

(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2017-511588

(P2017-511588A)

(43) 公表日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(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	5HO29
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-563132 (P2016-563132)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成27年4月15日 (2015.4.15)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月16日 (2016.12.16)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/058136		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02015/158755		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成27年10月22日 (2015.10.22)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	14165151.3	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成26年4月17日 (2014.4.17)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュミッツ, レネ
			ドイツ、68163 マンハイム、ヴィンデックシュトラーセ 19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジカルボン酸エステル含有の電解質組成物

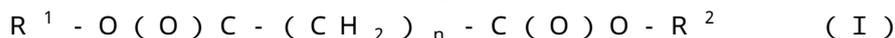
(57) 【要約】

本発明は、

(i) 80 を超える引火点及び 25 で 10 を超える比誘電率を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性極性有機溶媒、

(ii) 少なくとも 1 種の難燃剤及び / 又は不燃性溶媒、

(iii) 少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物、



(式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、C₁ ~ C₆ アルキルから選択されたものであり、n は 1、2 又は 3 である)

(iv) 少なくとも 1 種の導電性塩、

(v) 25 で 1 mPa s 未満の動的粘度を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性有機溶媒、及び

(vi) 任意に、1 種又はそれ以上の添加剤を含有する電解質組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 80 を超える引火点及び 25 で 10 を超える比誘電率を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性極性有機溶媒、

(i i) 少なくとも 1 種の難燃剤及び / 又は不燃性溶媒、

(i i i) 少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物、



(式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、C₁ ~ C₆ アルキルから選択されたものであり、n は 3 である)

(i v) 少なくとも 1 種の導電性塩、

(v) 25 で 1 m P a s 未満の動的粘度を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性有機溶媒、及び

(v i) 任意に、1 種又はそれ以上の添加剤を含有することを特徴とする電解質組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の非プロトン性極性有機溶媒 (i) が、環状カーボネート、カルボン酸の環状エステル、環状及び非環状スルホン、環状及び非環状ジニトリル、及びイオン液体から選択されたものである請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 3】

電解質組成物が、有機リン化合物から選択された難燃剤 (i i) を含有する請求項 1 又は 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】

有機リン化合物が、シクロホスファゼン、ホスホラミド、アルキル及び / 又はアリール三置換ホスフェイト、アルキル及び / 又はアリール二置換ホスファイト、アルキル及び / 又はアリール二置換又は三置換ホスホネート、アルキル及び / 又はアリール三置換ホスフィン、アルキル及び / 又はアリール二置換又は三置換ホスフィネート、及びこれらのフッ素化誘導体から選択されたものである請求項 3 に記載の電解質組成物。

【請求項 5】

電解質組成物が、150 未満の沸点を有する不燃性溶媒から選択された不燃性溶媒 (i i) を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 6】

電解質組成物が、フッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、フッ素化ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、フッ素化環状又は直鎖状エステル、及びフッ素化環状又は直鎖状カーボネートから選択された不燃性溶媒 (i i) を含有し、ここで、各溶媒中に存在する全 H 原子の少なくとも 65 % が F に置き換わっているものである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 7】

式 (I) の化合物がグルタル酸ジ (C₁ ~ C₄ アルキル) エステルから選択されたものである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 8】

式 (I) の化合物がグルタル酸ジメチルエステルである請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 9】

全組成物の質量に対して、少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物が 10 質量 % ~ 50 質量 % の範囲の濃度で存在し、少なくとも 1 種の難燃剤及び / 又は不燃性溶媒 (i i) が 1 質量 % ~ 10 質量 % の範囲の濃度で存在する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 10】

導電性塩 (i v) がリチウム塩である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電解質組成

10

20

30

40

50

物。

【請求項 1 1】

低粘度の非プロトン性有機溶媒 (v) が直鎖状カーボネート、ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、環状エーテル、環状及び非環状アセタール及びケタール、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸の非環状エステル、及び非環状ニトリルから選択されたものである請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 1 2】

電解質組成物が、SEI 形成添加剤、過充電保護添加剤、湿潤剤、HF 及び / 又は H₂O スカベンジャー、LiPF₆ 塩の安定剤、イオン溶媒和促進剤、腐食防止剤、及びゲル化剤から選択された、少なくとも 1 種の添加剤 (vi) を含有する請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

10

【請求項 1 3】

80 を超える高い引火点を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性極性溶媒 (i) と少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物と (v) 1 mPa s 未満の動的粘度を有する、少なくとも 1 種の溶媒 (v) の、電解質組成物中における質量比が、(10 ~ 60) : (10 ~ 70) : (5 ~ 70) である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の電解質組成物。

【請求項 1 4】

(A) 請求項 1 ~ 13 のいずれかに一項に記載の電解質組成物、

(B) 少なくとも 1 種のカソード活物質を含む少なくとも 1 つのカソード、及び

(C) 少なくとも 1 種のアノード活物質を含む少なくとも 1 つのアノード

を含むことを特徴とする電気化学セル。

20

【請求項 1 5】

電気化学セルがリチウム電池である請求項 1 4 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃焼性を低下させた電解質組成物、及び当該電解質組成物を含む電気化学セルに関する。

【背景技術】

30

【0002】

電気エネルギーを蓄えることは、依然として関心の高いテーマである。電気エネルギーを効率的に貯蔵しておく、有利である場合、電気エネルギーを発生させ、必要な場合、電気エネルギーを使用することが可能になる。中でも、リチウム二次電池 (battery) はエネルギー貯蔵のために特に重要である。その理由は、リチウムの原子量が小さく、かつ、リチウムのイオン化エネルギーが大きいことに起因して、リチウム二次電池が高いエネルギー密度をもたらすものだからである。リチウム二次電池は、携帯電話、ラップトップコンピュータ、ミニカメラなど多くの携帯用電子機器の電源として広範に使用されるようになってきている。

【0003】

40

リチウムイオン電池のようなリチウム二次電池では、有機カーボネート類、エーテル類、エステル類及びイオン性液体が、十分に極性のある溶媒として使用されている。当技術分野のリチウムイオン電池は、大部分の状態では、単一の溶媒ではなく、異なる有機非プロトン性溶媒の混合溶媒を含んで構成されている。これらの有機溶媒は燃えやすい傾向にある。こうした電解質組成物の可燃性又は引火性の故に、リチウムイオン電池を使用するに際して安全性の点で重大な懸念が生じるものである。非プロトン性有機溶媒からなる電解質組成物の引火性を低減するための一つの可能性としては、難燃添加物、例えば、フッ素化アルキルホスフェイト (K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A1079 - A1082)、トリアルキルホスホネート (

50

S. Dalavi, M. Q. Xu, B. Ravdel, L. Zhou, B. L. Lucht, Journal of the Electrochemical Society 2010, 157 A1113 - A1120)、又はアルキルホスフェイト及びホスファゼン(K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A622 - A626)を添加する方法である。通常、このような難燃剤は、所望の効果を示すには、全電解質組成物に対して、少なくとも5質量%以上の量で使用する必要がある。

【0004】

電解質組成物の粘度を低減するには、直鎖状カーボネート又はカルボン酸エステルなどの低粘度溶媒を電解質組成物に加えることが必要であることが多い。電解質組成物の粘度はイオン伝導性に影響を与える。すなわち、低粘度の溶媒を使用すると、通常、電解質組成物のイオン伝導度が増大するものである。

10

【0005】

US6,743,549B1には、環状有機カーボネート及びジカルボン酸又は二価アルコールのジエステルを含む電解質組成物が記載されている。そのジエステルを添加するのは、通常、電解質の溶媒混合物として環状カーボネートと組み合わせて使用するモノエステル及び非環状有機カーボネートを代替するため、及び引火性及び揮発性をさらに低減させた電解質組成物を得るためである。

【0006】

US6,117,596は、低温特性が改善された電解質組成物であって、導電性塩と、環状カーボネート、直鎖状カーボネート、並びにマロン酸ジメチル及びアジピン酸ジメチルのようなジカルボン酸ジアルキルエステルからなる溶媒混合物とを含む組成物を開示している。

20

【0007】

WO2011/144317A1には、有機直鎖状カーボネート及び環状カーボネートのような、少なくとも1種の有機溶媒と、最大20質量%までの、少なくとも1種の、3~12個のC原子を含有するエステル化脂肪族ジカルボン酸とを含有する電解質組成物を記載している。エステル化脂肪族ジカルボン酸を添加するのは、サイクル時の再充電可能なリチウムイオン電池の容量損失を低減するためである。

