

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306749号
(P5306749)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F 1

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 10/0525 (2010.01)

HO 1 M 10/0525

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2008-233366 (P2008-233366)

(22) 出願日

平成20年9月11日 (2008.9.11)

(65) 公開番号

特開2010-67496 (P2010-67496A)

(43) 公開日

平成22年3月25日 (2010.3.25)

審査請求日

平成23年8月11日 (2011.8.11)

(73) 特許権者 304023318

国立大学法人静岡大学

静岡県静岡市駿河区大谷836

(73) 特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100117606

弁理士 安部 誠

(74) 代理人 100136423

弁理士 大井 道子

(74) 代理人 100115510

弁理士 手島 勝

(72) 発明者 藤波 達雄

静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立
大学法人静岡大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラファイト構造を有する炭素材料を活物質として用い、溶媒と支持電解質とを含む電解液を備えた電気化学デバイスであって、

前記溶媒は、BF₃に環状エーテルが配位したBF₃-環状エーテル錯体を主成分とする、電気化学デバイス。

【請求項2】

前記環状エーテルは：

置換基を有してもよいテトラヒドロフラン；および、

置換基を有してもよいテトラヒドロピラン；

から選択される一種または二種以上である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

10

【請求項3】

前記環状エーテルは、テトラヒドロピランである、請求項2に記載の電気化学デバイス

。

【請求項4】

前記環状エーテルは、2-メチルテトラヒドロフランである、請求項2に記載の電気化学デバイス。

【請求項5】

前記支持電解質はリチウム塩であり、リチウム二次電池として構成されている、請求項1から4のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム二次電池等の電気化学デバイスの構成要素として有用な電解液に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に、電池等の電気化学デバイスに用いられる電解液は、酸化および還元を受け難い性質を有することが好ましい。換言すれば、電位窓の広い電解液が好ましい。例えば、従来、リチウム二次電池に用いられる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒にリチウム塩（支持塩）を溶解させたものが用いられているが、リチウム二次電池の性能向上の観点から、かかるカーボネート系溶媒よりも酸化され難い溶媒を用いた電解液が望まれている。10

【0003】

ところで、三フッ化ホウ素（BF₃）は、ホウ素原子が電子求引性の強いフッ素原子3個と結合していることにより強い酸性を示す。BF₃を構成するホウ素の空軌道に有機分子が配位したBF₃錯体は、該錯体のBF₃部の有する強い電子求引性のため、上記配位した有機分子の電子がホウ素原子側に引き寄せられて該有機分子の耐酸化性が向上することが期待される。特許文献1には、ジメトキシエタン等の鎖状エーテルがBF₃に配位したBF₃錯体を溶媒として含有する電解液が記載されている。なお、特許文献2，3はBF₃錯体を電解液の添加剤として少量のみ使用するものであり、BF₃錯体を溶媒として使用するものではない。また、特許文献4には、環状エーテルを含む有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液にBF₃等のB-F結合を有する化合物を添加した有機電解液を構成要素とする電池が記載されているが、この電解液はBF₃等とエーテルとの錯体を利用するものではない。なお、特許文献4にはBF₃等とエーテルとが溶媒和し得ることが記載されているが、溶媒和と錯体形成とは明らかに異なる事象である。20

【0004】

【特許文献1】特開2008-94825号公報

【特許文献2】特開平11-149943号公報

【特許文献3】特開2000-138072号公報30

【特許文献4】特開平02-262270号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明者は、グラファイトを負極活物質とするリチウムイオン電池において、鎖状エーテルがBF₃に配位した錯体（BF₃-鎖状エーテル錯体）に支持電解質を溶解させた電解液を用いると、該電池の充放電によって上記グラファイトの層構造が損傷される場合があることを見出した。かかるグラファイト構造の損傷は、リチウムイオン電池の容量低下を招き、該電池の耐久性を損なう要因となり得る。なお、上記グラファイト構造の損傷は、BF₃-鎖状エーテル錯体を添加剤として少量のみ含む電解液では観察されず、該錯体を溶媒として高率で含む電解液を用いることにより初めて生じた新たな課題である。40

本発明は、BF₃錯体を主溶媒とする電解液であって、グラファイト構造を損傷し難い電解液を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、かかる電解液の製造方法および該電解液を備えた電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明によると、溶媒と支持電解質とを含む電解液が提供される。前記溶媒は、BF₃に環状エーテルが配位したBF₃-環状エーテル錯体を主成分とする。このBF₃-環状エーテル錯体は、単独の（すなわち、BF₃錯体を構成していない）環状エーテルよりも高い耐酸化性を示す。したがって、上記錯体を溶媒の主成分（すなわち主溶媒）として用50

いた電解液は、より広い電位窓を有するものとなり得る。かかる電解液は、各種の電気化学デバイス（例えば電池）に用いられる電解液として有用である。また、BF₃-ジメチルエーテル錯体等の鎖状エーテル錯体に支持電解質を溶解させた電解液では上述のようにグラファイトの損傷がみられたのに対し、本発明に係る電解液によると上記損傷が防止または軽減され得る。これは、環状エーテル構造は鎖状エーテル構造に比べて嵩高いため、BF₃-環状エーテル錯体がグラファイトの層間に進入しにくいこと等によるものと推察される。したがって、本発明に係る電解液は、少なくとも一部にグラファイト構造を有する炭素材料を電極活物質に用いた電池（例えばリチウムイオン電池）に特に好ましく使用されるほか、その他の種々の電気化学デバイスの電解液として有用である。

【0007】

10

BF₃-環状エーテル錯体を構成する環状エーテルは、例えば、置換基を有してもよいテトラヒドロフランおよび置換基を有してもよいテトラヒドロピランから選択される一種または二種以上であり得る。好ましい一態様では、前記環状エーテルが、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）およびテトラヒドロピラン（THP）から選択される一種または二種以上である。これらの環状エーテルは容易に入手または合成することができる。なかでも2MeTHFおよびTHP（特にTHP）は、より耐酸化性に優れたBF₃錯体を形成し得るので好ましい。

