

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-40896

(P2006-40896A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	4 G O 4 8
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A	5 H O 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 5 0
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-212108 (P2005-212108)
 (22) 出願日 平成17年7月22日 (2005.7.22)
 (31) 優先権主張番号 0408183
 (32) 優先日 平成16年7月23日 (2004.7.23)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 390040707
 サフト
 S A F T
 フランス国、9 3 1 7 0 ・ パニヨレ、リュ
 ・ サジ・カルノー、1 2
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (72) 発明者 フレデリック ボンノム
 フランス国 3 3 1 1 0 ル ブスカ リ
 ュ ブランキ 3 1

最終頁に続く

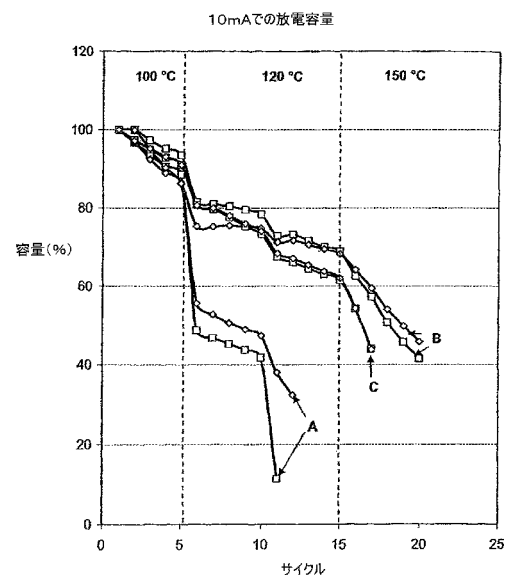
(54) 【発明の名称】 高温で動作可能なリチウム蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高温での動作に適した、再充電可能なリチウム電池を提供する。

【解決手段】 再充電可能なリチウム蓄電池の、80℃～180℃の範囲の温度における使用を提供する。前記電池は、陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入し得る炭素含有物質からなる陰極と、セパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを含みむ。この使用は、前記陽極の活性物質が以下の式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al/Mn}_y\text{O}_2$ を有するリチウム金属酸化物であり、前記式中、Al/Mnは、Alおよび/またはMnを意味し、 $0 \leq x \leq 0.5$ であり、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、和 $x+y$ は、0.06未満であり、リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI 、およびそれらの混合物のうちから選択されることを特徴とする。

【選択図】 図1

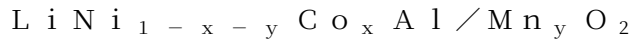


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再充電可能なリチウム蓄電池の、 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度における使用であって、前記電池は、陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入し得る炭素含有物質を含む陰極と、セパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを備え、前記使用は、

前記陽極の活性物質が以下の式を有するリチウム金属酸化物であり、



前記式中、 Al/Mn は、 Al および Mn の少なくともいずれかを意味し、

$0 \leq x \leq 0.5$ であり、

$0 \leq y \leq 0.5$ であり、

和 $x+y$ は、 0.66 未満であり、

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI 、およびそれらの混合物のうちから選択されることを特徴とする電池の使用。

10

【請求項 2】

リチウム金属酸化物に対する前記式において、

$0.15 < x < 0.33$ であり、かつ、

$0.05 < y < 0.33$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池の使用。

【請求項 3】

陽極の活性物質はコバルトおよびアルミニウムまたはマンガンを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池の使用。

20

【請求項 4】

陽極の活性物質は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ のうちから選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 5】

リチウム塩は LiPF_6 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 6】

陰極は、リチウムを可逆的に挿入可能である炭素含有物質を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

30

【請求項 7】

前記陰極の炭素含有物質は、黒鉛、コークス、カーボンブラック、ガラス状炭素およびその混合物のうちから選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の電池の使用。

【請求項 8】

非水性溶媒は、ラクトン類、ポリエチレンカーボネート (PC) および環状カーボネート類のうちから選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 9】

