

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4469934号
(P4469934)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0569 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 4

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 2

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-121202	(73) 特許権者	501315382
(22) 出願日	平成9年5月12日(1997.5.12)		ソルベイ・フルーオル・ウント・デリバー
(65) 公開番号	特開平10-50343		テ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンク
(43) 公開日	平成10年2月20日(1998.2.20)		テル・ハフツング
審査請求日	平成16年5月7日(2004.5.7)		ドイツ連邦共和国、デー－3 0 1 7 3 ハ
(31) 優先権主張番号	196 19 233:1		ノーバー、ハンス－ベックレル－アレー、
(32) 優先日	平成8年5月13日(1996.5.13)		2 0
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100069556
			弁理士 江崎 光史
		(74) 代理人	100092244
			弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

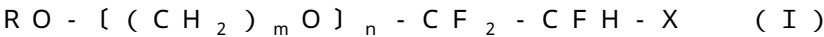
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安全性の向上したリチウム電池のための電解質溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弗素化溶媒を含む安全性の向上したリチウム電池のための電解質溶液であって、電解質溶液が、式(Ⅰ)：



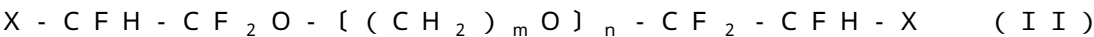
〔式中、Rは炭素原子数1～10の直鎖状アルキル基または炭素原子数3～10の枝分かれアルキル基であり、

Xは弗素、塩素または、エーテル酸素を含有していてもよい炭素原子数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

mは2～6の整数であり、そして

nは1～8の整数である。〕

で表される、部分的に弗素化されたエーテルの少なくとも1種類および/または式(Ⅱ)：



〔式中、X、mおよびnは上記の意味を有する。〕

で表される、部分的に弗素化されたエーテルの少なくとも1種類を、電解質溶液の全容量の5～70容量%のパーセンテージの有効量で含有することを特徴とする電解質溶液。

【請求項 2】

式(Ⅰ)および(Ⅱ)において、Xが弗素またはトリフルオロメチルである、請求項1に記載の電解質溶液。

【請求項 3】

式 (I) において、R がメチル基であり、X が弗素であり、m が 2 でありおよび n が 1 ~ 3 であり、そして式 (II) において、X が弗素であり、m が 2 でありおよび n が 1 ~ 3 である、請求項 1 または 2 に記載の電解質溶液。

【請求項 4】

式 (I) および / または (II) のエーテルの含有量が全電解質溶液の 20 ~ 50 容量 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の電解質溶液。

【請求項 5】

式 (I) および / または (II) の少なくとも 1 種類のエーテルの他に、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が電池に添加されている、請求項 1 に記載の電解質溶液。

10

【請求項 6】

式 (I) および / または (II) のエーテルを安定化するために、常圧で少なくとも 100 の沸点を有する脂肪族第三アミンが弗素含有エーテルに対して 0.1 ~ 1.0 重量 % 使用される、請求項 1 に記載の電解質溶液。

【請求項 7】

電池が請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の電解質溶液を収容する、安全性を向上させたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の産業上の利用分野】

本発明は安全性の向上したリチウム電池のための弗素含有溶媒およびそれを含む電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

環境保護および経済性の関係で、電池の分野では再充電可能な (二次) 電池の開発が試みられている。移動及び携帯可能なエレクトロニクス製品の重要な分野 [高品質カムコーダー (camcorder)、ポータブルコンピューター、自動車電話およびこれらの同類品] においては、リチウムイオン電池が金属水素化物電池のエネルギー密度のおよそ二倍でありそしてニッケル / カドミウム電池のエネルギー密度の約三倍であるので、非常に期待されている。他の興味の持たれる分野は電力駆動のための、例えば電導運転される都会用自動車のためにリチウムイオン二次電池を用いることである。

30

【0003】

現在の主な問題は、例えば過剰充電、過剰放電または漏電の結果として必ず生じる臨界的作動状態は従来はしばしば電子的観察によってしか防止することができないような、再充電可能なリチウム電池の安全基準である。

