

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5901539号

(P5901539)

(45) 発行日 平成28年4月13日(2016.4.13)

(24) 登録日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0563 (2010.01)	HO 1 M 10/0563
HO 1 M 10/056 (2010.01)	HO 1 M 10/056
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-552298 (P2012-552298)
 (86) (22) 出願日 平成23年2月4日(2011.2.4)
 (65) 公表番号 特表2013-519967 (P2013-519967A)
 (43) 公表日 平成25年5月30日(2013.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/000506
 (87) 国際公開番号 W02011/098232
 (87) 国際公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)
 審査請求日 平成26年1月23日(2014.1.23)
 (31) 優先権主張番号 10001458.8
 (32) 優先日 平成22年2月12日(2010.2.12)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 514036634
 アレヴォ・リサーチ・アー・ゲー
 ALEVO RESEARCH AG
 スイス 6304 ツーク アルペンシュ
 トラーセ 15
 ALPENSTR. 15, 6304
 ZUG, SWITZERLAND
 (74) 代理人 110001818
 特許業務法人R&C
 (72) 発明者 ハンビッツァー, ギュンター
 ドイツ連邦共和国 53115 ボン シ
 ユーマンシュトラーセ 61
 (72) 発明者 ハイトバウム, ヨーアヒム
 ドイツ連邦共和国 53115 ボン メ
 ッケンハイマー・アレー 111
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能電気化学バッテリーセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハウジングと、正極と、負極と、二酸化硫黄及びセルの活性金属の導電性塩を含む電解質と、を有する再充電可能電気化学バッテリーセルであって、

前記二酸化硫黄を還元させる反応において前記二酸化硫黄と反応可能な化合物に含まれる前記セルの合計酸素量が、前記セルのAh理論電荷容量当たり10mmol以下である再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項 2】

前記二酸化硫黄を還元させる反応において前記二酸化硫黄と反応可能な化合物に含まれる前記セルの合計酸素量が、前記セルのAh理論電荷容量当たり5mmol以下である請求項1に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項 3】

前記二酸化硫黄を還元させる反応において前記二酸化硫黄と反応可能な化合物に含まれる前記負極の酸素量が、前記セルのAh理論電荷容量当たり6mmol以下である請求項1に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項 4】

前記二酸化硫黄を還元させる反応において前記二酸化硫黄と反応可能な化合物に含まれる前記正極の酸素量が、前記セルのAh理論電荷容量当たり8mmol以下である請求項1に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項 5】

10

20

前記二酸化硫黄を還元させる反応において前記二酸化硫黄と反応可能な化合物に含まれる前記電解質の酸素量が、前記セルのA h理論電荷容量当たり10mmol以下である請求項1に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項6】

前記二酸化硫黄を還元させる反応の反応生成物が、硫黄の酸化レベルが+III以下である前記セルの活性金属の硫黄一酸素化合物、特に前記セルの活性金属のチオ硫酸塩である請求項1～5のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項7】

前記セルが過充電されたときの二酸化硫黄を還元させる反応に続く一連の最終反応生成物が、ハロゲンを含み硫黄の酸化レベルが+VIである前記セルの活性金属の硫黄一酸素化合物、特に前記セルの活性金属のクロスルホン酸塩である請求項1～6のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

10

【請求項8】

前記電解質が、セルのA h理論電荷容量当たり少なくとも1mmolの前記二酸化硫黄を含む請求項1～7のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項9】

前記活性金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び周期表の第2亜族の金属からなる群から選択される請求項1～8のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項10】

20

前記活性金属がリチウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、又はアルミニウムである請求項9に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項11】

前記負極が挿入電極である請求項1～10のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項12】

前記負極が炭素を含む請求項11に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項13】

前記正極が金属酸化物又は金属ハロゲン化物又は金属リン酸塩を含み、前記金属は原子番号22乃至28の遷移金属である請求項1～12のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

30

【請求項14】

前記正極が層間化合物を含む請求項13に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項15】

前記電解質が、前記導電性塩として、前記活性金属のハロゲン化物、シュウ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、又は没食子酸塩を含む請求項1～14のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項16】

前記電解質内の前記導電性塩の濃度が、少なくとも0.01mol/Lである請求項1～15のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

40

【請求項17】

前記電解質の量は、前記セルのA h理論電荷容量当たり、50ml以下である請求項1～16のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項18】

前記負極と前記正極とを分離し、前記負極に堆積した金属リチウムが前記正極の表面に貫通することを防止するセパレータを含む請求項1～17のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【請求項19】

前記負極と前記正極とを電氣的に分離し、局所的に限られた短絡反応が前記正極の表面で発生するように、前記セルの充電中に前記負極上に堆積した前記活性金属が前記正極に

50

接触し得るように形成され配置されたアイソレータを含む請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の再充電可能電気化学バッテリーセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極、負極及び電解質を有し、電解質が二酸化硫黄（ SO_2 ）及びセルの活性金属の導電性塩を含む再充電可能電気化学バッテリーセルに関する。

【背景技術】

【0002】

セルの充放電に必要な電荷輸送は、電解質内の導電性塩イオンの移動度に基づく。特に、電解質は、液体又はゲルであり得る。 SO_2 含有電解質（以下 SO_2 電解質と呼ぶ）では、 SO_2 がこの電荷輸送を行う導電性塩のイオンの移動度に寄与する。従って、 SO_2 は導電性塩の溶媒として機能する。電解質は、 SO_2 に加えて、導電性塩内のイオンの移動度を促進する別の溶媒を含むことがある。このような溶媒は、無機溶媒、（例えば、塩化スルフルル、塩化チオニル）、有機溶媒、及びイオン液体であり得、これらは個別に又は混合して使用される。本発明のため、添加剤として低濃度の SO_2 を含むだけでなく、 SO_2 によって大部分、好ましく完全に導電性塩イオンの移動度が提供される電解質溶液が好ましい。

