

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-538374

(P2007-538374A)

(43) 公表日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード(参考)
<b>HO1M 10/36</b> (2006.01)	HO1M 10/00	103
<b>HO1M 4/58</b> (2006.01)	HO1M 4/58	101
	HO1M 10/00	111

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

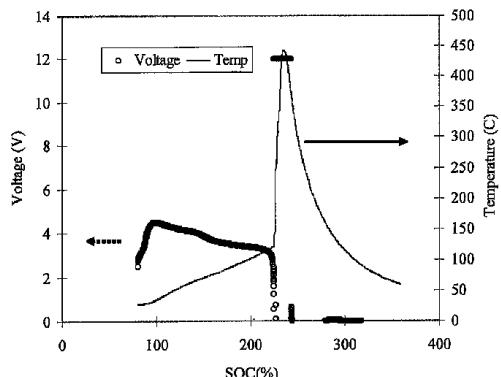
(21) 出願番号	特願2007-527365 (P2007-527365)	(71) 出願人	505438890 トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ インコーポレイテッド TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC. アメリカ合衆国 ケンタッキー 41018 アーランガー アトランティック・アベニュー 25 25 ATLANTIC AVENUE, ERLANGER, KENTUCKY 41018, UNITED STATES OF AMERICA
(86) (22) 出願日	平成17年5月17日 (2005.5.17)		
(85) 翻訳文提出日	平成19年1月17日 (2007.1.17)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/017219		
(87) 國際公開番号	W02005/121413		
(87) 國際公開日	平成17年12月22日 (2005.12.22)		
(31) 優先権主張番号	60/571,777		
(32) 優先日	平成16年5月17日 (2004.5.17)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	11/130,467		
(32) 優先日	平成17年5月16日 (2005.5.16)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】溶融塩電解質及びリン含有カソードを備えた電池

## (57) 【要約】

リチウムイオン電池は、負極と、正極と、溶融塩を含む電解質とを備える。正極は、リン、酸素、リチウム、及び他の少なくとも1種の金属または半金属を含む電気活性化合物を含む。そのような電極組成物と溶融塩電解質の組合せは、電池に非常に高い熱安定性を付与する。アルカリ金属イオン等の他のイオンはリチウムイオンの代わりに他の電池技術における用途に使用することができる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

溶融塩を含む電解質と、負極と、電気活性物質を含む正極とを備える電池であって、電気活性物質が、第1の種、リン、酸素、及び前記第1の種以外の1種またはそれ以上の金属または半金属の化合物であり、

動作中に、前記第1の種のカチオンが、前記電気活性物質に挿入され、前記電気活性物質から取り出される電池。

**【請求項 2】**

前記第1の種がアルカリ金属である請求項1に記載の電池。

**【請求項 3】**

前記アルカリ金属がリチウムのリチウムイオン電池である請求項2に記載の電池。10

**【請求項 4】**

前記電解質が1種またはそれ以上の第1の種の塩を含む請求項1に記載の電池。

**【請求項 5】**

前記電気活性物質が、式  $A_x M_y (PO_4)_z$  (但し、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$  であり、Aはアルカリ金属を表し、MはA以外の1種またはそれ以上の金属を表す)で表されるものである請求項2に記載の電池。

**【請求項 6】**

前記電気活性物質が、アルカリ金属と、アルカリ土類金属、遷移金属、13族金属、14族金属からなる群から選択される少なくとも1種の金属とのリン酸塩である請求項5に記載の電池。20

**【請求項 7】**

前記アルカリ金属がリチウムであり、前記電気活性物質がリン酸鉄リチウムである請求項5に記載の電池。

**【請求項 8】**

前記電気活性物質が、式  $A_x M_y (PO_4)_z Hal$  (但し、Aは第1の種を表し、MはA以外の1種またはそれ以上の金属を表し、Halはハロゲンを表す)で表されるものである請求項1に記載の電池。

