(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5192487号
(P5192487)

(45)発行日　平成25年5月8日(2013.5.8)　(24)登録日　平成25年2月8日(2013.2.8)

(51)Int.Cl.		F I	
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052
H01M 10/0567	***(2010.01)***	H01M	10/0567
H01M 4/48	***(2010.01)***	H01M	4/48
H01M 4/58	***(2010.01)***	H01M	4/58
H01M 4/485	***(2010.01)***	H01M	4/485

請求項の数 8　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2009-527933 (P2009-527933)
(86)(22)出願日	平成19年9月5日(2007.9.5)
(65)公表番号	特表2010-503956 (P2010-503956A)
(43)公表日	平成22年2月4日(2010.2.4)
(86)国際出願番号	PCT/IB2007/053578
(87)国際公開番号	WO2008/032240
(87)国際公開日	平成20年3月20日(2008.3.20)
審査請求日	平成22年9月3日(2010.9.3)
(31)優先権主張番号	06120697.5
(32)優先日	平成18年9月14日(2006.9.14)
(33)優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン電池の過充電、放電保護

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

陰極材料で作られた第１の電極と、陽極材料で作られた第２の電極と、電解質とを備え、レドックス分子からなる過充電／放電保護材料を含み、前記レドックス分子が前記陽極材料より低い還元電位を有することを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項２】

前記レドックス分子がベンゾフェノン分子である、請求項１に記載のリチウムイオン電池。

【請求項３】

前記陽極材料がTiO_2である、請求項1または2に記載のリチウムイオン電池。

【請求項４】

前記陽極材料が、金属間化合物合金、３Ｄ‐ナノ構造金属酸化物、窒化物、硫化物、リン化物、フッ化物および$Li_4Ti_5O_{12}$の群から選択される、請求項１または２に記載のリチウムイオン電池。

【請求項５】

前記陰極材料が$LiFePO_4$である、請求項3に記載のリチウムイオン電池。

【請求項６】

前記陰極材料が$LiCoO_2$である、請求項3に記載のリチウムイオン電池。

【請求項７】

前記 レドックス分子が電解質への添加物である、請求項１～６いずれか１項に記載の

リチウムイオン電池。
【請求項８】
前記レドックス分子がセパレータに埋設されている、請求項１～６いずれか１項に記載のリチウムイオン電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は過充電／放電保護を含むリチウムイオン電池に関する。さらに詳しくは、本発明はレドックス分子から構成される過充電／放電保護に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオンが知られて１５年以上になる。今日、リチウムイオンは様々な分野で使用されており、特に、携帯型電気製品の電源として汎用されている。（非特許文献１）。リチウムインターカレーション化合物を電極材料として使用したリチウムイオン電池は、高エネルギー密度、長サイクル寿命、低自己放電率などの優れた性能を発揮する。
【０００３】
リチウムイオン電池は一定の成功を収めているものの、過充電または過放電に起因する危険性が重要視される店売または消費者組み立型電池として使用する場合、単一セルや、過酷な使用条件下におけるパックの安全性が大きな問題となっている（非特許文献２）。過充電保護方法の一つとして、電解質中におけるレドックスシャトル添加物の使用(非特許文献３～１７）やセパレータの埋設（非特許文献１８～２１）がある。セルが過充電になると、レドックスシャトルが正極で酸化され始めるか、負極で還元され始めるかして、特有のセル電位が得られる。
【０００４】
移動性反応生成物は電解質を通じてセルの反対側に拡散し、ここで第２の電子移動反応が起こり、反応生成物を元の状態に戻す。正味効果としての内シャントが、セル電位を制限してセルの劣化を防ぐ。
【０００５】
陰極材料より電位の高いレドックスシャトル（本明細書では「ｐ型シャトル」と称する）については多くの研究が行われている（非特許文献３～２１）。図１Ａに示すように、完全に脱リチオ化された陰極材料が過充電状態になると、レドックス分子（S）が正極で酸化され、酸化種（S^+）が負極に拡散し、元の状態に還元される。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】J. M. Tarascon and M. Armand, Nature, 2001, 414, 359.
【非特許文献２】J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. Moshurchak, C. Buhrmester, and R. C. L. Wang, Interface, 2005, 15, 27.
【非特許文献３】(a) K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. B. Willstaedt, J. Electrochem. Soc, 1990, 137, 1856.
【非特許文献４】(b) S. R. Narayanan, S. Surampudi, A. I. Attia, and C. P. Bankston, J. Electrochem. Soc, 1991, 138, 2224.
【非特許文献５】(c) M. N. Golovin, D. P. Wilkinson, J. T. Dudley, D. Holonko, and S. Woo, J. Electrochem. Soc, 1992, 139, 5.
【非特許文献６】(d) C. S. Cha, X. P. Ai, and H. X. Yang, J. Power Sources, 1995, 54, 255
【非特許文献７】(e) T. J. Richardson and P. N. Ross, J. Electrochem. Soc, 1996, 143, 3992.
【非特許文献８】(f) M. Adachi, K. Tanaka, and K. Sekai, J.Electrochem. Soc, 1999, 146, 1256.