【0008】

20

本発明によると、また、ここに開示されるいずれかの電解液を備える電池（典型的には二次電池）が提供される。特に、グラファイト構造を有する炭素材料を電極活物質に用いて構築された電池であることが好ましい。かかる電池においては、本発明に係る電解液を用いることによる効果（例えば、グラファイト構造の損傷を抑える効果）がよりよく発揮され得る。上記電解液を備えた電池の好適例として、前記支持電解質がリチウム塩であり、グラファイト構造を有する炭素材料を電極活物質（典型的には負極活物質）に用いたりチウム二次電池が挙げられる。

【0009】

30

本発明によると、また、ここに開示されるいずれかの電解液を製造する方法が提供される。その方法は、前記環状エーテルとは異なる被置換エーテルがBF₃に配位したBF₃-被置換エーテル錯体（例えば、BF₃-ジエチルエーテル錯体）と環状エーテルとを混合し、その後、前記被置換エーテルを反応系内から除去することにより、前記BF₃-環状エーテル錯体を得ることを包含する。また、前記BF₃-環状エーテル錯体と前記支持電解質とを混合することを包含する。かかる方法によると、任意のBF₃-被置換エーテル錯体（常温で液状であって入手または合成が容易な錯体を選択することが好ましい。）と、目的とするBF₃-環状エーテル錯体の構造に対応した環状エーテルとのエーテル交換反応を利用して、種々のBF₃-環状エーテル錯体を容易に合成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

40

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において特に言及している内容以外の技術的事項であって本発明の実施に必要な事項は、従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書によって開示されている技術内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0011】

ここに開示される電解液は、BF₃-環状エーテル錯体を主溶媒とすることによって特徴づけられる。換言すれば、電解液を構成する溶媒のうちの主成分、すなわち50質量%以上が、一種または二種以上のBF₃-環状エーテル錯体からなる。ここで、BF₃-環状エーテル錯体とは、BF₃部と環状エーテル部と有し、そのエーテル環を構成する酸素原子の孤立電子対がBF₃部のホウ素原子の空軌道に配位した錯体をいう。この錯体の構造は、¹³C-NMR測定、¹H-NMR測定等の手法により同定することができる。環状エーテルとBF₃が錯体を形成していること（例えば、単に溶媒和した状態ではないこと）は、NMRスペクトルにおける化学シフトから確認することができる。

50

【0012】

上記エーテル環は、少なくとも一つのエーテル性酸素を環構成原子として有する構造部分である。エーテル環を構成する原子の数は5～8であることが好ましく、5または6であることがより好ましい。上記環状エーテル部は、環構成原子として二つ以上のエーテル性酸素を有してもよく、あるいはエーテル性酸素に加えて硫黄(S)、窒素(N)等のヘテロ原子をさらに有してもよい。上記環構成原子として单一のエーテル性酸素を有し、他は炭素原子であることが好ましい。飽和環状エーテルおよび不飽和環状エーテルのいずれであってもよいが、飽和環状エーテルであることがより好ましい。上記エーテル環は、環に結合した一または二以上の置換基を有してもよく、該置換基を有しなくてもよい。置換基を有する場合、該置換基の好適例としては、炭素数1～6(好ましくは1～3、より好ましくは1～2、典型的には1)のアルキル基およびアルコキシ基が挙げられる。

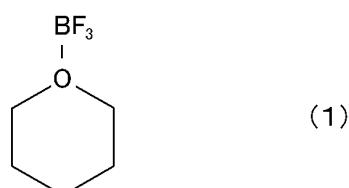
10

【0013】

上記BF₃-環状エーテル錯体は、例えば、下記式(1)～(6)で表わされる化合物からなる群から選択される一種または二種以上であり得る。

【0014】

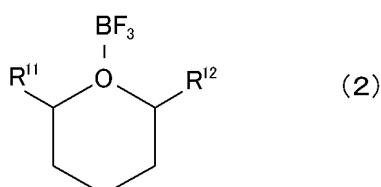
【化1】



20

【0015】

【化2】

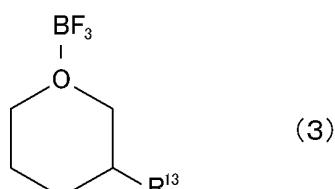


30

(式中、R¹¹は炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～3のアルコキシ基から選択されるいづれかであり、R¹²は水素原子、炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～3のアルコキシ基から選択されるいづれかである。)

【0016】

【化3】

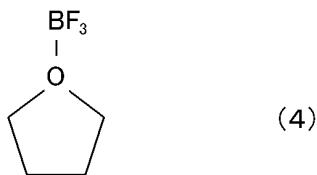


40

(式中のR¹³は、炭素数1～3のアルキル基から選択されるいづれかである。)

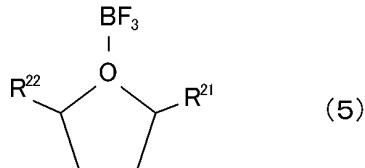
【0017】

【化4】



【0018】

【化5】

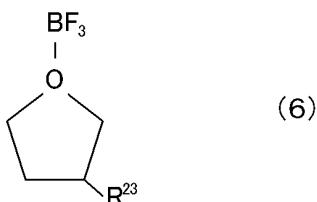


10

(式中、R²¹は炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～3のアルコキシ基から選択されるいづれかであり、R²²は水素原子、炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～3のアルコキシ基から選択されるいづれかである。)

【0019】

【化6】



20

(式中のR²³は、炭素数1～3のアルキル基から選択されるいづれかである。)