**【請求項 9】**

前記ハロゲンがフッ素である請求項8に記載の電池。30

**【請求項 10】**

負極と、正極と、溶融塩を含む電解質とを備えるリチウムイオン電池であって、正極が、リン、酸素、リチウム、及び少なくとも他の1種の金属または半金属を含む電気活性化合物を有するリチウムイオン電池。

**【請求項 11】**

前記電気活性化合物が、リチウムと、アルカリ土類金属、遷移金属、13族金属、及び14族金属からなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属とを有するリン酸リチウム合金である請求項10に記載のリチウムイオン電池。

**【請求項 12】**

前記リン酸リチウム合金がハロゲン化されている請求項11に記載のリチウムイオン電池。40

**【請求項 13】**

前記電気活性化合物が、式  $L_i x M_y (PO_4)_z$  (但し、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$  であり、Mがリチウム以外の1種またはそれ以上の金属を表す)によって表わされるものである請求項10に記載のリチウムイオン電池。

**【請求項 14】**

前記Mが、Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, La, Ce, W, 及びAuからなる金属の群から選択される1種またはそれ以上の金属である請求項13に記載のリチウムイオン電池。50

**【請求項 15】**

前記Mが、アルカリ土類金属、遷移金属、13族金属、及び14族金属からなる金属の群から選択される1種またはそれ以上の金属である請求項13に記載のリチウムイオン電池。

**【請求項 16】**

前記電気活性化合物がリン酸鉄リチウムである請求項13に記載のリチウムイオン電池。

**【請求項 17】**

前記電気活性化合物が、 $\text{Li}_x \text{M}_y (\text{PO}_4)_z \text{F}$ （但し、Mは、アルカリ土類金属、遷移金属、13族金属、及び14族金属からなる金属の群から選択される金属である）によって表されるフッ化リン酸塩である請求項10に記載のリチウムイオン電池。10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は電池、特に融解塩電解質を有する電池に関する。

**【背景技術】****【0002】**

安全性はリチウムイオン（Liイオン）電池の実用性において重要な問題である。従来の有機電解質は蒸気圧が高く、燃え易い。これに対して、溶融塩電解質は融点が高く、蒸気圧が低い。このため溶融塩電解質は有機電解質より高い安全レベルを提供する。20

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

しかし、カソード（正極）における $\text{LiCO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ 等のLiイオン電池に使用される従来のカソード電気活性物質は、溶融塩電解質を備えたLiイオン電池であってもコストと熱安定性の問題がある。溶融塩電解質を備えたLiイオン電池の性能をさらに向上させるためには高い熱安定性を備えた他のカソード物質を見つける必要がある。

**【課題を解決するための手段】****【0004】**

本件出願は、2004年5月17日付けの米国仮特許出願シリアルNo. 60/571,778の優先権を主張し、言及することによってその全内容を本書に取り込む。30

**【0005】**

電池は、正極と、負極と、溶融塩を含む電解質とを備える。正極は、第1の種、リン、酸素、及び第1種以外の1種以上の金属または半金属の化合物である電気活性物質を含む。例えば、第1の種はリチウムとして、電池を溶融塩リチウムイオン電池とすることができます。第1の種のカチオン（リチウムイオン等）が、電池の動作中に電気活性物質に挿入され、電気活性物質から取り出される。

**【0006】**

正の電気活性物質は、式 $\text{Li}_x \text{M}_y (\text{PO}_4)_z$ （但し、 $1 < x < 3$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < z < 3$ 、Mはリチウム以外の1種またはそれ以上の金属を表す）によって表すことができる。この物質は、リン酸鉄リチウムのような、リチウムと遷移金属等の他の少なくとも1種の金属とのリン酸塩とすることができます。リン酸塩は、例えば式 $\text{Li}_x \text{M}_y (\text{PO}_4)_z \text{F}$ のように、フッ素化やその他のハロゲン化をすることもできる。Mは、Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, La, Ce, W, 及びAuからなる群から選択してもよい。他の電池技術において、Liを別のカチオン生成種に置き換えることもできる。40