前記環状カーボネート類が、ポリエチレンカーボネート (PC) およびエチレンカーボネート (EC) であることを特徴とする請求項 8 に記載の電池の使用。

40

【請求項 10】

非水性溶媒は、 150°C 以上、好ましくは 200°C 以上の沸点を有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電池の使用。

【請求項 11】

セパレータ材料は、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート、およびそれらの混合物のうちから選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 12】

セパレータ材料は、ポリプロピレンまたはセラミックで被覆されたポリエチレンテレフ

50

タレート（PET）であることを特徴とする請求項 11 に記載の電池の使用。

【請求項 13】

前記使用は保存時に行われることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 14】

前記使用は充放電のサイクル中に行われることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電池の使用。

【請求項 15】

充放電のサイクル中の充電工程は、周囲温度において行われることを特徴とする請求項 14 に記載の電池の使用。

10

【請求項 16】

前記電池の使用温度が $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 15 に記載の電池の使用。

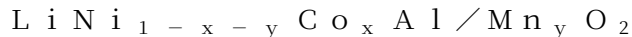
【請求項 17】

前記電池の使用温度が $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 16 に記載の電池の使用。

【請求項 18】

陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入可能な炭素含有物質を含む陰極と、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレートからなるセパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを備える電気化学的蓄電池であって、前記陽極の活性物質は、以下の式を有するリチウム金属酸化物であり、

20



前記式中、 Al/Mn は、 Al および Mn の少なくともいずれかを意味し、

$0 \leq x \leq 0.5$ であり、

$0 \leq y \leq 0.5$ であり、

和 $x+y$ は、 0.66 未満であり、

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI 、およびそれらの混合物のうちから選択されることを特徴とする電気化学的蓄電池。

【請求項 19】

請求項 2 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の特徴を示す請求項 18 に記載の電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保存の目的または充放電のサイクル時のいずれかに関係なく、非常に高温（ $60^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ）での動作に適した、再充電可能なリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現行のリチウム蓄電池は、従来の様式で、可逆的にリチウムを挿入することのできる炭素陽極と、遷移金属のリチウム酸化物（ LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など）からなる陰極と、有機溶媒に溶解したリチウム塩によって構成される電解質と、セパレータ（一般にはポリマーからなる）とを有する。

40

【0003】

このような電池は、 60°C を越える温度で作用するのには適していない。こうした温度においては、活性成分の迅速な劣化が、容量の損失や電池の内部抵抗の増加につながり、その寿命を著しく縮めることになる。

【0004】

したがって、寿命が向上したリチウム蓄電池が求められている。

特許文献 1 は、脂肪族カルボン酸塩、環状カーボネート、および直鎖カーボネートの 3 成分の混合物からなる溶媒を用いることにより、高温での保存（ 60°C ）時の寿命が向上した、非水性電解質を有する蓄電池を開示している。

50

【0005】

特許文献2は、環状カーボネートおよび環状エステル、直鎖カーボネート、および直鎖エステルの混合物によって構成した溶媒を用いることにより、80℃での保存および45℃でのサイクル時の寿命が向上した、非水性電解質を有する蓄電池を開示している。

【0006】

特許文献3は、プロピレンカーボネートとエステルの混合物からなる溶媒を用いることにより、60℃で充電する貯蔵時および、45℃でのサイクル時における寿命が向上した、非水性電解質を有する蓄電池を開示している。

【0007】

上記3つの文献は、本質的に電解質の調合の改変に関するものである。

10

特許文献4は、60℃から250℃の範囲の温度において動作可能であるリチウムイオン蓄電池を記載している。陰極の活性物質は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる。陽極の活性物質は金属リチウムである。このような電池の不都合な点は、係る電池によって供給される動作電圧が1.4ボルト(V)であり、これは炭素からなる陰極を有する蓄電池によって供給される3.7ボルトの動作電圧よりも小さいことである。さらに、特許文献4は、その実施例において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ の組のみを教示している。

