

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成18年3月30日(2006.3.30)

【公開番号】特開2005-340223(P2005-340223A)

【公開日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【年通号数】公開・登録公報2005-048

【出願番号】特願2005-163422(P2005-163422)

【国際特許分類】

H 01M 10/40 (2006.01)

H 01M 10/48 (2006.01)

【F I】

H 01M 10/40 A

H 01M 10/48 P

【手続補正書】

【提出日】平成18年2月9日(2006.2.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵放出可能な負極と、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解液と、を有するリチウム2次電池において、

前記非水電解液が、非イオン導電性溶媒と、イオン導電性溶媒とを含み、前記電解液の導電率が0.1～3mS/cmであることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項2】

リチウムを吸蔵放出可能な負極と、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解液を有するリチウム2次電池において、

前記非水電解液が、イオン導電性溶媒と、非イオン導電性溶媒とを各々20容量%以上含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項3】

リチウムを吸蔵放出可能な負極と、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解液を有するリチウム2次電池において、

前記非水電解液が、非イオン導電性溶媒と、イオン導電性溶媒とを含み、前記イオン導電性溶媒の双極子モーメントが3デバイ以下であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項4】

リチウムを吸蔵放出可能な負極と、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解液を有するリチウム2次電池において、

前記非水電解液が、非イオン導電性溶媒とイオン導電性溶媒とを含み、前記イオン導電性溶媒は双極子モーメントが3デバイ未満のものと3デバイ以上のものとを含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の前記非イオン導電性溶媒が化1

【化1】

$C_m F_{2m+1} - O - C_n H_{2n+1}$

(式中、mは2～8の整数を表わし、nは1～5の整数を表わし、mとnの関係は、m

((6n+1)/4)である。)で表わされるフッ素化エーテルであることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項6】

請求項5に記載の前記フッ素化エーテルが、パーカロロブチルメチルエーテル、パーカロロブチルエチルエーテルのうちの1つまたは両方であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項7】

請求項1~4のいずれかに記載の前記リチウム塩は、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(CF₃CF₂CF₂CF₂SO₂)、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃CF₂SO₂)₂から選ばれる少なくとも1つからなることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項8】

リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムを吸蔵・放出可能な正極と、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解液を有するリチウム2次電池において、

前記非水電解液が、非イオン導電性溶媒を含み、前記リチウム塩は有機リチウム塩と無機リチウム塩とからなることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項9】

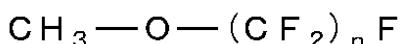
前記非電解液が、
(a)フッ素化溶媒を40~95容量%、
(b)半経験的分子軌道計算から得られる双極子モーメントが3デバイ未満の低双極子モーメント溶媒を5~60容量%、及び、
(c)半経験的分子軌道計算から得られる双極子モーメントが3デバイ以上の高双極子モーメント溶媒を0.1~10容量%

を含むことを特徴とする請求項8記載のリチウム2次電池。

【請求項10】

請求項9記載の前記フッ素化溶媒が化2

【化2】



(式中、nは4~12の整数を表わす。)で表わされるメチルパーカロアルキルエーテルであることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項11】

前記低双極子モーメント溶媒が、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルトリフロロエチルカーボネート(MTEFC)、ジメトキシエタン(DME)、トリグライム(TGM)の中から選ばれる1つまたは複数の溶媒であることを特徴とする請求項9記載のリチウム2次電池。

【請求項12】

前記高双極子モーメント溶媒が、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PEC)、トリフロロプロピレンカーボネート(TFPC)、クロロエチレンカーボネート(CIEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルビニレンカーボネート(DMVC)の中から選ばれる1つまたは複数の溶媒であることを特徴とする請求項9記載のリチウム2次電池。

【請求項13】

前記有機リチウム塩が、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃)(SO₂CF₂CF₂CF₂CF₃)、LiC(SO₂CF₂CF₃)₃、LiC(SO₂CF₃)₃、から選ばれる1つまたは複数であることを特徴とする請求項8記載のリチウム2次電池。