従来技術によると、リチウム二次電池では強い極性作用を示すヘテロ原子、例えば窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含む有機溶媒が非プロトン性電解質溶液を製造するために使用されている [例えば O. Popovych, R. P. T. Tomkins, Nonaqueous Solution Chemistry, John Wiley & Sons (1981) または G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, Nonaqueous Electrolytes Handbook, 第 1 巻 (1972)、第 II 巻 (1973)、Academic Press, ニューヨーク]。かゝる溶媒の代表例はエーテル類 (例えば 1, 2 - ジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン)、エステル類 (例えばプロピレン - カーボネート)、ニトリル類 (例えばアセトニトリル) およびラクトン類、スルホン類およびその他多くがある。

40

【0004】

低揮発性であるが残念ながら高粘度である若干の溶媒、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートまたはスルホラン (テトラメチレンスルホン) は燃え難いかまたは爆発性混合物を生じる傾向が少ない。高粘度であるために、これらの溶媒を用いて製造さ

50

れた電解質溶液の導電性は低く、それは特に比較的低い温度で著しい。更に、かゝる溶液中ではイオンの移動が遅いだけでなく、他のあらゆる物質の移動も遅過ぎる。

【0005】

高い導電性を達成するために、その極性のために塩に強い解離作用を示す少なくとも1種類の強い極性成分を含有する溶媒混合物が工業的には一般に使用されている。解離力の大体の定量的目安は誘電率である。かゝる高い極性の溶媒、例えば誘電率が25で67または40で90であり、水のそれ(25で78)にほぼ等しいプロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートは必ずむしろ高い粘度であるので、一般に1種類以上の低粘度成分を“希釈剤”として添加して使用される。代表的な希釈剤は例えば1,2-ジメトキシエタンまたはジメチルカーボネートである。しかしながらこれらは誘電率が非常に低い(1,2-ジメトキシエタンは約7であり、ジメチルカーボネートは約3である)。

10

【0006】

“希釈剤”成分の一連の欠点はその揮発性および、空気が侵入した場合に該揮発性に関連した発火性および爆発性にある。電解質溶液の電気化学的用途は常に電流が流れる際の発熱および、故障(例えば電気化学的成分の内または外での漏電)が生じた場合に、発火の危険も常にあるので、この欠点は実地において非常に重大である。例えば1,2-ジメトキシエタンの引火点は-6であり、爆発限界は1.6~10.4容量%である。

【0007】

再充電可能なリチウム電池は一般にカソードとしてリチウムと金属酸化物とより成る化合物(例えば Li_xMnO_2 または Li_xCoO_2)およびアノードとしてのリチウム金属を含有しており、リチウムはグラファイトとの層間化合物としてまたは炭素-またはグラファイト繊維と組合せて使用される。かゝる電池の開発に関する優れた報告書はK. Brandtによって作成されている[*Solid State Ionics* 69(1994)、第173~183頁、Elsevier Science B.V.]。

20

【0008】

安全性を高めるためには、カソード空間とアノード空間とを、規定の制限温度を超えた場合に孔が溶融封止される結果として自動的に電流が流れなくなるように設計された微細多孔質の隔壁で分離することができる。この種類の適する隔壁には例えばヘキスト・セラニーズ・コーポレーション(Hoechst Celanese Corporation)の一連のCelgard^(R)に含まれている。更にリチウム電池の安全性は、例えば過剰充電の間に発生するガスに反応する放圧スイッチ(pressure relief switches)によっておよび全く一般的には複雑な監視-および制御電子工学的手段によって向上し得る。また難燃性の燐-およびハロゲン含有添加物も適している。

30

【0009】

しかしながらこれらの全ての手段は、損傷が生じた場合に液状電解質溶液の低揮発性成分がやはり最終的に発火しそして続いて、例えば負の電極が発火する可能性を排除することができない。この場合には、例えば燃焼時にリチウムは水だけでなく慣用の消火剤に含まれる物質(例えば二酸化炭素)とも激しく反応するので、通常的手段では消火することができない火災が生じる。

【0010】

非常に最近の刊行物には、パーフルオロ化エーテルおよびパーフルオロアルカンがリチウム電池の電解質系のために提案されている(特開平7-249432号公報およびヨーロッパ特許出願公開第0,631,339号明細書)。これらは一般に熱的および化学的に非常に安定しているけれども、標準の電池用溶媒と混和し難い。更にこれらは一般に慣用のリチウム導電性塩を溶解する力が弱い。

