

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4414306号
(P4414306)

(45) 発行日 平成22年2月10日 (2010. 2. 10)

(24) 登録日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/05 (2010.01)
 HO 1 M 10/40 A
 HO 1 M 10/40 B

請求項の数 25 外国語出願 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-257383 (P2004-257383) (22) 出願日 平成16年9月3日 (2004. 9. 3) (65) 公開番号 特開2005-158695 (P2005-158695A) (43) 公開日 平成17年6月16日 (2005. 6. 16) 審査請求日 平成16年12月9日 (2004. 12. 9) (31) 優先権主張番号 10/655476 (32) 優先日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 10/924293 (32) 優先日 平成16年8月23日 (2004. 8. 23) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 591035368 エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード 7201 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤</p>
--	--

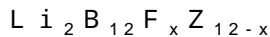
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及び充電式リチウム電池用電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、正極と、セパレータと、塩と、溶媒又はキャリヤーとを含んで成り、該塩が、以下の式、即ち、



のフルオロドデカホウ酸リチウム塩を含んで成り、式中、 x が8以上であるが12以下であり、 Z がH、Cl又はBrであり、該溶媒又はキャリヤーが、クロロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ビス(トリフルオロエチル)カーボネート、ビス(ペンタフルオロプロピル)カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ヘプタフルオロプロピルメチルカーボネート、ペルフルオロブチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルエチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ヘプタフルオロプロピルエチルカーボネート、ペルフルオロブチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、フッ素化オリゴマー、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、トリフルオロプロピレンカーボネート、テトラエチレングリコール、ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、スルホン、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファジン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、スルホン化ポリイミド、過フッ素化メンブレン、

10

20

ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ビス (メチルアクリレート)、ポリエチレングリコール - ビス (メチルメタクリレート)、ポリエーテルグラフトポリシロキサン、非プロトン性ゲルポリマー、ポリマーマトリックス、及び - ブチロラクトンから成る群より選択された、リチウム二次電池。

【請求項 2】

Z が C l 又は B r である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記溶媒又はキャリアー中の前記フルオロドデカホウ酸リチウム塩の濃度が 0 . 0 5 ~ 1 モルである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

Z が C l 又は B r である、請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記溶媒又はキャリアーが、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジグライム及びトリグライム、プロピレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、非プロトン性ゲルポリマー、並びにポリマーマトリックスから成る群より選択された、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

x が 1 0 であり、少なくとも 1 つの Z が C l である、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

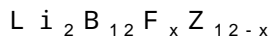
x が 1 1 であり、Z が C l である、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

x が 1 2 である、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

塩と溶媒又はキャリアーとを含んで成る充電式リチウム電池用電解質であって、該塩が、以下の式、即ち、



によって表されるリチウム塩を含んで成り、式中、x が少なくとも 8 であるが 1 2 以下であり、Z が H、C l 又は B r であり、該溶媒又はキャリアーが、クロロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ビス (トリフルオロエチル) カーボネート、ビス (ペンタフルオロプロピル) カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ヘプタフルオロプロピルメチルカーボネート、ペルフルオロブチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルエチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ヘプタフルオロプロピルエチルカーボネート、ペルフルオロブチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、フッ素化オリゴマー、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、トリフルオロプロピレンカーボネート、テトラエチレングリコール、ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、スルホン、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファジン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、スルホン化ポリイミド、過フッ素化メンブレン、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ビス (メチルアクリレート)、ポリエチレングリコール - ビス (メチルメタクリレート)、ポリエーテルグラフトポリシロキサン、非プロトン性ゲルポリマー、ポリマーマトリックス、及び - ブチロラクトンから成る群より選択された、充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 1 0】

x が少なくとも 10 である、請求項 9 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 11】

前記溶媒又はキャリアーが、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジグライム及びトリグライム、プロピレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、非プロトン性ゲルポリマー、並びにポリマーマトリックスから成る群より選択された、請求項 10 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 12】

前記溶媒又はキャリアーが、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートから成る群より選択された、請求項 11 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 13】

x が 10 であり、Z が C1 である、請求項 11 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 14】

x が 11 であり、Z が C1 である、請求項 11 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【請求項 15】

前記負極が、非黒鉛化炭素、天然若しくは人造黒鉛炭素、酸化スズ、及びシリコン若しくはゲルマニウム化合物から成る群より選択された少なくとも 1 つの要素を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記正極がリチウム複合酸化物を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記負極が、非黒鉛化炭素、天然又は人造黒鉛炭素を含む、請求項 15 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】

前記正極が $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 又は $LiMn_2O_4$ を含む、請求項 16 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 19】

前記セパレータが、ナイロン、セルロース、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリブテンから成る群より選択された少なくとも 1 つの要素を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】

$LiPF_6$ 、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、及びヘキサフルオロアンチモン酸リチウムから成る群より選択された追加の塩をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】

前記追加の塩が $LiPF_6$ を含む、請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 22】

前記溶媒又はキャリアーがビニレンカーボネートを含む、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 23】

前記塩の分解温度が 400 よりも高い、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 24】

Z が H である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 25】

Z が H である、請求項 9 に記載の充電式リチウム電池用電解質。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0001】

リチウム二次電池は、元素リチウムの高還元電位と低分子量によって、現行の一次及び二次電池の技術を超えて出力密度の劇的な改善をもたらす。ここで、リチウム二次電池とは、負極として金属リチウムを含有する電池と、リチウムイオン電池としても公知の負極としてリチウムイオンのホスト物質を含有する電池の両方をいう。二次電池とは、充電と放電のマルチサイクルを考慮した電池を意味する。リチウムカチオンの大きさが小さいこと及び移動度が高いことによって、急速な再充電が可能となる。これらの利点により、リチウム電池は、ポータブル電子デバイス、例えば、携帯電話及びラップトップ・コンピュータに理想的である。最近では、より大きなサイズのリチウム電池が開発されており、ハイブリッド車市場での使用に応用されている。