**【発明を実施するための最良の形態】****【0007】**

本発明の例による電池は、溶融塩電解質と、リチウム、リチウム以外の少なくとも1種の金属、リン、及び酸素を有するリン酸リチウム合金のような電気活性化合物を含むカソ50

ード（ここでは正極を表すために使用される）とを備えるリチウムイオン（Liイオン）電池を含む。

#### 【0008】

リチウムイオン電池及び同様の充電式電池では、アノードという用語が慣例として負極に使用され、カソードが慣例として正極に使用される。これらの名称は放電サイクルの電池にのみ技術的に正しいが、これらの名称は文献において広く使用され、ここでも使用する。電池という用語はここでは、1またはそれ以上の電気化学的セルを含む装置を示すものとして使用される。

#### 【0009】

リチウムイオン電池の一例は、アノード（負極）と、カソード（正極）と、溶融塩電解質とを含み、カソードはリチウム、別の金属、リン、及び酸素の化合物であるカソード電気活性物質を有する。そのような化合物の一例は、リチウム、他の少なくとも1種の金属、リン、及び酸素を含むリン酸リチウム合金である。本発明の例におけるリチウムイオン電池は、従来のLiイオン電池と比較して熱安定性を改善でき、コストを低くすることができる。

#### 【0010】

本発明の例では、電池はリチウムイオン電池であり、カソード（正極）は、式  $Li_xM_y(Po_4)_z$ （但し、 $1 \leq x \leq 3$ ,  $1 \leq y \leq 3$ ,  $1 \leq z \leq 3$ ）によって表わされる物質のような正の電気活性物質（カソード電気活性物質とも呼ばれる）を含む。Mは1種またはそれ以上の原子種を表わし、それは遷移金属、アルカリ土類金属や、他の金属及び/または半金属を含んでもよい。例えば、Mは、Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, La (Ce等の他のランタノイド), W, 及びAuからなる群から選択される1種またはそれ以上の元素を表わしてもよい。Mは、アルカリ土類金属、遷移金属、13族金属、及び14族金属からなる群から選択される少なくとも1種の金属を表わしてもよい。他の例で、Mは、他の金属と組み合わせることもできる1種またはそれ以上の半金属（ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、またはテルル等）を表わしてもよい。

#### 【0011】

カソードの電気活性物質は、 $Li_2CoPo_4F$ 等のフッ化リン酸リチウム合金とすることもできる。フッ化リン酸リチウム合金は、リチウムと、1種またはそれ以上の遷移金属、他の金属、または半金属とのフッ化リン酸塩を含み、リチウムと、Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, La (及びCe等の他のランタノイド), W, 及びAuからなる群から選択される1種またはそれ以上の金属とのフッ化リン酸塩を含む。

#### 【0012】

カソードの電気活性物質は、例えば平均径が1ミクロン未満のナノ粒子からなるナノ構造であってもよい。

#### 【0013】

リチウム系リン酸塩は国際特許公報WO 0031812Aに記載され、金属リン酸塩と金属ヒ酸塩の有機電解質電池は米国特許第3,736,184号に記載されている。これらの公報に記載された物質は本発明の一例として使用することができる。

#### 【0014】

従って、リチウムイオン電池等の改良二次電池（充電式電池）は、アノードと、溶融塩電解質と、カソードとを含み、カソードは式  $A_xM_y(Po_4)_z$  を有する電気活性リン酸塩物質を含む。本発明の例では、電気活性リン酸塩物質はA種のイオンの形で挿入することができるイオン挿入化合物である。記号Aはアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、またはセシウム等）、アルカリ土類金属（カルシウム等）、他の金属原子、または他の種を表わすことができ、そのカチオンは電気活性物質へ挿入することができる。例えば、Aは電気活性物質への有機イオン挿入に基づく充電式電池における有機種を表わすこともできる。Mは1種またはそれ以上の金属原子、半金属原子、またはA種以外の他