30

【0008】

安全性を向上させた、特に、引火性を低下させた、また、低温及び高温でも使用することができる電解質組成物に対する必要性が、依然として存在する。このような電解質組成物を具備する充電式電池は、長寿命を示す必要があり、例えば、低温及び高温時におけるサイクル時に優れた容量維持率を示すことが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】US6,743,549B1

【特許文献2】US6,117,596

【特許文献3】WO2011/144317A1

40

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A1079 - A1082

【非特許文献2】S. Dalavi, M. Q. Xu, B. Ravdel, L. Zhou, B. L. Lucht, Journal of the Electrochemical Society 2010, 157 A1113 - A1120

【非特許文献3】K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Alle

50

n, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A622 - A626

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

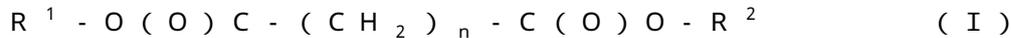
【0011】

上記の目的は、下記の成分

(i) 80 を超える引火点(flash point)及び25 で10を超える比誘電率を有する、少なくとも1種の非プロトン性極性有機溶媒、

(ii) 少なくとも1種の難燃剤及び/又は不燃性溶媒、

(iii) 少なくとも1種の、式(I)の化合物、



(式中、

R¹及びR²は、互いに独立して、C₁~C₆アルキルから選択されたものであり、nは3である)

(iv) 少なくとも1種の導電性塩(conducting salt)、

(v) 25 で1mPa s未満の動的粘度を有する、少なくとも1種の非プロトン性有機溶媒、及び

(vi) 任意に、1種又はそれ以上の添加剤を含有する電解質組成物によって達成される。

【0012】

本発明は、また、本発明に係る電解質組成物を含む電気化学セルに関する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

難燃剤(ii)及び式(I)の化合物の両方を含有する本発明に係る電解質組成物は、難燃剤又は式(I)の化合物のいずれかのみを含有する比較の電解質組成物よりも高い引火点を示すものである。さらに、低濃度で存在する難燃剤の効果が高められるものである。本発明の電解質組成物は、例えば、-21のような低温でも使用することができる。当該電解質組成物を含むリチウムイオン二次電池は、サイクル時に良好な容量維持率を示し、安定した高温サイクル特性を示す。

【0014】

本発明に係る電解質組成物は、80 を超える引火点及び25 で10を超える比誘電率を有する、少なくとも1種の非プロトン性極性有機溶媒(i)を含有する。本発明によれば、溶媒又は電解質組成物の引火点は、グラブナー(Grabner)FLPミニフラッシュ(Miniflash)測定装置で測定することができ、例えば、20 で測定を開始し、3.0 /分の速度で加熱し、130 で終了させることができる。1 間隔で点火工程を行う。発火点(ignition point)を判別するための圧力閾値として25kPaを使用する。予想される引火点の値によっては、開始温度として一層低い温度を採用する必要があると思われる。非プロトン性極性有機溶媒(i)は、以後、極性溶媒とも呼ぶものとする。

【0015】

本発明によれば、上記非プロトン性極性有機溶媒(i)としては、環状カーボネート、カルボン酸の環状エステル、環状及び非環状スルホン、環状及び非環状ジニトリル、及びイオン液体(イオン性液体、ionic liquid)から選択することができる。前記環状カーボネート、カルボン酸の環状エステル、環状及び非環状スルホン、環状及び非環状ジニトリル、及びイオン液体は、フッ素化されていてもよい。ここでは、各種の溶媒中に存在する全てのH原子の65%未満がFで置き換わっていることが好ましい。

【0016】

環状カーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、及びブチレンカーボネート(BC)が挙げられ、この場合、アルキレン鎖の1つ以上のHが、F、及び、任意にフッ素化されていてもよいC₁~C₄アルキル基から選択される1つ以上の置換基によって置換されていてもよく、例えば、4-メチル

10

20

30

40

50

エチレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート（FEC）、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートがある。

好ましい環状有機カーボネートとしては、モノフルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートがあり、より好ましくは、モノフルオロエチレンカーボネート、及びエチレンカーボネートがあり、特に好ましくは、エチレンカーボネートである。

【0017】

カルボン酸の環状エステル（ラクトン）の具体例としては、 γ -ブチロラクトンがある。

【0018】

環状及び非環状スルホンの具体例としては、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、及びテトラヒドロチオフェン-S,S-ジオキシド（スルホラン）がある。

【0019】

環状及び非環状ジニトリルの具体例には、アジポジニトリルがある。

【0020】

上記少なくとも1種の極性溶媒（i）には、好ましくは、少なくとも1種の環状カーボネートが、より好ましくは、エチレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートが含まれ、最も好ましくは、上記少なくとも1種の極性溶媒（i）には、モノフルオロエチレンカーボネート及び/又はエチレンカーボネートが含まれ、特に好ましくは、上記少なくとも1種の極性溶媒（i）には、エチレンカーボネートが含まれる。

【0021】

上記少なくとも1種の極性溶媒（i）は、好ましくは、環状カーボネートから、より好ましくは、エチレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートから、最も好ましくは、モノフルオロエチレンカーボネート及びエチレンカーボネートから選択される。特に好ましいのは、上記少なくとも1種の極性溶媒（i）がエチレンカーボネートである。

【0022】

本発明に係る電解質組成物は、25℃で1mPa・s未満の動的粘度を有する、少なくとも1種の非プロトン性有機溶媒（v）を含有する。動的粘度の測定法は、当業者に公知であり、同軸円筒ジオメトリー、例えば、二重ギャップジオメトリーを用いて回転式レオロジーにより実施することができる。非プロトン性有機溶媒（v）を、これ以降、低粘度溶媒とも呼ぶものとする。

【0023】

本発明によれば、上記少なくとも1種の低粘度溶媒（v）としては、直鎖状カーボネート、ジ-C₁~C₁₀-アルキルエーテル、ジ-C₁~C₄-アルキル-C₂~C₆-アルキレンエーテル及びポリエーテル、環状エーテル、環状及び非環状アセタール及びケタール、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸の非環状エステル、及び非環状ニトリルから選択することができる。上記低粘度溶媒（v）は、-5℃を超える引火点を有することが好ましい。溶媒（v）の引火点は、上記した手順に従って測定することができるが、より低い温度で開始する。直鎖状カーボネート、ジ-C₁~C₁₀-アルキルエーテル、ジ-C₁~C₄-アルキル-C₂~C₆-アルキレンエーテル及びポリエーテル、環状エーテル、環状及び非環状アセタール及びケタール、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸の非環状エステル、及び非環状ニトリルは、フッ素化されていてもよい。ここでは、各種の溶媒中に存在する全てのH原子の65%未満がFで置き換わっていることが好ましい。

【0024】

直鎖状カーボネートの具体例としては、ジ-C₁~C₁₀-アルキルカーボネートが挙げられ、ここで、各アルキル基は互いに独立して選択され、1つ以上のFで置換されていてもよい。具体例としては、例えば、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルプロピルカーボネート

10

20

30

40

50

、ジエチルカーボネート、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネートがある。好適な直鎖状カーボネートは、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びジメチルカーボネート(DMC)であり、より好ましいのはジメチルカーボネートである。

【0025】

本発明によれば、ジ-C₁~C₁₀-アルキルエーテルの各アルキル基は、互いに独立して選択され、1つ以上のFで置換されていてもよい。ジ-C₁~C₁₀-アルキルエーテルの具体例としては、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、及びジ-n-ブチルエーテルがある。

10

【0026】

ジ-C₁~C₄-アルキル-C₂~C₆-アルキレンエーテルの具体例としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、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)、及びジエチレングリコールジエチルエーテルがある。

【0027】

ポリエーテルの具体例としては、ポリアルキレングリコール、好ましくは、ポリ-C₁~C₄-アルキレングリコール、特にポリエチレングリコールがある。ポリエチレングリコールは、共重合した形態で、最大20mol%までの1種以上のC₁~C₄-アルキレングリコールを含むことができる。ポリアルキレングリコールは、ジメチル-又はジエチル-エンド-キャップされたポリアルキレングリコールであることが好ましい。適切なポリアルキレングリコール、及び特に適切なポリエチレングリコールの分子量Mwは、少なくとも400g/molであることができる。好適なポリアルキレングリコール、及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量Mwは、最大5,000,000g/molまで、好ましくは最大2,000,000g/molまでであることができる。

20

【0028】

環状エーテルの具体例としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、及び、2-メチルテトラヒドロフランのようなそれらの誘導体がある。

30

【0029】

非環状アセタールの具体例としては、1,1-ジメトキシメタン、及び1,1-ジエトキシメタンがある。

【0030】

環状アセタールの具体例としては、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、及びメチルジオキサランのようなそれらの誘導体がある。