【非特許文献９】(g) F. Tran-Van, M. Provencher, Y. Choquette, and D. Delabouglise, Electrochimica Acta, 1999, 44, 2789.
【非特許文献１０】(h) J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. M. Moshurchak, M. D. Fleischauer, C. Buhrmester, and L. J. Krause, J. Electrochem. Soc, 2005, 152, A1283.
【非特許文献１１】(i) C. Buhrmester, J. Chen, L. Moshurchak, J. W. Jiang, R. L. Wang, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc, 2005, 152, A2390.
【非特許文献１２】(j) J. Chen, C. Buhrmester, and J. R. Dahn, Electrochem. Solid State Lett., 2005, 8, A59.
【非特許文献１３】(k) C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc, 2006, 153, A288.
【非特許文献１４】(1) R. L. Wang, C. Buhrmester, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc, 2006, 153, A445.
【非特許文献１５】(m) Y. Watanabe, H. Morimoto, and S. Tobishima, J. Power Sources, 2006, 154, 246.
【非特許文献１６】(n) H. Lee, J. H. Lee, S. Ahn, H. J. Kim, and J. J. Cho, Electrochem. Solid State Lett., 2006, 9, A307.
【非特許文献１７】(o) C. Buhrmester, L. M. Moshurchak, R. C. L. Wang, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc, 2006, 153, Al 800.
【非特許文献１８】(a) G. Y. Chen and T. J. Richardson, Electrochem. Solid State Lett., 2004, 7, A23.
【非特許文献１９】(b) L. F. Xiao, X. P. Ai, Y. L. Cao, Y. D. Wang, and H. X. Yang, Electrochem. Comm., 2005, 7, 589.
【非特許文献２０】(c) G. Y. Chen, K. E. Thomas-Alyea, J. Newman, and T. J. Richardson, Electrochimica Acta, 2005, 50, 4666.
【非特許文献２１】(d) G. Y. Chen and T. J. Richardson, Electrochem. Solid State Lett., 2006, 9, A24.
【非特許文献２２】G. Dantsin, K. Jambunathan, S. V. Ivanov, W. J. Casteel, K. Amine, J. Liu, A. N. Jansen, and Z. Chen, in Proceedings of International Meeting on Lithium Batteries, Abstract No. 393, Biarritz, France, June 18-23, 2006.
【非特許文献２３】C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Gratzel, J. Am. Ceram. Soc, 1997, 80, 3157.
【非特許文献２４】(a) S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, and M. Gratzel, J. Electrochem. Soc, 1995, 142, L142.
【非特許文献２５】(b) I. Exnar, L. Kavan, S. Y. Huang, and M. Gratzel, J. Power Sources, 1997, 68, 720.
【非特許文献２６】(c) L. Kavan, A. Attia, F. Lenzmann, S. H. Elder, and M. Gratzel, J. Electrochem. Soc, 2000, 147, 2897.
【非特許文献２７】(d) J. Schoonman, Solid State Ionics, 2000, 135, 5.
【非特許文献２８】(e) M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, and F. M. Mulder, Nature, 2002, 418, 397.
【非特許文献２９】(f) L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalova, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, and M. Gratzel, Chem. Mater., 2004, 16, 477.
【非特許文献３０】(g) Y. G. Guo, Y. S. Hu, and J. Maier, Chem. Comm., 2006, 2783.
【非特許文献３１】The reduction of BP is not electrochemically reversible. The diffussion coefficient of BP in the electrolyte was just estimated from the reduction peak current in comparision with the Standard solution of ferrocene in acetonitrile using 0.1 M tetra-n- butyl ammonium perchlorate as supporting electrolyte.
【非特許文献３２】(a) M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi, and O.

