

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4623965号
(P4623965)

(45) 発行日 平成23年2月2日 (2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日 (2010.11.12)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 6/16 (2006.01) HO 1 M 6/16 A

HO 1 M 4/66 (2006.01) HO 1 M 4/66 A

HO 1 M 4/48 (2010.01) HO 1 M 4/48 I O I

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-553641 (P2003-553641)	(73) 特許権者	593093249
(86) (22) 出願日	平成14年12月11日 (2002.12.11)		ザ ジレット カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-538498 (P2005-538498A)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州、ボス
(43) 公表日	平成17年12月15日 (2005.12.15)		トン、ワン、ジレット、パーク、ワールド
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/039652		、シェイピング、ヘッドクウォーターズ、
(87) 国際公開番号	W02003/052845		アイピー／リーガル、パテント、デパート
(87) 国際公開日	平成15年6月26日 (2003.6.26)		メントー３イー
審査請求日	平成17年11月15日 (2005.11.15)	(74) 代理人	100075812
(31) 優先権主張番号	10/022, 289		弁理士 吉武 賢次
(32) 優先日	平成13年12月14日 (2001.12.14)	(74) 代理人	100091487
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電気化学セル用の電解質添加物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム集電体を含むカソードと、
アノードと、
リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミ
ド、およびリチウムヘキサフルオロホスフェートからなる群から選択されるリチウム塩
および過塩素酸リチウムを含む電解質と
を含んでなる電気化学セルであって、
それにより該セルが一次電気化学セルである、電気化学セル。

【請求項 2】

カソードが MnO_2 を含有している、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 3】

アノードがリチウムを含有している、請求項 1 または 2 に記載のセル。

【請求項 4】

電解質が、重量で少なくとも 500 ppm の過塩素酸 リチウム を含有している、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のセル。

【請求項 5】

電解質が、重量で少なくとも 1000 ppm の過塩素酸 リチウム を含有している、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のセル。

【請求項 6】

電解質が、重量で少なくとも1500ppmの過塩素酸リチウムを含有している、請求項1～5のいずれか一項に記載のセル。

【請求項7】

電解質が、重量で少なくとも2500ppmの過塩素酸リチウムを含有している、請求項1～6のいずれか一項に記載のセル。

【請求項8】

電解質が、重量で20,000ppm以下の過塩素酸リチウムを含有している、請求項1～7のいずれか一項に記載のセル。

【請求項9】

電解質が、重量で少なくとも5000ppmのLiPF₆を含有している、請求項1～8のいずれか一項に記載のセル。

10

【請求項10】

電解質が、重量で少なくとも10,000ppmのLiPF₆を含有している、請求項1～9のいずれか一項に記載のセル。

【請求項11】

電解質が本質的にLiPF₆を含んでいない、請求項1～8のいずれか一項に記載のセル。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

20

本発明は、電池用の非水系電気化学セルに関する。

【0002】

電池は常用される電気エネルギー源である。電池は、典型的にはアノードと称される負極と、典型的にはカソードと称される正極とを含んでいる。アノードは酸化されうる活物質を含み、カソードは還元されうる活物質を含有または消費する。アノード活物質はカソード活物質を還元しうる。

【0003】

電池が装置で電気エネルギー源として用いられるときには、電氣的接触がアノードとカソードとで行われて、装置に電子を通過させ、酸化および還元反応を各々生じさせて、電力を供給する。アノードおよびカソードと接触する電解質は、放電に際して電池全体の電荷バランスを維持しうるように、電極間のセパレーターを通過するイオンを含有している。

30

【0004】

電池における構成物質としてアルミニウムを用いることができる。しかしながら、アルミニウムの電極電位は電池の正極の標準使用電位よりも低いいため、アルミニウムは腐蝕することがある。この腐蝕はセルの内部インピーダンスを増して、容量損失と比エネルギー低下を招く。アルミニウムが電気化学セルの環境で異なる種類の金属と組み合わせられたときも、アルミニウムは腐蝕分解を受けやすくなる。

【発明の要旨】

【0005】

40

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウムベース合金から作製された部分を含む、電気化学セルに関する；これらの部分はセルの電解質と接触する。そのセルは、アルミニウム腐蝕を抑制する添加物も含有している。

【0006】

一面において、本発明は、カソード、アノード、アルミニウムを含む集電体と、過塩素酸塩および過塩素酸塩とは異なる第二の塩を含む電解質とを含んでなる、二次電気化学セルを特徴とする。好ましくは、第二の塩は過塩素酸塩ではない。電解質は本質的にLiPF₆を含まない。電解質は、重量で少なくとも5000ppmの過塩素酸塩、または重量で少なくとも10,000ppmの過塩素酸塩を含有しうる。第二塩の例はLiTFSである。