40

【0011】

特開平7-249432号公報はリチウム二次電池のための電解質溶液において部分的に弗素化されたエーテルを使用することを開示している。しかしながら特に有利であると記載されているのは比較的に小さい分子量のエーテル類(例えば1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-3-オキサペンタン)であり、これは経験によると次の欠点を有して

50

いる：蒸気圧が高い、沸点が低い、リチウム導電性塩を溶解する力が弱くそして一般に引火点が非常に低い。例えば式 $\text{ROCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (R がメチルまたはエチル基である) で表される化合物の引火点は 10 以下であり、式 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ で表される高弗素化エーテルでさえたった 22 の引火点しか有していない。ジメチルカーボネートまたはエチルカーボネートと 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 2, 4 - ジオキサヘキサンとの混合物を 1 モル濃度の種々のリチウム導電性塩とリチウム二次電池において三回のサイクルで試験しそして使用可能であることを判った (M. Winter, Thesis Document, Technical University of Graz, "Filmbildung auf Lithium/Kohlenstoff-Intercalationsanoden" 1995 年 9 月)。

10

【0012】

この従来技術によると、電解質溶液の燃焼性の低下は、特に電解質溶液の粘度をバインダーまたはフィラーによって増すかまたは室温で実質的に固体であるポリマー電解質を用いることによって達成される。米国特許第 5, 169, 736 号明細書には、液状の電解質溶液を固化するために例えば有機系 - または無機系増粘剤 (ポリエチレンオキシド、 SiO_2 、 Al_2O_3 およびその他) が開示されている。沢山の極性基を持つ巨大分子をベースとするポリマー電解質、例えばポリエチレンオキシド (例えば著者 B. Scrosati, 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes (第二回ポリマー電解質の国際シンポジウム)、Elsevier、ロンドンおよびニューヨーク (1990) 参照) は、揮発性が低いために燃焼性が非常に低い。米国特許第 5, 393, 621 号明細書には、極性巨大分子が特に低い燃焼性である有機燐化合物を重合することによって形成されるポリマー電解質が開示されている。

20

【0013】

これら全てのゲル状乃至固体状の電解質の共通点は、その高い粘度の結果としてその中に溶解された塩のイオンの移動が液状電解質溶液におけるのより非常に少ないので、特に比較的低い温度では少なくとも殆どの工業的用途で要求される導電性をもは達成できないという事実にある。この理由でポリマー電解質を含有するアルカリ金属電池は例えば数十年に及ぶ集中的な研究活動にもかかわらず未だ経済的意義を達成することができていない。

【0014】

30

【発明の解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、上記の容易に燃焼しそして爆発する低粘度の“希釈剤”を含まず、結果として電解質含有装置の安定性を向上させ、それにもかかわらず低温ですら実地において使用することができる粘度挙動および導電性挙動を示す電解質溶液を提供することであった。

【0015】

従って以下の物性に特徴のあるリチウム電池用の安定な溶媒が緊急に必要とされている：

1. 熱安定性が高い。
2. 引火点が高い。
3. 蒸気圧が低いかまたは沸点が高い。
4. 粘度が低い。
5. 標準電池溶媒、例えば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との混和性がある。
6. 弗素含有リチウム導電性塩、例えば LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ を適切に溶解する。
7. 金属リチウムに対して高い安定性である。
8. 二酸化炭素に対しての溶解力が強い： CO_2 はリチウム - または LiC_n - アノードに保護膜を形成するのを促進する。

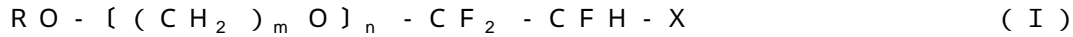
40

【0016】

【課題を解決するための手段】

50

驚くべきことにこの課題は、特定のグループの部分的に弗素化された脂肪族エーテルが上記の 1 ~ 8 に記載の要求を良好乃至卓越的に満足することを見出した。このものは原則として、弗素原子の他に水素原子、塩素原子およびエーテル酸素を含有していてもよい部分的に弗素化されたアルキル基にエーテル酸素を介して結合したアルキレン基を含有することに特徴のある化合物である。ここに規定する化合物は以下の式 (I) および (II) のエーテルである：



