

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5791522号
(P5791522)

(45) 発行日 平成27年10月7日 (2015. 10. 7)

(24) 登録日 平成27年8月14日 (2015. 8. 14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0568 (2010. 01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0565 (2010. 01)

H O 1 M 10/0565

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/0569

C O 1 B 35/12 (2006. 01)

C O 1 B 35/12

A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2011-550468 (P2011-550468)
 (86) (22) 出願日 平成22年2月17日 (2010. 2. 17)
 (65) 公表番号 特表2012-518260 (P2012-518260A)
 (43) 公表日 平成24年8月9日 (2012. 8. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/000992
 (87) 国際公開番号 W02010/094467
 (87) 国際公開日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)
 審査請求日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)
 (31) 優先権主張番号 102009000977. 9
 (32) 優先日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 500399116
 ヒュメタル ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 Chemetal GmbH
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
 マイン トラケーナーシュトラッセ 3
 Trakehner Str. 3, D
 -60487 Frankfurt am
 Main, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アノード材料としてリチウム金属又はリチウム金属含有合金及びビス（オキサラト）ホウ酸リチウムと少なくとも1種の別のリチウム錯塩とを有する電解質を有するガルバニ電池

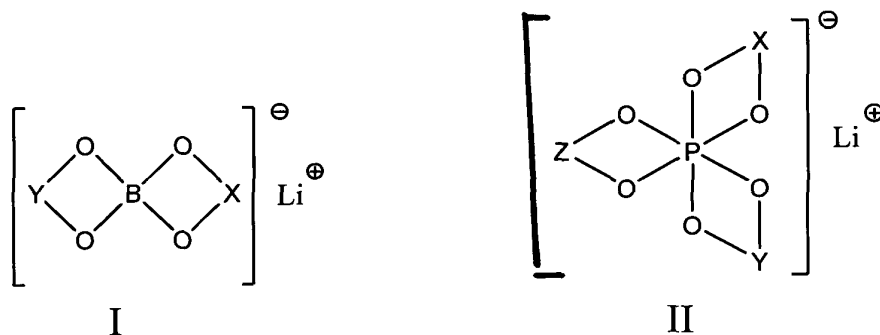
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属又はリチウム金属含有合金をアノード材料として有するガルバニ電池であって、

前記電池が、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム並びに式 I 及び / 又は II

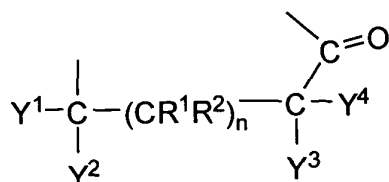
【化 1】



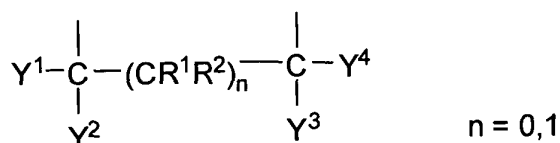
の少なくとも1種の別のリチウム錯塩を非プロトン性の溶剤又は溶剤混合物中に含有する電解質を含有し、

その際に支持電解質中の化合物 (I) 及び / 又は (II) の割合が、0.01 ~ 20 mol % であり、かつ式 (I、II) 中の X、Y 及び Z が、2 個の酸素原子と共にホウ素原子又

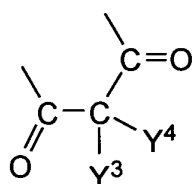
はリン原子に結合された橋であり、前記橋は、
【化 2】



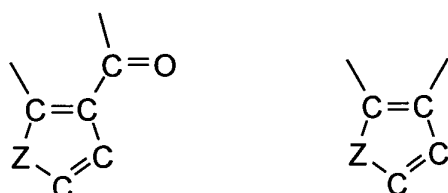
又は



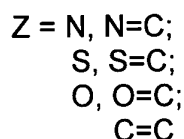
又は



又は



ここで



Y¹及びY²は一緒になって=Oを表し、n = 0であり、かつY³及びY⁴は互いに独立してH又は炭素原子1～5個を有するアルキル基であるか、又はY¹、Y²、Y³、Y⁴はそれぞれ互いに独立してOR（ここでR = 炭素原子1～5個を有するアルキル基）、H又は炭素原子1～5個を有するアルキル基R¹、R²であり、かつn = 0又は1である、