50

【0007】

別な面において、本発明は、 MnO_2 を含むカソード、リチウムを含むアノード、および過塩素酸塩を含む電解質を含んでなる、電気化学セルを特徴とする。そのセルは、第二の金属表面と電気的接触するアルミニウム表面を含有している。好ましくは、その表面は、0.5mm、1mmまたは2mmより大きな、少くとも1つの寸法を有する物体の一部である。“アルミニウム表面”は、純粋アルミニウム製の物体の表面でも、またはアルミニウムベース合金製の表面でもよい。第二の金属表面はアルミニウム表面とは違う。異なる金属には、例えば鋼、ステンレス鋼またはニッケルがある。異なる金属として、アルミニウムの別な合金でもよい。即ち、アルミニウムの別な合金は異なる金属とみなされる。

【0008】

電気化学セルで用いられるステンレス鋼のような他金属よりもアルミニウムは重量が少ないため、セルは比較的軽い。アルミニウムは非常に導電性であるため、セルは分極下で低いオーム抵抗も有している。更に、アルミニウムはステンレス鋼よりも安価である。アルミニウムは、過塩素酸塩の添加により腐蝕から保護されている。

【0009】

セルは、アルミニウムを含むカソード集電体を含むことがある。電解質は、重量で約500～約2500ppmの過塩素酸塩を含有しうる。過塩素酸塩には、例えば LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ または $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ がある。一部の態様では、電解質は本質的に LiPF_6 を含まない。

【0010】

別な面において、本発明は、アルミニウム集電体を含むカソード、アノードと、リチウム塩および過塩素酸塩を含む電解質を含んでなる、電気化学セルを特徴とする。そのセルは一次電気化学セルである。一次電気化学セルとは、わずか1回のみ放電消耗させて、廃棄するものである。一次セルは再充電されることがない。カソードは MnO_2 を含有し、アノードはリチウムを含有しうる。電解質は、重量で少くとも500ppmの過塩素酸塩、即ち重量で少くとも1000、1500または2500ppmの過塩素酸塩を含有しうる。その反面、電解質は重量で20,000ppm以下の過塩素酸塩を含有しうる。過塩素酸塩には、例えば LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ または $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ がある。電解質は、 LiPF_6 、例えば、重量で少くとも5000ppmの LiPF_6 、または重量で少くとも10,000ppmの LiPF_6 も含有しうる。別な面では、電解質は本質的に LiPF_6 を含まない。セルのケースは、全体または一部がアルミニウムでもよい。

【0011】

別な面において、本発明は、 MnO_2 を含むカソード、リチウムを含むアノード、および約500～約2000ppmの過塩素酸塩を含む電解質を含んでなる、電気化学セルを特徴とする。過塩素酸塩には、例えば LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ または $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ がある。

【0012】

別な面において、本発明は、 MnO_2 を含むカソード、リチウムを含むアノード、および過塩素酸塩を含む電解質を含んでなる、電気化学セルを特徴とする；そのセルは一次電気化学セルであり、互いに電気的接触する2部分のアルミニウムを含んでいる。その2部分は同じアルミニウム合金製でもよい。

【0013】

更に別な面において、本発明は、一次電気化学セルでアルミニウム腐蝕を抑制する方法を特徴とする。その方法は(a)セルの電解質へ過塩素酸塩を加え；および(b)電解質、 Li を含むアノード、 MnO_2 を含むカソードおよびアルミニウム集電体をセルケース中へ入れることからなる。過塩素酸塩には、例えば LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ または $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ がある。

【0014】

本発明の1以上の態様の詳細は、添付図面および以下の説明で示されている。本発明の

10

20

30

40

50

他の特徴、目的および利点は、説明および図面、更には請求の範囲から明らかになるであろう。

【詳細な説明】

【0015】

図1によると、電気化学セル10は、負極リード14と電氣的接触するアノード12、正極リード18と電氣的接触するカソード16、セパレーター20および電解液を含んでなる。アノード12、カソード16、セパレーター20および電解液は、ケース22内に入れられている。電解液は、溶媒系と、溶媒系に少くとも一部溶解された塩とを含有している。