10

【0002】

以下の特許は、リチウム電池及び電気化学セルの代表的なものである。

【0003】

米国特許第4,201,839号明細書(特許文献1)は、アルカリ金属含有アノードと、固体カソードと、非プロトン性溶媒中に保持されるクロソボラン化合物である電解質とに基づいた電気化学セルを開示している。用いられるクロソボランは、式 $Z_2B_nX_n$ 及び $ZCRB_mX_m$ であり、式中、Zはアルカリ金属、Cは炭素、Rは、有機系水素及びハロゲン原子から成る群より選択されたラジカル、Bはホウ素、Xは、水素及びハロゲンから成る群からの1つ又は複数の置換基、mは5~11の整数、並びにnは6~12の整数である。電気化学セルで用いられるクロソボラン電解質の具体的に開示されている例には、ブromo八ホウ酸リチウム、クロロデカホウ酸リチウム、クロロドデカホウ酸リチウム、及びヨードデカホウ酸リチウムがある。

20

【0004】

米国特許第5,849,432号明細書(特許文献2)は、ルイス酸の特徴を有するホウ素化合物、例えば、酸素、ハロゲン原子及び硫黄に結合したホウ素に基づいた液体又はゴム状のポリマー電解質溶液に使用するための電解質溶媒を開示している。電解質溶液の具体例は、過塩素酸リチウム(lithium perchlorate)及びホウ素エチレンカーボネートを含んで成る。

【0005】

米国特許第6,346,351号明細書(特許文献3)は、正極構造物に対して高い適合性の充電式電池のための塩と溶媒の混合物に基づいた二次電解質系を開示している。テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムが塩の例である。溶媒の例には、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ギ酸メチルなどがある。背景技術において、溶媒中に取り込まれるリチウム電池のための公知電解質が開示されており、それらには、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、及びヘキサフルオロアンチモン酸リチウムの電解質がある。

30

【0006】

米国特許第6,159,640号明細書(特許文献4)は、携帯電話、ラップトップ・コンピュータ、ビデオカメラなどのような電子機器に使用されるリチウム電池のためのフッ素化カルバメートに基づいた電解質系を開示している。様々なフッ素化カルバメート塩、例えば、トリフルオロエチル-N,N-ジメチルカルバメートが提案されている。

40

【0007】

米国特許第6,537,697号明細書(特許文献5)は、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸リチウムを電解質塩として含む非水性電解質を用いたリチウム二次電池を開示している。

【特許文献1】米国特許第4,201,839号明細書

【特許文献2】米国特許第5,849,432号明細書

【特許文献3】米国特許第6,346,351号明細書

50

【特許文献4】米国特許第6,159,640号明細書

【特許文献5】米国特許第6,537,697号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

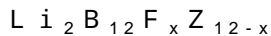
【0008】

上記のように、リチウム電池のためのリチウム塩を含んで成る種々様々なリチウムに基づいた電解質が開示され、多くの電子用途で使用を有するが、それらは、安全性、酸化安定性、熱安定性などに関連した問題に直面している。フッ素化電解質塩は、有毒なHFが化合物の分解によって生成することがあるという更なる問題を有している。以下は、特定の電解質塩に関連した不完全なものの一部である。即ち、ヘキサフルオロリン酸リチウムは、主としてそれが不安定であるということに基づいて失敗し、HFを生成して、特にLiMn₂O₄のカソード材料に関して電極が腐食する。過塩素酸リチウムは比較的低い熱安定性を有し、100よりも高い温度で爆発性混合物になる。ヘキサフルオロヒ酸リチウムは、ヒ素系の毒性の問題を有する。リチウムトリフレートは、リチウムイオン電池で典型的に使用されるアルミニウムの集電装置を相当に腐食させる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、負極と、正極と、セパレータと、塩と、溶媒又はキャリアとを含んで成り、該塩が、以下の式、即ち、



のリチウムに基づいた電解質塩を含んで成り、式中、xが少なくとも8又は少なくとも10であるが12若しくは11以下であり、ZがH、Cl又はBrを表し、該溶媒又はキャリアが、クロロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルピニレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ビス(トリフルオロエチル)カーボネート、ビス(ペンタフルオロプロピル)カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ヘプタフルオロプロピルメチルカーボネート、ペルフルオロブチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルエチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ヘプタフルオロプロピルエチルカーボネート、ペルフルオロブチルエチルカーボネート、ピニレンカーボネート、フッ素化オリゴマー、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、トリフルオロプロピレンカーボネート、テトラエチレングリコール、ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、スルホン、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファジン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、スルホン化ポリイミド、過フッ素化メンブレン、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ビス(メチルアクリレート)、ポリエチレングリコール-ビス(メチルメタクリレート)、ポリエーテルグラフトポリシロキサン、非プロトン性ゲルポリマー、ポリマーマトリックス、及び - ブチロラクトンから成る群より選択されたリチウム二次電池に関する。

【0010】

リチウムに基づいた電解質を形成するために、フッ素化された水素化ホウ素リチウム塩を使用することに関連した利点には、

電気化学、熱及び加水分解安定性を有する電解質溶液に関してリチウムに基づいた塩を使用することができること；

リチウムに基づいた塩を低濃度、例えば、他の多くのリチウムに基づいた塩、例えば、LiPF₆の2分の1の濃度で使用できるリチウム電解質溶液を使用することができること；並びに

再循環できる低粘度、低インピーダンスのリチウム電解質溶液を形成することができること；

10

20

30

40

50

がある。

【発明を実施するための最良の形態】

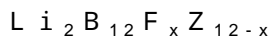
【0011】

充電と放電のマルチサイクルが可能なりチウム二次電池は、リチウムイオンを運ぶ電解質導電性溶液に依存している。リチウム電池用電解質溶液に関する2つの主要要件には、(a)非水性電離性溶液中での高導電率、並びに(b)幅広い電位範囲にわたって、熱、加水分解の両方及び特に電気化学サイクルに対して化学的に安定であることがある。リチウム電解質溶液の他の望ましい特徴には、高引火点；低蒸気圧；高沸点；低粘度；電池で通例用いられる溶媒、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び - ジアルキルグリコールエーテルとの良好な混和性；幅広い温度範囲にわたるそれら溶液の良好な電気伝導率；並びに初期含水量に対する耐性がある。