30

【0020】

式(1)、(4)のようにエーテル環上に置換基を有しない環状エーテルのBF₃錯体は、該環状エーテルの入手が容易であるので製造上有利である。なかでも、式(1)で表わされるBF₃-テトラヒドロピラン錯体を溶媒(典型的には主溶媒)として含む電解液は、5Vを大きく上回る酸化電位を有する電解液となり得るので好ましい。かかる電解液は、例えば、5V級電池に使用される電解液として有用である。

【0021】

式(2)、(3)、(5)、(6)のようにエーテル環上に一または二以上の置換基を有する環状エーテルのBF₃錯体は、上記置換基を有しないものに比べて環状エーテル部の嵩高さが大きい。したがって、かかるBF₃錯体を溶媒(典型的には主溶媒)として含む電解液によると、グラファイトの損傷がより高度に防止され得る。また、置換基を有しない環状エーテルに置換基を導入すると、分子の対称性が崩れることにより結晶性が低下し、これにより融点が低下し得る。したがって、置換基を有する環状エーテルのBF₃錯体は、置換基を有しない環状エーテルのBF₃錯体に比べて、より低い融点を示すものとなり得る。BF₃-環状エーテル錯体の融点が低くなることは、例えば、該錯体を溶媒(典型的には主溶媒)として含む電解液の低温特性の点において有利である。また、上記置換基の導入により、置換基を有しない環状エーテルに比べて酸化電位が向上し得る。

40

【0022】

ここに開示される電解液を構成するBF₃-環状エーテル錯体は、例えば、原料有機物(典型的には、目的とする錯体の構造に対応した環状エーテル)にBF₃ガスを通気する

50

ことにより製造することができる。

【0023】

また、上記 $B F_3$ - 環状エーテル錯体の好ましい製造方法として、目的とする $B F_3$ - 環状エーテル錯体に対応する環状エーテルと、該環状エーテルとは異なる被置換エーテルが $B F_3$ に配位した $B F_3$ - 被置換エーテル錯体とを混合した後、前記被置換エーテルを反応系内から除去する方法が挙げられる。この方法は、 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体と環状エーテルとのエーテル交換反応を利用するものである。かかる製造方法は、 $B F_3$ ガスを通気する上記方法に比べて、使用する材料の取扱いが容易であるという利点を有する。

【0024】

上記式(4)で表わされる $B F_3$ - THP 錯体を製造する場合を例として、上記エーテル交換反応を利用した製造方法を具体的に説明する。すなわち、 $B F_3$ - ジエチルエーテル錯体($B F_3$ - 被置換エーテル錯体)と THP(目的物の構造に対応した環状エーテル)とを混合し、 $B F_3$ - ジエチルエーテル錯体のジエチルエーテル部を THP で置換することにより、目的物たる $B F_3$ - THP 錯体が合成される。より具体的には、例えば、 $B F_3$ - ジエチルエーテル錯体と THP とを混合し(混合工程)、その混合物を不活性ガス(例えばアルゴンガス)雰囲気下で攪拌し、さらに減圧下で加熱することによりジエチルエーテルを反応系内から除去する(除去工程)。

【0025】

$B F_3$ - 被置換エーテル錯体としては、常温で液状であるものを好ましく使用し得る。ここで、「常温で液状」とは、25において流動性がある状態をいう。かかる $B F_3$ - 被置換エーテル錯体は、環状エーテル(典型的には常温で液状)との混合が容易であり、且つ取扱いがよいので好ましい。 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体のエーテル部は上記除去工程により反応系内から除去(例えば減圧蒸留により除去)されるため、該除去工程において除去されやすいエーテルが $B F_3$ に配位してなる $B F_3$ - 被置換エーテル錯体が好ましく使用される。特に限定するものではないが、上記被置換エーテルとしては、沸点が例えば -50 ~ 70 の範囲にあるものが好ましい。また、分子量が例えば 40 ~ 200(より好ましくは 46 ~ 150)の範囲にある被置換エーテルが好ましい。

好ましく用いられる被置換エーテルの種類は、該エーテルと置換する環状エーテルの種類等によっても異なり得るが、通常は、ジエチルエーテルまたはジメチルエーテルを好ましく採用することができる。ジエチルエーテルを用いることが特に好ましい。 $B F_3$ - ジエチルエーテル錯体は市販品として入手可能であるからである。

【0026】

上記混合工程において、 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体と環状エーテルとの混合比は特に限定されない。通常は、 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体 : 環状エーテルのモル比を凡そ 1 : 0.5 ~ 2.0 とすることが適当であり、例えば 1 : 0.9 ~ 1.5(典型的には 1 : 1 ~ 1.3)程度とすることが好ましい。 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体に対して環状エーテルを当量よりも多めに(例えば、モル数で 5 ~ 30% 程度過剰に)混合することにより、 $B F_3$ - 環状エーテル錯体を効率よく生成させることができる。

【0027】

$B F_3$ - 被置換エーテル錯体と環状エーテルとを混合した後に該混合物を攪拌する際の温度は特に限定されない。通常は、反応系を液状に維持し得る温度(換言すれば、上記エーテル交換反応を液相反応として進行させ得る温度)とすることが適当であり、例えば 0 ~ 80 程度の温度を好ましく採用し得る。エネルギーコスト等の観点から室温(典型的には 10 ~ 30 程度)で攪拌してもよく、エーテル交換反応の進行促進等のために加温条件下(例えば 35 ~ 60)で攪拌してもよい。

【0028】

上記除去工程において、 $B F_3$ - 被置換エーテル錯体の被置換エーテル部を反応系内から除去する方法としては、例えば、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを流通させる方法、加熱する方法、減圧する方法等を挙げることができる。これらの方法を適宜組み合わせて用いてもよい。