【0016】

カソード16はカソード活物質を含み、カソード集電体上で通常被覆されている。集電体は、通常チタン、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムまたはアルミニウム合金、例えばアルミニウムホイルである。活物質には、例えば金属酸化物、ハロゲン化物またはカルコゲナイドがある；一方、活物質はイオウ、有機イオウポリマーまたは導電性ポリマーでもよい。具体例としては MnO_2 、 V_2O_5 、 CoF_3 、 MoS_2 、 FeS_2 、 SOCl_2 、 MnO_3 、 S 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$ 、 $(\text{S}_3\text{N}_2)_n$ があり、ここで n は少くとも2である。活物質は一フッ化炭素でもよい。例は式 CF_x を有する化合物であり、ここで x は0.5～1.0である。活物質は、カーボンのような導電性物質、およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のような結合剤と混合してもよい。カソードの例は、 MnO_2 で覆われたアルミニウムホイルを含むものである。カソードは、US特許4,279,972で記載されたように製造しうる。

【0017】

アノード12は、通常、アルカリ物質、例えばLi、Na、K、またはアルカリ土類金属、例えばCa、Mgの形で、アノード活物質からなる。アノードは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の合金、またはアルカリ金属およびAlの合金からなってもよい。アノードは基板と一緒にまたはそれなしで用いうる。アノードは、アノード活物質および結合剤からなってもよい。この場合には、アノード活物質として、カーボン、グラファイト、アセチレン系メソフェーズカーボン、コークス、金属酸化物および／またはリチウム金属酸化物がある。結合剤には、例えばPTFEがある。アノード活物質および結合剤は混合して、アノード12の基板へ塗布しうるペーストを形成してもよい。

【0018】

セパレーター20は、非水系電気化学セルで用いられる標準セパレーター物質のいずれから作製してもよい。例えば、セパレーター20はポリプロピレン(例えば、不織ポリプロピレンまたは微孔質ポリプロピレン)、ポリエチレンおよび／またはポリスルホンから作製しうる。

【0019】

電解質は、液体、固体またはゲル(ポリマー)形をとりうる。電解質は、有機溶媒、例えばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメトキシエタン(DME)、ジオキソラン(DO)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル(CH_3CN)、 γ -ブチロラクトン、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸メチル(MA)、ギ酸メチル(MF)、スルホランまたはそれらの組合せを含有しうる。一方で、電解質は SO_2 または SOCl_2 のような無機溶媒を含有してもよい。電解質は、リチウム塩、例えばリチウムトリフルオロメタンスルホネート(LiTFS)またはリチウムトリフルオロメタンスルホンイミド(LiTFSI)、またはそれらの組合せも含有する。含有しうる追加のリチウム塩は、参考のためその全体でここに組み込まれる、US特許5,595,841で掲載されている。一部の態様では、電解質は LiPF_6 を含有してもよい；他の態様では、電解質は本質的に LiPF_6 を含まない。電解質は、セルで腐蝕を抑制する過塩素酸塩も含有している。適切な塩の例は、リチウム、バリウム、カルシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銅、亜

10

20

30

40

50

鉛、アンモニウムおよびテトラブチルアンモニウムを包含する。通常、重量で少くとも 500 ppm の過塩素酸塩が用いられる；こうして、腐蝕を抑制するために十分な塩が存在することを確保している。加えて、重量で約 20,000 ppm 以下の過塩素酸塩が通常用いられる。過塩素酸塩が過剰に用いられると、セルは使用に際してある条件化で内部ショートすることがある。

【0020】

セルを組み立てるために、セパレーター 20 は、アノード 12 およびカソード 16 と同サイズの大きさに切断して、図 1 で示されているようにそれらの間に置かれる。次いでアノード 12、カソード 16 およびセパレーター 20 はケース 22 の内部に置かれるが、そのケースは、ニッケル、ニッケルめっき鋼、ステンレス鋼またはアルミニウムのような金属、または塩化ポリビニル、ポリプロピレン、ポリスルホン、ABS またはポリアミドのようなプラスチックから作製しうる。次いでケース 22 は電解液で満たされて、密封される。ケース 22 の一端はキャップ 24 および環状絶縁ガスケット 26 で閉じられるが、これは気密および液密シールを施せる。アルミニウムから作製しうる正極リード 18 は、カソード 16 をキャップ 24 へ接続している。キャップ 24 もアルミニウムから作製してよい。安全バルブ 28 がキャップ 24 の内側に取り付けられるが、これは、圧力がある既定値を超えたときに電池 10 内の圧力を下げるように形成されている。セルを組み立てるための別な方法は、US 特許 4,279,972、4,401,735 および 4,526,846 で記載されている。