【0008】

非特許文献1は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる陰極活性物質と、 LiMn_2O_4 からなる陽極活性物質について記載している。この陽極活性物質は、比較的低い温度で分解する。供給電圧は2.7ボルトである。

20

【0009】

上記のいずれの文献も、本発明の蓄電池を教示も記載もしていない。

【特許文献1】欧州特許出願公報第EP-A-0548449号

【特許文献2】欧州特許出願公報第EP-A-0766332号

【特許文献3】米国特許公報第US-A-5284722号

【特許文献4】国際出願公開公報第WO-A-02/09215号

【非特許文献1】「高温Liイオン電池の開発」と題されたデルフト大学の文書(A communication of the University of Delft entitled "Development for a high-temperature Li-ion battery") (HITEN2001、オスロ、2001年6月5～8日)

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

よって、本発明は、保存の目的またはサイクル時のいずれかに関係なく、非常に高温(60℃～180℃)での動作に適した、再充電可能なリチウム電池を提供することにある。

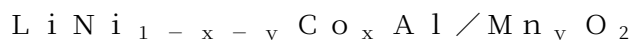
【課題を解決するための手段】

【0011】

上記問題点を解決するために、請求項1に記載の発明は、再充電可能なリチウム蓄電池の、80℃～180℃の範囲の温度における使用であって、前記電池は、陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入し得る炭素含有物質を含む陰極と、セパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを備え、前記使用は、

40

前記陽極の活性物質が以下の式を有するリチウム金属酸化物であり、



前記式中、 Al/Mn は、AlおよびMnの少なくともいずれかを意味し、

$0 \leq x \leq 0.5$ であり、

$0 \leq y \leq 0.5$ であり、

和 $x+y$ は、0.66未満であり、

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI 、およびそれらの混合物のうちから選択されることを要旨とする。

【0012】

50

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の電池の使用において、陽極の活性物質はコバルトおよびアルミニウムまたはマンガンを含むことを要旨とする。

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、陽極の活性物質は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ のうちから選択されることを要旨とする。

【0013】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、リチウム塩は LiPF_6 であることを要旨とする。

請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、陰極は、リチウムを可逆的に挿入可能である炭素含有物質を含むことを要旨とする。

10

【0014】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の電池の使用において、前記陰極の炭素含有物質は、黒鉛、コークス、カーボンブラック、ガラス状炭素およびその混合物のうちから選択されることを要旨とする。

【0015】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、非水性溶媒は、ラクトン類、ポリエチレンカーボネート (PC) および環状カーボネート類のうちから選択されることを要旨とする。

【0016】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の電池の使用において、前記環状カーボネート類が、ポリエチレンカーボネート (PC) およびエチレンカーボネート (EC) であることを要旨とする。

20

【0017】

請求項 10 に記載の発明は、請求項 8 または 9 に記載の電池の使用において、非水性溶媒は、 150°C 以上、好ましくは 200°C 以上の沸点を有することを要旨とする。

請求項 11 に記載の発明は、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、セパレータ材料は、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート、およびそれらの混合物のうちから選択されることを要旨とする。

【0018】

請求項 12 に記載の発明は、請求項 11 に記載の電池の使用において、セパレータ材料は、ポリプロピレンまたはセラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート (PET) であることを要旨とする。

30

【0019】

請求項 13 に記載の発明は、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、前記使用は保存時に行われることを要旨とする。

請求項 14 に記載の発明は、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電池の使用において、前記使用は充放電のサイクル中に行われることを要旨とする。

【0020】

請求項 15 に記載の発明は、請求項 14 に記載の電池の使用において、充放電のサイクル中の充電工程は、周囲温度において行われることを要旨とする。

40

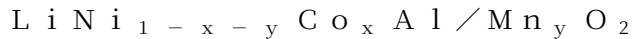
請求項 16 に記載の発明は、請求項 15 に記載の電池の使用において、前記電池の使用温度が $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲にあることを要旨とする。