10

【0003】

SO_2 電解質が多大な利益をもたらすことは従来から知られている（非特許文献 1 参照）。これら利益の内の一つは、 SO_2 電解質の導電率が、リチウムイオンバッテリーセルで通常使用される有機電解質の 5 ～ 10 倍であることである。これにより、より大きな充電電流及び放電電流が可能になり、より高い電力密度がもたらされる。また、セルの充電容量に関して、電解質の良好な導電率は、セルの活性金属に高ストレージ容量を有する比較的厚い電極を使用可能にするため、有利である。

20

【0004】

SO_2 電解質を用いる種々のセルがあるが、主に、使用される活性金属と導電性塩に関して、且つ正極及び負極に使用される材料に関して互いに異なる。本発明は、特に、以下の特徴を有するバッテリーセルに関する。

【0005】

30

a) 活性金属は好ましくはアルカリ金属であって、特にリチウム又はナトリウムである。この場合、導電性塩は好ましくはテトラハロゲンアルミン酸塩、より好ましくはアルカリ金属のテトラクロロアルミン酸塩、例えば LiAlCl_4 である。いずれにしても、導電性塩のアニオンについて、電解質は SO_2 22 モル当たり少なくとも導電性塩 1 モルを含む。モル比の好適な上限は SO_2 0.5 モル当たり導電性塩 1 モルである。本発明では、アルカリ金属以外の好適な活性金属は、アルカリ土類金属及び周期表の第 2 亜族の金属、特にカルシウム及び亜鉛も含む。特に、適した導電性塩は、そのハロゲン化物、シュウ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、及び没食子酸塩である。

【0006】

b) 正極は、好ましくは、層間化合物の形態で金属酸化物又は金属リン酸塩を（活性金属を貯蔵するため）含む。酸化物又はリン酸塩の金属は好ましくは原子番号 22 乃至 28 の遷移金属であり、特にコバルト、マンガン、ニッケル、又は鉄である。また、リチウム - ニッケル - コバルト酸化物等の、マトリクス構造の 2 つ又は 3 つの異なる遷移金属を含む二元又は三元酸化物又はリン酸塩には、特に実的な重要性もある。しかし、本発明を、例えば、 CuCl_2 等の金属ハロゲン化物ベースの他の正極と組み合わせて使用してもよい。

40

【0007】

c) 負極は、好ましくは、挿入電極である。この用語は、一般的に、セルが充放電する際の電解質との交換に活性金属を用いられるよう活性金属を含む電極のことを指す。セルの充電時にグラファイト内に活性金属が取り込まれる（リチウムイオンセル）、グラファイ

50

トを含む負極は、一般的にも本発明の目的のためにも特に重要である。セルの充電時、通常、電極表面上には活性金属は堆積しない。

しかしながら、本発明はまた、活性金属が負極（リチウム金属セル）上に金属性のある状態で堆積するセルに関する。これに関連して、負極が、細孔が充電中に活性金属を取り込む多孔質の堆積層を有するのであれば特に好ましい。このような電極もまた（広い意味で）挿入電極と呼ばれる。このような堆積層には、例えば、少なくとも孔径 $6\text{ }\mu\text{m}$ のガラス織物が使用される。

【0008】

d) 正極及び負極に必要な電気的分離は、セパレータ又はアイソレータによって確実に行われ得る。

10

セパレータは、負極に堆積した金属リチウムが正極の表面に貫通するのを防止する構造体である。SO₂ 電解質を有するセルには、特に、孔径僅か $1\text{ }\mu\text{m}$ のセラミック材料、及び不活性ポリマー材料、又はこの2つの材料の混合物が適している。一般的に、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）又はエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）製のセパレータを使用してもよい。しかし、この種のセル用のチャージャは、望ましくない反応を避けるため、過充電を防止するように設計すべきである。

これに関連して、アイソレータは、正極と負極を電気的に分離するが、金属リチウムが正極の表面を貫通するのを防止しない構造体として理解される。特許文献4には、このような場合に発生する局所に限定された短絡は必ずしも危険ではなく、好ましい効果をもたらすことさえあることが記述されている。アイソレータは、同時に堆積層として機能することが好ましい。

20

【0009】

以下の特許文献1～8は、SO₂ 電解質を有するバッテリーセルに関するより詳細な情報を含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】 米国特許第5, 213, 914号明細書

【特許文献2】 国際公開第00/79631号パンフレット

【特許文献3】 米国特許第6, 730, 441号明細書

30

【特許文献4】 国際公開第2005/031908号パンフレット

【特許文献5】 米国特許出願公開第2007/0065714号明細書

【特許文献6】 国際公開第2008/058685号パンフレット

【特許文献7】 米国特許出願公開第2010/0062341号明細書

【特許文献8】 国際公開第2009/077140号パンフレット

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】 The Handbook of Batteries ” by David Linden, 1994, McGraw Hill

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0012】

本発明の目的は、特に、多くの充放電サイクルによる長期間の動作に関して改善した特性を特徴とするSO₂ 電解質を有するバッテリーセルを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的は、ハウジングと、正極と、負極と、電解質とを有し、電解質が二酸化硫黄とセルの活性金属の導電性塩とを含む電気化学再充電可能バッテリーセルであって、二酸化硫黄と反応して二酸化硫黄を還元することが出来るセル内に含まれる酸化物の総量が、セルのAh理論容量当たり僅か 10 mMol であることを特徴とする電気化学再充電可能バッテリーセルによって解決される。

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明に関連して、特定の酸素含有汚染物質が、 SO_2 を含む電解質を含むバッテリーセルの長期的機能を著しく損なう可能性があることが分かっている。これらは、二酸化硫黄と反応して二酸化硫黄を還元し得る、つまり、バッテリーの使用中に生じる可能性のある条件下で上記反応を起こし得る酸素含有化合物である。以下、このような種類の酸素含有化合物を、非制限的な略称として「擾乱酸化物」と呼ぶ。問題の反応は、抑制の厳しいことが多いため、非常に長い期間をかけて発生するのみである。しかし、バッテリーは長期（数年）間機能し続けなくてはならないことを考慮すると、このような緩やかな反応でさえバッテリーの機能を損なう。