【0031】

オルトカルボン酸エステルの具体例には、トリ-C₁~C₄アルコキシメタン、特に、トリメトキシメタン、及びトリエトキシメタンがある。適切な環状オルトエステル(f)の具体例には、1,4-ジメチル-3,5,8-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン、及び4-エチル-1-メチル-3,5,8-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンがある。

40

【0032】

カルボン酸の非環状エステルの具体例としては、ギ酸エチル及びメチル、酢酸エチル及びメチル、プロピオン酸エチル及びメチル、及びブタン酸エチル及びメチルが挙げられる。

【0033】

非環状ニトリルの具体例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、及びブチロニトリルがある。

50

【0034】

上記少なくとも1種の低粘度溶媒(v)には、好ましくは、少なくとも1種の直鎖状カーボネートが、より好ましくは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートから選択される少なくとも1種の直鎖状カーボネートが含まれ、最も好ましいのは、上記少なくとも1種の低粘度溶媒(v)には、ジメチルカーボネートが含まれる。

【0035】

上記少なくとも1種の低粘度溶媒(v)は、好ましくは、直鎖状カーボネートから、より好ましくは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートから、最も好ましくは、ジメチルカーボネートから選択される。

10

【0036】

本発明によれば、電解質組成物が、環状カーボネートから選択される少なくとも1種の極性溶媒(i)及び直鎖状カーボネートから選択される少なくとも1種の低粘度溶媒(v)を含有することが好ましい。また、電解質組成物が、エチレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートから選択される少なくとも1種の極性溶媒(i)及びジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートから選択される少なくとも1種の低粘度溶媒(v)を含むことがより好ましい。さらに、電解質組成物が、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを含むことが最も好ましい。

20

【0037】

電解質組成物は、さらに、少なくとも1種の難燃剤及び/又は不燃性溶媒(ii)を含む。難燃添加剤は、電解質にその引火性を低減するために添加する。難燃剤の効果の判定は、通常、当該材料の自己消火時間を測定することによって行う。典型的には、UL94規格に従って試験を行う。

【0038】

好適な難燃剤(ii)は、有機リン化合物である。有機リン化合物は、リチウム系電池用電解質組成物のための難燃添加剤として知られている。リン系難燃剤は、シクロホスファゼン、ホスホラミド、アルキル及び/又はアリール三置換ホスフェイト、アルキル及び/又はアリール二置換ホスファイト、アルキル及び/又はアリール二置換又は三置換ホスホネート、アルキル及び/又はアリール三置換ホスフィン、アルキル及び/又はアリール二置換又は三置換ホスフィネート、及びこれらのフッ素化誘導体から選択することができる。

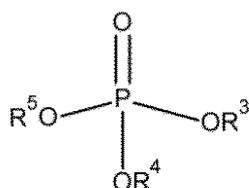
30

【0039】

アルキル及び/又はアリール三置換ホスフェイトは、好ましくは、一般式(IIa)の化合物である。

【0040】

【化1】



(IIa)

40

【0041】

(式中、

R³、R⁴及びR⁵は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、C₁~C₁₀アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、ベンジル及びC₆~C₁₂アリールから選択されることができる。ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、1つ以上のF、C₁~C₄アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上のFで置換されたC₁

50

~ C₄ アルキルで置換されていてもよい。)

【0042】

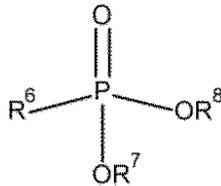
式 (I I a) のホスフェイトの具体例には、トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスフェイト、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスフェイト、及びトリフェニルホスフェイトがある。

【0043】

アルキル及び / 又はアリール二置換 - 又は三置換ホスホネートは、好ましくは、一般式 (I I b) の化合物である。

【0044】

【化2】



(IIb)

【0045】

(式中、

R⁶ は、H、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、ベンジル、及び C₆ ~ C₁₂ アリールから選択され、ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル、及びアリールは、1つ以上のF、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上のFで置換されたC₁ ~ C₄ アルキルで置換されていてもよい。

R⁷ 及び R⁸ は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₃ ~ C₆ シクロアルキル、ベンジル及び C₆ ~ C₁₂ アリールから選択され、ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、1つ以上のF、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上のFで置換されたC₁ ~ C₄ アルキルで置換されていてもよい。)

【0046】

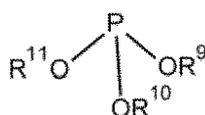
R⁶ がHである場合には、式 (I I b) の化合物は二置換されており、また、R⁶ がHとは異なるものから選択される場合には、式 (I I b) の化合物は三置換されている。式 (I I b) の二置換ホスホネートの具体例としては、ジメチルホスホネート、エチルメチルホスホネート、メチル n - プロピルホスホネート、n - ブチルメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、エチル n - プロピルホスホネート、エチル - n - ブチルホスホネート、ジ - n - プロピルホスホネート、n - ブチル n - プロピルホスホネート、ジ - n - ブチルホスホネートが挙げられる。式 (I I b) の三置換ホスホネートの具体例としては、ジメチルメチルホスホネート、及びビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) メチルホスホネートが挙げられる。

【0047】

アルキル及び / 又はアリール三置換ホスファイトは、好ましくは、一般式 (I I c) の化合物である。

【0048】

【化3】



(IIc)

【0049】

10

20

30

40

50

(式中、

R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、ベンジル及び $C_6 \sim C_{12}$ アリールから選択される。ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、1つ以上の F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上の F で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されていてもよい。)

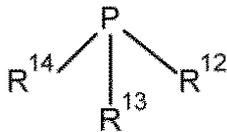
【0050】

式 (I I c) のホスファイトの具体例としては、トリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイトがある。

アルキル及び / 又はアリール三置換ホスフィン、好ましくは、一般式 (I I d) の化合物である。

【0051】

【化4】



(II d)

【0052】

(式中、

R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、ベンジル及び $C_6 \sim C_{12}$ アリールから選択される。ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、1つ以上の F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上の F で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されていてもよい。)

【0053】

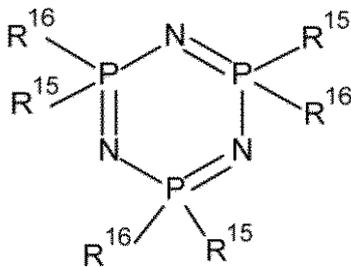
式 (I I d) のホスフィンの具体例としては、トリフェニルホスフィンがある。

【0054】

シクロホスファゼンは、好ましくは、一般式 (I I e) の化合物である。

【0055】

【化5】



(II e)

【0056】

(式中、

各 R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立して、H、F、任意にフッ素化されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、及び任意にフッ素化されていてもよい $OC_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択され、ここで、Oに結合していないアルキルの1つ以上の CH_2 - 基がOで置き換わっていてもよい。好ましくは、各 R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立して、H、F、任意にフッ素化されていてもよい $C_1 \sim C_4$ アルキル、及び任意にフッ素化されていてもよい $OC_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、ここで、Oに結合していないアルキルの1つ以上の CH_2 - 基がOで置き換わっていてもよい。更に好ましくは、各 R^{15} 及び R^{16} は、互い

10

20

30

40

50

に独立して、H、F、及び任意にフッ素化されていてもよいOC₁~C₄アルキルから選択される。)

【0057】

式(IIe)の化合物の具体例としては、(日本化学工業から商標Phoslyte(登録商標)Eの下で入手可能な)エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ヘキサメチルシクロトリホスファゼン、及びヘキサメトキシシクロトリホスファゼンが挙げられるが、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンが好適である。

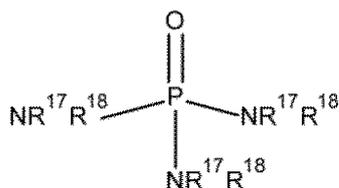
【0058】

ホスホラミドは、好ましくは、一般式(II f)の化合物である。

【0059】

10

【化6】



(II f)

【0060】

(式中、R¹⁷及びR¹⁸は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、H、及び任意にフッ素化されていてもよいC₁~C₁₀アルキルから選択される。)

20

【0061】

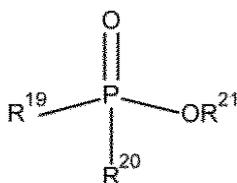
式(II f)の化合物の具体例としては、ヘキサメチルホスホラミドがある。

【0062】

アルキル及び/又はアリール二置換 - 又は三置換ホスフィネートは、好ましくは、一般式(II g)の化合物である。

【0063】

【化7】



(II g)