【0021】

例えばコインセル構造を含めた、電池 10 の別な構造も用いてよい。電池は様々な電圧、例えば 1.5 V、3.0 V または 4.0 V であってよい。

【実施例】

【0022】

本発明は下記例で更に説明されているが、これは請求項に記載された本発明の範囲を制限するものではない。

【0023】

例 1

LiClO₄ 添加の様々な電解質における Al 腐蝕
ガラスセル実験

Al 作用電極、Li 参照電極および 2 本の Li 補助電極を有する電気化学ガラスセルを作製した。作用電極は、0.33 cm² の電極平面をもつように、テフロン（登録商標）スリーブ中に挿入された 99.999% Al ロッドから組み立てた。本来の酸化物層は、最初にアルゴン雰囲気下で平面作用表面を 3 μm 酸化アルミニウム紙で磨き、次いで電解液で Al 電極をよくすすぐことにより除去した。すべての実験は Ar 雰囲気下で行った。

【0024】

サイクリックボルタンメトリー

腐蝕電流測定は、X.Wang et al., Electrochimica Acta, vol.45, pp.2677-2684(2000) で一般的に記載された修正操作に従い行った。Al の腐蝕電位は連続サイクリックボルタンメトリーにより調べた。各サイクルにおいて、電位は開回路電位に最初セットし、次いで +4.5 V までアノードスキャンし、開回路電位に戻した。50 mV/s のスキャン速度を選択したが、そのときにアルミニウムの腐蝕電位について良い再現性を得た。アルミニウムの腐蝕電位は、アノード電流密度が第一サイクルで 10⁻⁵ A/cm² に達するときの電位として規定した。

【0025】

クロノアンペロメトリー

腐蝕電流測定は、EP 0 852 072 で記載された操作に従い行った。アルミニウム電極を Li 参照電極に対して様々な電位で分極させながら、電流を時間に対して記録した。電流 vs. 時間の測定は 30 分間にわたり行った。電流 vs. 時間曲線下の面積を、生じるアルミニウム腐蝕の量の尺度として用いた。30 分の時間が経過する前に電流密度が 3

10

20

30

40

50

mA/cm^2 に達して、腐蝕抑制が生じなかった場合にも、実験は終了させた。得られる電流密度が $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ の範囲で観察されたときに、腐蝕抑制は生じた。

【0026】

図2によると、LiTFSおよびDME:EC:PCを含有する電解質で行われたサイクリックボルタンメトリーでは、Al電極の腐蝕電位で有意なシフトを示した。電解質へのLiClO₄の添加は、正方向へアルミニウムの電位をシフトさせて、腐蝕抑制を示した。

【0027】

図2の曲線“a”および“a'”は、LiClO₄を含有しない電解質におけるアルミニウムの腐蝕電位を示す。電解質へのLiClO₄ 500 ppmの添加は正方向へアルミニウムの電位を150 mVシフトさせた(曲線“b”および“b'”)；電解質へのLiClO₄ 1000 ppmの添加は電位を300 mVシフトさせた(曲線“c”および“c'”)；電解質へのLiClO₄ 2500 ppmの添加は電位を600 mVシフトさせた(曲線“d”および“d'”)。これらの結果は、LiTFS塩およびDME:EC:PCの混合物を含有する電解質へのLiClO₄の添加量増加が、アルミニウム電極の防蝕度を増すことを証明している。

【0028】

図3によると、曲線“a”は、LiClO₄ 500 ppmの添加でLiTFS、DME:EC:PCを含有する電解質へ曝されたアルミニウム電極のポテンシオスタット依存性(クロノアンペログラム)を示している；曲線“b”は、LiClO₄ 1000 ppm添加の同電解質で行われたクロノアンペログラムを示している；曲線“c”は、LiTFS、DME:EC:PCおよびLiClO₄ 2500 ppmを含有する電解質で行われたクロノアンペログラムを示している。図3で示されているように、2500 ppmのLiClO₄濃度のとき、アルミニウム腐蝕は+3.6 V (Li参照電極に対して)で有効に抑制され、腐蝕電流は30分間の測定後に $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下である。

【0029】

図4によると、Al安定性の電気化学ウィンドーは、LiClO₄の濃度を1% (10,000 ppm)へ増すことにより、+4.2 V (Li参照電極に対して)の高さに伸ばすことができる。1%のLiClO₄濃度のとき、アルミニウム腐蝕は+4.2 Vで有効に抑制される。腐蝕電流は30分間後に $8 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、電流は経時的に減少し続ける。電流の減少は、Al表面の不動態化を示している。得られる電流のレベル上昇($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ vs. 実験30分間後 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)は、これらの電位におけるバックグラウンド電流の増加に起因したものである。