10

20

30

40

50

の種を表わすことができる。電気的活性リン酸塩物質は、例えば、式  $A_x M_y (PO_4)_z F$  のようにフッ素化等、ハロゲン化することもできる。

#### 【0015】

正の電気活性物質は、例えば平均径が1ミクロン未満の粒子のようなナノ粒子の形態でカソード中に存在してもよい。導電性粒子の電気活性コーティング、あるいは公知の電極構造のように他の電極構造を使用することもできる。

#### 【0016】

本発明の例による電池は溶融塩電解質を有する。ここで、溶融塩電解質という用語は、例えば電解質の30%を超える電解質の重要な構成要素として1種またはそれ以上の溶融塩を含む電解質を表わすために使用される。溶融塩電解質は、電池の動作温度で少なくとも部分的に溶融した(さもなければ液状の)1種またはそれ以上の塩を備える電解質である。融解塩電解質は水溶媒を必要としないことから溶融した非水電解質、あるいはイオン性液体と説明することもできる。

#### 【0017】

発明の実施例で使用可能な溶融塩電解質は、ジャイフォード(Gifford)のNo.4, 463,071、ママントフ(Mamantov)他のNo.5, 552,241、カーリン(Carlin)他のNo.5, 589,291、カジャ(Caja)他のNo.6, 326,104、ミチョット(Michot)のNo.6, 365,301、及びガイドッティ(Guidotti)のNo.6, 544,691等の米国特許に記載されている。

#### 【0018】

溶融塩の例は、芳香族カチオン(イミダゾリウム塩またはピリジニウム塩等)、脂肪族第四級アンモニウム塩、またはスルホニウム塩を有するものを含む。本発明の溶融塩電解質は、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、スルホニウム、アミジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム等のオニウム、及び $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $Gf_3SO_3^-$ 、( $C_2F_5SO_2$ )<sub>2</sub> $N^-$ 、( $FSO_2$ )<sub>2</sub> $N^-$ 、( $C_2F_5SO_2$ )<sub>2</sub> $N^-$ 、 $C1^-$ 、 $Br^-$ 等のアニオンを含んでもよい。

#### 【0019】

本発明の一例として使用される溶融塩電解質は、 $Y^+ N^- (-SO_2Rf_2)(-XRf_3)$ をも含んでもよい。但し、 $Y^+$ は、イミダゾリウムイオン、アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、ピリジニウム、(イソ)チアゾリルイオン、(イソ)オキサゾリウムイオンからなる群から選択されたカチオンである。前記カチオンが $CH_2Rf^1$ または $OCH_2Rf^1$ (但し、 $Rf^1$ は $C_{1-10}$ のポリフルオロアルキルである)の少なくとも1種の置換基を有し、 $Rf^2$ と $Rf^3$ とが独立して $C_{1-10}$ のパーカルオロフェニルか、合わせて $C_{1-10}$ のパーカルオロアルキレンを構成し、 $X$ が $-SO_2-$ または $CO$ であれば、 $C_{1-10}$ のアルキルまたはエーテル結合を有する $C_{1-10}$ のアルキルに置き換えてよい。

#### 【0020】

溶融塩は芳香族カチオン(イミダゾリウム塩またはピリジニウム塩等)、脂肪族第四級アンモニウム塩、またはスルホニウム塩を有する塩を含む。

#### 【0021】

イミダゾリウム塩は、ジメチルイミダゾリウムイオン、エチルメチルイミダゾリウムイオン、プロピルメチルイミダゾリウムイオン、ブチルメチルイミダゾリウムイオン、ヘキシルメチルイミダゾリウムイオン、あるいはオクチルメチルイミダゾリウムイオン等のジアルキルイミダゾリウムイオン、または1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、あるいは1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン等のトリアルキルイミダゾリウムイオンを有する塩を含む。イミダゾリウム塩は、エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩(EMI-BF<sub>4</sub>)、エチルメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニルイミド(EMI-TESI)、プロピルメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウムトリ

10

20

30

40

50

フルオロメタンスルホニルイミド (DEMI-TFSI)、及び 1, 2, 4 - トリエチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニルイミド (TEMI-TESI) を含む。

#### 【0022】

ピリジニウム塩は、1 - エチルピリジニウムイオン、1 - プチルピリジニウムイオンまたは 1 - ヘキシリピリジニウムイオン等のアルキルピリジニウムイオンを有する塩を含む。ピリジニウム塩は、1 - エチルピリジニウムテトラフルオロホウ酸塩、及び 1 - エチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホニルイミドを含む。

#### 【0023】

アンモニウム塩は、トリメチルプロピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホニルイミド (TMPA-TFSI)、ジエチルメチルプロピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホニルイミド、及び 1 - プチル - 1 - メチルピロリジウムトリフルオロメタンスルホニルイミドを含む。スルホニウム塩は、トリエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホニルイミド (TES-TFSI) を含む。

#### 【0024】

カチオンの移動を通じて作動する二次電池では、通常、電解質はカチオン源を含み、電池の種類によってカチオンを供給する。リチウムイオン電池の場合、カチオン源はリチウム塩とすることができます。リチウムイオン電池の電解質中のリチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C, LiBPh<sub>4</sub>, LiBOB, 及び Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>CO)N を 1 種またはそれ以上含んでもよい。本発明の例は、他のアルカリ金属または他のカチオンに基づく電池のような、リチウム以外のイオンを使用する充電式電池を含むことができ、その場合には適切な塩が使用される。例えば、カリウムイオン電池の溶融塩は KPF<sub>6</sub> 等のカリウムイオンを供給する化合物を含んでもよい。

#### 【0025】

本発明によるリチウムイオン電池の一例は、アノードと、カソードと、電解質とを含む。カソード(正極)は、カソード電気活性物質としてリン含有化合物を含む。例えば、カソード電気活性物質は、リチウム、他の 1 種またはそれ以上の金属種(他の 1 種またはそれ以上の遷移金属種)、リン、及び酸素の化合物としてもよい。リン含有化合物はリン酸鉄リチウム等のリン酸塩とすることもできる。

#### 【0026】

本発明の例において、カソード電気活性物質はイオン挿入及び抽出を可能にし、その結果、電気活性物質の挿入イオン量は電池の充電状態によって変化する。このため、Li<sub>x</sub>My(Po<sub>4</sub>)<sub>z</sub> のような式における x は充電の状態に応じて変わる。カソードはさらに導電材料、バインダ、あるいは所期の電気的または機械的性質を付与するために選択される他の成分を含んでもよい。カソードはカソードコレクタと電気的に接続するよう形成することができる。

#### 【0027】

アノード(負極)は、アノードの電気活性物質と、(任意に)電子伝導物質と、バインダとを備えることができる。アノードはアノードコレクタと電気的に接続可能に形成することもできる。アノードの電気活性物質は、天然黒鉛、メゾカーボン微小ビーズ (MCM-Bs)、高次熱分解黒鉛 (HOPG)、硬質炭素、または軟質炭素等のような黒鉛炭素及び / または無定形炭素等の炭素系でも、あるいはシリコン、錫、あるいは他の成分を備える物質でもよい。負極は Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 等のチタン酸リチウムとすることができる。

#### 【0028】

本発明の例による充電式電池は、可逆的に蓄積し(例えば、挿入または差しこみ)、放出することができるいかなるカチオンに基づくものをも含む。カチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等のアルカリ金属、カルシウム及びバリウム等のアルカリ土類金属、マグネシウム、アルミニウム、銀及び亜鉛等の他の金属、及び水素の陽イオ