10

【0015】

この見解は、リチウムイオンセルとリチウム金属セルの両方に当てはまる。本発明では、金属リチウムの存在が擾乱酸化物の反応に影響を及ぼさないことが判明している。これは、局所的な短絡が発生する可能性がある（アイソレータ）か、活性金属が正極から効果的に分離された状態が維持されている（セパレータ）かにかかわらず当てはまる。いずれの場合も、少量の擾乱酸化物であってもセルの容量を著しく減少し得る。

【0016】

非常に低濃度の擾乱酸化物であっても、セルの機能を著しく損ないかねないことは特に驚くべきことである。例えば、本発明に関連してテストされたSubCサイズのセルは、理論的放電容量が2.3Ahである。このようなセルの機能は、僅かに約5乃至10mMolの擾乱酸化物から、長期使用の間多くの充放電サイクルによってセルの容量がゼロになるほど深刻な影響を受ける可能性がある。

20

【0017】

セルの理論的充電容量は、その電極に依存する。本発明に関連して、正極の理論容量は、セルの理論的容量と見なされる。これは、電極に蓄積可能な活性金属の最大理論充電、即ち、化学量計算に従って正極に含まれる活性金属の最大量に対応する電荷量である。この値は、実際には理論的に蓄積可能な電荷量を電極から完全に引き出すことは出来ないで、電極の（従ってセルの）現実的に達成可能な最大容量よりも常に大きい。

【0018】

セル内の擾乱酸化物の含有量が本発明において定められた制限値よりも低ければ、セルの長期機能はそれによって大幅に改善する。特に、電荷容量は、多くの充放電サイクルを経ても本質的には安定したままである。過充電抵抗も大幅に改善し、即ち、セルの機能が過充電によっても破壊さない。

30

【0019】

本明細書の導入部で説明したように、本発明は、主として、導電性塩イオンの移動量が主に或いは全面的に SO_2 の存在に基づく程度に SO_2 含有量が高い電解質を有するセルに関する。セルのAh理論容量当たりの SO_2 の最少量は、セルの理論容量に対して、好ましくは1mMolであり、最少量5mMolが特に好ましく、最少量10mMolが特別に好ましい。

【0020】

本発明の知識を有していれば、通常セル（電極、電解質）の幾つかの元素を巻き込む、複数の反応によるその影響を説明することが出来る。以下、炭素ベースの負極及び金属酸化物ベースの正極を有する電気化学セルを参照してこの影響を説明する。

40

【0021】

a) 充放電中の擾乱酸化物の反応

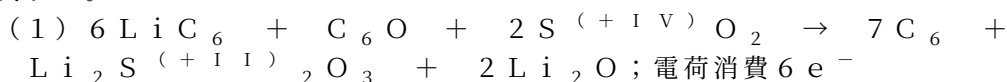
セルが正常に（過充電なしに）充放電される場合、本発明者の現在の見解によれば、以下に記述する擾乱酸化物による反応によって、二酸化硫黄が還元され、最終的には電荷容量を損失することになる。

【0022】

a1) 負極の活物質に存在する擾乱酸化物の直接反応

50

炭素負極の活物質における典型的な酸素含有汚染物質は C_6O である。 C_6O は、以下の反応式によれば、電極の LiC_6 と電解質の SO_2 と反応して6つの電子(e^-)を消費する。



【0023】

上記反応の生成物は炭素(C_6)、チオ硫酸リチウム($Li_2S_2O_3$)、及び酸化リチウム(Li_2O)である。

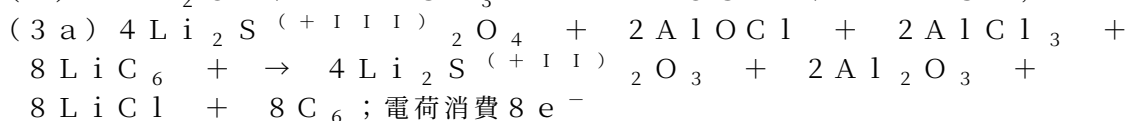
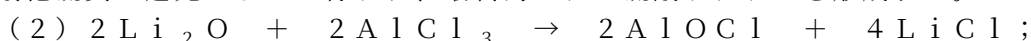
【0024】

括弧付きの上付きローマ数字は各化合物の硫黄の酸化数を示す。硫黄の酸化数は反応中に2つ減少する。このように二酸化硫黄はチオ硫酸リチウムが形成されるにつれて還元される。

【0025】

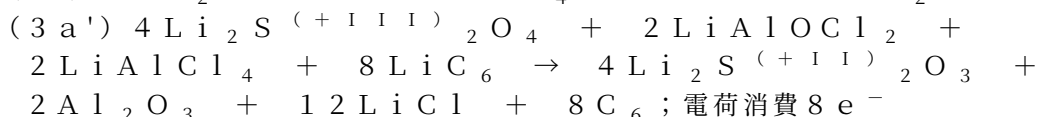
a2) 負極の活物質における擾乱酸化物による間接反応

擾乱酸化物 C_6O の存在は間接的に以下の連続反応を引き起こすが、この連続反応は二酸化硫黄の還元によって行われ、最終的にチオ硫酸リチウムを形成する。



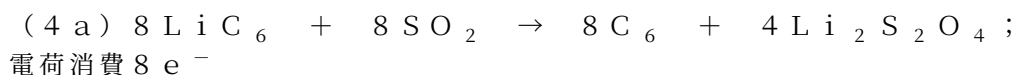
【0026】

(2)によれば、反応式(1)で形成された酸化リチウムが、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、即ち、導電性塩の自動解離の結果として電解質に通常存在するルイス酸と反応し、オキシ塩化アルミニウム($AlOCl$)と塩化リチウム($LiCl$)を生成する。しかし、中性型の導電性塩($LiAlCl_4$)もまた Li_2O の溶解及び $Li_2S_2O_4$ との更なる反応を引き起こす。