Yamamoto, J. Electrochem. Soc, 1994, 141, 2966.
【非特許文献３３】(b) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, Nature, 2000, 407, 496.
【非特許文献３４】(c) V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung, and L. F. Nazar, Electrochem. Comm., 2002, 4, 516.
【非特許文献３５】(d) S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, J. H. Kim, H. J. Ahn, and J. Y. Lee, J. Alloys Compd., 2003, 351, 273.
【非特許文献３６】(e) H. Li, G. Richter, and J. Maier, Adv. Mater., 2003, 15, 736.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

その結果、セルの上限電位はレドックス分子によって維持され、電解質および電極材料の損傷が防止される。これまでに多くのｐ型レドックス分子が試みられてきた。例えば、メタロセン（非特許文献３～５）、金属錯体（非特許文献６）、芳香族分子（非特許文献７～１２，１５，１６）、フェノチアジン誘導体（非特許文献１３，１４）、２，２，６，６‐テトラメチル‐１‐ピペリジニルオキシ(ＴＥＭＰＯ)などの分子（非特許文献１４，１７）、導電性ポリマー（非特許文献１８～２１）、ペルフルオロボランクラスター塩（非特許文献２２）などである。これらの中で、２，５‐ジ‐ｔｅｒｔ‐ブチル‐１，４‐ジメトキシベンゼンのみが、$LiFePO_4$をベースとするリチウムイオン電池の長期サイクル使用に有望である（非特許文献２，１０）。しかしながら４Ｖクラスの陰極材料について、これまでのところ実用性のあるシャトル分子は提案されていない。これは、高電位と安定性の達成が困難なためである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、これまでの過充電／放電保護システムに取って代わるシステムを提供する。本発明は、陽極の還元電位を下回る還元電位を有したレドックス分子を使用すると、過充電または放電の何れに対しても効率よく安全性を確保できるという驚くべき効果に基づくものである。

【０００９】

より具体的には、本発明は、陰極材料で作られた第１の電極と、陽極材料で作られた第２の電極と、電解質とを備えるリチウムイオン電池に関するもので、前記リチウムイオン電池はレドックス分子から成る過充電／放電保護材料を含み、前記レドックス分子の還元電位は前記陽極材料の還元電位よりも低いことを特徴とする。

【００１０】

本発明の好適な実施形態は従属項に規定される。

【発明の効果】

【００１１】

従来の最新型ｐ型シャトルに比べ、本発明によるシャトル（本書では「ｎ型シャトル」と称する）にはいくつかの利点があり、特に以下の点で優れている。すなわち、このシャトル分子は十分に高い酸化電位を有するので、どの様な陰極材料でも電池に使用することが出来る。さらに、ｎ型シャトル分子を使用すると分子の安定性が大幅に高まる。

【００１２】

発明の詳細な記述

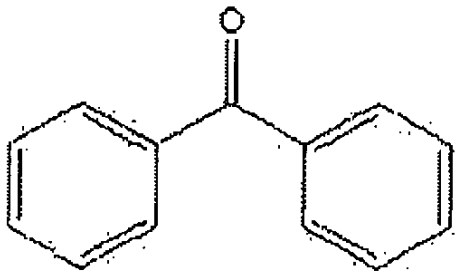
下記の図面に示す例を挙げて本発明を詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】図１Ａは、リチウムイオン電池用最新型分子シャトルの過充電保護に際する作動原理を示す模式図で、ｐ型シャトル分子が正極で酸化され（$E_{s+/s} > E_{+}$）、負極で還元されることを示す。　図１Ｂは、本発明によるモデルで、ｎ型シャトル分子が負極で還