10

20

30

40

50

ンを含んでもよい。他の例で、カチオンは、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピリジンイウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、そのようなイオンのアルキルや他の誘導体等の誘導体でもよい。

#### 【0029】

本発明の例による電池のアノードまたはカソードに使用可能な伝導物質は、黒鉛等の炭素含有物質でもよい。電子伝導性物質の他の例は、ポリアニリン等の伝導性高分子、炭素繊維、カーボンブラック（またはアセチレンブラック等の同様な物質、またはケッテンブラック）、及びコバルト、銅、ニッケル、他の金属または金属化合物等の非電気活性金属を含む。電子伝導性物質は、粒子（この用語はグラニュール、フレーク、パウダー等を含む）、繊維、メッシュー、シートあるいは他の二次ないし三次元の構造とすることもできる。電子伝導性物質はさらに、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$ （ITO）、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{CrO}_2$ 、及び $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、式MC（MはWC、TiC及びTaC等の金属である）によって表わされる炭化物、式 $M_2\text{C}$ によって表わされる炭化物、金属窒化物及び金属タングステンを含む。10

#### 【0030】

アノード及び／またはカソードをそれぞれコレクタと関連づけることができる。コレクタは、金属、伝導性高分子または他の伝導物質からなる導電性部材とすることができる。コレクタは、シート、メッシュー、ロッド等の所望の形でよい。例えば、コレクタは、Al、Ni、Fe、Ti、ステンレス鋼、あるいは他の金属または合金等の金属でもよい。コレクタは、例えばタンゲステン(W)、プラチナ(Pt)、炭化チタン(TiC)、炭化タンタル(TaC)、酸化チタン(例えば $\text{Ti}_4\text{O}_7$ )、リン化銅( $\text{Cu}_2\text{P}_3$ )、リン化ニッケル( $\text{Ni}_2\text{P}_3$ )、リン化鉄(FeP)等からなる保護層のような腐食を抑える保護皮膜を有してもよい。20

#### 【0031】

一方または両方の電極はさらにバインダを含んでもよい。バインダは、電極の機械的性質を向上させ、電極の製造または加工を容易にする等の目的で、1種またはそれ以上の不活性物質を備えてもよい。バインダ物質の例は、ポリエチレン、ポリオレフィン、及びその誘導体、ポリエチレンオキシド、アクリルポリマー(ポリメタクリレートを含む)、合成ゴム等のポリマーを含む。また、バインダは、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体(PVDF-HFP)等のフッ素ポリマーを含んでもよい。30

#### 【0032】

電池はさらに、ハウ징、及びカソードとアノードとの間のセパレータを備えてもよい。電池は、電極間で直接の電気接触(短絡)を防ぐ目的で、負極と正極の間に位置する1種またはそれ以上のセパレータを含んでもよい。セパレータは、例えば多孔質シート、フィルム、メッシュー、織布または不織布、繊維状マット(布)、あるいはその他の形態等のイオン透過シートとすることができます。セパレータは任意であり、固体電解質が同様の機能を有してもよい。セパレータは、ポリマー(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、メチルセルロース等)、ゾル-ゲル物質、無機-有機複合体(Organosil)、ガラス、セラミック、ガラスセラミック等のような物質を含む多孔性等のイオン透過シートとすることができます。セパレータは一方または両方の電極の表面に取り付けられてもよい。40

#### 【0033】

電池の一例として、さらに、電気リードと適切なパッケージング、例えば集電体と電気的に接続する電気コンタクトを提供するシール容器を含んでもよい。

#### 【0034】

(例)

図1は、 $\text{LiNiO}_2$ 型カソードと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ アノードと、1.25モル/1の濃度でリチウムイオン源(Li-TFSI)を含有するEMI-TFSI(1-エチ50