【0027】

後続の反応(3a)に関して、この種のセルには、亜ジチオン酸リチウムの被覆層(通常セルの機能に有利であり、従って望ましい)が存在する。この被覆層は、以下の化学式に従って、電極の LiC_6 及び電解質の SO_2 から、8つの電子を消費することによって形成されている。



この被覆層は、亜ジチオン酸リチウム($Li_2S_2O_4$)によって構成される。この被覆層の化合物は更に(3a)に従って反応する。そして、亜ジチオン酸リチウム内の SO_2 が還元され(硫黄の酸化数が+IIIから+IIへ減少し)、チオ硫酸リチウムが形成される。

【0028】

$1C_6O$ 分子の存在によって、合計で $10SO_2$ 分子及び $22e^-$ が消費される($5Li_2S_2O_3$ が形成される)。言い換えれば、これは、 $1mMol$ の C_6O につき $594mAh$ の電荷が不可逆的に消費されるということを意味する。

【0029】

また、前述の計算において、反応(1)で生成された反応生成物であるチオ硫酸リチウム($Li_2S_2O_3$)及び酸化リチウム(Li_2O)の溶解度を考慮する必要がある。 Li_2O が溶解しなければ、反応(2)は起き得ず、次の反応(3a)及び(4a)も起こらない。その結果、電荷消費は、反応(1)による $6e^-$ のみである。言い換えれば、こ

10

20

30

40

50

の場合、1 mMol の C_6O につき 162 mAh が不可逆的に消費される。

【0030】

Li_2O が溶解し $Li_2S_2O_3$ が溶解しなければ、反応 (4a) が起こらない。この場合、電荷消費は $14e^-$ まで減少する。これは、1 mMol の C_6O につき 378 mAh の電荷が不可逆的に消費されることを意味する。

【0031】

このように、負極の活物質における擾乱酸化物による容量損失は、上記成分の溶解度に応じて（特に、温度及び SO_2 濃度、他の要因からも影響を受けるが）、162～564 mAh である。

【0032】

a3) 正極の活物質における擾乱酸化物による反応

正極の活物質における典型的な酸素含有汚染物質は、その表面上に形成する水酸化物である。一般的な化学式 $LiMeO_2$ のリチウム金属酸化物電極の場合、水酸化物は、例えば、 $LiMeO(OH)_2$ であり得る。 $LiMeO(OH)_2$ は、以下の反応式に従って電解質の $AlCl_3$ と反応し、オキシ塩化アルミニウム、金属 Me の塩化物、 HCl 、及び $LiCl$ を形成する。



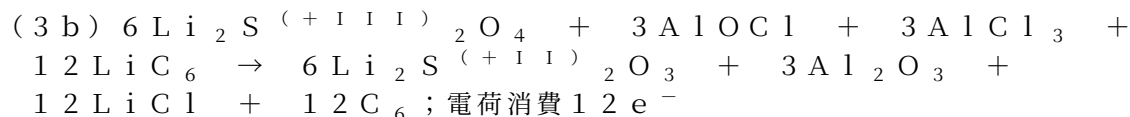
【0033】

水酸化物は、以下の式に従って中性型の導電性塩とも反応し得る。



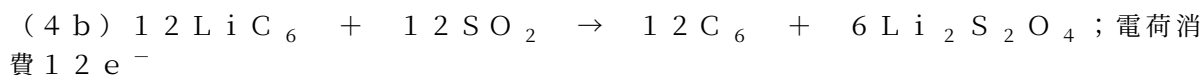
【0034】

これによって形成されるオキシ塩化アルミニウムは、更に、以下の式 (3b) 及び (4b) に示すように、亜ジチオン酸リチウム被覆層と反応する。これらの式は (3a) 及び (4a) とはモル数が異なるだけなので、もう一度すべて説明する必要はない。



【0035】

勿論、ここでオキシ塩化リチウムアルミニウム ($LiAlOCl_2$) を介した反応経路も (3a') と同様に可能である。



【0036】

全体的に見て、1 $LiMeO(OH)_2$ 分子の存在によって、12 SO_2 分子及び $24e^-$ が消費される一方、6 $Li_2S_2O_3$ 分子及び 2 HCl 分子が（中間生成物として形成される 3 $AlOCl$ 分子とともに）形成される。消費電荷は、1 mMol の $LiMeO(OH)_2$ につき 702 mAh の電荷量と等価である。更に、1 $LiMeO(OH)_2$ 分子におけるリチウムは活性金属としてはもう使用できない。これは、1 mMol の $LiMeO(OH)_2$ につき 27 mAh の更なる容量損失を表わす。従って、上記反応が完了するまで続けると、1 mMol の $LiMeO(OH)_2$ につき 729 mAh の容量が損失する。これは、1 モルの擾乱酸化物が 3 モルの酸素を含むため、1 モルの酸素当たり 243 mAh に相当する。

【0037】

上述のように、(3a) に従って形成されるチオ硫酸リチウムが溶解し、その結果、(4b) に従って亜ジチオン酸リチウムが再生成される場合にのみ反応 (3b) 及び (4b) が起こる。この反応が起こらなければ、電荷消費は $12e^-$ まで減少する。これは、1 mMol の $LiMeO(OH)_2$ につき 351 mAh の不可逆的容量損失に相当する。更に、活性金属の消費による 27 mAh の容量損失を加えなければならない。この場合、全