から選択されており、その際に電解質中にフッ素不含材料のみが含まれていることを特徴とする、リチウム金属又はリチウム金属含有合金をアノード材料として有するガルバニ電池。

【請求項 2】

電解質が液体電解質又はゲル電解質として存在する、請求項 1 記載のガルバニ電池。

【請求項 3】

電解質中の溶剤がプロピレンカーボネートであるか又はエチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートの混合物である、請求項 2 記載のガルバニ電池。

【請求項 4】

電気駆動のため又は据置使用のための大型電池を製造するために、請求項 1 から 3 まで

10

20

30

40

50

のいずれか 1 項記載のガルバニ電池を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム金属又はリチウム金属含有合金をアノード材料として有するガルバニ電池に関する。

【0002】

移動形電子装置は、独立した電力供給のためにますます高性能の充電式電池を必要とする。ニッケル／カドミウム電池及びニッケル／水素電池に加えて、これらの目的には、前述の系と比較して明らかに高いエネルギー密度を有するリチウム電池が特に適している。将来、大型リチウム蓄電池は例えば据置使用（パワーバックアップ）に並びに自動車分野において原動目的（ハイブリッド駆動又は電気のための駆動）にも使用されるはずである。目下、このためには、アノードとしてグラファイト含有物質を使用するリチウムイオン電池が開発及び使用される。グラファイトアノードは荷電された状態で、限定化学量論 LiC_6 に相応して一般的に炭素原子 6 個につき 1 個以下のリチウムを挿入（インターカレート）することができる。これから、最大 8.8 質量％のリチウム密度となる。故に、前記アノード材料は、そのような電池系のエネルギー密度の望ましくない限定を引き起こす。

【0003】

グラファイトのようなリチウム - インターカレーションアノードの代わりに、原則的に、リチウム金属又はリチウム金属含有合金（例えばリチウムとアルミニウム、ケイ素、スズ、チタン又はアンチモンとの合金）もアノード材料として使用されることができる。この原則は、普通のグラファイト - インターカレーションカソードと比較して明らかに高い比リチウムローディング、ひいてはエネルギー密度を可能にするかもしれない。残念ながら、そのようなリチウム金属含有系は不都合な安全特性を有する。不都合な運転条件（例えば高められた温度）下では、危険な暴走状態をまねく分解反応が生じうる。前記電池はそうすると自然発熱過程に陥るかもしれず、それにより爆発様ガス形成及び電池ケースの破壊となりうる。炭酸エステル、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ラクトン、例えば γ -ブチロラクトン（ γ -BL）又はエーテル、例えばジメトキシエタン（DME）のような有機溶剤又はそれらの混合物からなる通常の電解質溶液の可燃性に基つき、燃焼する結果となりうる。現在のリチウム電池は、不安定なフッ素含有支持電解質（ LiPF_6 又は LiBF_4 ）を含有するので、そのような事象の際に危険で、腐食性で有毒な分解生成物（フッ素化水素及び揮発性の含フッ素有機生成物）がそのうえ形成される。これらの理由から、リチウム金属含有の充電式電池は、これまで小形構造形で、例えばボタン形電池においてのみ製造される。