ル - 3 - メチルイミダゾリウム - ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド) 溶融塩電解質とを有するリチウムイオン電池の過充電テスト結果を示す。合計電流は 5 C であった。この過充電テスト時に煙と火が観測された。この図で S O C は充電の状態 (State of Charge) を表す。

#### 【 0 0 3 5 】

図 2 は、 $\text{LiFePO}_4$  カソードと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  アノードと、1.25 モル / 1 の濃度で  $\text{Li}-\text{TFSI}$  を含有する電解質である E M I - T F S I とを有するリチウムイオン電池の過充電テスト結果を示す。電流は 5 C であった。 $\text{LiNiO}_2$  カソードを有する電池と対照的に煙と火は観測されず、リン酸鉄リチウムカソードはより高い熱安定性を有していた。

10

#### 【 0 0 3 6 】

図 3 は 2 つの電池の D S C テスト結果を示し、一方は図 1 のデータを得たのと同じカソードを有するものを使用し、他方は図 2 のデータを得た  $\text{LiFePO}_4$  カソード有するものを使用し、他の詳細は図 1 及び図 2 に関して上記した通りである。溶融塩電解質を有するリチウムイオン電池に使用された場合、リン酸塩カソードは、より小さな熱流量のピークによって示されるように分解がより少ないことを示し、驚くほど良好な熱的安定性を有することがわかる。また、リン酸鉄リチウムを用いると、溶融塩電池構成に使用される従来の物質よりコスト面で有利である。

#### 【 0 0 3 7 】

図 4 は、正極 10 と、電解質 12 と、負極 14 とを備える電池の模式図を示し、本発明の電池の一例としては、電解質が溶融塩を備え、正極はリチウム等の第 1 の種、リン、酸素、及び第 1 種以外の 1 種またはそれ以上の金属または半金属を有する電気活性化合物を含む。

20

#### 【 0 0 3 8 】

この明細書において言及された特許または文献は、個々の特許または文献が言及によって取り込まれるよう具体的に個々に表示された場合と同じ程度に、言及によって本書に取り込まれる。特に、2004 年 5 月 17 日付けの米国仮特許出願シリアル N o . 60 / 571,777 を言及によってここに取り込む。記載された例は、請求項に記載された発明の範囲を限定するよう意図されない。その変更及び他の用途に当業者は想到するであろう。

30

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 3 9 】

【図 1】従来の  $\text{LiNiO}_2$  カソード (正極) と溶融塩電解質とを有するリチウムイオン電池の過充電テスト結果であって、カソード物質の不安定性を示すグラフ

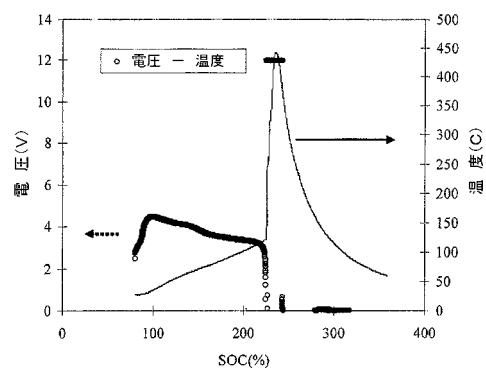
【図 2】 $\text{LiFePO}_4$  カソードと溶融塩電解質とを有するリチウムイオン電池の過充電テスト結果であって、 $\text{LiNiO}_2$  カソードと比較して高い安定性を示すグラフ

【図 3】溶融塩電解質を有する 2 つのリチウムイオン電池の D S C テスト結果であって、 $\text{LiFePO}_4$  カソードを有する電池は  $\text{LiNiO}_2$  カソードを有する電池より高い熱安定性を有することを示すグラフ