【0021】

請求項 17 に記載の発明は、請求項 16 に記載の電池の使用において、前記電池の使用温度が $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲にあることを要旨とする。

請求項 18 に記載の発明は、陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入可能な炭素含有物質を含む陰極と、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレートからなるセパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを備える電気化学的蓄電池であって、前記陽極の活性物質は、以下の式を有するリチウム金属酸化物であり、

50



前記式中、 Al/Mn は、 Al および Mn の少なくともいずれかを意味し、

$0 \leq x \leq 0.5$ であり、

$0 \leq y \leq 0.5$ であり、

和 $x+y$ は、 0.66 未満であり、

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI 、およびそれらの混合物のうちから選択されることを要旨とする。

【0022】

したがって、本発明は、陽極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ またはリチウムを挿入可能な炭素含有物質のいずれかを含む陰極と、セパレータと、非水性溶媒と、リチウム塩とを含む再充電可能なリチウム蓄電池を提供する。該電池は前記陽極の活性物質がリチウム金属酸化物であり、前記リチウム塩は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBETI およびその混合物のうちから選択されることを特徴とする。

【0023】

本発明の蓄電池は、 180°C までの温度で動作するように構成されている。

本発明は、本発明の蓄電池を 180°C までの温度で使用すること提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

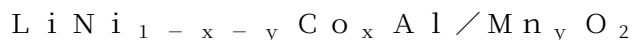
【0024】

従来の方法において、蓄電池は、正電極（陽極）と、負電極（陰極）と、それらの間に位置するセパレータと、電解質とを含む。

陽極は、本発明の蓄電池を特徴づける部分の1つである。 LiNiO_2 そのものは、良好な高温安定性を示さないことが知られている。高温において、 LiNiO_2 は、 LiCoO_2 などの他の陽極材料よりも安定性が低い。驚いたことに、本発明の蓄電池において、この材料は違った挙動を見せる。本発明は、 LiNiO_2 に基づく陽極材料であって、好ましくは LiNiO_2 内のニッケルの一部をコバルトおよび／またはアルミニウムまたはマンガンで置換することによって得られる陽極材料を提案する。このようにして製造される活性物質は、蓄電池中に導入されると、良好な高温安定性と、良好な容量を示す。

【0025】

概して、正電極（陽極）は、主として下記の式で表されるリチウム金属酸化物である電気化学的に活性な物質を含む。



前記式中、 Al/Mn は Al および／または Mn を意味し、

$0 \leq x \leq 0.5$ 、好ましくは $0.15 < x < 0.33$ であり、

$0 \leq y \leq 0.5$ 、好ましくは $0.05 < y < 0.33$ であり、

和 $x+y$ は、 0.66 未満（ $1-x-y > 0.33$ ）である。

【0026】

前記陽極の活性物質は概して、 R-3m 型のラメラ構造を有するリチウム金属酸化物である。

一実施形態において、和 $x+y$ は 0.5 未満である。

【0027】

一実施形態において、陽極の活性物質は、コバルトと、アルミニウムまたはマンガンとを含む。

陽極の活性物質としては、以下の化合物、すなわち $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。が好ましい。

【0028】

正電極は、電極の機械的強度および可撓性を高めるために、ポリビニリデンフルオリド（ PVDF ）またはカルボキシメチルセルロース（ CMC ）とスチレンーブタジエンポリマー（ SBR ）の混合物などのバインダーを含む。また、一般に、電極の導電性を高めるために炭素粒子を含んでいる。

【0029】

負電極は、主として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ によって構成されるか、あるいは、黒鉛、コークス、カーボンブラック、ガラス様炭素およびその混合物などの、リチウムを可逆的に挿入することができる炭素含有物質によって構成される。また、ポリビニリデンフルオリド (PVDF) またはカルボキシメチルセルロース (CMC) とスチレン-ブタジエンポリマー (SBR) との混合物などのバインダーも含む。