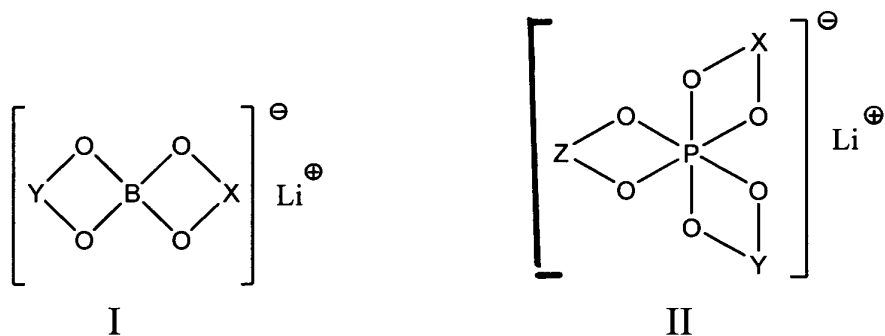
【0004】

本発明には、技術水準の前記の欠点を克服し、かつ前記リチウムイオン技術をしのぐエネルギー密度を有する安全な充電式電池系を提案するという課題が課された。

【0005】

本発明によれば、前記課題は、リチウム金属又はリチウム金属含有合金をアノード材料として有するガルバニ電池により解決され、前記電池は、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム並びに式 I 及び / 又は II

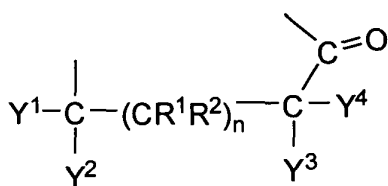
【化 1】



10

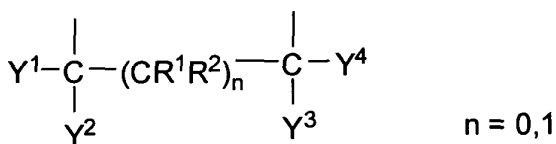
の少なくとも 1 種の別のリチウム錯塩を非プロトン性の溶剤又は溶剤混合物中に含有する電解質を有し、その際に支持電解質中の化合物 (I) 及び / 又は (II) の割合は、0.01 ~ 20 mol % であり、かつ式 (I、II) 中の X、Y 及び Z は、2 個の酸素原子と共にホウ素原子又はリン原子に結合された橋であり、前記橋は、以下のものから選択されている

【化 2】

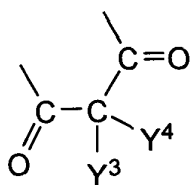


20

又は

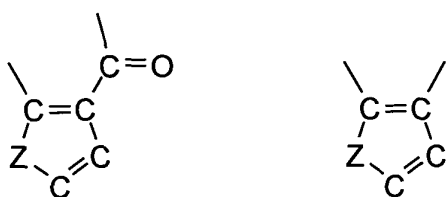


又は



30

又は



40

ここで

$Z = \text{N}, \text{N}=\text{C};$
 $\text{S}, \text{S}=\text{C};$
 $\text{O}, \text{O}=\text{C};$
 $\text{C}=\text{C}$

50

Y^1 及び Y^2 は一緒になって=Oを表し、 $n = 0$ であり、かつ Y^3 及び Y^4 は互いに独立してH又は炭素原子1～5個を有するアルキル基であるか、又は Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ互いに独立してOR（ここでR = 炭素原子1～5個を有するアルキル基）、H又は炭素原子1～5個を有するアルキル基 R^1 、 R^2 であり、かつその際に $n = 0$ 又は1である。

【0006】

前記の錯体添加剤の1つとの混合物のLiBOBが明らかに、薄く極度に熱安定な層をリチウム金属表面又はリチウム金属合金表面上に形成し、これがリチウム金属含有アノード材料と電解質成分との間の分解反応を効果的に防止することが意外にも見出された。そのうえ、電池セルの破裂をまねきうるより高い温度での望ましくないガス形成は、本質的に減少されることができる。この効果は、支持電解質として専らLiBOBを含有するか又はフッ素含有支持電解質を含有する電解質の使用の際には観察されない。

10

【0007】

有利には、前記ガルバニ電池中に、式I及び/又はIIによる化合物の1つのみが0.1～10質量%の量で含まれている。

【0008】

選択的に、前記ガルバニ電池中に、式I及び/又はIIによる化合物の1つのみが0.2～5質量%の量で含まれている。

【0009】

特に好ましいのは、電解質中にフッ素不含材料のみが含まれているガルバニ電池である。

20

【0010】

極めて特に好ましいのは、リチウム錯塩としてトリス（オキサラト）リン酸リチウム又はマロナト - オキサラトホウ酸リチウムが含まれているガルバニ電池である。

【0011】

さらに好ましくは、電解質が液体電解質又はゲル電解質として存在するガルバニ電池である。

【0012】

好ましくは、ガルバニ電池の電解質中の溶剤は、プロピレンカーボネートであるか又はエチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートの混合物である。