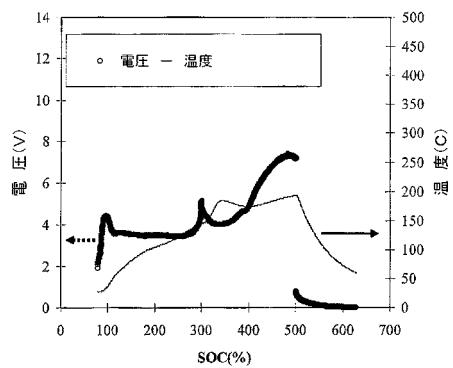
#### 【 図 4 】電池の単純化された模式図

40

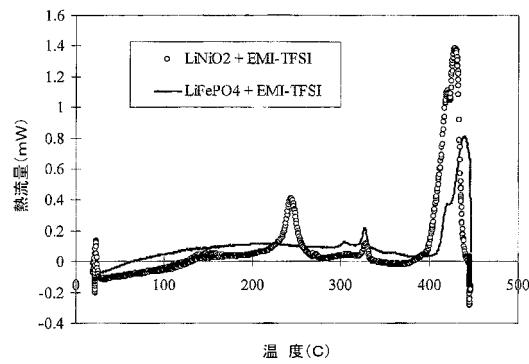
【図1】



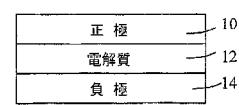
【図2】



【図3】



【図4】



## 【国際調査報告】

60700420022



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/17219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC: H01M 4/36( 2006.01)USPC: 429/231.1,221,322  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
U.S. : 429/231.1,221,322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WEST 2.1 (USPAT, EPO, JPO and Derwent databases)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, E	US 2005/0069777 A1 (TAKAMI et al.) 31 March 2005 (31.03.2005), see the claims, paragraphs 74-87.	1-7, 9-16
Y, E		8, 17
X, E	US 2005/0064282 A1 (INAGAKI et al.) 24 March 2005 (24.03.2005), see the claims, paragraphs 38-82.	1-7, 9-16
Y, E		8, 17
Y	US 6,645,452 B1 (BARKER et al.) 11 November 2003 (11.11.2003), cols. 21-23 and the claims.	1-17
Y	US 6,528,033 B1 (BARKER et al.) 04 March 2003 (04.03.2003), cols. 15-16 and the claims.	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"Z"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"X"
"I"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"

Date of the actual completion of the international search  
05 January 2007 (05.01.2007)

Date of mailing of the international search report

02 FEB 2007

Name and mailing address of the ISA/US  
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450  
Facsimile No. (703) 273-3201

Authorized officer

Patrick Ryan  
Telephone No. 571-272-1292Ja [Signature]  
St [Signature]  
SST [Signature]

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

25.6.2007

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71)出願人 506386343

サントル・ナシオナル・ドゥ・ラ・ルシェルシュ・シオンティフィーク

フランス エフ 75794 パリ セデックス 16 リュ・ミシェル アンジュ 3

(71)出願人 506386354

ユニバーシティ・ドゥ・モントリオール

カナダ ケベック エイチ3ティ 1ジェイ4 モントリオール エドゥアール モンプチ 29  
00

(74)代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎

(74)代理人 100114959

弁理士 山 崎 徹也

(74)代理人 100126930

弁理士 太田 隆司

(72)発明者 リ, ウエン

アメリカ合衆国 ミシガン 48105 アン・アーバー グリーン・ブライア・ブルヴァード  
3845 アパートメント 337シー

(72)発明者 小浜 恵一

静岡県裾野市御宿1200

(72)発明者 アルマン, ミカエル

フランス サン・マルタン・デュリアージュ アンバス・デ・コルジョン 150

(72)発明者 ペロン, ジエラール

カナダ ケベック ジェイ4ビー 1ティ4 ブシェヴィル ブルヴァール・デュ・フォール・サン ルイ 7825

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK01 AL03 AL07 AL11 AM07 AM09 HJ02

5H050 AA15 AA16 BA17 CA01 CB03 CB08 CB11 HA02