30

【0064】

(式中、

R¹⁹及びR²⁰は、同一又は異なっていてもよく、互いに独立して、H、C₁~C₁₀アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、ベンジル及びC₆~C₁₂アリールから選択される。ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、F、C₁~C₄アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上のFで置換されたC₁~C₄アルキルから選択された1つ以上の置換基で置換されていてもよい。但し、R¹⁹及びR²⁰の一方のみがHであり、R²¹が、C₁~C₁₀アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、ベンジル及びC₆~C₁₂アリールから選択される。ここで、アルキル、シクロアルキル、ベンジル及びアリールは、F、C₁~C₄アルキル、フェニル、ベンジル、又は1つ以上のFで置換されたC₁~C₄アルキルから選択された1つ以上の置換基で置換されていてもよい。)

40

【0065】

式(II g)の二置換ホスフィネートの具体例としては、ジメチルホスホネート、ジエチルホスフィネート、及びジ-n-プロピルホスフィネートが挙げられる。式(II g)

50

の三置換ホスフィネートの具体例としては、トリメチルホスホネート、トリエチルホスフィネート、及びトリ-*n*-プロピルホスフィネートが挙げられる。

【0066】

本明細書で使用する用語「 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル」は、1つの自由原子価を有し、かつ、炭素数1~10の直鎖又は分枝鎖の飽和炭化水素基を意味し、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソ-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、イソ-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソ-ヘプチル、*n*-オクチル、イソ-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシルなどが挙げられる。好ましいのは $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、より好ましいのは $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、最も好ましいのはメチル、エチル、及び1-及び2-プロピルである。

10

【0067】

本明細書で使用する用語「 $C_3 \sim C_6$ アルキル」とは、1つの自由原子価を有する、3~6員のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルを意味する。

【0068】

本明細書で使用する用語「 $C_6 \sim C_{12}$ アリアル」は、1つの自由原子価を有する、芳香族の6~12員の炭化水素環(cycle)又は縮合環を意味する。 $C_6 \sim C_{12}$ アリアルの例としては、フェニル及びナフチルが挙げられる。好ましいのは、フェニルである。

【0069】

本明細書で使用する用語「 $C_2 \sim C_6$ -アルキレン」は、エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、1,5-ペンチレン及び1,6-ヘキシレンのような、2つの自由原子価を有する2~6個のC原子の分枝鎖又は直鎖状のアルキレン鎖を表す。好ましいのは直鎖状 $C_2 \sim C_6$ -アルキレンである。

20

【0070】

本明細書で使用する用語「ベンジル」は基 $CH_2 - C_6H_5$ を意味する。

【0071】

本発明の電解質組成物が難燃剤(i i)を含有する場合、その難燃剤は、シクロホスファゼンから選択するのが好ましく、より好ましいのは、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンである。

30

【0072】

典型的には、リン系難燃剤は、炎を消すラジカル再結合機構を介して気相中で機能するものである(例えば、A. Granzow, Accounts of Chemical Research 1978, 11 177-183参照)。したがって、難燃添加剤の効率の観点からは、難燃添加剤が高い蒸気圧、よって、電解質と混合した場合に気相中で高い分圧を有することが重要である。通常、高い蒸気圧を有する化合物は、沸点が低いものである。本発明によれば、250より低い沸点を有する難燃添加剤が好ましい。

【0073】

本発明の電解質組成物の成分(i i)は、不燃性溶媒から選択することができる。本発明に係る不燃性溶媒は引火点を持たない溶媒である。当該溶媒は、電解質組成物の引火性を低減するのに使用することができる(例えば、S. S. Zhang, Journal of Power Sources 2006, 162 1379-1394参照)。不燃性溶媒を標準的な電解質混合物と併用するとき、通常、電解質中の不燃性溶媒の含有量は、難燃性を達成するには70%を超えるものである。リチウム電池用電解質中で不燃性溶媒が発揮する難燃効果は、不燃性溶媒が高揮発性、かつ、引火性の溶媒を希釈することに基づいている。この効果を最適化するためには、不燃性溶媒は、気相中の不燃性溶媒の分圧が十分に高く、その結果、電解質蒸気が非引火性であることを保証するように、高い蒸気圧を有すべきである。本発明によれば、150より低い沸点を有する不燃性溶媒(i i)が好ましい。

40

【0074】

50

不燃性溶媒 (ii) としては、フッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、フッ素化ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、フッ素化環状又は直鎖状エステル、及びフッ素化環状又は直鎖状カーボネートから選択することが好ましい。より好ましいのは 不燃性溶媒 (ii) として、フッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、フッ素化ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、フッ素化環状又は直鎖状エステル、及びフッ素化環状又は直鎖状カーボネートから選択することであり、ここで、各溶媒中に存在する全 H 原子の少なくとも 65% が F に置き換わっている。

【0075】

本発明によれば、不燃性溶媒 (ii) として使用するためのフッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテルの各アルキル基は他から独立して選択され、アルキル基の少なくとも 1 つは F で置換されている。好ましくは、少なくとも 1 つのアルキル基は 1 つより多くの F で置換されており、より好ましくは、両方のアルキル基の全ての H 原子の 65% ~ 100% が F により置き換わっていることである。フッ素化ジ C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテルの具体例としては、ジ (トリフルオロメチル) エーテル、(1, 1, 2, 2) - テトラフルオロ - 3 - (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ) - プロパン、及びメチルノナフルオロブチルエーテルがある。

10

【0076】

上述したように、不燃性溶媒 (ii) として使用するためのフッ素化ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテルは、低粘度溶媒 (v) について上記したジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテルであり、ここで、該アルキル又はアルキレン基の 1 つ以上の H が F により置き換わっている。

20

【0077】

不燃性溶媒 (ii) として使用するためのフッ素化環状又は直鎖状エステルの具体例としては、フッ素化ガンマ - ブチロラクトン、トリフルオロエチルホルミエート (formiate)、トリフルオロメチル - 2, 2, 2 - トリフルオロアセテート、及びトリフルオロメチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートがある。

【0078】

不燃性溶媒 (ii) として使用するためのフッ素化直鎖状カーボネートの具体例としては、ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルカーボネートがあり、ここで、各アルキル基は互いに独立して選択されるものであり、少なくとも 1 つのアルキルはフッ素化されており、すなわち、ジ (トリフルオロメチル) カーボネート、トリフルオロメチル (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) カーボネート、及びジ (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) カーボネートのように、該アルキル基の 1 つ以上の H が F によって置換されていてもよい。

30

【0079】

不燃性溶媒 (ii) として使用するためのフッ素化環状カーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、及びブチレンカーボネート (BC) が挙げられ、ここで、アルキレン鎖の 1 つ以上の H が、C₁ ~ C₄ アルキル基によって置換されていてもよく、また、アルキレン鎖又はアルキル基の少なくとも 1 つの H が、例えば、4 - F - 5 - トリフルオロメチルエチレンカーボネートのように、F によって置換されている。

40

【0080】

本発明の電解質組成物が不燃性溶媒 (ii) を含有する場合は、該不燃性溶媒は、150 未満の沸点を有する不燃性溶媒 (ii) から、及び / 又は、フッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、フッ素化ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、フッ素化環状又は直鎖状エステル、及びフッ素化環状又は直鎖状カーボネートから選択された不燃性溶媒 (ii) から選択することが好ましい。ここで、各溶媒中に存在する全 H 原子の少なくとも 65% が F に置き換わっている。より好ましくは、不燃性溶媒 (ii) は、フッ素化ジ - C₁ ~ C₁₀ - アルキルエーテル、フッ素化

50

ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₂ ~ C₆ - アルキレンエーテル及びポリエーテル、フッ素化環状又は直鎖状エステル、及びフッ素化環状又は直鎖状カーボネートから選択される、150 未満の沸点を有する不燃性溶媒 (i i) から選択する。ここで、各溶媒中に存在する全 H 原子の少なくとも 65 % が F で置き換わっている。最も好ましくは、不燃性溶媒 (i i) は、(1 , 1 , 2 , 2) - テトラフルオロ - 3 - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエトキシ) - プロパンから選択する。

【 0 0 8 1 】

本発明の電解質組成物は、好ましくは、リン化合物から選択される少なくとも 1 種の難燃剤 (i i) を含有することが好ましい。より好ましいのは、電解質組成物がシクロホスファゼンから選択される難燃剤 (i i) を含有することである。最も好ましいのは、本発明の電解質組成物がエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンから選択される、少なくとも 1 種の難燃剤 (i i) を含有することである。