30

【0013】

本発明によれば、前記ガルバニ電池は、電気駆動のため又は据置使用のための大型電池の製造に使用される。

【0014】

本発明は以下に、5個の実施例、3個の比較例及び5個の図面に基づいて、より詳細に説明される。

【0015】

上記で述べた意外な観察を証明するために、リチウム金属/電解質混合物を用いる以下の実験を記載する。実験のために、通常使用される溶剤（PC又はEC-EMC）中のリチウム金属（電池品質、すなわちNa含量は200ppm未満であった）、リチウム支持電解質（LiPF₆又はLiBOB）及び場合により別のリチウム錯塩、例えばトリス（オキサラト）リン酸リチウム（LiTOP）又はマロナト - オキサラトホウ酸リチウム（LiMOB）からなる無水混合物を製造し、そのような混合物約2.5gをアルゴンの充填されたグローブボックス中で約3ml入る鋼オートクレーブ中へ詰め替えた。この容器をRADX装置中で加熱し、生じた熱による作用を測定した（DSC）。別の試験の際に、鋼オートクレーブは圧力測定センサと結合されていたので、ガス形成も観察されることができた。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】Li金属の存在でのLiBOBをベースとするフッ素不含の電解質溶液の挙動

50

【図2】同時に圧力追跡を伴った、リチウム金属粒状物の存在でのLiBOB 14%及びLiTOP 1%を含有するPC溶液のDSC試験

【図3】同時に圧力追跡を伴った、リチウム金属粒状物の存在でのPC中のLiPF₆ 15%の溶液のDSC試験

【図4】同時に圧力追跡を伴った、リチウム金属粒状物の存在でのLiPF₆ 14%及びLiTOP 1%を含有するPC溶液のDSC試験

【図5】リチウム金属粒状物の存在でのEC-EMC(50:50)中のLiBOB含有のフッ素不含の溶液のDSC試験

【0017】

図1には、Li金属の存在でのLiBOBをベースとするフッ素不含の電解質溶液の挙動(例1~3及び比較例1)が示されている。

10

【0018】

全ての実験で、約190~200の炉温度で、含まれるリチウム金属の溶融に起因されうる弱い吸熱がわかる。

【0019】

本発明によらない比較例1の場合に、支持電解質として専らLiBOB 15質量%を含有する電解質が使用される。約205のピーク温度を有する激しい発熱事象が識別される(赤色の曲線)。それに反して、例1によるLiBOB 14質量%及びLiMOB 1質量%を有するPC溶液(淡青色の曲線)が使用される場合には、明らかに減少された熱発生が観察される。この作用は、LiBOBをLiTOP 0.3%(例2、緑色の曲線)又はLiTOP 1%(例3、濃青色の曲線)で部分置換した場合にいっそう明らかになる。

20

【0020】

本発明による例3では、LiBOB-LiTOP電解質の殆ど発熱のない分解反応(ピーク炉温度約250)が、ごく僅かにすぎないガス発生によってのみ付随されることが、同時に圧力測定を伴って証明される。