元され（$E_{s/s^-} < E_{-}$）、正極で酸化されることを示す。
【図２】図２は、各種電極材料の周期的ボルタモグラムを示す。なお、実線はTiO_2、点線は$LiFePO_4$、破線は$LiCoO_2$を示し、電解質には、０．６６Ｍ ＬｉＣＩＯ$_4$／ＰＣ＋ＤＭＥ（２：１)を使用し、走査速度０．１ｍＶ／ｓで測定を行った。破線で示すプロフィールはPt円盤電極を用い、電解質に１０ｍＭのベンゾフェノンを加え、走査速度０．１Ｖ／ｓで測定した結果である。
【図３Ａ】図３Ａは、充電／放電時におけるTiO_2／$LiCoO_2$（実線）およびTiO_2／$LiFePO_4$（破線）フルセルの定電流電圧プロフィールで、電解質に０．４Ｍベンゾフェノンを加えずに測定をcm^2電解質は０．６６Ｍ ＬｉＣＩＯ$_4$／ＰＣ＋ＤＭＥ（２：１)、電流密度は０．０５ ｍＡ／cm^2である。
【図３Ｂ】図３Ｂは、電解質に０．４Ｍベンゾフェノンを加えて測定した充電／放電時におけるTiO_2／$LiCoO_2$(実線)およびTiO_2／$LiFePO_4$(破線)フルセルの定電流電圧プロフィール。電解質は０．６６Ｍ ＬｉＣＩＯ４／ＰＣ＋ＤＭＥ(２：１)、電流密度は０．０５ ｍＡ／cm^2である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
図１(ｂ)に示すように、完全にリチオ化された陽極材料が過充電になるとその電位はさらに低下し、レドックス分子（Ｓ）が負極で還元し始める。そして還元種（Ｓ″）が正極に拡散し、ここでＳが再生される。この際の添加物は、レドックスシャトル分子の還元開始電位を陽極材料のそれよりもやや低くすることにより蓄電時の自己放電を防止すると共に充電時の過電位を許容出来るようになっており、この点を除けばこの様な添加物に対する要求事項はｐ型シャトル分子の場合と同様である。すなわち要求事項として、まず、レドックスシャトル分子が何れのセル部品とも、酸化、還元などの反応も起こさないこと。次いで、レドックスシャトル分子は十分な濃度で存在し、その拡散係数が十分に高く、少なくともセルが充電される際のシャトル電流を大きく取れるようにすること、そして非常に重要なことであるが、分子が十分な安定性を有し、また十分な可逆性を有し、長期サイクルに耐えうることが求められる。以下に述べる本発明の実施形態では、ベンゾフェノン(ＢＰ)を、TiO_2／$LiFePO_4$セルおよびTiO_2／$LiCoO_2$セル中のｎ型シャトルとして使用する。
【００１５】
ベンゾフェノン（ＢＰ)の分子構造は以下の通りである。
【化１】



【００１６】
既報（非特許文献２３）の方法に基づき、メゾスコピックアナターゼTiO_2フィルム(粒子サイズ～２０ｎｍ)を、Fドープ導電性ガラス(ＦＴＯ)上に作成した。$LiCoO_2$(Ｄｅｇｕｓｓａ)および$LiFePO_4$(ＺＳＷ)フィルムの粉末に5重量%のＰＶＤＦ，１０－１５重量%のアセチレンブラックを混ぜ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ)とともに撹拌した。このようにして得られた均質なスラリーを、ＦＴＯ上にドクターブレードで塗りつけた。電解質には、０．６６Ｍの$LiClO_4$／ＰＣ＋ＤＭＥ(２：１，ｗ／ｗ

)を用いた。ベンゾフェノン(ＢＰ)にはＦｌｕｋａからの購入品（純度>９９．０%）を用い、これを上記電解質に溶解させた。ボルタンメトリー測定および定電流測定には、ＰＣ制御されたＡｕｔｏＬａｂＲ ＰＳＴＡ３０電気化学ワークステーション(Ｅｃｏ Ｃｈｉｍｉｅ)を使用した。

【００１７】

メゾスコピックアナターゼTiO_2は、リチウムイオン電池の陽極材料として多くの文献で盛んに研究が行われている（非特許文献２４～３０）。充電時には、アナターゼTiO_2の格子間にLi^+が～１．７５V(ｖｓ．Li^+／Ｌｉ)で挿入される。図2の周期的ボルタモグラムに示すようにBPの還元開始電位は～1.60 Vであり、これはTiO_2の還元開始電位よりも低い。完全にリチオ化されたTiO_2電極を過充電にすると、電位はTiO_2におけるリチウムの挿入電位を越え、BPのレドックス電位に達するものと予測される。その結果、陽極電流コレクタでBPが還元され、還元種BP^-が正極に拡散する。電流フローの全フラックスはシャトル分子によって運ばれるため、陰極材料と電解質は安定化される。ボルタンメトリー法により、０．６６Ｍ ＬｉＣＩＯ$_4$／ＰＣ＋ＤＭＥ（２：１）電解質中におけるBPの拡散係数は～１．１×１０$^{-6}$ｃｍ^2／ｓ（非特許文献３１）と推量されるが、これは他のシャトル分子と同一オーダーである（非特許文献１２，１３）。

【００１８】

さらに分子の電荷は効率的に失われるので（上記ＢＰの構造を参照）、BPの酸化電位は非常に高く、測定電位範囲、４．５０Ｖ(ｖｓ． Ｌｉ＋／Ｌｉ)、を遙かに上回る。言い換えれば、BPをレドックスシャトル分子として使用する場合、この値より低い電位の陰極材料のみが有効となる。図2の周期的ボルタモグラムに示すように、典型的な陰極材料である$LiFePO_4$および$LiCoO_2$の充電電位はそれぞれ３．４５Ｖおよび３．９０Ｖで、これらは完全に上記電位範囲内にある。