10

20

30

40

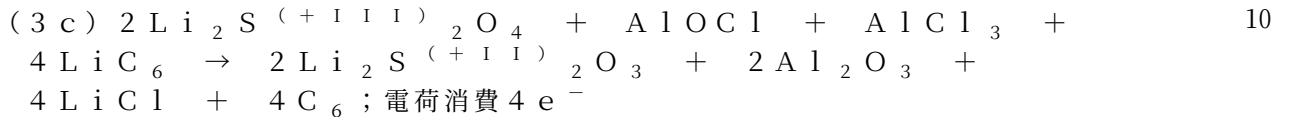
50

体的な容量損失は 378 mAh、即ち、1モルの酸素につき 126 mAh である。

【0038】

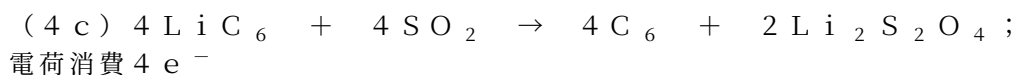
a4) 電解質溶液内の擾乱酸化物による反応

電解質溶液が製造される際に、又はセルのその他のコンポーネントとの電解質溶液の反応（例えば、ハウジング、セパレータ、電極への又は電極からの電流コレクタ）によって、その他の酸素含有汚染物質が発生する。典型的な酸素含有汚染物質は、酸性（ AlOCl ）又は中性（ LiAlOCl_2 ）のオキシ塩化アルミニウムであり、以下の反応をもたらすが、この場合も反応式（3c）及び（4c）はモル数を除いて（3a）及び（4a）と等価である。



【0039】

この場合も、別の反応経路も（3a'）と同様に可能である。



【0040】

1 AlOCl 分子の存在によって、4 SO_2 分子と $8e^-$ が消費される一方、2 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子が形成される。対応する消費電荷は 1 mmol の AlOCl につき 216 mAh である。

20

【0041】

チオ硫酸リチウムが溶解しなければ、それに応じてこの場合も消費電荷が $4e^-$ まで減少する。これは、108 mAh に等しい。

【0042】

電極への及び電極からの電流コレクタは、ニッケル又はニッケル合金製の場合が多い。これらのコンポーネントの表面は、酸化され得る、つまり、酸化ニッケルを含む可能性がある。この酸化ニッケルが電解質溶液に（まだ）溶解していなければ、反応式（1）と同様の直接反応が起こり、セルが充電されると $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を生成する可能性がある。

【0043】

b) 過充電中の擾乱酸化物による二次反応

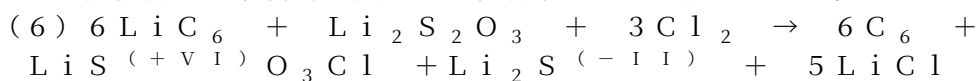
30

セルが過充電されると、充電電圧が上昇する。セルの種類によって異なるが、一定の電圧を超えると、この充電電圧の上昇によって、電解質溶液の分解が引き起こされる。溶液が例えば導電性塩としてテトラクロロアルミン酸塩を含む場合、過充電生成物として、正極上に塩素（ Cl_2 ）が形成される。結果、その他の反応が引き起こされ、前述の反応によって形成されたチオ硫酸リチウムが、負極に向かって拡散した塩素と、負極の LiC_6 とともに一連の更なる反応を起こす。これらの反応において、硫黄は、ある最終生成物において酸化数が -11 になり、別の最終生成物において酸化数が $+VI$ になるまで、不均衡である。酸化数が -11 の最終生成物の例としては、金属硫化物（ $\text{Li}_2\text{S}^{(-11)}$ ）や $\text{Al}_2\text{S}^{(-11)}_3$ 等）が挙げられる。酸化数が $+VI$ の最終生成物の例としては、クロスルホン酸リチウム（ LiSO_3Cl ）が挙げられる。

40

【0044】

この多段反応の最終的な反応式は、以下のように表わされる。



【0045】

式（6）に従って 1 $\text{Li}_2\text{S}^{(+11)}_2\text{O}_3$ 分子を還元して硫黄化合物にするには $6e^-$ 必要である。言い換えれば、これは、1 mmol のチオ硫酸リチウムの反応において 162 mAh の容量が不可逆的に損失することを意味する。

【0046】

要約すれば、前述の説明では、セルが正常に（過充電無しに）充放電される際、擾乱酸

50

化物の存在によって、硫黄－酸素化合物が形成され、この化合物における硫黄は最大酸化数が＋ⅠⅠⅠに達する可能性がある。重要な一例としては、活性金属のチオ硫酸塩が挙げられる（リチウムセルの場合はチオ硫酸リチウム）。連続反応において、電解質の二酸化硫黄が還元される。セルが過充電生成物を生じながら過充電される場合、更なる反応が生じ、チオ硫酸塩の硫黄は不均衡になり、酸化数－ⅠⅠ及び＋ⅤⅠの硫黄化合物を形成する。擾乱酸化物の存在下でセルが過充電される場合に形成される特徴的な反応生成物は、活性金属のクロロスルホン酸塩である。リチウムセルでは、この反応生成物はクロロスルホン酸リチウムである。これらの反応に必要な電荷量は、セルによって提供され、使用可能なバッテリー容量としてはもはや利用することができない。

【００４７】

10

上記で挙げた擾乱酸化物は、セル材料上又はセル材料内に存在するあらゆる種類の（前述の定義における）擾乱酸化物の一例として理解すべきである。

【００４８】

例えば、正極は、電極材料の表面上に存在する様々な酸素含有化合物の形態で擾乱酸化物を含み得る。これらは、水酸化物（水を含む）、酸化物、二水酸化物、炭酸塩、ホウ酸塩等を含む。

【００４９】

同様に、化学式 C_6O は、負の炭素電極に結合した酸素の単純な表現となる。グラファイト表面は、共有結合酸素を、例えば、ケトン、アルデヒド、カルボニル、アルコール、エポキシド、カルボン酸等として含む。酸素は、吸着水又は吸着金属水酸化物又はその類似物として存在する可能性もある。