10

20

30

40

50

上記不活性ガスを流通させる除去方法において使用する不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス等を例示することができる。かかる不活性ガスを流通させる際には、上記混合物を室温～60度で攪拌することが好ましい。攪拌時間は特に限定されないが、通常は50時間以上（例えば50時間～150時間程度）とすることが適当である。また、上記加熱による除去方法において、好ましい加熱温度は、使用するBF₃-被置換エーテル錯体や環状エーテルの種類によって異なり得るが、通常は40～90の範囲とすることが適当である。また、上記減圧による除去方法において、好ましい減圧度は、使用するBF₃-被置換エーテル錯体や環状エーテルの種類によって異なり得るが、通常は2.5×10⁻⁴～700×10⁻⁴Pa（概ね200mmHg～500mmHg）程度とすることが適当である。

10

【0029】

本発明に係る電解液は、ここに開示されるいづれかのBF₃-環状エーテル錯体（ここに開示されるいづれかの方法により製造されたBF₃-環状エーテル錯体であり得る。）を主溶媒として含む。電解液を構成する溶媒の60質量%以上がBF₃-環状エーテル錯体であることが好ましく、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。上記溶媒の実質的に全部がBF₃-環状エーテル錯体であってもよい。なお、環状エーテルの構造が異なる複数のBF₃-環状エーテル錯体を含む場合には、それらの合計量が溶媒全体に占める割合が上記範囲にあることが好ましい。

【0030】

ここに開示される電解液は、上記BF₃-環状エーテル錯体以外の溶媒を副成分（副溶媒）として含有し得る。例えば、BF₃-環状エーテル錯体の融点が10よりも高い場合（複数種のBF₃-環状エーテル錯体を含む組成においては、それらの錯体の混合物が10以上で凝固する場合）には、当該BF₃-環状エーテル錯体よりも融点の低い溶媒を副溶媒として使用することが好ましい。BF₃-環状エーテル錯体と均一に混合し得る溶媒を選択することが好ましい。

20

【0031】

かかる副溶媒として使用し得る材料としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類；エチルメチルエーテル、ジブロピルエーテル等のエーテル類；メトキシプロピオニトリル、アセトニトリル等のニトリル類；酢酸メチル等のエステル類；トリエチルアミン等のアミン類；メタノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；等が例示される。これらのうち一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでもカーボネート類から選択される一種または二種以上が好ましく使用され得る。上記副溶媒として環状エーテルを用いてもよい。例えば、主溶媒として使用するBF₃-環状エーテル錯体に加えて、該錯体に対応する環状エーテルを副溶媒として含む電解液であり得る。上記副溶媒として使用し得る材料の他の例として、環状エーテル以外の有機物質（例えば鎖状エーテル）がBF₃に配位したBF₃錯体が挙げられる。

30

【0032】

ここに開示される電解液に含まれる支持電解質は、上記BF₃-環状エーテル錯体を主成分とする溶媒に溶解するものであればよく、特に限定されない。上記電解液は、その用途に応じて適切な支持電解質を含有するものであり得る。例えば、各種のリチウム塩、ナトリウム塩、四級アンモニア塩等を支持電解質として用いることができる。支持電解質としてリチウム塩を含む電解液が特に好ましい。かかる組成の電解液は、リチウム二次電池（リチウムイオン電池等）の電解液として有用なものであり得る。

40

【0033】

上記リチウム塩としては、リチウム二次電池の電解液において支持電解質として機能し得ることが知られている各種のリチウム塩を用いることができる。ここに開示される電解液は、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂（以下、「LiTF」）と表記することがある。）、LiN(SO₂C₂F₅)₂（以下、「LiBETI」）

50

」と表記することがある。), LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiC(SO₂CF₃)₃, LiClO₄等から選択される一種または二種以上のリチウム塩を支持電解質として含む電解液であり得る。

【0034】

支持電解質の濃度は特に限定されないが、通常は、少なくとも25において支持電解質が安定して溶解し得る(例えば、該電解質の析出等が認められない)程度の濃度とすることが好ましい。例えば、1kgの電解液中に支持電解質を凡そ0.1モル以上(例えば凡そ0.1~3モル)含有する電解液が好ましく、凡そ0.2モル以上(例えば凡そ0.2~2モル)含有する電解液がより好ましい。

【0035】

このような組成の電解液は、例えば、BF₃-環状エーテル錯体を用意し、該錯体と支持電解質とを混合することにより好ましく調製することができる。ここで、上記BF₃-環状エーテル錯体は、上記エーテル交換反応を利用してBF₃-環状エーテル錯体を製造することにより用意され得る。電解液の溶媒としてBF₃-環状エーテル錯体と他の溶媒とを併用する場合には、これらの混合溶媒と上記支持電解質とを混合すればよい。あるいは、溶媒構成成分の一部にリチウム塩を溶解させ、そのリチウム溶液と残りの溶媒構成成分とを混合してもよい。かかる混合操作は、乾燥した不活性ガス(例えば窒素ガス)雰囲気中で行うことが好ましい。

【0036】

ここに開示される電解液は、各種の電気化学デバイス(電池、センサ等)の電解液として利用され得る。好ましくは電池用の電解液として使用される。ここで「電池」とは、電気エネルギーを取り出し可能な蓄電デバイス一般を指す用語であって、一次電池および二次電池を含む概念である。また、「二次電池」とは、リチウム二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する概念である。特に、リチウム二次電池(典型的にはリチウムイオン電池)の電解液として好適である。

【0037】

上記リチウム二次電池は、一般に、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な電極活物質を備えた正極および負極が電解液とともに容器(ラミネートフィルム製の容器等であり得る。)に収容された構成を有する。