【0021】

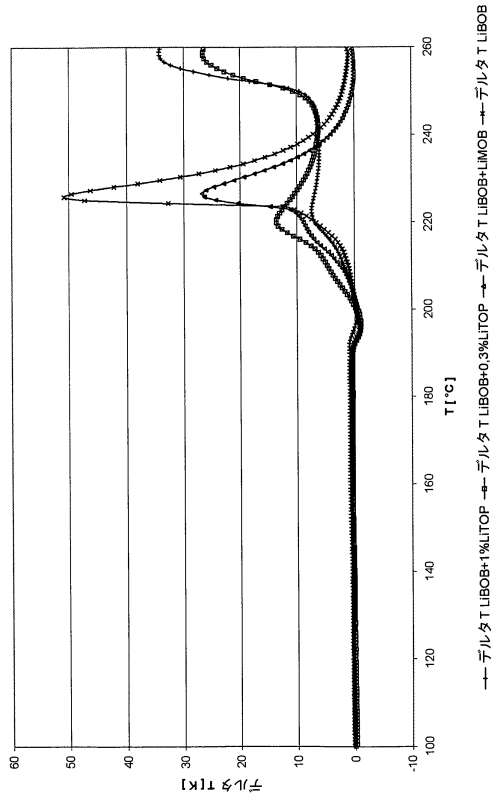
次の比較例2は、純LiPF₆をベースとする電解質溶液の圧力挙動/温度挙動を示す。約210の炉温度を超える際に、爆発様ガス形成により付随される著しい発熱分解事象がはじまる。圧力(青色の曲線)は、あっという間に<10barから>250barに上昇する。

30

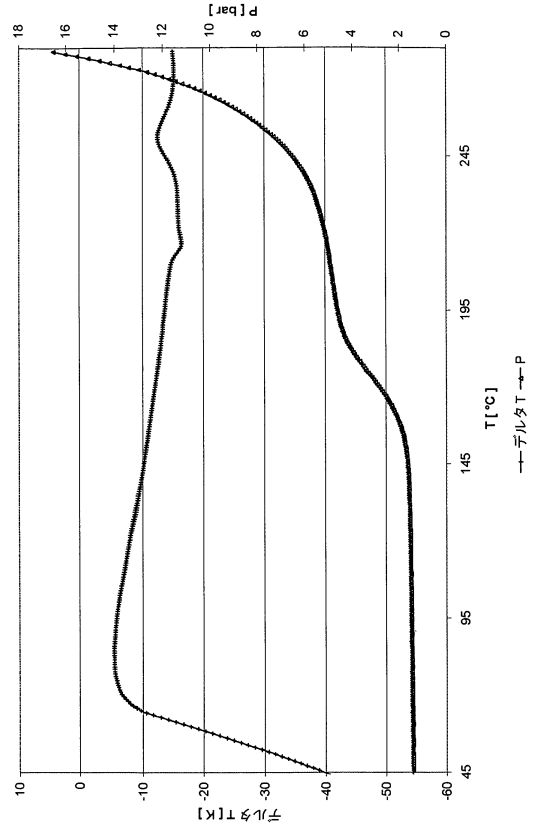
【0022】

次の例4及び5(LiBOB/LiTOPの電解質溶液)は、本発明によらない例(専らLiBOBを含有する電解質溶液)と比較して、希望通りのリチウム金属安定化が、溶剤混合物EC-EMC中でも行われることを示す。前記分解のピーク温度は、LiTOPの添加により約30だけ高い温度へシフトし、かつ熱放出がかなり明らかに減少される、すなわちリチウム金属及び有機の電解質溶液の成分の間の望ましくない分解反応は、本発明による例の場合により僅かな規模で行われる。