【0030】

図5によると、曲線“a”、“a'”および“a''”は、LiTFSおよびLiTFSI塩、DME:EC:PCの混合物を含有する無LiClO₄電解質に付されたアルミニウム電極の腐蝕電位を示している。この電解質へのLiClO₄ 500 ppmの添加は正方向へアルミニウムの腐蝕電位を150 mVシフトさせた(曲線“b”および“b'”)；電解質へのLiClO₄ 1000 ppmの添加は電位を280 mVシフトさせた(曲線“c”および“c'”)；電解質へのLiClO₄ 2500 ppmの添加は電位を460 mVシフトさせた(曲線“d”および“d'”)。これらの結果は、LiTFSおよびLiTFSI塩およびDME:EC:PCの混合物を含有する電解質へのLiClO₄の添加量増加が、アルミニウム電極の防蝕度を増すことを証明している。

【0031】

図6によると、曲線“a”は、LiTFSおよびLiTFSI塩、DME:EC:PCおよびLiClO₄ 1000 ppmの混合物を含有する電解質に付されたアルミニウム電極のクロノアンペログラムを示している；曲線“b”は、LiClO₄ 2500 ppmを含有する同電解質に付されたアルミニウム電極のクロノアンペログラムを示している。図5で示されているように、LiTFS、LiTFSI、DME:EC:PC電解質中で2500 ppmのLiClO₄濃度のとき、アルミニウム腐蝕は+3.6 Vで有効に抑制さ

10

20

30

40

50

れ、Al電極で得られる腐蝕電流は30分間後に約 10^{-6} A/cm^2 である。

【0032】

図7によると、曲線“a”は、LiTFSおよびLiPF₆塩、DME：EC：PCの混合物を含有する無LiClO₄電解質に付されたアルミニウムの腐蝕電位を示している。この電解質へのLiClO₄500ppmの添加は正方向へアルミニウムの腐蝕電位を125mVシフトさせた（曲線“b”）；電解質へのLiClO₄2500ppmの添加は電位を425mVシフトさせた（曲線“c”）；電解質へのLiClO₄5000ppmの添加は電位を635mVシフトさせた（曲線“d”）。これらの結果は、LiTFS、LiPF₆塩およびDME：EC：PCの混合物を含有する電解質へのLiClO₄の添加量増加が、アルミニウム電極の防蝕度を増すことを証明している。

10

【0033】

図8によると、曲線“a”は、LiTFS、LiPF₆、DME：EC：PCを含有する無LiClO₄電解質へ曝されたアルミニウム電極のクロノアンペログラムを示している；曲線“b”は、LiClO₄2500ppm添加の同電解質で行われたクロノアンペログラムを示している；曲線“c”は、LiTFS、LiPF₆、DME：EC：PCおよびLiClO₄5000ppmを含有する電解質で行われたクロノアンペログラムを示している。図8で示されているように、5000ppmのLiClO₄濃度のとき、アルミニウム腐蝕は+3.6V（Li参照電極に対して）で有効に抑制され、腐蝕電流は30分間の測定後に 10^{-6} A/cm^2 以下である。

20

【0034】

例2

様々な過塩素酸塩の添加と共にLiTFS、DME：EC：PCを含有した電解質におけるAl腐蝕

電気化学ガラスセルを例1で記載されているように作製した。サイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーを例1で記載されているように行った。

【0035】

図9によると、曲線“a”、“b”および“c”は、各々LiClO₄0、1000および2500ppmを含有する電解質LiTFS、DME：EC：PCへ曝されたアルミニウム電極の腐蝕電位を示している。曲線“a'”、“b'”および“c'”は、各々Al（ClO₄）₃0、1000および2500ppmを含有する電解質LiTFS、DME：EC：PCへ曝されたアルミニウム電極の腐蝕電位を示している。これらの結果は、Al（ClO₄）₃塩の添加が、LiClO₄塩の添加のように、Alの腐蝕を抑制したことを証明している。

30

【0036】

図10によると、曲線“a”、“b”および“c”は、各々LiClO₄0、1000および2500ppmを含有する電解質LiTFS、DME：EC：PCへ曝されたアルミニウム電極の腐蝕電位を示している。曲線“a'”、“b'”および“c'”は、各々Ba（ClO₄）₂0、1000および2500ppmを含有する電解質LiTFS、DME：EC：PCへ曝されたアルミニウム電極の腐蝕電位を示している。これらの結果は、Ba（ClO₄）₂塩の添加が、LiClO₄塩の添加のように、Alの腐蝕を抑制したことを証明している。

40

【0037】

LiTFSおよびDME：EC：PCを含有する電解質へのLiClO₄、Al（ClO₄）₃およびBa（ClO₄）₂の添加に起因した腐蝕電位のシフトが、以下の表1でまとめられている。

【0038】

【表 1】

表 1

添加物	腐蝕電位のアノードシフト (mV)		
	0 ppm	1000 ppm	2500 ppm
Al (ClO ₄) ₃	0	170	450
Ba (ClO ₄) ₂	0	170	400
LiClO ₄	0	300	600