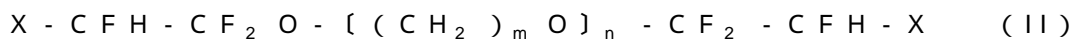
〔式中、R は炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状アルキル基または炭素原子数 3 ~ 10 の枝分かれアルキル基であり、

X は弗素原子、塩素原子または、エーテル酸素を含有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基であり、

m は 2 ~ 6 の整数でありそして

n は 1 ~ 8 の整数である。〕

および式 (II)



〔式中、X、m および n は上記の意味を有する。〕

本発明は式 (I) および / または (II) の化合物、特に X が弗素原子またはトリフルオロメチルである化合物を含有するリチウム電池の安全性を向上させるための電解質系に関する。R がメチル基であり、X が弗素原子であり、m が 2 でありそして n が 1 ~ 3 である式 (I) の弗素含有エーテルおよび X が弗素原子であり、m が 2 でありそして n が 1 ~ 3 である式 (II) の弗素含有エーテルが特に有利である。

【0017】

m が 2 に等しい化合物は、容易に入手できかつ安価なエチレングリコール - モノアルキルエーテル類またはエチレングリコールから製造できるので一般に有利である。X が塩素原子である化合物は、高温で塩素および弗素を放出しながら金属リチウムと反応して相応するリチウムハロゲン化物を形成し得るのであまり有利ではない。

【0018】

電解質系の本質的成分として式 (I) および / または (II) の化合物を用いると、電解質系が驚くほど低い粘度となりこれによってリチウム二次電池の安全性の問題が本発明によって解決される。式 (I) および (II) の物質は燃焼し難い高粘度の成分、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希釈剤として使用することができる。この様に、もはや実質的に燃焼しない非プロトン性電解質系が製造できる。式 (I) および / または (II) のエーテルの含有量は、電解質系の全容量を基準として一般に 5 ~ 70 容量%、好ましくは 20 ~ 50 容量% である。

【0019】

式 (I) および / または (II) に従う部分的に弗素化されたエーテルは非極性のまたは低い極性のガス、特に CO_2 、 N_2 、 N_2O 、 SF_6 、 SO_2 、 FCI または SO_2F_2 についての溶解力も改善する。これらのガスは、負の電極 / 電解質 - 界面で進行する反応にプラスの影響を及ぼすので、リチウム電池で保護ガスとして有利に使用できる〔例えば J. O. Besenhard、M. W. Wagner、M. Winter; J. Power Sources、44 (1993)、413 参照〕。

【0020】

反応性不純物 (例えば、水) がリチウム電池の運転に非常に低い濃度でも影響を及ぼすことは公知である。実地においては、かゝる不純物の総量は決して 50 ppm を超えるべきでない。上記の式 (I) および (II) によって規定される化合物の大きな長所は、これらが水や他の反応性不純物を蒸留によって容易に完全に除くことができる程に高い沸点を一般に有している点である。

【0021】

式 (I) および (II) に従うエーテルとプロピレンカーボネートとの混合物の粘度は、0 以下の温度でも高い導電性を保証するために、ヒドロペルフルオロアルカン類またはヒ

10

20

30

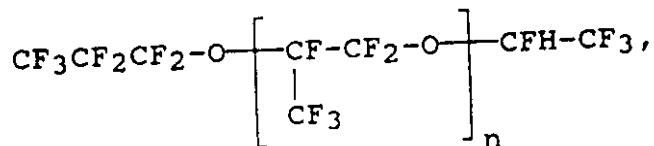
40

50

ドロペルフルオロエーテル類より成る群から選択される（少なくとも）１種類の、十分に弗素化された低粘度溶媒を添加することによって低減することができる。かゝる場合、部分的に容易に解離しそして大きな弗素含有アニオンを有する導電性塩、例えば $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ を使用するのが有利である。本発明に従って部分的に弗素化されたエーテルは、添加される比較的高い弗素化度の溶媒に対して相媒介物(Phase Vermittler)として作用する。粘度を下げるための特に有利な剤は例えば 1 H - ペルフルオロヘキサン（20 での動粘度：0.55 mm² / 秒、引火点 > 100）および 2, 3 - ジヒドロペルフルオロ - 5 - メチルペンタンである。これらの物質は空気と爆発性混合物を形成しない。このことは式