【請求項14】

前記無機リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiCl、LiF、LiBr、LiI

から選ばれる 1 つまたは複数であることを特徴とする請求項 8 記載のリチウム 2 次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明は、リチウム 2 次電池において、非水電解液が、各々 20 容量 % 以上の非イオン導電性溶媒とイオン導電性溶媒とを含むことを特徴とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明の不燃性電解液は、フッ素化性溶媒中に、リチウム塩を溶解・解離した双極子モーメントの値が 3 デバイ以下のイオン導電性溶媒が相溶または分散した状態の溶液である。これを電解液として用いることによりきわめて高い安全性を有するリチウム 2 次電池が得られるものであるフッ素化溶媒の一具体例としては、化 1

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

(式中、m は 2 ~ 8 の整数を表わし、n は 1 ~ 5 の整数を表わし、m と n の関係は、 $m = (6n + 1) / 4$ である。) で表わされるフッ素化エーテルを用いることができる。これらの溶媒は、分子軌道計算から得られる双極子モーメントの値が 2 デバイ程度であり、相溶性を高める観点から混合するイオン導電性溶媒の双極子モーメントの値も 2 デバイに近いか又はこれ以下のものが望ましく、イオン導電性溶媒の双極子モーメントは大きくとも 3 デバイまでが好適である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の不燃性電解液の中のフッ素化溶媒を以後、不燃性溶媒又は不燃性フッ素化溶媒と称して説明する場合もある。不燃性フッ素化溶媒には、例えば、パーコロロブチルメチルエーテル、パーコロロブチルエチルエーテル、パーコロロペンチルメチルエーテル、パーコロペンチルエチルエーテル、パーコロヘプチルメチルエーテル、パーコロヘプチルエチルエーテル等から選ばれる 1 つ乃至は複数の溶媒が用いられる。特に、前記 2 者のものが好ましい。また、イオ導電性溶媒とは、イオン導電性を有する非水溶媒であり、ここでイオ導電性を有する非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ビス(トリフロロエチル)カーボネート、ビス(ペンタフロロプロピル)カーボネート、トリフロロエチルメチルカーボネート、ペンタフロロエチルメチルカーボネート、ヘptaフロロプロピルメチルカーボネート、パーコロブチルメチルカーボネート、トリフロロエチルエチルカーボネート、ペンタフロロエチルエチルカーボネート、ヘptaフロロプロピルエチルカーボネート、パーコロブチ

ルエチルカーボネート等または化2

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

(式中、 p は2~10の整数、 R_1 は水素または炭素数1~3のアルキル基、 R_2 は炭素数1~3のアルキル基)で表わされるフッ素化オリゴマーの中から選ばれる1乃至複数のイオン導電性溶媒が用いられ、双極子モーメントの値が3デバイ以下が好ましい。フッ素化溶媒とイオン導電性溶媒とは相溶状態を形成する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

無機リチウム塩としては、 LiPF_6 , LiBF_4 , LiF , LiBr , LiI , LiCl , LiBrO_4 等の中から選ばれる1乃至複数のものが用いられる。先の不燃性溶媒とイオン導電性溶媒の混合溶媒にこれらのリチウム塩を溶解するとリチウム塩はイオン導電性溶媒によって溶解・解離されて、溶媒和したイオン導電性溶媒によってリチウムイオンとカウンターアニオンは取り囲まれ、フッ素化溶媒中に相溶した状態が実現する。更に、混合するリチウム塩の濃度が増加すると、イオン導電性溶媒がリチウムイオンやカウンターアニオンと十分な溶媒和圈を形成できなくなり、リチウムイオンまたはカウンターアニオンと接する不燃性溶媒ができてしまい溶媒系のエネルギーが不安定化するので、幾つかの溶媒和が寄り集まりより大きな溶媒和圈を形成し、不燃性溶媒分子が直接イオンに接しない状態を形成する。マクロ的にはイオンを含むイオン導電性溶媒分子がフッ素溶媒中でミセル模様のものを形成し、イオン導電性溶媒が非イオン導電性溶媒(不燃性溶媒)中に分散した状態を形成する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