10

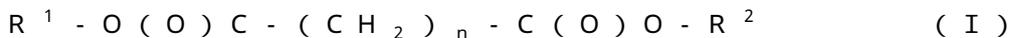
【 0 0 8 2 】

電解質組成物中の少なくとも難燃剤及び / 又は不燃性溶媒 (i i) の濃度は、通常、0 . 5 ~ 20 質量 % の範囲内、好ましくは 1 ~ 15 質量 % の範囲内、最も好ましくは 1 ~ 10 質量 % の範囲内である。

【 0 0 8 3 】

本発明の電解質組成物は、少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物を含有する。

【 0 0 8 4 】



20

【 0 0 8 5 】

(式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、C₁ ~ C₆ アルキル、好ましくは C₁ ~ C₄ アルキルから選択されたものであり、

n は 3 である)

式 (I) の化合物は、グルタル酸のジ (C₁ ~ C₆ アルキル) エステルであり、例えば、ジメチルグルタレート、ジエチルグルタレート、ジ - n - プロピルグルタレート、ジ - i - プロピルグルタレート、ジ - n - ブチルグルタレート、ジ - i - ブチルグルタレート、ジペンチルグルタレート、及びジヘキシルグルタレートがある。

30

【 0 0 8 6 】

好ましいのは、グルタル酸ジ (C₁ ~ C₄ アルキル) エステルであり、特に好ましいのは、グルタル酸ジメチルエステルである。

【 0 0 8 7 】

電解質組成物は、通常、全電解質組成物の質量に対して、10 ~ 50 質量 % の少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物を含有し、好ましくは、電解質組成物は、20 質量 % を超え、かつ、最大 50 質量 % までの少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物を含有する。

【 0 0 8 8 】

全組成物の質量に対して、少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物が 10 質量 % ~ 50 質量 % の濃度範囲で存在し、少なくとも 1 種の難燃剤及び / 又は不燃性溶媒 (i i) が 1 質量 % ~ 10 質量 % の濃度範囲で存在する電解質組成物が好ましい。

40

【 0 0 8 9 】

80 を超える高い引火点を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性極性溶媒 (i) と、少なくとも 1 種の、式 (I) の化合物と、1 m P a s 未満の動的粘度を有する、少なくとも 1 種の溶媒 (v) の、電解質組成物中における質量比は、(10 ~ 60) : (10 ~ 70) : (5 ~ 70) であることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

本発明者らは、極性非プロトン性溶媒と低粘度溶媒を含有する電解質組成物に、式 (I) の化合物と難燃剤 / 不燃性溶媒とを組み合わせる添加することによる有益な効果は、通常、電解質組成物中に存在する導電性塩 (conducting salt) のカチオンと極性溶媒により形成される錯体に根拠づけられるものと考えている。錯体を形成することによって、極性

50

溶媒の蒸気圧が低下する。式(I)の化合物は2つのC(O)O-基を含み、これらの基は1、2又は3個のC原子を介して連結されている。該化合物は、導電性塩のカチオンに対して二座錯化剤(bident complexing agent)として作用することができ、比較的安定な5~7員の環(cycle)を生成することになる。その結果、式(I)の化合物は、錯体からの極性非プロトン性溶媒(i)をカチオンで置き換えるものであり、電解質組成物中に存在する他の成分の部分蒸気圧が、遊離の極性非プロトン性溶媒分子(i)に起因して、減ずる(参照:ラウールの法則)。また、高度に引火性の溶媒はその蒸気圧が低いことから、難燃剤/不燃性溶媒(ii)は一層効果的である。アジピン酸のような高級ジカルボン酸のジアルキルエステルは、カチオンと一緒に5~7員の環を形成することができない。カルボン酸エステル基の間に、長いアルキレン鎖が存在するからである。

10

【0091】

電解質組成物は、電気化学セルで起こる電気化学反応に関与するイオンを移動させる媒体として機能するものである。電解質中に存在する導電性塩(複数可)は、通常、非プロトン性有機溶媒(複数可)中で溶媒和されている。導電性塩はリチウム塩であることが好ましい。導電性塩は、下記の物質、

・ $Li [F_{6-x} P (C_y F_{2y+1})_x]$ (式中、 x は0~6の範囲の整数であり、 y は1~20の範囲の整数である) ;

$Li [B (R^I)_4]$ 、 $Li [B (R^I)_2 (OR^{II}O)]$ 及び $Li [B (OR^{II}O)_2]$ (式中、各 R^I は、互いに独立して、F、Cl、Br、I、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_2 \sim C_4$ アルキニル、 $OC_1 \sim C_4$ アルキル、 $OC_2 \sim C_4$ アルケニル、及び $OC_2 \sim C_4$ アルキニルから選択されるものであり、ここで、アルキル、アルケニル、及びアルキニルは1つ以上の OR^{III} で置換されていてもよく、ここで、 R^{III} は $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、及び $C_2 \sim C_6$ アルキニルから選択され ;

20

($OR^{II}O$) は1, 2-又は1, 3-ジオール、1, 2-又は1, 3-ジカルボン酸、又は1, 2-又は1, 3-ヒドロキシカルボン酸から誘導される二価の基であり、ここで、当該二価の基は、B原子を中心にして当該両方の酸素原子を介して5員又は6員の環を形成する) ;

・ $LiClO_4$; $LiAsF_6$; $LiCF_3SO_3$; Li_2SiF_6 ; $LiSbF_6$; $LiAlCl_4$ 、 $Li(N(SO_2F)_2)$ 、リチウムテトラフルオロ(オキサラト)ホスフェイト ; シュウ酸リチウム ; 及び

30

・ 一般式 $Li [Z (C_n F_{2n+1} SO_2)_m]$ の塩 (ここで、 m 及び n は下記のとおり定義される。すなわち、

Zが酸素及び硫黄から選択される時、 $m = 1$

Zが窒素及びリンから選択される時、 $m = 2$

Zが炭素及びケイ素から選択される時、 $m = 3$

n は1~20の範囲の整数である。)

からなる群から選択されるのが好ましい。

【0092】

二価の基($OR^{II}O$)が誘導される、適した1, 2-及び1, 3-ジオールは、脂肪族又は芳香族であってもよく、また、例えば、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、プロパン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 3-ジオール、シクロヘキシル-トランス-1, 2-ジオール及びナフタレン-2, 3-ジオールから選択することができる。これらの物質は、任意に、1つ以上のFで、及び/又は、少なくとも1つの直鎖状又は分枝状の、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、又は完全にフッ素化された $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてもよい。かかる1, 2-又は1, 3-ジオールの具体例には、1, 1, 2, 2-テトラ(トリフルオロメチル)-1, 2-エタンジオールがある。

40

【0093】

「完全にフッ素化された $C_1 \sim C_4$ アルキル基」とは、アルキル基のすべてのH原子が

50

Fで置換されていることを意味する。

【0094】

二価の基(OR^IO)が誘導される、適した1,2-又は1,3-ジカルボン酸は、脂肪族又は芳香族であってもよく、例えば、シュウ酸、マロン酸(プロパン-1,3-ジカルボン酸)、フタル酸、又はイソフタル酸であることができ、好適なものはシュウ酸である。1,2-又は1,3-ジカルボン酸は、任意に、1つ以上のFで、及び/又は、少なくとも1つの直鎖状又は分枝状の、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、又は完全にフッ素化されたC₁~C₄アルキル基で置換されていてもよい。

【0095】

二価の基(OR^IO)が誘導される、適した1,2-又は1,3-ヒドロキシカルボン酸は、脂肪族又は芳香族であってもよく、例えば、サリチル酸、テトラヒドロサリチル酸、リンゴ酸、及び2-ヒドロキシ酢酸であることができる。これらの物質は、任意に、1つ以上のFで、及び/又は、少なくとも1つの直鎖状又は分枝状の、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、又は完全にフッ素化されたC₁~C₄アルキル基で置換されていてもよい。かかる1,2-又は1,3-ヒドロキシカルボン酸の具体例には、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシ酢酸がある。

10

【0096】

Li[B(R^I)₄]、Li[B(R^I)₂(OR^IO)]及びLi[B(OR^IO)₂]の具体例には、LiBF₄、リチウムジフルオロオキサトボレート、及びリチウムジオキサトボレートがある。

20

【0097】

上記少なくとも1種の導電性塩は、LiPF₆、LiBF₄、及びLiPF₃(CF₂CF₃)₃から選択することが好ましく、また、LiPF₆及びLiBF₄から選択することがより好ましく、さらには、最も好適な導電性塩はLiPF₆である。