10

【0012】

当該リチウム二次電池は、リチウム電解質溶液を形成するためのリチウムに基づいた電解質塩が、以下の式、即ち、



(式中、 x は少なくとも8、最も好ましくは少なくとも10であるが12又は11以下であり、 Z はH、Cl又はBrを表す)のフルオロドデカホウ酸リチウムに基づいていることを特徴としている。リチウムに基づいたフッ素化ドデカホウ酸塩の具体例には、 $Li_2B_{12}F_8H_4$ 、 $Li_2B_{12}F_9H_3$ 、 $Li_2B_{12}F_{10}H_2$ 、 $Li_2B_{12}F_{11}H$ 、並びに x が8以上であるか又は9若しくは10に等しいような種々の x を有する塩の混合物、又は $Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ 及び $Li_2B_{12}F_xBr_{12-x}$ (式中、 x は10若しくは11である)がある。

20

【0013】

リチウム電池に使用する電解質溶液を形成するのに用いられるリチウム塩は、初めにヒドリドデカホウ酸塩をフッ素化して、少なくとも8個、最も好ましくは少なくとも10個であるが、12個以下の水素原子をフッ素で置換した(平均ベース)フルオロドデカホウ酸塩を提供することによって形成することができる。リチウムイオンの複分解がリチウム塩を与える。この反応は液状媒体中で実施される。直接フッ素化において、フッ素は不活性ガス、例えば、窒素で希釈される。10~40vol%のフッ素濃度が通常用いられる。更なるハロゲン化が望ましい場合には、部分的にフッ素化されたヒドリドホウ酸塩を、所望のハロゲン、例えば、塩素又は臭素と反応させる。

30

【0014】

ブromoホウ酸リチウム及びクロロホウ酸リチウムの形成とは異なり、例えば、少なくとも10個のフッ素原子を有する高度にフッ素化されたフルオロドデカホウ酸リチウムの形成は極めて困難である。ヒドリドホウ酸リチウムの完全なフッ素化は達成できるが、フッ素の反応性のために、ヒドリドホウ酸塩の関連した攻撃があり、それによって収量が損失する。

【0015】

電解質塩としてのフルオロホウ酸リチウムの形成を促進するために、ヒドリドホウ酸リチウムの直接フッ素化は、酸性の液状媒体、例えば、純粋又は無水HFのような酸性の液状媒体又はキャリアー中で実施される。酸の例には、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、希硫酸、トリフリック酸、スルホン酸、並びにハロゲン化水素酸($HCl_{(aq)}$ 、 $HBr_{(aq)}$ 、 $HI_{(aq)}$)及び $HF_{(aq)}$ がある。緩衝塩、例えば、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムなどのアルカリ金属フッ化物を添加することで、フッ素化反応における純粋HFの酸度を低減することもできる。ハメット酸度 H_0 は、 $0 > H_0 > -11$ であることがフッ素化を達成するために酸性媒体として好ましい。

40

【0016】

ラジカルスカベンジャーをヒドリドドデカホウ酸リチウムのフッ素化に使用し、副生成物の形成を低減して反応効率を改善することができる。水溶液中で、ラジカルスカベンジャーは、過酸化水素又はフッ素によって生成することのあるHOFの形成を制限するようである。ラジカルスカベンジャーを酸度の調整に使用して、フッ素と溶媒の副反応を抑制

50

し、それによってフッ素化の効率を改善する。ラジカルスカベンジャーの例には、酸素及びニトロ芳香族がある。ラジカルスカベンジャーを導入する簡単な方法は、液状媒体に少量の空気を導入することである。

【0017】

ヒドリドホウ酸アニオンのフッ素化は、液相状態を維持するのに十分な温度範囲で実施することができる。ドデカホウ酸アニオンのフッ素化を達成するためには、温度は一般に -30 ~ 100、典型的には0 ~ 20 である。フッ素化中の圧力は、液相状態を維持する程度の圧力であり、典型的にはドデカホウ酸アニオンのフッ素化に関して大気圧である。

【0018】

リチウム電池用の電解質溶液の形成において、リチウム塩は非プロトン性溶媒中に保持される。典型的には、これらの非プロトン性溶媒は無水であり、無水電解質溶液が好ましい。電解質系を形成するための非プロトン性溶媒又はキャリアーの例には、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ビス(トリフルオロエチル)カーボネート、ビス(ペンタフルオロプロピル)カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ヘプタフルオロプロピルメチルカーボネート、ペルフルオロブチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルエチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、ヘプタフルオロプロピルエチルカーボネート、ペルフルオロブチルエチルカーボネートなどがあり、フッ素化オリゴマー、ジメトキシエタン、トリグリム、ジメチルピニレンカーボネート、テトラエチレングリコール、ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、スルホン、及び γ -ブチロラクトンがある。

【0019】

別の実施態様においては、本発明の電解質系は、非プロトン性ゲルポリマーのキャリアー/溶媒を含んで成ることができる。好適なゲルポリマーのキャリアー/溶媒には、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファジン (polyphosphazine)、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリエーテルグラフトポリシロキサン、それらの誘導体、それらのコポリマー、それらの架橋及び網目構造物、それらの混合物などがあり、適切なイオン性電解質塩がそれらに添加される。他のゲルポリマーのキャリアー/溶媒には、ポリプロピレンオキシド、ポリシロキサン、スルホン化ポリイミド、過フッ素化メンブレン (Nafion (商標) 樹脂)、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ビス(メチルアクリレート)、ポリエチレングリコール-ビス(メチルメタクリレート)、それらの誘導体、それらのコポリマー、それらの架橋及び網目構造物から得られるポリマーマトリックスより調製されたものがある。