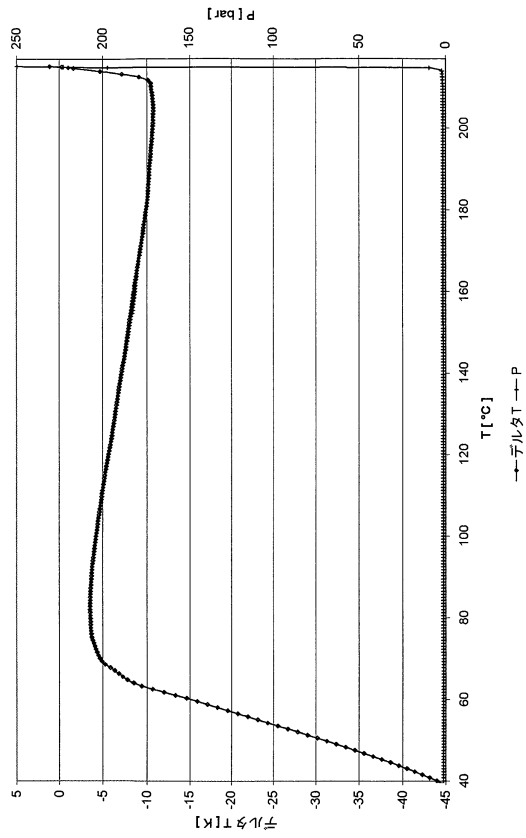
【図 1】



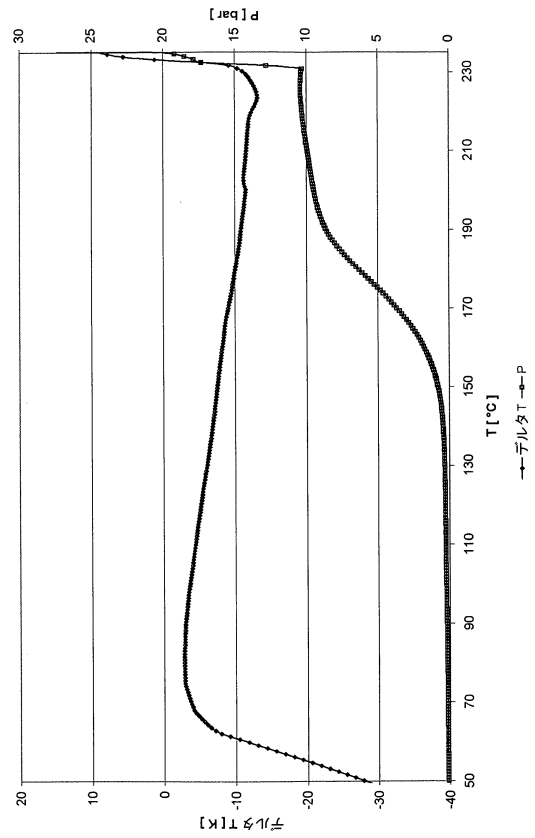
【図 2】



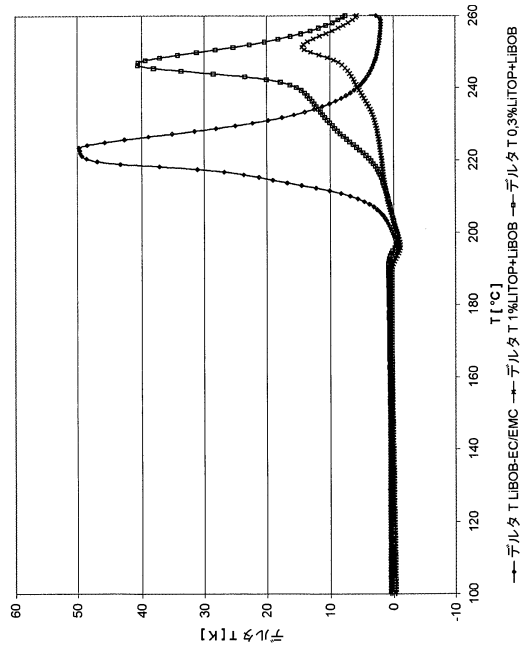
【図 3】



【図 4】



【図 5】



 フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ウルリヒ ヴィーテルマン
ドイツ連邦共和国 フリードリヒスドルフ ロートハイマー シュトラーセ 19
- (72)発明者 トルステン ブーアメスター
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット シューマンシュトラーセ 9
- (72)発明者 ウテ エメル
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ルートヴィヒ－ヘンスラー シュトラーセ 50
- (72)発明者 レベッカ メツガー
ドイツ連邦共和国 エプシュタイン ブルクシュトラーセ 34

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2005-026203(JP,A)
特開2007-165125(JP,A)
特開2008-004503(JP,A)
特表2008-539548(JP,A)
特表2003-536229(JP,A)
特表2005-500432(JP,A)
特表2007-528109(JP,A)
特表2003-505464(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0568
H01M 10/0565
H01M 10/0566
H01M 10/0569
C01B 35/12