上記の少なくとも1種の導電性塩は、全電解質組成物の質量に対して、通常、少なくとも0.1mol/lの最小濃度で存在し、好ましくは、少なくとも1種の導電性塩の濃度は0.5~2mol/lである。

【0098】

電解質組成物は少なくとも1種の更なる添加剤(vi)を含有することができ、例えば、電解質組成物は、SEI形成添加剤、過充電保護添加剤、湿潤剤、HF及び/又はH₂Oスカベンジャー、LiPF₆塩の安定剤、イオン溶媒和促進剤(イオンサルベージョンエンハンサー: ionic salvation enhancer)、腐食防止剤、及びゲル化剤から選択された、少なくとも1種の更なる添加剤を含有することができる。

30

【0099】

本発明に係るSEI形成添加剤は、アノード上で分解し、電解質及び/又はアノードの劣化を防止する保護層をアノード上に形成する化合物である。こうして、電池の寿命が大幅に延長される。本発明との関連では、アノードは電池の負極として理解される。好ましくは、アノードは、リチウムインターカレーション(挿入)グラファイトアノードのようなリチウムに対して1ボルト以下の還元電位を有する。ある化合物がアノード皮膜形成用添加剤として適格かどうかを判定するに際しては、グラファイト電極、及びリチウムイオン含有カソード、例えば、酸化リチウムコバルト、及び該化合物の少量(電解質組成物の総質量に対して、典型的には、電解質組成物の0.1~10質量%、好ましくは、電解質組成物の0.2~5質量%、より好ましくは、0.2~2質量%)を含有する電解質を備えた電気化学セルを作製することができる。アノードとカソードとの間に電圧を印加する際に、電気化学セルの微分容量を0.5Vと2Vとの間で記録する。最初のサイクル中に、顕著な微分容量が観察され、例えば、1Vで-150mAh/Vが観察されるが、上述の電圧範囲内での、それ以降のサイクル時には観察されないか又は実質的に観察されない場合に、当該化合物はSEI形成用添加剤とみなすことができる。

40

【0100】

本発明によれば、電解質組成物は少なくとも1種のSEI形成添加剤を含有することが

50

好ましい。SEI形成添加剤は当業者に知られている。SEI形成添加剤の具体例としては、ビニレンカーボネート及びその誘導体、フッ素化、WO2009/132740A2に記載の反応性イオン液体、WO2013/026854に記載の硫黄含有化合物、リチウムオキサトポレート、モノフルオロエチレンカーボネート、プロパンスルトン及びプロペンスルトンのようスルトンなどが挙げられる。

【0101】

過充電保護添加剤の具体例としては、アニソール誘導体、ピフェニル及びその誘導体、シクロヘキシルベンゼン及びその誘導体などのような芳香族化合物が挙げられる。

【0102】

HF及び/又はH₂Oスカベンジャーの具体例としては、必要に応じてハロゲン化されていてもよい環状及び非環状シリルアミンが挙げられる。

10

【0103】

添加剤として添加される化合物は、電解質組成物及び電解質組成物を含むデバイスで一つだけでなく多くの効果を発揮することができる。例えば、リチウムオキサトポレートは、SEI形成を増進する添加剤として添加することができるだけでなく、導電性塩としても添加することができる。

【0104】

添加剤が1種以上電解質組成物中に存在する場合は、この更なる添加剤の合計濃度は、電解質組成物の総質量に対して、少なくとも0.001質量%であり、好ましくは0.005~5質量%、最も好ましくは0.01~2質量%である。

20

【0105】

一つの溶媒が本発明の電解質中に存在する場合、ポリマーが含まれていてもよい。そのポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ナフィオン(Nafion)、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアニリン、ポリピロール、及び/又はポリチオフェンがある。これらのポリマーは、液体電解質を準固体又は固体電解質に変換し、そうして、特にエージングの間、溶剤残留を改善する目的で電解質に添加するものである。

【0106】

本発明の電解質組成物の製造については、電解質の生産分野における当業者に知られている方法が用いられ、例えば、対応する溶媒混合物中に導電性塩及び難燃剤を溶解させることにより実施する。

30

【0107】

本発明の電解質組成物の水分含有量は、電解質組成物の質量に対して、好ましくは100ppm未満、より好ましくは50ppm未満、最も好ましくは30ppm未満である。水分含量の測定は、カールフィッシャー(Karl Fischer)の滴定法、例えば、DIN51777又はISO760:1978に詳細に記載されている方法によって行う。

【0108】

本発明の電解質組成物のHF含有量は、電解質組成物の質量に対して、好ましくは60ppm未満、より好ましくは40ppm未満、最も好ましくは20ppm未満である。HF含有量の測定は、電位差滴定法又はポテンシオグラフ(potentiographic)滴定法に従う滴定によって行うことができる。

40

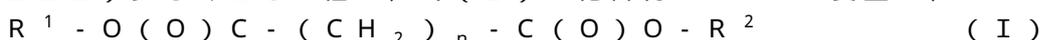
【0109】

本発明に係る好適な電解質組成物は、

(i) 80 を超える引火点及び25 で10を超える比誘電率を有する、少なくとも1種の非プロトン性極性有機溶媒10~60質量%、

(ii) 少なくとも1種の難燃剤及び/又は不燃性溶媒1~10質量%、

(iii) 少なくとも1種の、式(I)の化合物10~70質量%、



50

(式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択されたものであり、
n は 1、2 又は 3 である)

(iv) 少なくとも 1 種の導電性塩 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ 、

(v) 25°C で $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の動的粘度を有する、少なくとも 1 種の非プロトン性有機溶媒 $5 \sim 70$ 質量%、及び

(vi) 1 種又はそれ以上の添加剤 $0 \sim 5$ 質量%

(質量%は全電解質組成物に対するものである)

を含有する。

【0110】

10

本発明は、更に、

(A) 上記した電解質組成物、

(B) 少なくとも 1 種のカソード活物質を含む少なくとも 1 つのカソード、及び

(C) 少なくとも 1 種のアノード活物質を含む少なくとも 1 つのアノード

を含む電気化学セルを提供する。

【0111】

電気化学セルについての一般的な構造は知られており、例えば、電池については、リンデンズ・ハンドブック・オブ・バッテリー(Linden's Handbook of Batteries) (ISBN 978-0-07-162421-3) から当業者にもよく知られている。

【0112】

20

電気化学セルはリチウム電池であることが好ましい。本明細書で使用する用語「リチウム電池」は、セルの充電/放電時に、アノードがリチウム金属又はリチウムイオンを含む電気化学セルを意味する。アノードは、リチウム金属又はリチウム金属合金、リチウムイオンを吸蔵及び放出する材料、又は他のリチウム含有化合物を含むことができる。例えば、リチウム電池はリチウムイオン電池、リチウム/硫黄電池、又はリチウム/セレン硫黄電池であることができる。

【0113】

特に、電気化学セルは、リチウムイオン電池、すなわち、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができるカソード活物質を含むカソードと、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができるアノード活物質を含むアノードとを含むリチウムイオン電気化学二次セルであることが好ましい。用語「リチウムイオン電気化学二次セル」と「リチウムイオン(二次)電池」は、本発明の範囲内では区別しないで使用する。

30

【0114】

好ましくは、上記少なくとも 1 種のカソード活物質は、リチウム化遷移金属リン酸塩及びリチウムイオンをインターカレーション(挿入)する金属酸化物から選択された、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料を含む。

【0115】

リチウム化遷移金属リン酸塩の具体例としては、 LiFePO_4 及び LiCoPO_4 があり、リチウムイオン・インターカレーション金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、一般式 $\text{Li}_{(1+z)}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]_{(1-z)}\text{O}_{2+e}$ (式中、z は $0 \sim 0.3$ である; a、b 及び c は同一又は異なってもよく、独立して $0 \sim 0.8$ であり、ここで、 $a+b+c=1$ 、 $-0.1 \leq e \leq 0.1$ である) を有する層構造の混合遷移金属酸化物、及び LiMnO_4 のようなマンガン含有スピネル及び一般式 $\text{Li}_{1+t}\text{M}_{2-t}\text{O}_{4-d}$ (式中、d は $0 \sim 0.4$ であり、t は $0 \sim 0.4$ であり、M は Mn と、Co 及び Ni からなる群から選択される少なくとも 1 つの更なる金属とである) のスピネル、及び $\text{Li}_{(1+g)}[\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j]_{(1-g)}\text{O}_{2+k}$ が挙げられる。g、h、i、j 及び k の典型的な値は、 $g=0$ 、 $h=0.8 \sim 0.85$ 、 $i=0.15 \sim 0.20$ 、 $j=0.02 \sim 0.03$ 、及び $k=0$ である。