【0020】

リチウム電池用のリチウムに基づいた電解質を形成するのに用いられる非プロトン性溶媒とフッ素化されたりチウムのドデカホウ酸塩の溶液は、典型的には少なくとも0.01若しくは0.05 ~ 1モル、好ましくは0.1 ~ 0.6モル、又は0.2 ~ 0.5モルのフルオロドデカホウ酸リチウム濃度を有する。より高い濃度では粘性が高くなり過ぎる傾向があり、バルクの導電率特性が不利に影響を受ける。さらに、フッ素以外の高濃度ハロゲン原子を有するリチウムに基づいたフルオロホウ酸塩から形成される溶液は、より高いフッ素含有量を有するフルオロホウ酸リチウムに対して粘度の増加を示す。

【0021】

他のリチウムに基づいた塩は、所望に応じて、リチウムに基づいたフルオロホウ酸塩、例えば、 LiPF_6 、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、及びヘキサフルオロアンチモン酸リチウムと組み合わせて使用することができる。本発明の塩は、任意の量の他の塩と組み合わせて使用することができる。このような塩を使用する場合には、その際、これらの塩をフルオロホウ酸リチウムに基づいた電解質に任意の量(若しくは少量)

10

20

30

40

50

添加することができるか、又はリチウムに基づいたフルオロホウ酸塩を他に基づいたリチウム塩を使用する電池に任意の量（若しくは少量）添加することができる。

【0022】

フルオロドデカホウ酸リチウムの電解質を使用するリチウム電池は、カソード及び負のアノードを用いた任意のものであることができる。リチウム電池の形成において、リチウム二次電池に使用する負極は、典型的には非黒鉛化炭素、天然若しくは人造黒鉛炭素、又は酸化スズ、シリコン若しくはゲルマニウム化合物に一般に基づくことができる。このとき、通常のアノード組成物の何れかをフルオロドデカホウ酸リチウム電解質と組み合わせて使用することができる。

【0023】

リチウム二次電池に使用する正極は、典型的にはコバルト、ニッケル、マンガンなどのような遷移金属とのリチウム複合酸化物、又はそのリチウム部位若しくは遷移金属部位の一部を、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、銅など、若しくはフェロシアンブルー、ベルリングリーンなどのような鉄錯体化合物で置換したリチウム複合酸化物に基づくことができる。正極として使用するリチウム複合物の具体例には、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 、及びリチウムマンガンスピネル、 $LiMn_2O_4$ がある。 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ は、 $Ni(IV)$ の非常に高い酸化力のために、かなり安全性が懸念される。リチウムマンガンスピネルは、 $Ni(IV)$ のリチウム電池よりも酸化性が相当に低く、ニッケルコバルテートカソードよりもはるかに優れた酸化還元動力学とほかに高い出力密度をもたらす。

【0024】

リチウム電池用セパレータは、ミクロ細孔のポリマー膜であることがしばしばである。膜形成用ポリマーの例には、ナイロン、セルロース、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンなどがある。最近では、ケイ酸塩に基づいたセラミックセパレータも使用されている。

【0025】

電池は、特定の形状には限定されず、円筒形、コイン形、及び正方形のような任意の適切な形状を選択できる。電池はまた、特定の容量には限定されず、小さな機器や電気自動車用電力貯蔵の両方について任意の適切な容量を有することができる。

【0026】

以下の例は、本発明の様々な実施態様の説明を意図しており、その範囲を限定しようとするものではない。

【実施例】

【0027】

[例1]

[$Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ($x = 10 \sim 12$) の調製]

平均ハメット酸度 $H_0 = -2 \sim -4$ でギ酸 6 ml 中に $K_2B_{12}H_{12}CH_3OH \cdot 2.96g$ ($11.8 mmol$) を含有する無色のスラリーを 0 ~ 20 でフッ素化した。所望の 100% F_2 ($142 mmol$) を、10% F_2 / 10% O_2 / 80% N_2 の混合ガスとして添加し、無色の溶液が残った。30 での更なるフッ素化 (3%) によって、溶液から固体が沈殿した。溶媒を一晩排気して無色の脆い固体 5.1 g を得た。この粗生成物を ^{19}F NMR によって分析し、主として $B_{12}F_{10}H_2^{2-}$ (60%)、 $B_{12}F_{11}H^{2-}$ (35%) 及び $B_{12}F_{12}^{2-}$ (5%) であることがわかった。粗反応生成物を水に溶解して、溶液の pH をトリエチルアミン及びトリメチルアミン塩酸塩で 4 ~ 6 に調整した。沈殿した生成物を濾過して乾燥させ、水に再度懸濁させた。2 当量の水酸化リチウム一水和物をこのスラリーに添加し、得られたトリエチルアミンを排気した。全てのトリエチルアミンを蒸留した後、さらに水酸化リチウムを添加して最終的な溶液の pH を 9 ~ 10 にした。蒸留により水を除去し、最終生成物を 200 で 4 ~ 8 時間真空乾燥した。 $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ($x = 10, 11, 12$) の典型的な収率は約 75% であった。

10

20

30

40

50

【0028】

[例2]

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ($x = 10$ 、平均 $x = 11$) の調製]

平均組成 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ の $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10$) 3 g (0.008 mol) を 1 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 160 mL に溶解した。 Br_2 1.4 mL (0.027 mol) を添加し、この混合物を 100 で4時間還流した。NMR分析のために試料を採取した。

【0029】

上記試料の一部を還流に戻し、塩素を6時間にわたり添加して、より強力な臭素化剤 BrCl を形成した。塩素の添加が完了した時点で、アリコートを採取して、NMR分析によりそのアリコートの組成が最初のアリコートの組成と同一であることが示された。 HCl と水を蒸留し、生成物を 150 で真空乾燥した。合計 2.55 g の白色固体生成物を単離した。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ($x = 10$ 、平均 $x = 11$) の理論量は 3.66 g である。

10

【0030】

[例3]

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x = 11$) の調製]