正極活物質としては、一般的なリチウム二次電池に用いられる層状構造の酸化物系正極活物質、スピネル構造の酸化物系正極活物質等を用いることができる。例えば、リチウムコバルト系複合酸化物(例えばLiCoO₂)、リチウムニッケル系複合酸化物(典型的にはLiNiO₂)、リチウムマンガン系複合酸化物(例えばLiMn₂O₄)等を主成分とする正極活物質を用いることができる。上記正極は、このような正極活物質を、必要に応じて導電材、結着剤(バインダ)等とともに正極合材として正極集電体に付着させた形態であり得る。導電材としては、カーボンブラック(アセチレンブラック等)のような炭素材料、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いることができる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)等のフッ素系樹脂を好ましく用いることができる。正極集電体としては、アルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレススチール等を主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体等を使用することができる。

【0038】

負極活物質としては、例えば、天然グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ(mesocarbon microbeads; MCMB)、高配向性グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite; HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料を用いることができる。負極活物質の他の例として、リチウム、スズ等の単体または合金のような金属材料が挙げられる。さらに他の例として、金属酸化物(例えばLi₄Ti₆O₁₂等のチタン酸リチウム)、金属硫化物、金属窒化物のような金属化合物が挙げられる。上記負極は、このような負極活物質を、必

10

20

30

40

50

要に応じて結着剤（バインダ）等とともに負極合材として負極集電体に付着させた形態であり得る。結着剤としては、正極と同様のもの等を使用することができる。負極集電体としては、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレススチール等を主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体等を使用することができる。

【0039】

ここに開示される電解液は、正極および負極の少なくとも一方（典型的には、少なくとも負極）において、少なくとも一部にグラファイト構造を有する炭素材料（天然グラファイト等）が電極活物質として用いられた構成のリチウム二次電池に好ましく適用され得る。かかるリチウム二次電池では、BF₃-鎖状エーテル錯体からなる溶媒に支持電解質を溶解させた電解液を用いると上記グラファイト構造が損傷しやすくなるところ、本発明の電解液によれば上記損傷を防止または抑制し得るためである。負極活物質として実質的にグラファイトのみを用いた電極を備えるリチウム二次電池への適用が特に好ましい。10

なお、本発明の電解液を採用することにより上記のようにグラファイト構造の損傷を防止する効果は、グラファイト構造を有する炭素材料を活物質として用いた他の（すなわちリチウム二次電池以外の）電気化学デバイスにおいても同様に発揮され得る。

【0040】

ここに開示されるリチウム二次電池の代表的な構成では、上記正極と上記負極との間にセパレータが介在されている。セパレータとしては、一般的なリチウム二次電池に用いられるセパレータと同様のものを用いることができ、特に限定されない。例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる多孔質シート、不織布等を用いることができる。リチウム二次電池の形状（容器の外形）は特に限定されず、例えば、円筒型、角型、コイン型等の形状であり得る。20

【0041】

以下、本発明に関する実施例につき説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0042】

<例1：BF₃-THP錯体を溶媒とする電解液>

テトラヒドロピラン（THP）3.00gとBF₃-ジエチルエーテル錯体3.95gとを反応容器に仕込み、窒素ガスフロー下、45℃で3日間攪拌することでエーテル交換反応を進行させた。その後、減圧蒸留を2回行って、BF₃-THP錯体3.21gを無色の液体として得た。30

得られたBF₃-THP錯体につき¹H-NMRおよび¹³C-NMR測定を行い、それらのNMRスペクトルから目的のBF₃-THP錯体が合成されたことを確認した。このBF₃-THP錯体の融点は-18.2℃であった。スペクトルデータを以下に示す。また、¹H-NMRの結果を図1に示す。さらにIR測定を行った結果を図2に示す。

【0043】

【化7】

BF₃-THP

¹H-NMR(CDCl₃): 4.2ppm(OCH₂CH₂CH₂), 1.85ppm(OCH₂CH₂CH₂),
1.73ppm(OCH₂CH₂CH₂)

¹³C-NMR(CDCl₃): 73.3ppm(OCH₂CH₂CH₂), 24.7ppm(OCH₂CH₂CH₂),
21.5ppm(OCH₂CH₂CH₂)

【0044】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内において、上記で得られた錯体にLiPF₆を添加し、24時間攪拌混合して、BF₃-THP錯体にLiPF₆が0.5mol/kg（これを「0.5M」と表すこともある。以下同様。）の濃度で溶解した電解液を調製した。同様にして、BF₃-THP錯体に0.5mol/kgのLiTFSIが溶解した電4050

溶液を調製した。

【0045】

<例2：BF₃-THF錯体を溶媒とする電解液>

市販の三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン(BF₃-THF)錯体を減圧蒸留し、金属リチウムで処理を行い精留を行って精製した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内において、上記で精製したBF₃-THF錯体(融点 -3.7)にLiPF₆を添加し、24時間攪拌混合して、BF₃-THF錯体に0.1mol/kgのLiPF₆が溶解した電解液を調製した。同様にして、BF₃-THF錯体に0.1mol/kgのLiBF₄が溶解した電解液を調製した。さらに、BF₃-THF錯体にLiTFSIが、0.1mol/kg、0.5mol/kg、1.0mol/kg、2.0mol/kgの濃度でそれぞれ溶解した電解液を同様にして調製した。
10

【0046】

<例3：BF₃-2MeTHF錯体を溶媒とする電解液>

2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)5.9gとBF₃-ジエチルエーテル錯体10.0gとを反応容器に仕込み、窒素ガスフロー下、40で2日間攪拌することでエーテル交換反応を進行させた。その後、減圧蒸留、金属リチウム処理および精留を行って、BF₃-2MeTHF錯体4.6gを無色の液体として得た。

得られたBF₃-2MeTHF錯体の¹H-NMRおよび¹³C-NMRを測定し、その結果から目的のBF₃-2MeTHF錯体が合成されたことを確認した。このBF₃-2MeTHF錯体の融点は-37.5であった。スペクトルデータを以下に示す。
20