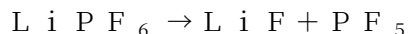
【0030】

セパレータは、一般に、典型的には 150°C を越える高い融点を有するポリマー、例えば、ポリプロピレン (PP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリロニトリル (PAN)、またはその表面が任意でセラミックによって被覆されているポリエチレンテレフタレート (PET)、およびそれらの混合物である。セパレータとして、ポリプロピレンを使用するか、あるいは PET をセラミックとともに、またはセラミックなしで、より好ましくはセラミックで被覆して使用することが好ましい。電解質は、ポリエチレンカーボネート (PC) やエチレンカーボネート (EC) などの環状カーボネート、熱安定なラクトン類 (ガンマーブトロラクトンなど)、およびそれらの混合物のうちから選択される有機溶媒である。前記電解質として、欧州特許出願 E P - A - 0 6 8 3 5 3 7 号に記載されているように、2% ビニレンカーボネートを添加した、PC/EC 等モル混合物を選択することが好ましい。ビニレンカーボネートの際だった効果は、炭素電極上に形成されたパッシベーション層を安定化することである。一般に、溶媒は 150°C 以上、好ましくは 200°C 以上の沸点を有するものとする。

【0031】

使用する塩は、以下に示す塩、すなわち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB (ビスオキサラトホウ酸リチウム (lithium bis oxalatoborate))、 LiBETI (リチウムビスパーフルオロエチルスルフォニルイミド (lithium bisperfluoroethylsulfonylimide))、およびその混合物から選択され、 LiPF_6 が好ましい。この場合も、上記塩の温度安定性が非常に高いわけではなく、特に LiPF_6 は、以下の反応への適用において 80°C から分解する。

【0032】



驚いたことに、この塩は、本発明の蓄電池においては、特に安定である。溶媒中の塩濃度は、溶媒中、例えば 0.5 mol/L (molar) から 1.5 mol/L (molar) の間で変更することができる。

【0033】

電池は従来の方法で製造した。電極は、金属箔をインクでコーティングすることによって調製される。このインクは、活性物質、プレコーティング剤 (例えば炭素)、およびバインダーを溶媒中に分散させた混合物によって構成されている。コーティング後、電極を乾燥して溶媒を蒸発させた。箔は、例えば、炭素または、銅、ニッケル、ステンレス鋼、またはアルミニウムなどの金属から形成されたものとした。正電極、セパレータ、および負電極を重ね合わせた。次にこのアセンブリを巻回して電気化学的スタックを形成した。接続部分を正電極の縁に取り付けて、電流出力端子に接続した。負電極を電池の缶に電気的に接続した。電池の様式に応じて、正電極を缶に接続し、負電極を出力端子に接続することもできる。電気化学的スタックを缶に挿入した後、該電気化学的スタックを電解質に浸漬した。その後、この電池を漏れのないように密封した。また缶には、従来のように、内部ガス圧が所定の値を超えた場合に電池を開放させるための安全弁 (カプセル) を設けた。

【0034】

本発明は、電池の寿命の延長や高温での動作を可能にすること以外の利点も提供する。高温において発生するガスの量を低減することによって、缶が破裂して開放してガスが引火する危険性が抑えられ、ユーザーに対する安全性が向上する。