40

【0116】

カソードは、更に、導電性カーボンのような導電性材料、及びバインダーのような通常

50

の成分を含むことができる。導電性材料及びバインダーとして適切な化合物は当業者に知られている。例えば、カソードは、導電性の多形体のカーボン（炭素）を含むことができ、例えば、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、又は上記物質の少なくとも2種の混合物から選択したものを含むことができる。また、カソードは、1種以上のバインダーを含むことができ、例えば、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリイソブレン；エチレン、プロピレン、スチレン、（メタ）アクリロニトリル及び1,3-ブタジエンから選択される少なくとも2種のコモノマーのコポリマー、特にスチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとのコポリマーのようなハロゲン化（コ）ポリマー、及びポリアクリロニトリルのような1種以上の有機ポリマーを含むことができる。

10

20

30

40

50

【0117】

本発明のリチウム電池に含まれるアノードは、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができるアノード活物質、又はリチウムと合金を形成することが可能なアノード活物質を含むことができる。特に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出し得る炭素質材料をアノード活物質として用いることができる。適切な炭素質材料は、結晶質炭素、例えば、黒鉛材料、より具体的には、天然黒鉛、黒鉛化コークス、黒鉛化MCMB、黒鉛化MPCF；非晶質炭素、例えば、コークス、1500未満で焼成したメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、及びメソフェーズピッチ系炭素繊維（MPCF）；硬質炭素、及び炭素アノード活物質（熱分解した炭素、コークス、黒鉛）、例えば、炭素複合材、燃焼有機ポリマー、及び炭素繊維である。

【0118】

また、アノード活物質は、リチウム金属、又はリチウムと合金を形成することが可能な元素を含有する材料である。リチウムと合金を形成することが可能な元素を含有する材料の非限定的な具体例としては、金属、半金属、又はそれらの合金が挙げられる。本明細書で用いる用語「合金」は、2種以上の金属の合金、及び1種以上の金属が1種以上の半金属と一緒にした合金の両方を意味するものと理解されるべきである。合金が全体として金属的性質を有する場合、その合金は非金属元素を含んでいてもよい。合金の組織には、固溶体、共晶混合物（共融混合物）、金属間化合物、又はそれらの2種以上が共存する。かかる金属又は半金属元素の具体例としては、（下記のものに限定するものではないが）、チタン（Ti）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、及びケイ素（Si）が挙げられる。元素の長周期型周期表における第4族又は14族の金属及び半金属元素が好ましく、格別好ましいのは、チタン、ケイ素及びスズであり、特にケイ素である。スズ合金の具体例としては、スズ以外の第二の構成元素として、ケイ素、マグネシウム（Mg）、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン（Ti）、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロム（Cr）からなる群から選択される1種以上の元素を有するものが挙げられる。ケイ素合金の具体例としては、ケイ素以外の第二の構成元素として、スズ、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群から選択される1種以上の元素を有するものが挙げられる。

【0119】

使用可能性のある更なるアノード活物質は、リチウムイオンをインターカレートすることができるケイ素である。ケイ素は、様々な形態で、例えば、ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノ粒子、フィルム、ナノ多孔質シリコン、又はシリコン・ナノチューブの形態で使用することができる。ケイ素は、集電体上に堆積させることができる。集電体は、金属ワイ

ヤ、金属グリッド、金属ウェブ、金属シート、金属箔又は金属板であってもよい。集電体は金属箔、例えば、銅箔であることが好ましい。ケイ素薄膜は、当業者に公知の任意の技術によって、例えば、スパッタリング技術によって、金属箔上に堆積させることができる。Si薄膜電極を製造する一つの可能性が、R. Elazarら; Electrochem. Comm. 2012、14、21~24に記載されている。また、本発明に係るアノード活物質としてケイ素/炭素複合材料を使用することも可能である。

【0120】

他の可能性のあるアノード活物質は、リチウムイオンをインターカレーションするTiの酸化物である。

【0121】

アノード活物質はリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な炭素質材料から選択することが好ましい。可逆的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することができる炭素質材料は、結晶質炭素、硬質炭素、及び非晶質炭素から選択するのが格別好ましく、特に好ましいのはグラファイトである。別の好適な実施形態では、アノード活物質は、可逆的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することができるケイ素から選択し、アノードはケイ素又はケイ素/炭素複合体の薄膜を含むことが好ましい。更に好適な実施形態では、アノード活物質は、リチウムイオンをインターカレーションするTiの酸化物から選択する。

【0122】

アノード及びカソードの作製は、電極活物質、バインダー、任意に、導電性材料、及び増粘剤を、必要に応じて、溶媒中に分散させて電極スラリー組成物を調製し、そのスラリー組成物を集電体上に塗布することによって行うことができる。集電体は、金属ワイヤ、金属グリッド、金属ウェブ、金属シート、金属箔又は金属板であってもよい。集電体は金属箔、例えば、銅箔又はアルミニウム箔であることが好ましい。

【0123】

本発明のリチウム電池は、それ自体慣用の更なる構成要素、例えば、セパレータ、収容部材、ケーブル接続を含むことができる。収容部材は、任意の形状、例えば直方体様の形状であることができ、すなわち、円筒形、角形であってもよく、使用した収容部材はポーチ(pouch)として加工した金属-プラスチック複合フィルムである。適切なセパレータは、例えば、ガラス繊維セパレータ、及びポリオレフィン系セパレータなどのポリマー系セパレータである。

【0124】

いくつかの本発明のリチウム電池を、例えば、直列接続又は並列接続で互いに組み合わせることができる。直列接続が好ましい。さらに、本発明は、上述した本発明のリチウムイオン電池を各種のデバイス、特にモバイル機器に使用方法を提供する。モバイル機器の具体例としては、車両、例えば、自動車、自転車、航空機、又は、ボート若しくは船のような水上乗り物がある。モバイル機器の他の具体例としては、ポータブルな機器、例えば、コンピュータ、特にラップトップ、電話、又は電気電動工具、例えば、建築分野の工具、特に、ドリル、電池駆動ドライバー、又は電池駆動鋸打ち機などがある。しかし、本発明のリチウムイオン電池は、また、静止エネルギー貯蔵のために使用することもできる。

【0125】

更に説明を加えなくとも、当業者であれば、上記の開示をその最も広い範囲で利用することができるものであると考えられる。したがって、好適な実施形態及び実施例は、何らの制限的効果を持たない記載としてのみ解釈されるべきである。種々の実施形態の組合せも、本発明の範囲内に属する。

【実施例】

【0126】

本発明について、以下の実施例により説明する。実施例は、何ら本発明を限定するものではない。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

1 . 電解質組成物

種々の電解質組成物を、エチレンカーボネート (E C)、ジメチルカーボネート (D M C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジメチルマロン酸 (D B E - 3)、コハク酸ジメチル (D B E - 4)、グルタル酸ジメチル (D B E - 5)、アジピン酸ジメチル (D B E - 6)、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン (P h o s l y t e (登録商標) E、日本化学工業 (株) から購入、以後 J 2 と略記する)、ビニレンカーボネート (V C) 及び L i P F ₆ から調製した。これら各濃度は、表 1、3、5、及び 6 に示す。

【 0 1 2 8 】

2 . 引火点及び引火性 (flammability)

各電解質組成物についての引火点の測定は、グラブナー (Grabner) F L P ミニフラッシュ (Miniflash) 試験機を用いて行った。開始温度 T_i は 2 0 ° C で、最終温度 T_f は 1 3 0 ° C であった。1 秒間隔で点火工程を実施した。加熱速度は 3 . 0 ° C / 分であった。発火点 (ignition point) を識別するための圧力閾値として 2 5 k P a を使用した。

【 0 1 2 9 】

各電解質組成物についての引火性の判定は、典型的には、自己消火時間 (S E T) を測定することによって行う。この値は、不燃性キャリア、すなわちガラス繊維フィルターに電解液を吸収させ浸すことによって測定することができる。このように浸したキャリアにライターで点火した後、炎が外部の影響を受けずに燃えて止むまでの時間を記録する。その時間をキャリア中に吸収した電解質組成物の質量で除して S E T を導き出し、グラム当たりの秒 (s / g) で記録する。この値が小さいほど、電解質組成物の引火性が低い。ここに提示した実験では、再現性のある S E T 値を得るために、浸したキャリアを、6 1 0 ~ 6 6 0 m³ / h の空気流下にあるフード内に保持した。浸したキャリアの周りの空気流の乱れや変動を最小限にするために、頂部を開放したガラス箱でそのキャリアの周りを囲んだ。箱の大きさは、幅が 6 0 c m、奥行きが 4 0 c m、高さが 1 0 0 c m であった。試料の引火性が低い場合には、最初に点火を試みても、燃焼しない可能性がある。燃焼を開始させるための点火を試みる平均回数は、試料の引火性の尺度にもなる。すなわち、点火の試行回数が多いほど、引火性は低い。自己消火時間の代わりに、試料に点火させるための試行回数を表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