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ の混合物 20 g を、還流凝縮器とガラスバブラー (fritted bubbler) を備えた三口丸底フラスコ中の 1 M HCl 160 mL に溶解した。この混合物を 100 に加熱し、 Cl_2 ガスにより 15 標準立方センチメートル毎分 (sccm/分) でバブリングした。凝縮器を通った流出液を KOH と Na_2SO_3 の溶液に通した。16時間 Cl_2 でバブリングした後、溶液を空気でパージした。 HCl と水を蒸留して除去し、残留物をエーテルで滴定した。エーテルを蒸発させ、白色固体を真空乾燥器で乾燥させて、上記式の物質 20 g を回収した (92%)。 D_2O での ^{19}F - NMR: -260.5, 0.035 F; -262.0, 0.082 F; -263.0, 0.022 F; -264.5, 0.344 F; -265.5, 0.066 F; -267.0, 0.308 F; -268.0, 0.022 F; -269.5, 1.0 F。 D_2O での ^{11}B - NMR: -16.841; -17.878。

20

【0031】

[例4 (比較)]

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x = 3$) の調製]

$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_3\text{H}_9$ の混合物 3.78 g を、還流凝縮器とガラスバブラーを備えた三口丸底フラスコ中の 1 M HCl 100 mL に溶解した。この混合物を 100 に加熱し、 Cl_2 ガスにより 15 sccm でバブリングした。凝縮器を通った流出液を KOH と Na_2SO_3 の溶液に通した。8時間 Cl_2 でバブリングした後、溶液を空気でパージした。形成した沈殿物がいくらかあり、それを濾過して取り除いた。 Et_3N を添加して溶液を pH 9 にし、それにより白色沈殿物を生成した。溶液を 0 に冷却して沈殿を最大にし、次いで、 Buchner ファンネルで濾過して冷水で洗浄した。この固体を 120 で真空乾燥し、上記式の組成物 4.62 g を回収した。アセトン - d_6 での ^{19}F - NMR: -225.2, 0.023 F; -228.5, 0.078 F; -229.5, 0.082 F; -231.2, 0.036 F; -232.8, 0.302 F; -233.2, 0.073 F; -234.3, 0.032 F; -235.5, 0.104 F; -237.6, 0.239 F; -238.4, 0.037 F; -239.8, 0.057 F; -242.0, 0.033 F。アセトン - d_6 での ^{11}B - NMR: -6 多重線; -15 多重線。

30

40

【0032】

[例5]

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x = 11$) の調製]

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ の混合物 3 g を、還流凝縮器とガラスバブラーを備えた三口丸底フラスコ中の 1 M HCl 110 mL に溶解した。 Br_2 1.4 mL を添加した。この混合物を 100 に4時間加熱した。アリコートをNMR分析のために取り出した。再び混合物を 100 に加熱し、 Cl_2 ガスにより 15 sccm でバブリングした。凝縮器を通った流

50

出液を KOH と Na_2SO_3 の溶液に通した。30分後、赤色の Br_2 溶液が黄色味を帯びていた。さらに6時間 Cl_2 でバブリングした後、溶液を空気でパージした。アリコート を ^{19}F NMR 分析のために採取し、第一の試料と同一であることを確認した。 HCl と水を蒸留して除去した。残留物を150 で真空乾燥した。上記式の組成物 2.55 g を回収した。 D_2O での ^{19}F - NMR: - 257.8, 0.024 F; - 259.0, 0.039 F; - 259.5, 0.040 F; - 261.0, 0.028 F; - 261.5, 0.028 F; - 263.0, 0.321 F; - 265.2, 0.382 F; - 269.2, 1.0 F。

【0033】

[例6(比較)]

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x = 3$) の調製]

$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_3\text{H}_9$ の混合物 2.48 g を、還流凝縮器を備えた丸底フラスコ中の 1 M HCl 1100 mL に溶解した。この混合物を 100 に加熱した。8時間攪拌した後、溶液を室温に冷却し、週末にかけてそのままにした。過剰な Br_2 を Na_2SO_3 で中和し、 Et_3N を添加して溶液を pH 9 にし、それにより白色沈殿物を生成した。溶液を 0 に冷却して沈殿を最大にし、次いで、Buchner ファンネルで濾過して冷水で洗浄した。この固体を 120 で真空乾燥した。アセトン- d_6 での ^{19}F - NMR: - 212.2, 0.030 F; - 213.6, 0.284 F; - 216, 0.100 F; - 217.0, 0.100 F; - 217.9, 0.100 F; - 219.3, 1.0 F; - 221.3, 0.201 F; - 222.5, 0.311 F; - 223.2, 0.100 F; - 225.2, 0.100 F; - 225.5, 0.639 F; - 226.6, 0.149 F; - 229, 0.245 F; - 232.0, 0.120 F。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ による複分解を例1と同様に実施した。上記式で記載される組成物を得た。

【0034】

[例7]

[リチウム二次電池に使用するリチウム電解質溶液の導電率]

エチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) 50 / 50 wt % に溶解させた $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 塩と純粋 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 溶液の導電率を、Radiometer CDM 210 導電率計と温度センサーを内蔵した 2 極の CDC 741 T 導電率セルを用いて測定した。導電率セルは KCl 溶液を用いて校正した。

【0035】

導電率をグラフ 1 に示す。

【0036】

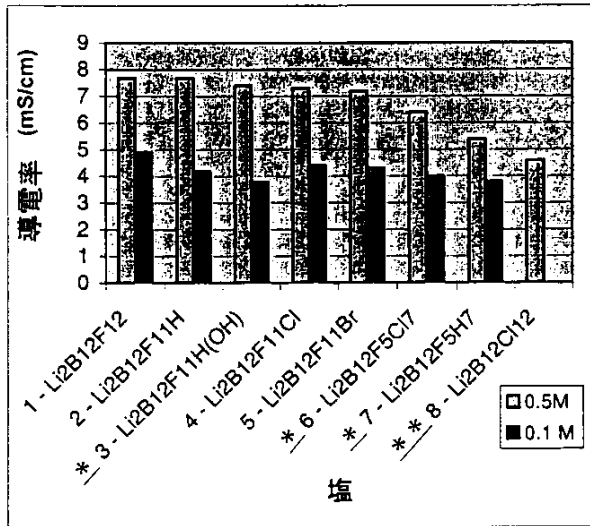
10

20

30

【表 1】

グラフ 1



* 参考試料
** 比較試料

10

20

【0037】

グラフ 1 は、5 個以上のフッ素原子を有するアニオン塩の 0.5 M 電解質溶液が、優れたバルク導電率を有することを示している。驚くべきことに、塩 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (比較試料 8) は、試験した全ての塩の中で最も劣る導電率であった。0.1 モルの濃度では、導電率は相当により低く、商業的な大規模電池がより高い塩濃度を必要とすることを示した。