【0047】

【化8】

BF₃-2MeTHF

¹H-NMR(CDCl₃): 4.9ppm(s:OCHCH₃), 4.3ppm(d:CH₂OCHCH₃),
 2.4ppm(q:OCHCH₃CHH),
 2.2ppm(q:OCHCH₃CH₂CH₂)
 1.8ppm(q:OCHCH₃CHH), 1.48ppm(d:CH₂OCHCH₃)
30
¹³C-NMR(CDCl₃): 84.1ppm(OCHCH₃C), 72.6ppm(COCHCH₃),
 32.9ppm(OCHCH₃C), 24.3ppm(OCHCH₃CC),
 20.3ppm(OCHCH₃)

【0048】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内において、上記で得られた錯体にLiPF₆を添加し、24時間攪拌混合して、BF₃-2MeTHF錯体に0.1mol/kgのLiPF₆が溶解した電解液を調製した。同様にして、BF₃-2MeTHF錯体に0.5mol/kgのLiTFSIが溶解した電解液を調製した。
40

【0049】

【表1】

表 1

溶媒	支持電解質	支持電解質濃度 [mol/kg]	略号
THP	LiPF ₆	0. 5	0. 5M LiPF ₆ THP·BF ₃
THP	LiTFSI	0. 5	0. 5M LiTFSI THP·BF ₃
THF	LiPF ₆	0. 1	0. 1M LiPF ₆ THF·BF ₃
THF	LiTFSI	0. 1	0. 1M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	0. 5	0. 5M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	1. 0	1. 0M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	2. 0	2. 0M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiBF ₄	0. 1	0. 1M LiBF ₄ THF·BF ₃
2MeTHF	LiPF ₆	0. 1	0. 1M LiPF ₆ 2MeTHF·BF ₃
2MeTHF	LiTFSI	0. 5	0. 5M LiTFSI 2MeTHF·BF ₃

10

【0050】

[電気化学的安定性の評価]

例1～3で調製した電解液(表1参照)のうち、支持電解質としてLiPF₆を含む電解液について酸化電位を測定した。酸化電位の測定は、作用極に白金、対極および参照極に金属リチウムを用いた密閉二極式セルを使用して、リニアスイープボルタメトリー法により行った。測定の際、作用電極の電位を浸漬電位から高電位側に掃引した。測定温度は30℃、掃引速度は0.1mV/秒とした。対照として、各電解液の溶媒をBF₃-環状エーテル錯体から対応する環状エーテルに変更した組成の電解液を調製し、同様に酸化電位を測定した。それらの結果を表2に示す。

20

【0051】

【表2】

表 2

BF ₃ -環状エーテル錯体	酸化電位	環状エーテル	酸化電位
BF ₃ -THF	4. 8V	THF	4. 3V
BF ₃ -2MeTHF	5. 3V	2MeTHF	4. 7V
BF ₃ -THP	5. 5V	THP	5. 3V

30

【0052】

表2からわかるように、THF、2MeTHFおよびTHPのいずれの環状エーテルのBF₃錯体においても、対応する環状エーテル(対照)に比べて酸化電位が明らかに上昇した。換言すれば、電気化学的安定性が向上した。特に、2MeTHFおよびTHPのBF₃錯体は、5Vを上回る耐酸化性を有するものであった。この結果は、これらの錯体を5V級の二次電池の電解液として使用し得ることを示唆するものである。また、THFのエーテル環の2位にメチル基が導入された構造を有する2MeTHFのBF₃錯体は、THFのBF₃錯体に比べてより高い耐酸化性を示すことが確認された。

40

【0053】

[イオン伝導性評価]

例1で調製した電解液のイオン導電率[S/cm]を測定した。測定は、ステンレススチール(SUS)電極を備えた密閉二極式セルを使用して交流インピーダンス法により行った。測定温度を段階的に上げ、各温度においてイオン導電率を測定した。対照として、各電解液の溶媒をBF₃-環状エーテル錯体から対応する環状エーテルに変更した組成の電解液のイオン導電率を同様に測定した。得られた結果を以下の表および図3に示す。

【0054】

【表3】

表 3

0.5mol/kg LiPF ₆ THP·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	0.01
-21	0.46
1	2.43
20	5.85
40	9.52
60	12.6
80	19.1

10

【0055】

【表4】

表 4

0.5mol/kg LiTFSI THP·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	0.03
-20	0.35
0.2	5.64
21	19.9
40	32.6
60	43.7
80	56.0

20

30

【0056】

【表5】

表 5

0.5mol/kg LiPF ₆ THP	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	6.54
-20	10.3
0	13.8
20	16.5
40	18.8
60	20.5
80	21.3

40

50

【0057】

【表6】

表 6

0.5mol/kg LiTFSI THP	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	0.16
-20	0.92
0.2	3.12
21	5.08
40	5.57
60	5.86
80	5.92

10

【0058】

これらの図表に示されるように、BF₃-THPに0.5MのLiPF₆が溶解した電解液は、BF₃-THPの融点が-18.2と比較的高いにも拘わらず、-20においてもイオン導電率が10⁻¹mS/cmオーダーという、比較的良好なイオン伝導性を示した。また、BF₃-THPに0.5MのLiTFSIが溶解した電解液は、室温以上の温度域においてイオン導電率が10mS/cmオーダーという、EC-DEC系溶媒（カーボネット系溶媒）を用いた従来の一般的なリチウム二次電池用電解液よりも高いイオン伝導性を示した。

20

【0059】

例2で調製した電解液のイオン導電率[mS/cm]を上記と同様にして測定した。また、対照として、支持電解質を含まないBF₃-THF錯体のイオン導電率を同様に測定した。得られた結果を以下の表および図4に示す。