10

【0039】

例 3

LiTFS、DME：EC：PCを含有した電解質におけるAl腐蝕（バイアル貯蔵試験）

下記試験条件を用いた：

- 電極：Al集電体へ付着されたEMD（電気化学的に合成された二酸化マンガン）ベースカソード

- 電解質（10ml／サンプル）：LiClO₄塩の添加および無添加のLiTFS、DME：EC：PC

20

- エージング条件：60℃で20日間

【0040】

Al腐蝕の直接測定を2通りのうち一方で行った：

- エージング後における電解質中Alイオンの分析測定（ICP法）

- エージング後におけるAl表面の直接観察（光学顕微鏡観察）

【0041】

Al腐蝕の測定は、Al集電体付きEMDベースカソードのエージング後に、電解質中のAlイオンを測定することにより行った。分析結果（ICP）は表2でまとめられている。

【0042】

30

【表 2】

表 2

サンプル	電解質	貯蔵後のAl濃度 (ppm)
なし	LiTFS、 DME：EC：PC	1.94±0.20
Al集電体付き EMDベースカソード	LiTFS、 DME：EC：PC	21.55±1.58
Al集電体付き EMDベースカソード	LiTFS、 DME：EC：PC +LiClO ₄ 2500ppm	2.16±0.18

40

【0043】

電解質中におけるAlイオンのレベルは、Al腐蝕の割合を示している。上記のように、溶液中におけるAlイオンのバックグラウンドレベルは約2ppmである。ここで参照されるように、上記の試験が行われた後で、電解質中における金属イオンの濃度が約3p

50

ppm未満で、バックグラウンドレベルよりわずかに高いときに、金属の腐蝕は抑制されていると言えるのである。

【0044】

LiClO₄無添加の電解質中におけるAl濃度は高い（範囲は19.4～23ppmである）。このように、Al基板の一部は適用カソード活物質の電位より低いとき溶解（腐蝕）していた。

【0045】

他方、LiClO₄添加電解質中で貯蔵されたサンプルは、腐蝕を全く示さなかった（電解質中で得られるAl濃度は、バックグラウンドレベル1.9～2.3ppmである）。これらのデータは、ガラスセル中における電気化学測定の結果を裏付けている：2500ppmのLiClO₄は、EMDカソードの電位のとき、Alの腐蝕を完全に抑制している。

【0046】

分析データは、エージング後にAl表面の直接観察（光学顕微鏡で倍率60×）により確認した。LiClO₄無添加電解質中で貯蔵された電極は、光学顕微鏡で観察したところ、実質的な腐蝕を示していた。LiClO₄添加電解質中で貯蔵された部分は、事実上腐蝕を示さなかった。

【0047】

例4

他金属と接合されたAl集電体（バイアル貯蔵試験）

上記と同様のAl基板上カソードをこの実験で用いた。この場合には、Al基板をステンレス鋼（SS）またはニッケル（Ni）タブに溶接した。サンプルおよび分析結果の記載は表3で示されている。

【0048】

【表3】

表3

サンプル	電解質	Ni (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)
なし	LiTFS、 DME:EC:PC	<1.0	<1.0	<1.0
カソード(溶接SS タブ付きAl集電体)	LiTFS、 DME:EC:PC	<1.0	24.4	5.3
カソード(溶接Ni タブ付きAl集電体)	LiTFS、 DME:EC:PC	90.9	20.5	<1.0
カソード(溶接SS タブ付きAl集電体)	LiTFS、 DME:EC:PC +LiClO ₄ 2500ppm	<1.0	<1.0	<1.0
カソード(溶接Ni タブ付きAl集電体)	LiTFS、 DME:EC:PC +LiClO ₄ 2500ppm	<1.0	<1.0	<1.0

【0049】

最大腐蝕速度は、SSタブに溶接されてLiClO₄無添加電解質中で貯蔵されたサンプルで観察された（得られた溶液は、鉄さびとして着色した残渣を含有しており、SSタ

ブはAl基板から離れている)。鉄の存在(得られる電解質中でFeイオン5.3 ppm)は、Al腐蝕(得られる電解質中でAl 24.4 ppm)と同様に、高いSS腐蝕率を示している。

【0050】

得られる電解質(溶接Niタブ付きAl集電体、無LiClO₄電解質)中で高濃度のNi(90.9 ppm)は、Alと接合されたNiタブの激しい腐蝕を示している(Al 20.5 ppmの存在により示されるように、Alも同様に腐蝕している)。