【0022】

【化1】



【0023】

〔式中、nは1または2である。〕

で表される弗素化エーテル類についても当て嵌まる。

表3から明らかな通り、式(I)および(II)によって表される化合物は200 以上で熱分解する傾向を有している。驚くべきことに、部分的に弗素化されたエーテルが非常に少量の脂肪族第三アミンによって非常に効果的に安定化できることを見出した。部分的に弗素化されたエーテルを基準として0.1～1.0重量%の程度の少量のアミン添加量でも、エーテルが分解し始める温度を60～100 程高めるのに充分である。第三アミンは100 以上の温度でも液相中に充分に残留する程に高沸点であるべきである。適する第三アミンは例えばトリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミンまたは1,6-ビス(ジメチルアミノ)ヘキサンである。芳香族アミン類はアノード酸化する傾向があるのであまり適していない。

【0024】

本発明は式(I)および(II)の化合物を脂肪族第三アミンで安定化する方法にも関する。

部分的に弗素化されたエーテル類の合成：

第一アルコールは、塩基触媒を用いる場合には、種々の弗素含有アルケン類と反応して部分的に弗素化したエーテルを形成する〔Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第4版、第VI/3巻、(1965)、120/121, Georg Thime Verlag, シュトゥットガルトおよびそれに引用された文献〕：



〔式中、Rは第一アルキル基でありそしてXは弗素原子、塩素原子またはパーフルオロアルキル、例えばCF₃である。〕

1 H - テトラフルオロエチル基を含む表1に示したエーテル類は相応するアルコール類とテトラフルオロエチレンとから合成される（触媒：KOH、溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド）。化合物CH₃O(CH₂)₂OCF₂CFClHはクロロトリフルオロエチレン〔沸点：146～147、1013 hPa；GC-純度：99.4%〕を用いて同様の方法で得られる。

【0025】

塩基性条件のもとでのアルコール類とヘキサフルオロプロペンとの反応では、一部のHFの放出が生じ、結果として式RO-CF=CF-CF₃（E/Z異性体）のエーテルが副生成物として生じる。この二次反応は反応を高圧のもとで実施することによって抑制でき

10

20

30

40

50

る〔H. KokkelebergおよびR. Pollet、Tenside Detergents 22 (1985)、1参照〕。化合物 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ はこの方法で製造される(GC-純度: 98.7%)。

【0026】

表1: グリコールモノアルキルエーテルとグルコール類とを原料とする1H-テトラフルオロエチルエーテル類の物性データ

【表1】

化合物	GC純度 (面積 %)	24℃で の密度 (g/ml)	沸 点 (℃/hPa)	動 粘 度 DIN-51562 (mm ² /秒) 20℃ 50℃	引 火 点 (℃)	F 含有量 (計算値) (%)	分 子 量 (計算値) [g/mol]
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.4	1.25	117/970	1.12 0.68	33.5 *)	43.2	176
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.3	1.20	129/970	1.18 0.74	36.5 *)	40.0	190
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.8	1.24	84/22	2.71 1.35	78.0 *)	34.5	220
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.4	1.22	106-107/0.4	5.44 2.31	115.5 **)	28.8	264
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	98.8	1.50	53/28	1.72 0.98	61.0 *)	58.0	262
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.1	1.43	96/18	4.09 1.86	104.0 **)	49.7	306
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	99.6	1.38	123/0.4	8.51 3.20	116.0 **)	43.4	350
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (n=6, 4)	---	1.30		40.3 10.5	124.0 **)	30.4	500 (M _w)

*) DIN 55680、精度±1

**) DIN 51758、精度±1

表2: 部分的に弗素化されたエーテルの安全性試験

【表2】

10

20

30

40

試験物質	燃焼性木片 を用いる引 火試験	試験後の状態	Liに対 して安 定性 [*]
$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$	燃焼、黄炎	腐食初期ガラス状	非反応
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼、黄炎	腐食初期ガラス状	非反応
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼、黄炎	腐食初期ガラス状	非反応
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼せず	---	非反応
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼せず	---	非反応
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼せず	---	非反応
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	燃焼せず	---	非反応
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$	燃焼せず	---	非反応
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFC}_1\text{H}$	燃焼、黄炎	腐食初期ガラス状	蒸気と 煙発生