【0060】

30

【表7】

表 7

0.1mol/kg LiPF ₆ THF-BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	1.2×10 ⁻⁴
-20	7.5×10 ⁻³
0.2	1.2
25	2.1
50	3.2

40

【0061】

【表8】

表 8

0.5mol/kg LiTFSI THF·BF ₃	
T[°C]	σ [mS/cm]
-20	1.7×10 ⁻³
0.0	0.61
25	1.21
50	2.13

【0062】

【表9】

表 9

0.1mol/kg LiBF ₄ THF·BF ₃	
T[°C]	σ [mS/cm]
-0.3	1.2×10 ⁻⁴
25	0.16
50	0.27

【0063】

【表10】

表 10

THF·BF ₃	
T[°C]	σ [mS/cm]
25	0.11
50	0.16

【0064】

これらの図表に示されるように、BF₃ - THF に 0.1M の LiPF₆ が溶解した電解液は、リチウム塩濃度が比較的低いにも拘わらず、25 におけるイオン導電率 が 2.1 mS/cm という比較的良好なイオン伝導性を示した。BF₃ - THF に 0.1M のリチウム塩が溶解した電解液は、低温域ではイオン導電率が大きく低下した。これは、BF₃ - THF の融点が -3.7 と比較的高いためと考えられる。また、リチウム塩の濃度

10

20

30

40

50

度が高くなると凝固点降下により低温特性が向上する傾向がみられた。BF₃-THFに2.0MのLiTFSIが溶解した電解液では、-20においてもイオン導電率が2.4×10⁻¹mS/cmという、EC-DEC系溶媒を用いた従来の一般的なリチウム二次電池用電解液よりも高い値を示した。

【0065】

例3で調製した電解液について、上記と同様にイオン導電率[mS/cm]を測定した。得られた結果を以下の表および図5に示す。

【0066】

【表11】

10

表 11

0.1mol/kg LiPF ₆ 2-MeTHF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-20.0	0.4
0.6	1.0
25.4	2.1
40.5	2.9
60.2	3.5

20

【0067】

【表12】

30

表 12

0.5mol/kg LiTFSI 2-MeTHF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-30.5	0.1
-10.2	0.3
20.2	1.0
40.5	1.6
60.3	1.9
80.3	3.0

40

【0068】

これらの図表に示されるように、BF₃-2MeTHFを溶媒とする電解液は、0以上の温度域においてイオン導電率が10mS/cmオーダー、-10以下の温度域でも10⁻¹mS/cmオーダーという、比較的高いイオン伝導性を示した。また、BF₃-2MeTHFに1MのLiPF₆が溶解した電解液では、リチウム塩濃度が比較的低いにも拘わらず、25において2.1mS/cmという比較的良好なイオン伝導性を示した。なお、BF₃-THFを溶媒とする電解液に比べてBF₃-2MeTHFを溶媒とする電解液のほうが低温におけるイオン導電率が高くなったのは、BF₃-THFの融点(-3.7)に比べてBF₃-2MeTHFの融点(-37.5)が顕著に低いことに

50

関連するものと考えられる。

【0069】

[グラファイト構造の観察]

正極活物質としての LiCoO₂を、カーボンブラック(CB)およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)とともにN-メチルピロリドン(NMP)と混合して正極合剤ペーストを調製した。これをアルミニウム箔(正極集電体)に塗布して乾燥させることにより、集電体の片面に正極活物質層を有する正極シートを作製した。この正極シートを所定の大きさに打ち抜いて正極とした。

負極活物質としてのグラファイトを、PVDFとともにNMPと混合して負極合剤ペーストを調製した。これを銅箔(負極集電体)に塗布して乾燥させることにより、集電体の片面に負極活物質層を有する負極シートを作製した。この負極シートを所定の大きさに打ち抜いて負極とした。

【0070】

例1で作製した0.5M LiTFSI THF·BF₃にDMCを添加して、10質量%のDMCを含む電解液(電解液A)を調製した。上記正極と負極とをセパレータ(ここでは多孔質ポリプロピレンシートを用いた。)を挟んで対向配置し、上記電解液Aとともにステンレス製容器に組み込んで、直径20mm、直径3.2mmのコイン型(2032型)リチウムイオン電池を構築した。

このリチウムイオン電池に対し、電流密度0.57mA/cm²、0.5C、カットオフ電圧4.2V-2.5Vの条件で3サイクルの充放電を行った。その後、該電池を分解し、負極活物質層の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。得られたSEM像を図6に示す。

【0071】

例2で作製した1.0M LiTFSI THF·BF₃電解液にDMCを添加して、10質量%のDMCを含む1.0M LiTFSI THF·BF₃電解液(電解液B)を調製した。電解液Aに代えて電解液Bを用いた点以外は上記と同様にして3サイクルの充放電を行った後、負極活物質層の表面状態をSEMで観察した。得られたSEM像を図7に示す。

【0072】

BF₃-ジエチルエーテル(Et₂O)錯体にLiTFSIを添加混合して、該BF₃-ジエチルエーテル錯体に1.0MのLiTFSIが溶解した溶液(1.0M LiTFSI Et₂O·BF₃)を調製した。この溶液にDMCを添加して、10質量%のDMCを含む1.0M LiTFSI Et₂O·BF₃電解液(電解液C)を調製した。電解液Aに代えて電解液Cを用いた点以外は上記と同様にして3サイクルの充放電を行った後、負極活物質層の表面状態をSEMで観察した。得られたSEM像を図8に示す。