【0038】

結果をより詳細に考察すると、たとえば $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ がより弱く配位していると考えられるにしても、同等の濃度で、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (比較試料 8) が、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (試料 1) の導電率の約 0.6 倍の導電率しかないことは意外である。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (試料 1) の 0.1 M 溶液が、5 倍濃度での $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (比較試料 8) よりも導電性であるという事実はさらにより驚くべきことである。これは、実際、同じイオン導電率を達成するために、質量ベースで EC / DMC 混合液中に $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ の約 10 倍の $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ を必要とすることを意味する。

30

【0039】

溶液の粘度と電解質のバルク導電率との関係はグラフ 1 から明らかではない。試験条件のもと、フッ素化ドデカホウ酸塩の全てで水と同様の粘度を示した。即ち、溶液は流し込むことができた。もう一方で、フッ素以外のハロゲン原子濃度をフルオロホウ酸リチウム中で増加させると、リチウムに基づいたフルオロホウ酸塩から形成して得られる溶液の粘度は相当に増加した。さらに、得られた溶液のバルク導電率は劇的に減少した。例えば、0.5 M 含量での塩 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ は、商業的に価値があるためには粘性があり過ぎ、またバルク導電率が低過ぎた。

40

【0040】

要約すると、完全に塩素化されたリチウム塩 ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$) は、リチウム電池用の電解質として評価した場合には、典型的な非プロトン性電解質中での有用な濃度において相対的に低い導電率 (50 / 50 の EC / DMC 中 0.5 M で 4.6 mS / cm) を有する。もう一方で、かなり予想外には、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ と、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x$ (H, Cl, Br) _{12-x} の混合物とは、完全に塩素化された誘導体よりも EC / DMC 中 0.5 M 溶液で相当に高い導電率 (7.2 ~ 7.7 mS / cm) をもたらす。この結果は、より小さい B_{12}F_x (H, Cl, Br) _{12-x} ²⁻ アニオンが $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ アニオンと同じくらい弱く配位

50

しているとは予想されなかったという事実を考慮すれば驚くべきことである。

【 0 0 4 1 】

[例 8]

[リチウム電池におけるリチウムに基づいた電解質の評価]

この例では、2032 ボタン電池の構成を使用して、リチウム箔（マイナス電極） || EC / DMC 中 0.4 - 0.5 M $Li_2B_{12}F_{12}$ || $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ （プラス電極）を用いた。Arbin Instruments BT4 シリーズのポテンシオスタットを用いてセルをパルス充電及び放電し、セルの面積固有インピーダンス（area specific impedance）（A S I）を評価した。この構成を使用することで、EC / DMC（3 : 7）中 0.5 モル（M）の $Li_2B_{12}F_{12}$ 溶液により、同じセル構成の 1.2 M $LiPF_6$ を用いた最適な電解質溶液と同等又はそれよりもわずかに高い容量が可能となることが実証された。比較試験においてより重要には、1 M から 0.5 M へ $Li_2B_{12}F_{12}$ の濃度を低減することで、この最適でない溶媒系において A S I が $100 \cdot cm^2$ から $40 \cdot cm^2$ に低下することがわかった。 $Li_2B_{12}F_{12}$ に関する最も高い電解質溶液の導電率は 0.4 M で観測され、0.3 M での導電率は 0.5 M での導電率よりもわずかに低かった。このことは、恐らく 0.3 M 又は 0.2 M でさえある含量に濃度を低減すること、及び溶媒の処方をもっと変えることなく所望の A S I を達成することが可能であることを示唆している。実際、EC / DMC（3 : 7）中 0.4 M 濃度で A S I が約 $40 \cdot cm^2$ のままであることが見出された。

10

【 0 0 4 2 】

20

[例 9]

[完全充電したリチウムイオンセルの熱虐待試験]

リチウム金属の負極よりもむしろ黒鉛を用い、以下の構成、即ち、

黒鉛（マイナス電極） || EC / DEC 中 $Li_2B_{12}F_xH_{12-x} / LiPF_6$ || $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ （プラス電極）

に従って、リチウムイオンセルを製作し、先の例と同様に試験した。いくつかの異なるフルオロドデカホウ酸塩組成物（平均 x が 9 ~ 12）を用い、フルオロドデカホウ酸塩とヘキサフルオロリン酸塩の 3 つの異なる比を用いた。これらの溶液を含有するセルを、以下のプロファイルに従って試験した。Arbin Instruments ポテンシオスタットを用い、2 つの 0.1 mA h（C / 20 レート）形成サイクルによってセルを充電及び放電した。次いで、セルを 0.7 mA h（C / 3 レート）で 4.1 V に充電し、ベーク前の充電容量を測定した。セルの開路電位を品質制御試験として 2 時間モニターした。約 4 V 又はそれ以上のままであったセルのみをこの試験以降の段階で使用した。これらのセルをその完全充電状態において 72 時間 85 °C で貯蔵した。次いで、セルを 0.7 mA h（C / 3 レート）で 3 V に放電し、同じレートバックで 4.1 V に充電して熱処理後の充電容量を測定した。熱処理後と熱処理前の充電容量の比を測定し、充電容量保持率 % を与えた。このような試験は、カレンダー及びサイクル寿命安定性の優れた促進測定である。ベーク後とベーク前の充電容量の比が高いほど、セル系の全体的な安定性は良くなる。これら試験の結果をグラフ 2 に示す。