3 . 低温での状態

各電解質混合物が - 2 1 ° C で固体であるかどうかを確認するために、電解質溶液を冷凍庫内に一晩保存した。電解質が固体である場合には、これらの温度では電池を使用することができない。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

10

20

30

【表 1】

表 1

試料	電解質組成物	燃焼開始させる 点火試行回数、 6回の試験の平 均値	引火点 [°C]	-21°Cで 固体
1 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC33:25:42 (質量比) 中) 及び5質量%のJ2	12	39	いいえ (no)
2 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC 33:25:42 (質量比) 中) 及び2質量%のJ2	7	34	いいえ
3 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC33:25:42 (質量比) 中)	2	29	いいえ
4 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:EMC 3:7 (質量比) 中) 及び5質量%のJ2	3		いいえ
5 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DMC 3:7 (質量比) 中) 及び2質量%のJ2	3	25	はい (yes)
6 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DMC 3:7 (質量比) 中) 及び5質量%のJ2	16	30	はい

10

20

【0132】

表 1 に示す結果から分かるように、式 (I) の化合物及び難燃剤の両方を含有する本発明の電解質組成物は、難燃剤又は式 (I) の化合物のいずれかのみしか含有しない比較例電解質組成物よりも高い引火点を示す。さらに、本発明の電解質組成物は、全て、-21°Cで液体であり、したがって、低温での使用が可能となる。また、式 (I) の化合物を添加することによって、低濃度で存在する難燃剤の効果が高まる。

【0133】

4. 電気化学的試験

4.1) 25°Cでのサイクル試験

ボタン型電池セルの作製を、2mAh/cm²の容量を有するリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂、NCM 111) 電極と2.15mAh/cm²の容量を有するグラファイト電極とを用いて行った。また、セパレータとしては、ガラス繊維フィルターセパレータ (ワットマンGF/D) を使用し、これに100µlの各電解質組成物を浸した。電気化学的測定は、すべて、25°Cの気候室中で実施した。セルの放電容量を、表 2 に示した手順に従い各サイクル回数について測定した。サイクル69以後は、サイクル16から69について企画したプログラムを2回繰り返した。サイクル3から開始して、最大で半時間最終的な充電電位を4.2Vとして、又は充電電流がC/20を下回るまで、更にセルに充電した。

30

【0134】

40

【表 2】

表 2

サイクル	充電／放電レート (C)
1～2	0.2
3～12	0.5
13～15	1
16～18	2
19～21	4
22～69	1

10

【0135】

サイクル試験結果を表 1 に示す。

【0136】

【表 3】

表 3

試料	電解質組成物	2Cレート [mAh g ⁻¹] サイクル 17	4Cレート [mAh g ⁻¹] サイクル 20	23回目サイクルに 対する100サイクル 後の容量維持率[%]
7 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC 33:25:42 (質量比) 中) 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	124	70	97.2
8 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DMC 3:7 (質量比) 中) + 2質量%のVC + 2質量%のJ2	130	109	98.7
9 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC 33:25:42 (質量比) 中) + 2質量%のJ2 + 2質量%のVC	122	63	96.6

20

30

【0137】

式 (I) の化合物及び難燃剤の両方を含有する本発明の電解質組成物は、難燃剤は含有するが式 (I) の化合物を含有しない比較例と類似する 100 サイクル後の容量維持率を示している。

【0138】

4.2.45 でのサイクル試験

ボタン型電池セルの作製を、約 2 mAh / cm² の容量を有するリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、NCM 523) 電極と 2.15 mAh / cm² の容量を有するグラファイト電極とを用いて行った。また、セパレータとしては、ガラス繊維フィルターセパレータ (ワットマン GF/D) を使用し、これに 100 μl の各電解質組成物を浸した。表 4 に示す手順を用いて、サイクル特性に関し電気化学的試験を行った。ここで、「@ 4.3 V、I < 0.01 C 又は t > 30 分まで」は、セルの充電を、4.3 V の定電圧で、電流 I が 0.01 クーロン未満となるまで、又は、充電時間が 30 分の時間を超えるまで、実施したことを意味する。充電時の終止電圧は 4.3 V で、放電時の終止電圧は 3.0 V であった。

40

【0139】

【表 4】

表 4

サイクル	充電レート (C)	定電圧充電	放電レート (C)	温度 [°C]
1	0.1	なし	0.1	25
2	0.2	なし	0.2	25
3-6	0.5	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	0.5	25
7	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	0.2	25
8	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	0.5	25
9	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	1	25
10	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	2	25
11	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	3	25
12	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	4	25
13	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	5	25
14	0.2	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	6	25
15-18	0.5	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	0.5	25
19-118	1	@4.3 V、I<0.01 C 又は t>30 分 まで	1	45

10

20

【0140】

サイクル試験結果を表 5 に示す。

30

【0141】

【表 5】

表 5

試料	電解質組成物	2Cレート [mAh g ⁻¹]	19回目サイクルに対する100サイクル後の容量維持率[%]
10 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:D MC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2 質量%のVC	143	96
11 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DMC 1:1 (質量比) 中) + 5質量 % のJ2 + 2質量%のVC	153	92
12 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:EMC 3:7 (質量比) 中) + 5質量 %のJ2 + 2質量%のVC	153	96
13 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-3:D MC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2 質量%のVC	133	37
14 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-4:D MC 33:25:42 (質量比)) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量% のVC	149	93
15 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-6:D MC 33:25:42 (質量比)) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	146	95

10

20

【0142】

30

EC、DMC及びグルタル酸ジメチルを含有する本発明の電解質組成物は、ジエステルを含有しないか、マロン酸ジメチル又はコハク酸ジメチルを含有する類似する電解質組成物よりも45でのサイクル性能に関し良好な結果を示している。

【0143】

5. DSC - 測定

各種電解質組成物の融解の終わりについて、TA-Instruments社のDSC Q2000 RCSシステム内でのDSC測定によって決定した。電解質組成物8~10mgをアルミニウム製パン(パーキンエルマー社)に充填し、スパチュラ先端量の酸化アルミニウムを結晶核として添加した。その後、アルミニウム製パンを密封した。そのアルミニウム製パンを20K/分の冷却速度で-98まで冷却し、2分間この温度に維持した。その後、試料を2の加熱速度で30まで加熱した。吸熱の相間移動(phase transfer)が全て完了し、吸熱の熱流が0.08W/g未満であり、より高い温度では熱流に変化が全く観察できない点を、融解終点と定義する。結果を表6に示す。

40

【0144】

表 6

試料	電解質組成物	融解終点 [°C]
16 (本発明)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-5:DMC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-28
17 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DMC 1:1 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-5
18 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:EMC 3:7 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-22
19 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-3:DMC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-18
20 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-4:DMC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-18
21 (比較例)	1M LiPF ₆ (EC:DBE-6:DMC 33:25:42 (質量比) 中) + 5質量%のJ2 + 2質量%のVC	-18

10

【 0 1 4 5 】

表 6 から分かるように、グルタル酸ジメチルを含有する本発明の電解質組成物の融解過程の終点は、マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル及びアジピン酸ジメチルのような他のジエステルを含有する比較例の電解質組成物よりも低い。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/058136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M10/0567 H01M10/0569 H01M10/42 H01M10/052 ADD.		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 117 596 A (LEE DOO-YEON [KR] ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) example 4	1-15
Y	----- EP 2 230 711 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 22 September 2010 (2010-09-22) example 3 -----	1-15
<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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2015		Date of mailing of the international search report 10/07/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/058136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6117596 A	12-09-2000	JP 4519956 B2	04-08-2010
		JP H11135148 A	21-05-1999
		US 6117596 A	12-09-2000

EP 2230711 A1	22-09-2010	EP 2230711 A1	22-09-2010
		JP 5314885 B2	16-10-2013
		JP 2009146695 A	02-07-2009
		US 2010285373 A1	11-11-2010
		WO 2009075174 A1	18-06-2009

フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 モンターク, ルーカス

ドイツ、6 8 6 4 2 ビュールシュタット、フランケンシュタインシュトラッセ 1 2

(72)発明者 フュルスト, ディアナ

ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、アム ヴェークヴァイザー 3

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 HJ01 HJ02 HJ10 HJ14 HJ20