20

【００５０】

しかし、本発明者らは、全ての擾乱酸化物に共通の性質が、電解質の二酸化硫黄と反応して二酸化硫黄を還元可能であることに気が付いた。セルが正常に（過充電無しに）動作している時、典型的には、例えば、活性金属のチオ硫酸塩の、硫黄の最大酸化レベルがⅠⅠⅠである硫黄の、硫黄－酸素化合物が形成される。過充電中、典型的には、ハロゲンも含み、硫黄の酸化レベルが＋ⅤⅠである、硫黄－酸素化合物が形成される。例えば、セルの活性金属のクロロスルホン酸塩が形成される。

【００５１】

以下の表は、負極（NE）、正極（PE）、及び電解質内における擾乱酸化物（StOのO）の酸素濃度間の前述した関係を要約したものである。

30

【００５２】

【表１】

	充放電			過充電	合計
場所	消費された SO_2	形成された $Li_2S_2O_3$	容量損失 $mAh/mMol$ StOのO	容量損失 $mAh/mMol$ StOのO	容量損失 $mAh/mMol$ StOのO
負極（NE）	2－10 $mMol$	1－5 $mMol$	162－594	810	1404
正極（PE）	0－12 $mMol$	6 $mMol$	126－243	324	567
電解質	0－4 $mMol$	2 $mMol$	108－216	324	540

40

【００５３】

（説明したように）充放電中の容量損失は電解質内の成分の溶解度に依存し、対応する範囲を表１に示す。 SO_2 消費も同様であり、 SO_2 消費も反応成分の溶解度によって異

50

なる。電解質における電荷輸送は SO_2 濃度に依存するので、 SO_2 の初期濃度によっては、 SO_2 の消費がセルの機能を低下又は破壊する可能性もある。

【0054】

本発明者らの見解によれば、過充電中には、低溶解度によって以前は抑制されていた反応が起こる。このため、過充電中の容量損失には一つの値だけを示している。

【0055】

表1が示すように、電解質に含まれる擾乱酸化物による1mMol当たりの容量損失は相対的に最も小さい。約100mAh/mMolの数値は、電解質がセルの1mAh理論容量当たり約10mMol超の擾乱酸化物を含む場合、たとえその他の擾乱酸化物がセル内に存在しないとしても、電解質内の擾乱酸化物が（前述の過充電反応無しに）反応を完了すれば、セル容量がゼロにまで低下することを示している。

10

【0056】

しかし、実際には、バッテリーの適用分野によっては、擾乱酸化物が部分的にのみ反応する動作条件が存在することに留意すべきである。例えば、低温度での用途に設計されたバッテリー、又は適切に設計されたチャージャがバッテリーセルの過充電を確実に防止するバッテリーシステムも同様である。これらの場合、より高濃度の擾乱酸化物が許容される。

【0057】

逆に、セルの長期間の安定性に関する厳しい要件及び不利な動作条件が存在する（例えば、高温度での利用）場合、セルが含む擾乱酸化物の総量はより少量であるべきである。従って、好適な実施形態によれば、セルは、セルのAh理論容量当たり5mMol以下、好ましくは2mMol以下、特に1mMol以下、特に好ましくは0.5mMol以下、及び最も好ましくは0.1mMol以下の擾乱酸化物を含む。

20

【0058】

本発明に関連して、正極及び負極の典型的材料、即ち、グラファイト及び三金属酸化物 $[\text{Li}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2]$ を、化学式 $\text{LiAlCl}_4 \times 1.5\text{SO}_2$ の電解質溶液内で18日間60℃に維持して実験を行った。この保持期間中に、電解質に含まれる擾乱酸化物の指標であるカール・フィッシャー値を数回記録した。結果を図1に示す。図1は、3つの実験、即ち、純電解質（丸）、三金属酸化物を含む電解質（四角形）、及びグラファイトを含む電解質（三角形）に関して、日数単位の時間に対してプロットした O^{2-} 濃度を、カール・フィッシャー法で定められているように、ppm単位で示す。

30

【0059】

上記実験から、以下の結論を引き出すことが出来る。

- 電解質は非常に少量の O^{2-} を含み、曲線の変化は許容誤差の範囲内である。
- 三金属酸化物を含む実験では、上昇後に水平状態が続き、その後もう一度上昇するのが分かる。これは、少なくとも2つの擾乱酸化物が存在し、異なる溶解率で溶解していたことを示している。
- グラファイトを含む実験では、 O^{2-} の上昇は非常に小さい。いずれにしても、三金属酸化物を含む実験ほど際立ってはいない。本発明者らの知見によれば、これは、グラファイト上に存在する僅かな擾乱酸化物が電解質溶液に容易に溶解するためである。本発明者らのこの知見によれば、共有結合しない擾乱酸化物が存在する。しかし、これは、グラファイト上には多量の擾乱酸化物が存在しないということを意味しているわけではない。逆に、更なる実験的調査では、通常のグラファイト上には大量の擾乱酸化物が存在することが示されたが、これらの擾乱酸化物は共有結合しているため、セルが充電されている時にのみ反応する。

40

【0060】

このような実験の結果を図2に示す。これは、三電極構造を有するセルを使用した電気化学的測定に関する。図2は、2つの異なる負のグラファイト電極の最初の充電について、時間単位の時間tに対してボルト単位の電圧Uをプロットしている。一方の電極には、更なる処理をしていない市販のグラファイトを使用した。他方の電極は、擾乱酸化物を除

50

去するため、アルゴン保護ガスを含む窯において90時間1000℃で処理した。

【0061】

セルは定電流11mAで両電極によって充電された。図2では、結果の電圧時間曲線を、未処理電極はAで、事前処理された電極はBで示す。

【0062】

初めて負極が充電される時、グラファイト上には被覆層が形成されるが、具体的には、セルの機能に有利な亜ジチオン酸リチウム被覆層、及び擾乱酸化物の存在によって形成される望ましくないチオ硫酸リチウム被覆層である。その他の実験は、電圧が0.2ボルトの時に被覆層の形成が完了することを示している。図2は、この電圧値には、処理済み電極では0.2時間後に、未処理電極では0.3時間後に到達したことを示している。電流は11mAで一定であったため、事前処理された基本的に酸化物フリーの電極で消費された電荷量2.2mAh、未処理電極で消費された電荷量3.3mAhを計算することが出来た。これは、通常のグラファイトが、セルが初めて充電される時に反応する比較的多量の擾乱酸化物を含むことを示している。