10

*) 試験条件 :

頂部に加熱可能な滴加ロートを備えた 20 ml の石英ガラス製球状物より成る装置を、高減圧状態で手持式高性能ドライヤーにて注意深く加熱する。冷却しそしてアルゴンを充填した後に、この球状物に約 1 g のリチウムを充填し、次いで滴下ロートからアルゴンで飽和された 5 ml の試験用化合物を充填する。リチウムを加熱浴を用いて 190 で溶融しそして約 100 に予備加熱したエーテルをゆっくり滴加する。塩素含有エーテルだけがリチウムと反応して、 LiCl および LiF を生じる。

20

【 0027 】

部分的に弗素化されたエーテルの安定性の熱分析的試験 :

部分的に弗素化された代表的なエーテルの熱安定性を DSC (示差走査熱量測定装置) によって試験する。加熱速度は、20 で加熱を開始し、10 / 分である。

表 3 :

試験物質	分解出発 温度 [℃]	最高温度 度 [℃]	反応熱 [kJ/mol]
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	208	226	-67
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	200	220	-51
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ + 1% $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	282	295	-49
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $n=6.4$	240	250	-75
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ + 1% $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $n=6.4$	300	315	-70
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$	210	222	-73
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ + 1% $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	290	303	-70

結論 :

1 . 表 3 に挙げた部分的に弗素化されたエーテルの熱分解は原則として発熱的に進行する。

2 . これらの部分的に弗素化されたエーテルは少量の第三アミンによって有効に安定化され得る。

【 0 0 2 8 】

本発明に従うエーテルを含有する電解質系の導電性の測定 :

図 1 ~ 6 は + 4 0 ~ 約 - 5 0 の範囲内の温度の関数として導電性を示す。溶媒混合物、各成分の割合は容量% で示す。リチウム導電性塩はいずれの場合にも 1 M 濃度で使用する。

略字 :

E C : エチレンカーボネート

P C : プロピレンカーボネート

イミド : $\text{Li}^+ [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

【 0 0 2 9 】

【 実施例 】

電解質を製造するために、使用される溶媒成分を最初に次の様に製造する :

エチレンカーボネート（＞９９％、M e r c k社によって販売されている）を油圧式真空ポンプ中で蒸留し（沸点８５～９５）、活性化した分子フルイ（R o t h社製、孔の大きさ：４オングストローム）にて１５０で３日脱水しそして乾燥アルゴン雰囲気で６０にて貯蔵する（痕跡量の酸素を除くために、A G A社から市販される９９．９９６％純度のアルゴンを（９５％のアルゴンと５％の水素との混合物であり、A G A社から市販される工業的純度の）アルゴンW５で還元された（B A S F社市販の）酸化銅（Ⅰ）に最初に通し、次いで活性化された分子フルイで乾燥する）。

【００３０】

プロピレンカーボネート（純粋、A l d r i c h社）を１．５mの鏡面加工された充填塔を通して油圧式真空ポンプ中で蒸留し（沸点６４～６６）、乾燥したアルゴン雰囲気
10
室温にて活性化分子フルイの上に貯蔵する。精製および乾燥後に、この溶媒の残留水含有量はカール・フィッシャー法で測定する（例えば、三菱C A ０５自動滴定装置を使用する）。水含有量は１０ppm以下であるべきである。

【００３１】

弗化溶媒成分を活性化分子フルイ上で乾燥アルゴン雰囲気
20
で室温にて二三日の間に乾燥する。

電解質溶液はいわゆるS c h l e n k法によって乾燥アルゴン流中で製造し、保護ガス引込み手段を備えた使用されるガラス製装置を無色のブンゼンバーナーの炎の中で使用する前にアルゴンフラッシュ洗浄および油圧式真空ポンプでの減圧とを交互に繰り返しながら付着する湿気を除く。
20