【0051】

他方、LiClO₄添加電解質中で貯蔵されたサンプルは、腐蝕を全く示さなかった(電解質中で得られるAl、Ni、Fe濃度は、<1 ppmのバックグラウンドレベルであった)。

10

【0052】

例5

LiTFS、DME：EC：PCおよび2500 ppmのLiClO₄を含有した電解質におけるAl腐蝕(2/3Aセル試験)

カソード基板としてAl電流ホイルを接続させる標準操作に従い、セルを調査部分および電解質と組み合わせた。

【0053】

組立てセル(2/3Aサイズ)を60℃で20日間貯蔵した。貯蔵後にセルから取り出された電解質をICP分析に付した。電解質はAl、FeまたはNiの痕跡を全く示さなかった(その濃度はバックグラウンドレベルであった)。

20

【0054】

例6

様々なアルミニウム合金を用いた腐蝕試験(バイアル貯蔵試験)

アルミニウムホイル基板(1145Al)をMnO₂で被覆することにより、2枚のカソードを作製した。数枚のアルミニウムホイル(3003Al)を各カソードのアルミニウムホイルに溶接した。1枚のカソードは、LiClO₄ 2500 ppmを含有したLiTFS、DME：EC：PC電解質中で、60℃で20日間貯蔵した。第二のカソードは、LiClO₄を含有しないLiTFS、DME：EC：PC電解質中で、60℃で20日間貯蔵した。20日間後に、電解質をICPで分析した。第一の電解質(電解質中LiClO₄ 2500 ppm)は1 ppm未満のAlを含有し、第二の電解質(電解質中LiClO₄なし)は18 ppmのAlを含有していた。これらの結果は、2種の別々なアルミニウム合金が電解質の存在下で電氣的接触しているときに、LiClO₄の存在が腐蝕を抑制しうることを示している。

30

【0055】

この出願で記載されたすべての文献、特許および特許出願は、各個別の文献、特許または特許出願が参考のため組み込まれることが具体的かつ個別的に示されているのと同程度に、参考のためここに組み込まれる。

【0056】

他の態様

40

本発明のいくつかの態様が記載されてきた。それにもかかわらず、様々な変更が本発明の精神および範囲から逸脱せずに行いうるということが理解されるであろう。例えば、上記の例は電池に関するが、アルミニウム-金属の組合せが生じる、電池以外のシステムでも、本発明はアルミニウム腐蝕を抑制するために用いうる。他の態様も請求の範囲内に属している。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】非水系電気化学セルの断面図である。

【図2】異なる量のLiClO₄を含有したLiTFS、DME：EC：PC電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度vs. 電位を示したグラフである。

50

【図3】異なる量の LiClO_4 を含有した LiTFS 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 時間を示したグラフである。

【図4】 LiClO_4 を含有した LiTFS 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 時間を示したグラフである。

【図5】異なる量の LiClO_4 を含有した $\text{LiTFS}+\text{LiTFSI}$ 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 電位を示したグラフである。

【図6】異なる量の LiClO_4 を含有した $\text{LiTFS}+\text{LiTFSI}$ 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 時間を示したグラフである。

【図7】異なる量の LiClO_4 を含有した $\text{LiTFS}+\text{LiPF}_6$ 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 電位を示したグラフである。

【図8】異なる量の LiClO_4 を含有した $\text{LiTFS}+\text{LiPF}_6$ 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 時間を示したグラフである。

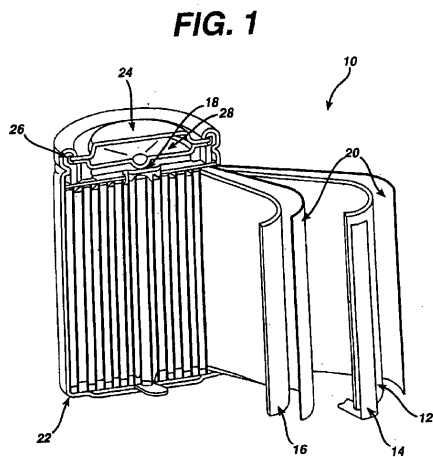
【図9】異なる量の LiClO_4 および異なる量の $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ を含有した LiTFS 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 電位を示したグラフである。

【図10】異なる量の LiClO_4 および異なる量の $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を含有した LiTFS 、 $\text{DME}:\text{EC}:\text{PC}$ 電解質へ曝された電極における、アルミニウムの電流密度 $v.s.$ 電位を示したグラフである。