【0035】

本発明の電池の使用可能な温度は、 -40°C から $+180^\circ\text{C}$ の範囲、特に 20°C から 1

10

20

30

40

50

50℃の範囲である。本発明の電池は、可動型（roaming）または定置型の装置などの従来のすべての分野において使用することができる。

【0036】

本発明は、角柱形（平面電極）または円柱形（螺旋巻き電極）、または同心形状のリチウム蓄電池に関する。

【実施例】

【0037】

以下の実施例は本発明を限定することなく説明するものである。

5系列の4／5A形式のリチウムイオン電池を、各系列につき2個ずつ作成した。

Aと記す第1の系列の電池は、以下のように構成した。

10

【0038】

正電極は、重量％で示す以下のもので構成した。

LiCoO₂ 93重量％

細分された炭素 2重量％

PVDFバインダー 5重量％

負電極は、重量％で示す以下のもので構成した。

【0039】

黒鉛 96重量％

セルローズ（CMC） 2重量％

SBR 2重量％

20

電解質は、98重量％の、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネート（PC／EC）の50／50混合物と、2重量％のビニレンカーボネート（VC）とによって構成した。

【0040】

電解質に溶解した塩はモル濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム（molar lithium hexafluorophosphate）LiPF₆であった。

セパレータはプロピレンの微多孔膜とした。

【0041】

Bと記す第2の系列の電池は、正極活性物質がLiNiO₂、特にLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂の置換相に置き換えられているという点のみが、第1系列Aの電池とは異なる。

30

【0042】

Cと記す第3の系列の電池は、ポリプロピレンセパレータが、PTFEセパレータに置き換えられているという点のみが、第2系列Bの電池とは異なる。

Dと記す第4の系列の電池は、LiNi_{0.55}Co_{0.15}Al_{0.30}O₂によって構成される陽極と、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート（PET）のセパレータとを有するという点で、第1系列Aの電池とは異なる。

【0043】

Eと記す第5の系列の電池は、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート（PET）のセパレータを有するという点で、系列Bの電池とは異なる。

40

表1は、組み立てた電池の特徴をまとめたものである。

【0044】

【表 1】

表 1

系列	陽極の活性物質	セパレータ
A	LiCoO_2	PP
B	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	PP
C	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	PTFE
D	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$	PET+セラミック
E	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	PET+セラミック

10

【0045】

各タイプの電池を試験のために2個ずつ準備した。

系列A, B, Cの6つの電池を、以下の熱サイクル試験に供した。

・周囲温度において充電し、100℃において10ミリアンペア (mA) の電流で放電を行うサイクルを5回。

【0046】

・周囲温度において充電し、120℃において10mAの電流で放電を行うサイクルを10回。

・周囲温度において充電し、150℃において10mAの電流で放電を行うサイクルを5回。

【0047】

この試験の結果を図1、図2、および表2に示す。

系列B, D, Eの6つの電池は、以下の熱サイクル試験に供した。

・周囲温度において充電し、120℃においてC/120の電流で放電を行うサイクルを13回。

【0048】

この試験の結果を図3に示す。

【0049】

【表 2】

30

表 2

系列	要素	容量の総損失 (%)	備考
A	A-1	88.6	サイクル11においてショート
	A-2	67.7	サイクル12においてショート
B	B-1	58.5	—
	B-2	54.3	—
C	C-1	56.0	サイクル17においてショート
	C-2	56.2	サイクル17においてショート

40

【0050】

図1は、以下のことを示している。

・第2系列Bの電池が最も小さい全容量の損失を示す。

・系列A内の LiCoO_2 陽極を有する電池は、11サイクル目および12サイクル目において作動不能となったが、系列B内の置換 LiNiO_2 を有する電池は第20サイクルにおいてもまだ作動可能であった。

【0051】

・系列BのPPセパレータを有する電池は、20サイクル目においても作動可能であったが、系列CのPTFEセパレータを有した電池は17サイクル目において作動不能となった。

50

【0052】

また、図2は系列Aの LiCoO_2 陽極を有する電池の内部インピーダンスが、系列Bおよび系列Cの LiNiO_2 陽極を有する電池の場合に比べて、サイクル中に大幅に増加することを示している。

