 晴貴

神奈川県相模原市南橋本3丁目8-8 住友スリーエム株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA02 FF14 FF18 FF20 FF32

5H029 AJ07 AJ12 AK03 AL06 AM02 AM03 AM05 AM07 HJ02