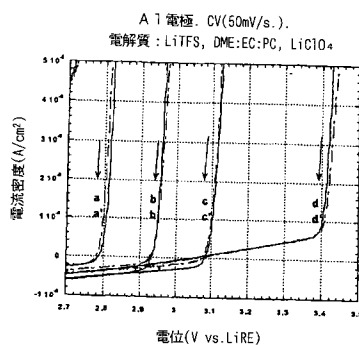
10

20

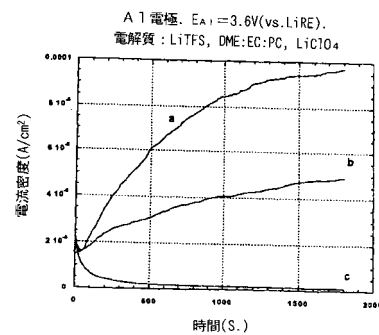
【図1】



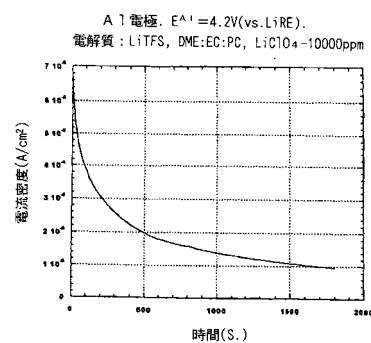
【図2】



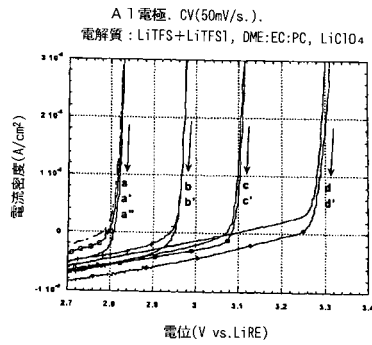
【図3】



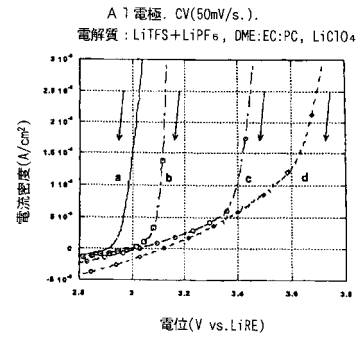
【図4】



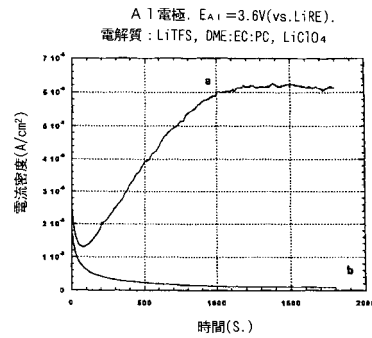
【図 5】



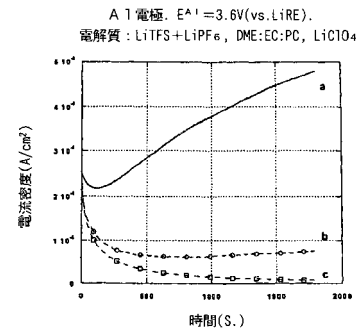
【図 7】



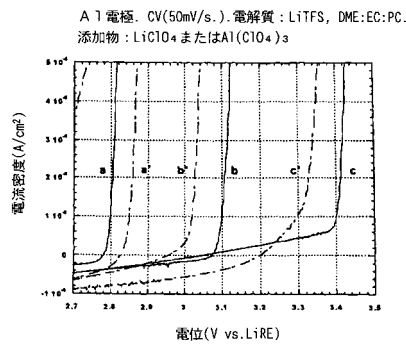
【図 6】



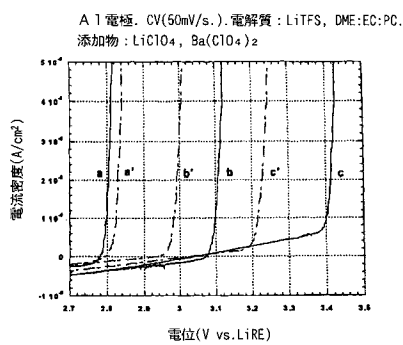
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ジェーン、エー. ブラシ

アメリカ合衆国コネチカット州、サウス、ダンブリー、レイク、プレイス、108

(72)発明者 ニコライ、エヌ. イサエブ

アメリカ合衆国コネチカット州、ウッドブリッジ、セダー、アクレス、ロード、8

(72)発明者 マイケル、ボジン

アメリカ合衆国コネチカット州、ブルックフィールド、ボニー、ロード、10

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2001-143753 (JP, A)

特開2000-294231 (JP, A)

特開昭63-119160 (JP, A)

特開昭63-241867 (JP, A)

特開平09-306443 (JP, A)

特開平10-199493 (JP, A)

特開平08-064238 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 6/16、10/05、4/00-4/62、2/02