【００３２】

実施例 1

リチウムイオン電池における造膜性成分としてエチレンカーボネートを基本成分とする安全な電池用電解質の製造：

４０容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）を５０容量%のエチレンカーボネートおよび１０容量%のプロピレンカーボネートに添加する。この溶媒混合物を攪拌下に２８７．１g（１mol）のリチウム-ビス（トリフルオロメタン-スルホン）イミド〔 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、＞９９．５％、３M C o m p a n y市販、高減圧下に１１０で４日乾燥〕に添加して、１リットルとする。この様にして製造された電解質は５０容量%のエチレンカーボネート、４０容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）および１０容量%のプロピレンカーボネートより成り、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ としては１モルである。この電解質はエチレンカーボネート成分を結晶析出することなしでも、良好な導電性と共に、－５０まで非常に有利な低温挙動を示し（図２）、広い“電気化学分野”において安定しており、リチウムが炭素中を進入する際に有利な挙動を示しそして引火を極めて困難にする。イミドをエチレンカーボネートに弗素化エーテルを添加せずに溶解した溶液は低温に対して不適當である（図１参照）。
30

【００３３】

実施例 2

導電性塩としてリチウム-ビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド〔 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 〕を含有するプロピレンカーボネートを基本成分とする安全な電池用電解質の製造：
40

３０容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）を７０容量%のプロピレンカーボネートに添加する。この溶媒混合物を攪拌下に２８７．１g（１mol）のリチウム-ビス（トリフルオロメタン-スルホン）イミド〔 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、＞９９．５％、３M C o m p a n y市販、高減圧下に１１０で４日乾燥〕に添加して、１リットルとする。製造された電解質は７０容量%のプロピレンカーボネートおよび３０容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）より成り、イミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ としては１モルである。この電解質は、良好な導電性と共に、－５０
50

まで非常に有利な低温挙動を示し（図3）、広い“電気化学分野”において安定しており、リチウムが炭素中を進入する際に有利な挙動を示しそして引火を極めて困難にする。この溶媒は所望の割合で互いに混合することができ（図4は30容量%のプロピレンカルボネートと70容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）とより成る電解質の導電性と温度との関係を示しており、リチウム-ビス（トリフルオロメタン-スルホン）イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）としては1モルである。

実施例3

導電性塩としてリチウム-ヘキサフルオロホスファート（ LiPF_6 ）を含有するプロピレンカーボネートを基本成分とする安全な電池用電解質の製造：

30容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）を70容量%のプロピレンカーボネートに添加する。この溶媒混合物を攪拌下に151.9g（1mol）のリチウム-ヘキサフルオロホスファート（ LiPF_6 、>99.9%、MerckまたはHashimotoが市販、予め乾燥することなく使用可能）に添加して、1リットルとする。製造された電解質は70容量%のプロピレンカーボネートおよび30容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル（ $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$ ）より成り、リチウム-ヘキサフルオロホスファートとしては1モルである。この電解質は、良好な導電性と共に-50℃まで非常に有利な低温挙動を示し（図5）、広い“電気化学分野”において安定しており、リチウムが炭素中を進入する際に有利な挙動を示しそして引火を極めて困難にする。

【0034】

実施例4

1モル溶液を、30容量%のプロピレンカルボネートと70容量%のモノグリコール-ビス（テトラフルオロエチル）エーテル並びに既に記載したイミドから製造する。導電性の測定については図6参照。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はイミドをエチレンカーボネートに弗素化エーテルを添加せずに溶解した溶液の低温挙動を示すグラフである。

【図2】図2は実施例1の電解質の低温挙動を示すグラフである。

【図3】図3は実施例2の電解質PC/ $\text{HC}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$ 70/30 1Mイミドの導電性と温度との関係図である。

【図4】図4は実施例2の電解質PC/ $\text{HC}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$ 30/70 1Mイミドの導電性と温度との関係図である。

【図5】図5は実施例3の電解質PC/ $\text{HC}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$ 70/30 1M LiPF_6 の導電性と温度との関係図である。