【0073】

図8に示されるように、BF₃-鎖状エーテル錯体(ここではBF₃-ジエチルエーテル錯体)を主溶媒とする電解液では、充放電後の負極活物質層においてグラファイト構造の損傷(層の剥離)が観察された。これに対して、図6, 7に示されるように、BF₃-環状エーテル錯体を主溶媒とする電解液A, Bでは、充放電後の負極活物質層においてグラファイト構造の剥離は認められず、グラファイト粒子の形状もはっきりしていた。すなわち、BF₃-鎖状エーテル錯体に代えてBF₃-環状エーテル錯体を電解液の主溶媒として用いることによってグラファイト構造の損傷が防止された。

【0074】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】BF₃-THP錯体の¹H-NMRスペクトルである。

10

20

30

40

50

【図2】 BF_3 -THP錯体のIRスペクトルである。

【図3】 BF_3 -THP錯体を主溶媒とする電解液のイオン導電率を示すグラフである。

【図4】 BF_3 -THF錯体を主溶媒とする電解液のイオン導電率を示すグラフである。

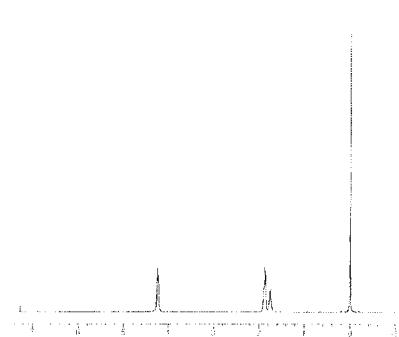
【図5】 BF_3 -2M e THF錯体を主溶媒とする電解液のイオン導電率を示すグラフである。

【図6】 BF_3 -THP錯体を主溶媒とする電解液を用いて構築されたセルの充放電後におけるグラファイト表面のSEM像である。

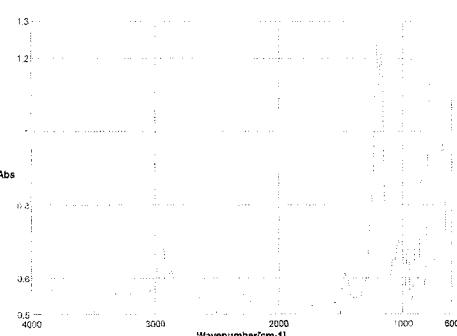
【図7】 BF_3 -THF錯体を主溶媒とする電解液を用いて構築されたセルの充放電後におけるグラファイト表面のSEM像である。

【図8】 BF_3 -ジエチルエーテル錯体を主溶媒とする電解液を用いて構築されたセルの充放電後におけるグラファイト表面のSEM像である。 10

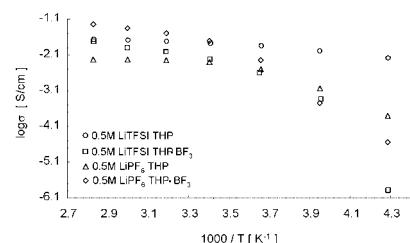
【図1】



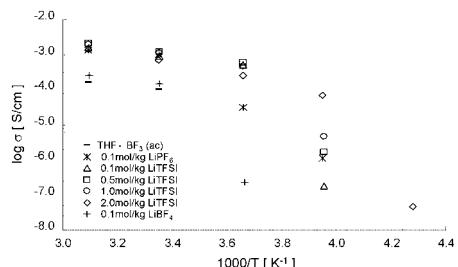
【図2】



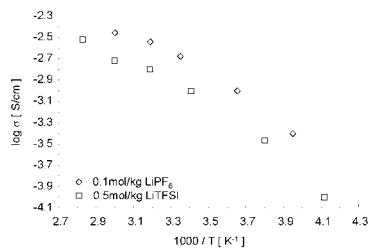
【図3】



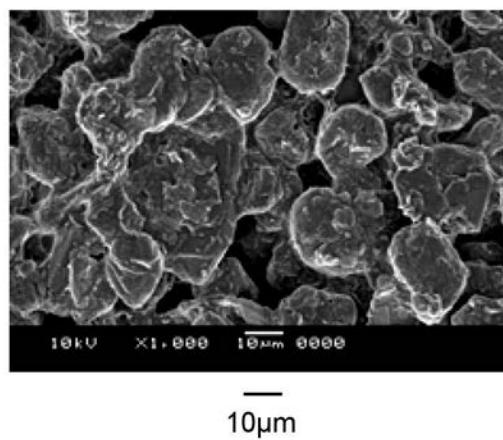
【図4】



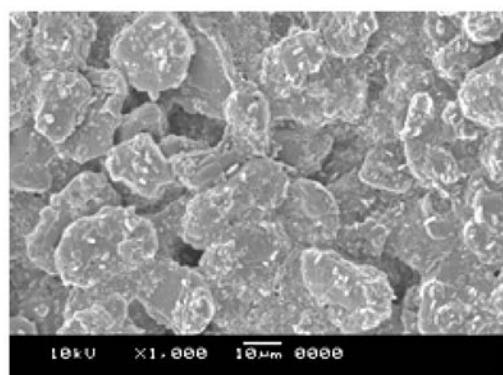
【図5】



【図6】

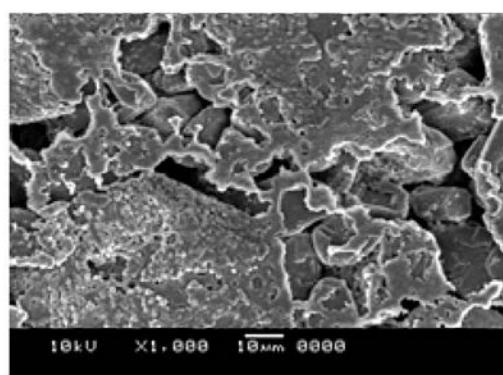


【図7】



10μm

【図8】



10μm

フロントページの続き

(72)発明者 古賀 達哉
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 小森 利永子

(56)参考文献 国際公開第2008/032795 (WO, A1)
特開平11-149943 (JP, A)
特開2008-094825 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587