【0063】

正極に適した様々な材料を使用してその他の実験を行った。以下の表に挙げた市販されている形態の各材料を、60℃で21日間電解質溶液に保持した。電解質の擾乱酸化物含有量の増加を、カール・フィッシャー法を用いて測定した。これは、電極材料による擾乱酸化物の放出に対応する。この結果を以下の表2に示す。

【0064】

【表2】

材料	化学式	擾乱酸化物含有量
リチウムコバルト酸化物	LiCoO_2	33,000 ppm
リン酸鉄リチウム	LiFePO_4	1,600 ppm
トリメタル酸化物群1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	2,800 ppm
トリメタル酸化物群2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	4,500 ppm

【0065】

リチウムコバルト酸化物における擾乱酸化物含有量は極めて高い。その他の電極材料の値はほぼ一桁小さいが、これらの値でさえ、その電極材料を事前処理せずに使用するとセルの機能を著しく損なうほど高い。

【0066】

また、その他の材料を本発明のセルに使用して同様の実験を行った。例えば、ニッケル発泡体（電極のコンダクティングオフ要素として一般的に使用される）及びガラス織物（電極間のアイソレータとして一般的に使用される）の擾乱酸化物含有量を、いずれも市販の形態で特定した。材料を60℃で7日間電解質溶液内に保持した。得られた電解質の擾乱酸化物含有量の増加を、カール・フィッシャー法を用いて測定した。以下の擾乱酸化物含有量が特定された。

【0067】

【表3】

材料	擾乱酸化物含有量
ニッケル発泡体	19.2 ppm
ガラス織物	33.8 ppm

【0068】

勿論、カール・フィッシャー法以外の化学分析方法を使用して、擾乱酸化物の存在、又

はセルにおける擾乱酸化物の反応によって形成される反応生成物の存在を特定してもよい。例えば、図3は、フーリエ変換赤外（FTIR）分光を用いて行った測定の結果を示す。図3は、組成 $\text{LiAlCl}_4 \times 1.5 \text{SO}_2$ の電解質のFTIRスペクトルを示し、この電解質は、約550回の充放電サイクル後のセルから得られたものであり（実線A）、充放電サイクルを受ける前の同じ SO_2 電解質（十字を含む細線B）と比較されている。吸光度 a は、 cm^{-1} 単位の波数 k に対して任意単位でプロットされた。スペクトルは、約 1218 cm^{-1} 及び 1070 cm^{-1} でクロロスルホン酸塩の典型的な最大値を示す。約 1160 cm^{-1} での著しいピークは、電解質溶液内の二酸化硫黄によるものであり得る。充放電サイクルの結果としてクロロスルホン酸塩が形成されるのが明白である。

【0069】

10

適切な較正によって、特徴的な反応生成物の定量を行うことが出来る。図4は、充放電を繰り返したセルの SO_2 電解質の図3に対応する測定値（図3でのプロットA）、1重量パーセントのクロロスルホン酸塩（プロットa）、3重量%クロロスルホン酸塩（プロットb）、及び10重量%クロロスルホン酸塩（プロットc）を含む3つの較正溶液の測定値を示す。

【0070】

擾乱酸化物をほとんど含まない又は全く含まない出発物質の生成

本発明の知見を用いれば、当業者は、以下の説明を踏まえて、セルのコンポーネントの擾乱酸化物含有量を減少するための様々な選択肢を認識することが出来る。

【0071】

20

a) 正極

正極の材料の擾乱酸化物含有量を、高温に加熱することによって減少することができ、電極全体（活物質及び電流コレクタ）及び活物質の両方のみが熱処理されてもよい。一般的に、高温が有利であるが、新たな擾乱酸化物が生成される（特に、電極材料に存在する結合剤の反応に起因して）ほど高温ではいけない。本発明に関連して、過度に高い温度を使用すれば、結合剤の還元によって形成される炭素が、リチウム金属酸化物を金属酸化物に還元して、酸化リチウムと二酸化炭素を生成する。



【0072】

本発明の知見を用いれば、擾乱酸化物の含有量が非臨界値まで減少するような方法で、結合剤と温度を容易に同期させることが出来る。

30

【0073】

b) 負極

また、負極の擾乱酸化物含有量を、臨界値を下回る値に減少するために、熱処理を施すことが出来る。このためには、グラファイト材料、又は電流コレクタを含む電極全体を不活性ガス雰囲気中で 1000°C 超に加熱する。

【0074】

得られる物質は、実質的に酸化物を含まず、通常のグラファイトの濃度とは全く異なる濃度を有する。この物質は液体のように流れる。従って、酸化物を含まないグラファイトから負極を製造するには特別なプロセスが必要である。酸化物を含まないグラファイト粒子を結合するために、その他の炭素材料を追加してもよい（例えば、15%濃度で 500°C に加熱させたグラファイト）。このような追加は、電極が生成され得る程度にほとんど酸化物を含まないグラファイトの流動性を変更するのに十分である。

40

【0075】

c) 電解質溶液

SO_2 電解質溶液の擾乱酸化物含有量を減少するための一つの選択肢が、塩化リチウム（ LiCl ）出発物質を乾燥させることである。このために、塩を、例えば、アルゴン雰囲気中で12時間 450°C に加熱する。

【0076】

擾乱酸化物を減少するための処理の正確な条件は、各材料及び各電極に対して個別に適

50

応させなくてはならない。本発明の観点から、様々なプロセスで実験してもよく、このような実験の結果を、カール・フィッシャー法又は別の電気化学的測定法を使用して試験してもよい。