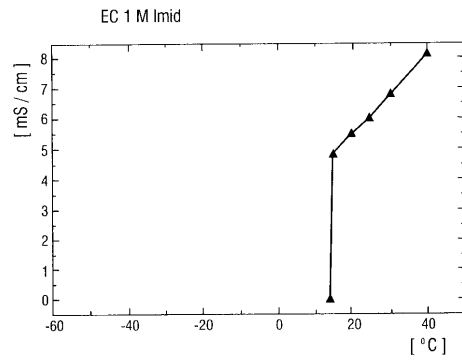
【図6】図6は実施例4の電解質PC/ $\text{HC}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$ 30/70 1Mイミドの導電性と温度との関係図である。

10

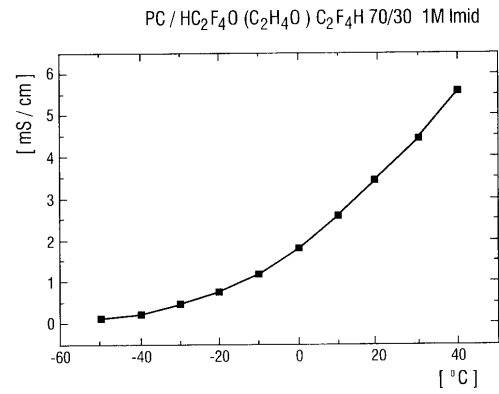
20

30

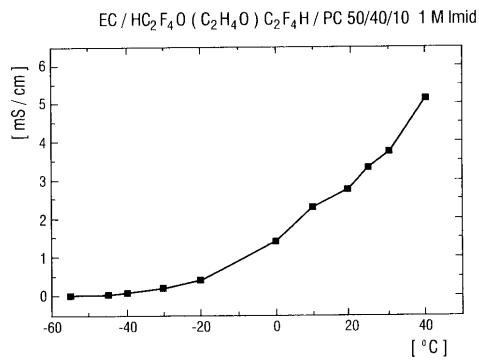
【 図 1 】



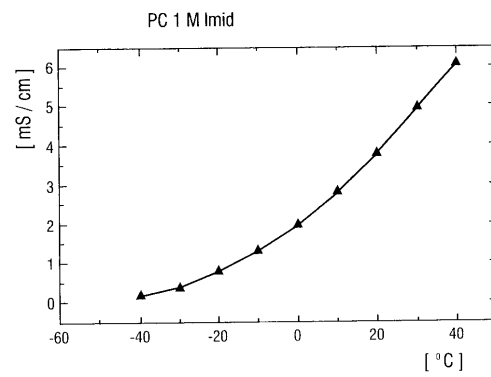
【 図 3 】



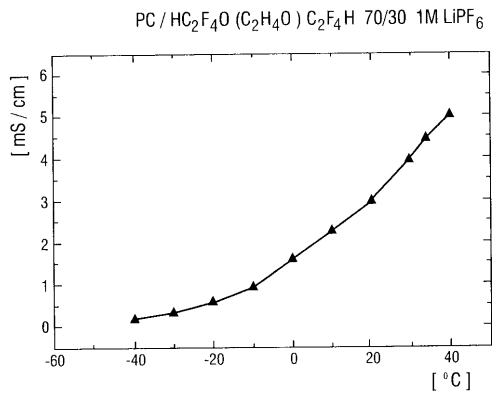
【 図 2 】



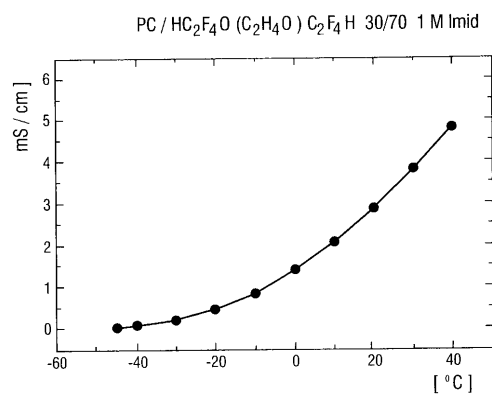
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ユルゲン・オットー・ベゼンハルト
オーストリア国、8010 グラーツ、ツェルタールガッセ、62
- (72)発明者 コンラート・フォン・ウエルナー
ドイツ連邦共和国、84518 ガルヒング、ウエールストラーセ、6
- (72)発明者 マルティン・ウインター
オーストリア国、8055 ノイザイエルスベルク、シユタインガッセ、6

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特開平01-117838(JP,A)
特開平08-037024(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/00