以上の様な相溶状態または分散状態で不燃性溶媒分子とリチウム塩を溶解・解離したイオン導電性溶媒分子が混合された溶液が不燃性電解液として利用し得る。しかし、リチウム塩の濃度が不燃性溶媒分子とイオン導電性溶媒分子の相溶性や、イオン導電性溶媒とリチウム塩の溶解性等で決まるある限界値を超えると、混合溶液は不燃性溶媒分子からリチウム塩を溶解した非水溶媒が分離してしまい電解液でなくなってしまう。不燃性溶媒としては、フッ素化溶媒であるパーコロロブチルメチルエーテルまたはパーコロロブチルエチルエーテルが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

[実施例1~9, 比較例1]

不燃性フッ素溶媒として住友スリーエム(株)製ノナフロロブチルメチルエーテル(商

標：HFE7100），半経験的分子軌道計算（MOPAC）から求めた双極子モーメントは2.37デバイである。イオン導電性溶媒としてエチルメチルカーボネート（EMC）を用い、同様にして得た双極子モーメントは0.887デバイである。また、リチウム塩にはビストリフロロメチルスルホニルイミド（LiTFSI）を用いた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

【表1】

表 1

| | 不燃性溶媒HFE7100 混合量（容量%） | イオン導電性溶媒EMC 混合量（容量%） |
|------|--------------------------|-------------------------|
| 実施例1 | 85 | 15 |
| 実施例2 | 80 | 20 |
| 実施例3 | 70 | 30 |
| 実施例4 | 60 | 40 |
| 実施例5 | 50 | 50 |
| 実施例6 | 40 | 60 |
| 実施例7 | 30 | 70 |
| 実施例8 | 20 | 80 |
| 実施例9 | 10 | 90 |
| 比較例1 | 0 | 100 |

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

[実施例10～14，比較例2～5]

不燃性フッ素化溶媒HFE7100の混合割合を80容量%，イオン導電性溶媒の混合割合を20容量%と一定として、イオン導電性溶媒の種類を変えた結果を表2に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

【表2】

表 2

| | <u>イオン導電性 溶媒</u> | イオン導電性溶媒の 双極子モーメント (デバイ) | 溶媒相 溶性 | 電解液 の状態 | 導電率 (mS/cm) | LiTFSI 濃度 (M) |
|-------|----------------------|--------------------------------|-----------|------------|----------------|------------------|
| 実施例10 | DMC | 0.759 | 相溶 | 相溶 | 0.84 | 1 |
| 実施例11 | DEC | 0.967 | 相溶 | 相溶 | 0.68 | 0.8 |
| 実施例12 | TFEMC | 2.231 | 相溶 | 相溶 | 0.25 | 0.6 |
| 実施例13 | BTFPC | 2.719 | 相溶 | 相溶 | 0.15 | 0.3 |
| 実施例14 | DOL | 1.256 | 相溶 | 分散 | 0.05 | 0.2 |
| 比較例2 | PC | 4.811 | 分離 | 分離 | 測定不可 | 調整不可 |
| 比較例3 | EC | 4.616 | 分離 | 分離 | 測定不可 | 調整不可 |
| 比較例4 | GBL | 4.228 | 分離 | 分離 | 測定不可 | 調整不可 |
| 比較例5 | BC | 5.009 | 分離 | 分離 | 測定不可 | 調整不可 |

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

[実施例37～39]

不燃性溶媒とイオン導電性溶媒混合時の気液相図を測定した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

[実施例37]

図12は不燃溶媒HFE7100とイオン導電性溶媒EMCの混合溶媒に関する気液相図である。この混合溶媒の場合、EMC混合割合が20容量%までは引火点がないことはすでに示したが、この混合割合では図12からこの混合溶媒の蒸気は93容積%以上が不燃溶媒HFE7100で占められており、蒸気の引火性が極めて低くなっていることが分かる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