【0077】

一般的に、問題のコンポーネントのあらゆる酸化物が電解質内の二酸化硫黄と反応することを防止するバリア層によって当該コンポーネントを被覆することによってセルから擾乱酸化物を取り除き、それによって二酸化硫黄を減少することも出来る。例えば、導電性塩、特に(Al_2O_3)のイオンを透過する不活性セラミック材料の薄層によってグラファイト電極(又はその活物質)を被覆するという選択肢がある。この場合も、酸化物が二酸化硫黄と反応するのを防止するように酸化物を十分に遮断して、二酸化硫黄を減少し、酸化物が擾乱酸化物ではなくなったか否かを実験的に特定してもよい。

10

【0078】

異なる擾乱酸化物含有量を有するセルの比較

図5は、異なる擾乱酸化物含有量を有する2つのセルの動作を示す。放電容量C(初期容量のパーセントとして示す)がサイクル数Nに対してプロットされている。

【0079】

曲線Aは、正極上の擾乱酸化物において約0.25mmol酸素、電解質内の擾乱酸化物において約0.25mmol酸素、及び負極上の擾乱酸化物において約1.1mmol酸素を含むセルのサイクル挙動を示す。従って、擾乱酸化物内の総酸素含有量は1.6mmol(いずれの場合もセルのAh理論容量当たり)だった。

20

【0080】

曲線Bは、セルのAh理論容量当たり12mmolの酸素が擾乱酸化物に含まれているセルのサイクル挙動を表わす。

【0081】

擾乱酸化物が少ないセル(曲線A)であっても1000サイクル後の有効容量は約50%であるが、擾乱酸化物含有量の多いセルの容量は100サイクル未満であっても非常に低い値に減少する。

【0082】

擾乱酸化物含有量の少ないセルは、亜ジチオン酸リチウム被覆層形成後の容量が1125mAhだった。1000サイクル後の容量は約414mAhであり、従って、容量損失は約709mAhだった。測定精度の十分なゆとりによって、この値は、上記に概説した考察に基づいて計算された容量損失に十分対応している。

30

【図 1】

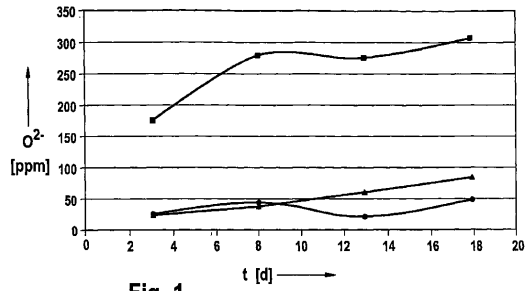


Fig. 1

【図 2】

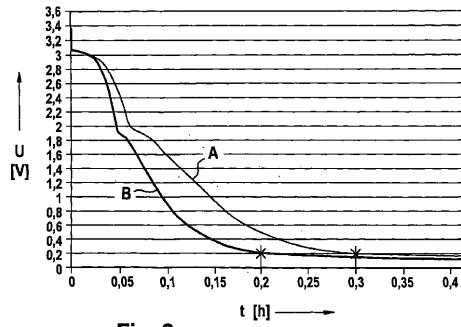


Fig. 2

【図 5】

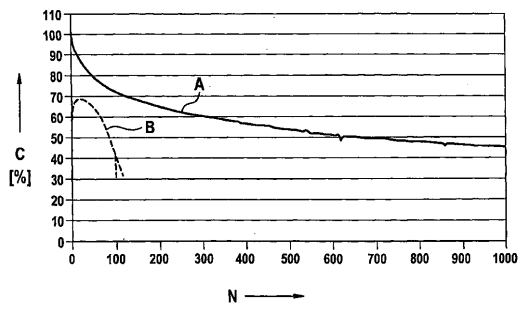


Fig. 5

【図 3】

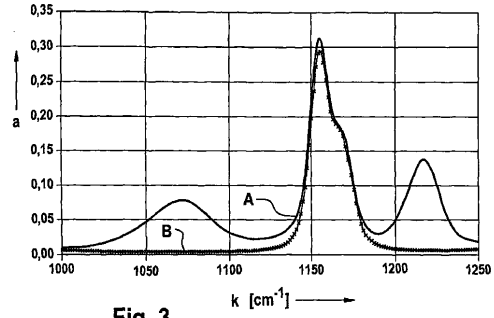


Fig. 3

【図 4】

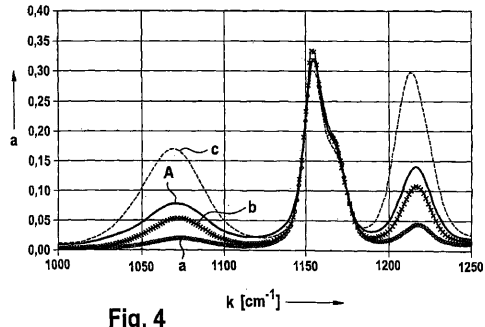


Fig. 4

フロントページの続き

- (72)発明者 ダムバッハ, クラウス
ドイツ連邦共和国 7 6 3 2 7 プフィンツタール タンネンシュトラッセ 2 9
- (72)発明者 カンパ, マルティン
ドイツ連邦共和国 6 8 3 0 7 マンハイム ゾンネンシュトラッセ 4 1 アー
- (72)発明者 プスツォラ, クリスチアン
ドイツ連邦共和国 7 6 1 3 3 カールスルーエ ヴィクトリアシュトラッセ 2 0
- (72)発明者 リップ, クリスチアーネ
ドイツ連邦共和国 7 6 3 2 7 プフィンツタール フォルデラー・アルター・ベルク 1 3

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特表2007-506260 (JP, A)
米国特許第05145755 (US, A)
特表2003-502830 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/056
H01M 10/36