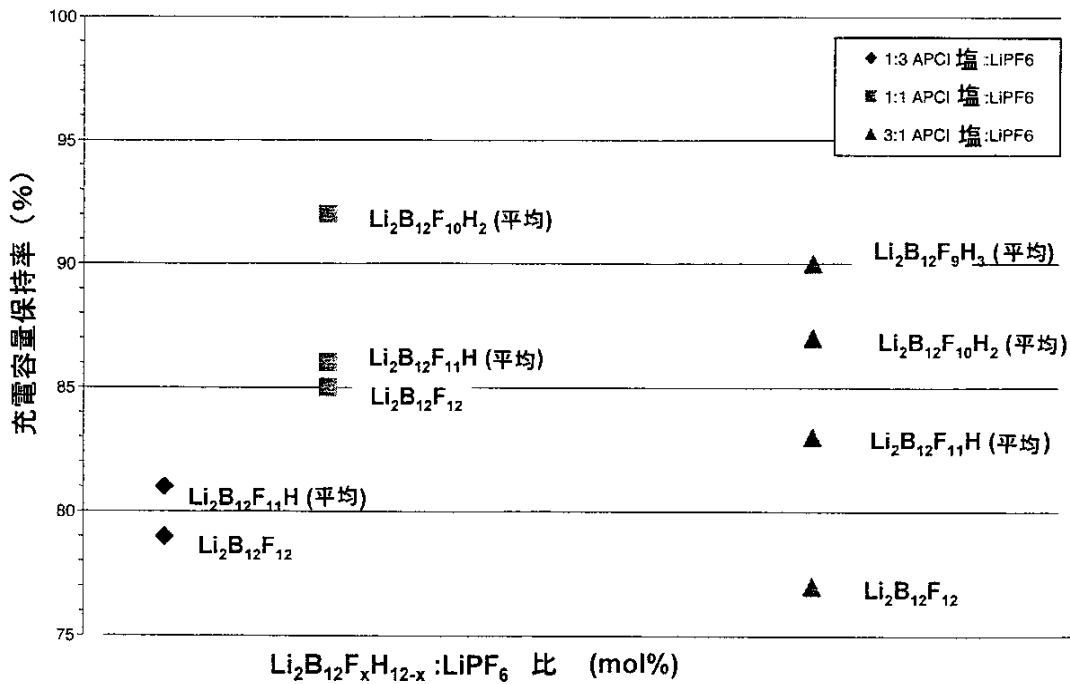
30

【 0 0 4 3 】

40

【表 2】

グラフ2 リチウムイオンセルに関する熱安全性試験の結果



10

20

【0044】

全部で3つのドデカホウ酸塩：LiPF₆の比に関して、Li₂B₁₂F_xH_{12-x}の部分的にフッ素化された（平均xは1.2未満）混合物は、充電容量保持率、それゆえ安定性の観点で完全にフッ素化されたLi₂B₁₂F₁₂よりも良好に機能している。

30

【0045】

最も安定でないLi₂B₁₂F₁₂を含有するセルからの電解質溶液を¹⁹F NMR分析することで、相当量のLi₂B₁₂F₁₂が、Li₂B₁₂F₁₁Hに見事に還元され、Li₂B₁₂F₁₀H₂への更なる還元はごく少量しかないと明らかになった。この還元はセルから活性なリチウム容量を取り除かなければならないので、それは、主としてLi₂B₁₂F₁₂を含有するセルのより高い容量損失が、完全充電されたリチウムイオンセル中のその塩の還元不安定性による場合があることを示唆している。

【0046】

しかしながら、溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた同様の熱虐待試験においては、Li₂B₁₂F₁₂の還元は全く観測されず、このことはLi₂B₁₂F₁₂がいくつかのリチウムイオンセルの構成に関して好適な還元安定性を有することを示唆している。

40

【0047】

[例10]

[リチウム二次電池で使用するリチウム電解質溶液についての酸化及び還元安定性並びに分解温度の測定]

可能性のある電解質としての置換ドデカホウ酸塩の酸化安定性を評価するために、実験室雰囲気下でCH Instrumentsポテンシostat及び通常の三極セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー（CV）試験を実施した。作用電極は、白金ディスク電極（2mm）であり、電位はAg/Ag⁺基準電極（Vycorチップを備えたガラス管内の0.1Mアセトニトリル[(n-Bu)₄N][BF₄]中0.01M AgNO₃に浸

50

した銀ワイヤー)について参照された。基準電極は、フェロセン基準(記載の条件下で、 $E_{1/2}(\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+) = 0.08\text{ V}$)により標準水素電極(NHE)に対して 0.32 V に校正した。電解質溶液は、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ の 0.1 M アセトニトリル溶液中に $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{A}]$ (A = 所定のアニオン)の 0.01 M 溶液であった。

【0048】

Density Functional Theory (DFT)の数値解析法を用いて、相対的な還元安定性を電子親和力(EA)として計算した。すべてのDFT計算は、DMolソフトウェアパッケージによって実施した。電子親和力(EA)は、「無限遠」からの電子を気相中の2価アニオンに押し込むのに必要とされるエネルギーであり、より高い正の電子親和力(本明細書ではeVで計算される)は、還元に対するより優れた安定性と関連がある。

【0049】

分解温度は、TA Instruments DC2910 Differential Scanning CalorimeterによるDSC測定によって決定した。

【0050】

【表2】

表1
リチウム電解質の酸化、分解温度(安定性)及び導電率

化合物	分子量	導電率 (mS/cm) ^a	分解温度 (°C)	酸化電位 $E_{1/2}$ (V) vsNHE; [約vsLi]; (可逆?)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (比較試料)	569.5	4.6 (0.5M)	>400	>2.2 (>5.3); ?
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$	371.6	7.7 (0.5M) 6.0 (0.25M) 4.9 (0.1M)	465	1.87 (4.9); (可逆)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 $x=11$	353.6	7.7 (0.5M) 4.2 (0.1M)	465	1.73 (4.7); (可逆)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 $x=11$	388.1	7.3 (0.5M) 4.4 (0.1M)	---	1.98 (5.1); (可逆)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 $x=11$	432.5	7.2 (0.5) 4.3 (0.1)	---	---
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 $x=11$ 5%含有 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x(\text{OH})_{12-x}$ ($x=10, 11$) $\text{B}_{12}\text{F}_{10}(\text{OH})_2^{2-}$	約353.6	7.4 (0.5) 4.0 (0.1) ---	465 ---	1.28 (4.2); (可逆)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ (参考試料)			>400	1.6 (4.6); (可逆)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_3\text{H}_9$ (比較試料)			>400	1.5 (4.5); (不可逆)
$\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$				1.35; (可逆)