以上のことから、不燃性フッ素溶媒とイオン導電性溶媒(可燃性溶媒)との混合溶媒の不燃化は、フッ素溶媒の高い蒸気による窒息作用が寄与していると考えられる。そのため

、フッ素溶媒との沸点の差 T (B.P.) が広いものほど引火点のなくなる範囲が広くなる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

[実施例54～56]

溶媒としてHFE7100にイオン導電性溶媒としてDMEを10容量%（実施例54），15容量%（実施例55），DMC10容量%とDME10容量%（実施例56）混合した際の電解液のリチウム塩（LiBE₂TI）濃度に対する導電率の変化を調べた。この結果を図18に示す。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

[実施例57，58]

HFE7100に対して以下の混合割合で2種のイオン導電性溶媒を混合した電解液を作製し、リチウム塩濃度依存性を調べた。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

（実施例57）：イオン導電性溶媒としてEMC15容量%，DME5容量%。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

（実施例58）：イオン導電性溶媒としてEMC10容量%，DME10容量%。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0116

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0116】

（実施例59）：イオン導電性溶媒としてDMC10容量%，DOL10容量%。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

（実施例60）：イオン導電性溶媒としてDME10容量%，DOL10容量%。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 6】

[実施例 7 0 ~ 7 3]

H F E 7 1 0 0 - D G M に第 3 のイオン導電性溶媒を混合した混合溶媒系についてリチウム塩濃度に対する導電率変化を調べた。いずれも容量比である。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 9】

D M C や D M E 等のイオン導電性溶媒を混合することによって、D G M が 1 0 容量 % と低い混合割合においても 1 M 以上のリチウム塩溶解能力を得ることが分かった。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 8】

[実施例 7 7 ~ 8 4]

H F E 7 1 0 0 - T G M 系に第 3 のイオン導電性溶媒を混合した場合の導電率を調べた。この結果を図 2 3 に示す。いずれも容量比である。

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 0】

【図 1】本発明の一実施例に係る不燃性電解液のリチウム塩濃度及び溶媒組成と導電率との関係を示す図である。

【図 2】本発明の一実施例に係る不燃性電解液のリチウム塩の種類とそれらの塩濃度と導電率との関係を示す図である。

【図 3】実施例 1 9 ~ 2 3 に係る円筒型電池の縦断面図である。

【図 4】実施例 2 4 ~ 2 8 に係る円筒型大容量電池の縦断面図である。

【図 5】引火点と可燃溶媒との関係を示す線図である。

【図 6】実施例 3 1 に係る円筒型電池の縦断面図である。

【図 7】実施例 3 1 の円筒型電池での負荷特性を示す図である。

【図 8】実施例 3 1 の円筒型電池の高電流値放電における放電電圧曲線の比較を示す図である。

【図 9】試験電池の縦断面図である。

【図 1 0】実施例 3 3 ~ 3 6 の各種添加溶媒の負荷特性の向上効果を示す図である。

【図 1 1】本発明に係る L i P F ₆ 無機リチウム塩添加量の負荷特性の向上効果を示す図である。

【図 1 2】温度と E M C 混合割合との関係を示す線図である。

【図 1 3】温度と D M C 混合割合との関係を示す線図である。

【図 1 4】温度と E M C 混合割合との関係を示す線図である。

- 【図15】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図16】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図17】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図18】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図19】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図20】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図21】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図22】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図23】導電率とLiBETI塩濃度との関係を示す線図である。
- 【図24】電池電圧と放電容量との関係を示す線図である。
- 【図25】電池容量とサイクル数との関係を示す線図である。
- 【図26】本発明に係る電気自動車の駆動システム構成図である。
- 【図27】本発明に係る保護回路図である。
- 【図28】本発明に係る電気自動車の制御システム図である。
- 【図29】本発明に係る電力貯蔵システム図である。

【手続補正26】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図5】

図 5