【００１９】

図３Ａは連続充電／放電サイクルにおけるTiO_2／$LiFePO_4$フルセルとTiO_2／$LiCoO_2$フルセルの定電流電圧プロフィールを示すもので、カットオフ電圧はそれぞれ１．９０Ｖおよび２．３０Ｖである。充電プロセス間の電圧プラトーは電極材料の電位に一致し、TiO_2／$LiFePO_4$セルの場合およそ１．７０Ｖ、TiO_2／$LiCoO_2$セルの場合およそ２．１５Ｖである。これらのセルが完全に充電されると、端子電圧が急激に増大する。図３Ｂは、電解質中にレドックスシャトルとして０．４ＭのＢＰを含むセルの電圧プロフィールを示す。これらのセルが過充電になると、まず電圧が急激に上昇する。陰極がシャトル電位に達すると、一定の電流が流れたまま、セル電圧が固定される。充電プロセスにおける第２の電圧プラトー（TiO_2／$LiFePO_4$セルの場合およそ１．８０Ｖ、TiO_2／$LiCoO_2$セルの場合およそ２．２６Ｖ）は、BPが有効に作用していることを示すものである。またこの結果は、ＢＰが酸化に対し十分に安定で、その利用率は陰極材料に依存しないものであることを示す。さらに、電解質中におけるBPの存在は、セルの電圧および容量に殆ど影響を及ぼさないことは明らかで、過充電保護に対するシャトル分子の有効性を裏付けるものである。しかしながらBPは電気化学的に可逆的でないため、ここでは、長期のターンオーバーサイクルにおける安定性試験を試みないこととする。

【００２０】

ｐ型と同様にして、ｎ型シャトルを過放電保護に用いることも可能である。リチウムイオン電池の場合、セルの放電が終わると正極電位が急激に低下し端子電圧が急速に低下する。完全にリチオ化された正極の電位がｎ型シャトル分子の電位に達すると、この分子は還元し始め、過充電の場合と同様に電極電位が固定される。

【００２１】

本発明には数種の陽極材料、特に、金属間化合物合金や、３Ｄ‐ナノ構造金属酸化物、窒化物、硫化物、リン化物、フッ化物（非特許文献３２～３６）、TiO_2および$Li_4Ti_5O_{12}$など、リチウム挿入電位の高い陽極材料を使用することが出来る。

【産業上の利用可能性】

【００２２】

まとめとして、ｎ型レドックスシャトル分子を用いた新たな過充電保護方法を実証した。TiO_2を陽極材料に、$LiFePO_4$および$LiCoO_2$を陰極材料にそれぞれ用いた場合、ベンゾフェノン分子はセルの過充電に対し非常に効果的なシャトル機能を示す。従って本発明は、リチウムイオン電池の過充電（過放電）保護を達成するための有効な代替法となる。

【図１】

FIG. 1A

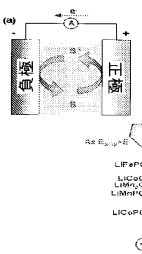
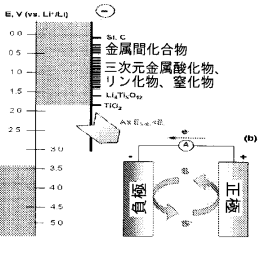
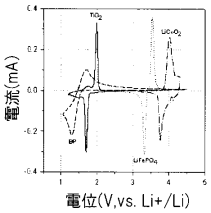


FIG. 1B



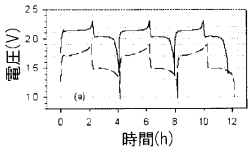
【図２】

FIG. 2



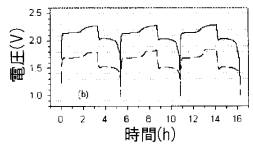
【図３Ａ】

FIG. 3A



【図３Ｂ】

FIG. 3B



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/16 Z

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(72)発明者 エクスナル, イバン
スイス国, ツェーハー－４４５２ イティンゲン, ビュボイメットシュトラーセ １６
(72)発明者 ワン, チン
スイス国, セアッシュ－１０２４ エキュブラン, シュマン デュ スタン ４

審査官 石井 徹

(56)参考文献 特開２０００－２５１９３２（ＪＰ, Ａ）
特開平０９－０１７４４７（ＪＰ, Ａ）
特開昭６２－８６６７３（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01M 10/052
H01M 2/16
H01M 4/48
H01M 4/485
H01M 4/58
H01M 10/0567
JSTPlus/JST7580(JDreamII)