^a $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ は文献値

【0051】

10

20

30

40

【表4】

表2 ハロゲン化ドデカホウ酸塩に関する計算電子親和力

分子	EA(eV)
$B_{12}Cl_{12}^{2-}$	5.04
$B_{12}F_{12}^{2-}$	6.24
$B_{12}H_{12}^{2-}$	10.4
$B_{12}F_{11}Cl^{2-}$	5.79
$B_{12}F_{10}Cl_2^{2-}$	5.92
$B_{12}F_{11}(OH)^{2-}$	6.32
$B_{12}F_{10}(OH)_2^{2-}$	6.40
$B_{12}F_{10}(OCF_3)_2^{2-}$	5.52
$B_{12}F_{11}H^{2-}$	6.66
$B_{12}F_{10}H_2^{2-}$	7.09
$B_{12}F_9H_3^{2-}$	7.57
$B_{12}F_8H_4^{2-}$	7.99

10

20

【0052】

表1は、純粋 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ (比較試料)、 $Li_2B_{12}F_{12}$ 及び本発明の他の塩の酸化安定性が、潜在的なりチウム電池用電解質としてそれらを評価するほど十分高いことを示している。表1から、 $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ アニオンと $Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ ($x=10$) 塩混合物の酸化安定性が、完全にフッ素化されたアニオン $B_{12}F_{12}^{2-}$ の酸化安定性よりも高かったことは興味深くかつ予想外である。したがって、混合塩の組成物、 $Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ ($x=10$) は、 $Li_2B_{12}F_{12}$ よりもさらに良好な酸化安定性を有する高導電率の独自の組み合わせを提供することが観測され、場合によって高出力及び高電圧の電池用途の両方に関して有用になる。推論に束縛されることを意図するものではないが、完全フッ素化アニオン $B_{12}F_{12}^{2-}$ の酸化安定性における減少は、フッ素原子からホウ素クラスターへの逆供与による可能性がある。この分析は、 $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ アニオンが、実際、 $B_{12}F_{12}^{2-}$ よりも弱く配位するアニオンであることができることを示唆している。

30

【0053】

表1はまた、完全フッ素化アニオン $B_{12}F_{12}^{2-}$ と完全フッ素化/ハロゲン化アニオン $B_{12}F_xZ_{12-x}^{2-}$ の分解温度が少なくとも 400° であり、したがって、通常の電池の操作条件下で分解に対して抵抗性があるということを示している。酸化安定性に関して、リチウム電池用電解質は、高い電気化学酸化安定性を有することが必要とされる。高電圧リチウムイオン電池に関しては、 $4.2V$ vs リチウム金属 ($1.2V$ vs NHE) よりも高い電圧での電解質の酸化が必要とされる。なぜなら、測定 $E_{1/2}$ は、酸化の実際の開始よりも通常 $0.2 \sim 0.4V$ 高く、少なくとも $1.4 \sim 1.6V$ vs NHE の測定 $E_{1/2}$ に対して電解質の安定性が望まれるからである。表1のデータから知ることができるように、この安定性は、4個以上のフッ素原子を含有するリチウムドデカホウ酸塩に関して容易に満たされる。

40

【0054】

表1のデータから、わずか3個のフッ素原子しか有さないフッ素化ドデカホウ酸リチウムは、いくつかのリチウムイオン用途に好適な酸化安定性を有することができるが、その第一の酸化が不可逆性であるという事実は、 $Li_2B_{12}F_3H_9$ が、ゆっくりではあるが着

50

実に4.2Vのリチウムイオン電池の継続的な充電及び放電によって減少するということを示唆している。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_4\text{H}_8$ はより良好な酸化安定性を有し、その第一の酸化は、この塩が繰り返し行われる充電/放電サイクルに関して適度な安定性を有するよう十分可逆性であると考えられる。

【0055】

表2は、いくつかの置換ドデカホウ酸塩の計算電子親和力を示している。その結果は酸化安定性を反映している。表1のデータが、 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ よりも $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ の酸化が困難であることを示す一方で、 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ よりも $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ の還元は相当に容易である。同様に、ちょうど塩素原子の置換によってこれらの塩の酸化電位が増加すると、一方で、水素原子の置換によってこれらの電位が低下し、逆のことが電子親和力の値についても言える。フッ素原子と塩素を置換することで、 $\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}^{2-}$ の還元がより容易になり、一方で、フッ素原子と水素原子を置換することで、これらの塩の還元がより困難になる。即ち、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$ は $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ よりも還元が困難である。ビス-トリフルオロメトキシ基(-OCF₃)との置換は、塩素の置換と同様の効力を有する。FとOHの置換によって、おそらく方法の不確実性の範囲内にある量だけわずかにEAが増加している。

10

【0056】

これらの計算値並びに例9の熱虐待セルの安定性の結果に基づいて、現状では、 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ を含む高度に塩素化されたドデカホウ酸塩が、その還元の容易さから、 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ に比べて、リチウムイオンセルにおいて非常に乏しい安定性を有するようである。

【0057】

驚くべきことに、さらに、部分的にフッ素化されたフルオロドデカホウ酸リチウム塩、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (式中、 $4 \leq x \leq 12$ 又は $4 \leq x \leq 11$)が、商業用のリチウムイオンセルに関して、酸化及び還元安定性の最適な組み合わせを有するようである。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 セルゲイ ウラジミロビッチ イワノフ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18078, シュネックスビル, ホフマン ドライブ 5215
- (72)発明者 ウィリアム ジャック キャスティール, ジュニア
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18049, エマウス, コールド ストリーム サークル 1080, アpartment エル
- (72)発明者 ゲイド ピーター ベズ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレンタウン, ベール ビュー ドライブ 3705
- (72)発明者 マイケル ウルマン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18011, アルパーティス, チェストナット サークル ウエスト 487

審査官 井上 雅博

- (56)参考文献 特開昭52-032539(JP, A)
特開昭53-123842(JP, A)
特開2002-151150(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40