【0053】

このように、上記の試験は、本発明の電池、とりわけ系列Bの電池、すなわち置換 LiNiO_2 陽極を有しPPセパレータが設けられた電池が、高温で動作するのに適合していることを示している。

【0054】

図3中の系列Bおよび系列Eの曲線を比較すると、電極および電解質の材料は双方の系列の電池において同一であるが、セラミックで被覆されたポリエチレンテレフタレート（PET）セパレータが設けられた系列Eの電池における容量の損失は、ポリプロピレンセパレータが設けられた系列Bの電池における容量の損失よりも少ないことが分かる。 10

【0055】

さらに、系列Dおよび系列Eの曲線を比較すると、2つの系列Dおよび系列Eの電池において陰極、セパレータ、および電解質の材料は同一であるが、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ を含む陽極が設けられた系列Dの電池における容量の損失は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を含む陽極が設けられた系列Eの電池における容量の損失と同等であることが分かる。

【図面の簡単な説明】 20

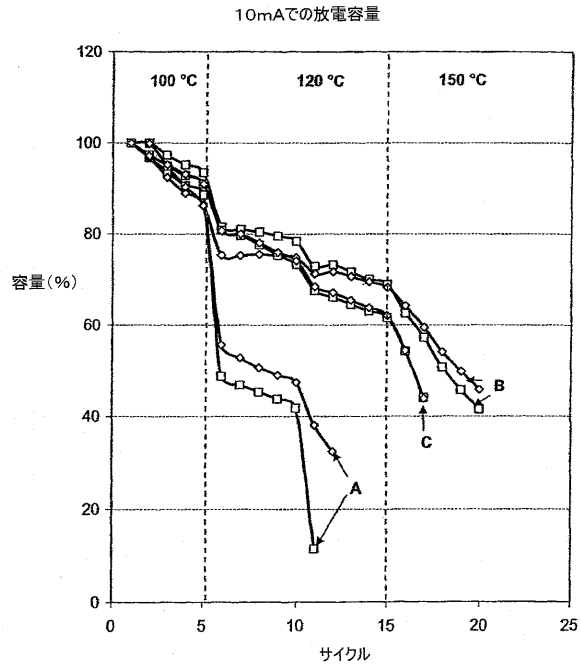
【0056】

【図1】 100°C で5サイクル、 120°C で10サイクル、および 150°C で5サイクルからなるサイクル試験における、本発明の系列A，B，Cの電池によって放電される容量の変化を実施したサイクル数の関数として示した図。

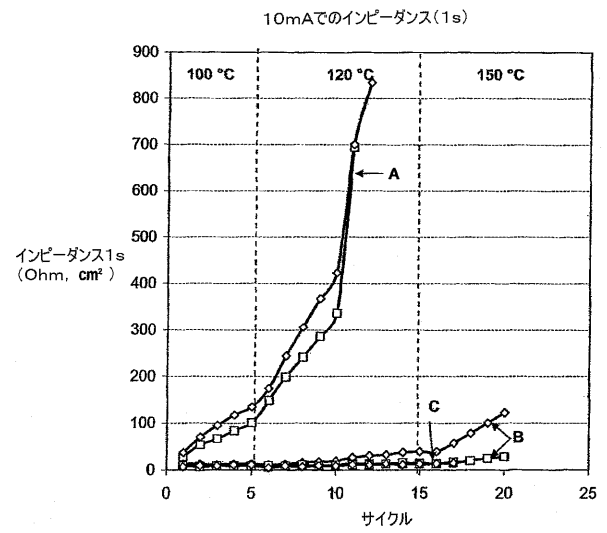
【図2】 100°C で5サイクル、 120°C で10サイクルおよび 150°C で5サイクルからなるサイクル試験における、本発明の電池A，B，Cにおける蓄電池の内部インピーダンスの変化を実施したサイクル数の関数として示した図。

【図3】 120°C でのサイクリン試験における、本発明の系列B，D，Eの電池によって放電される容量の変化を実施したサイクル数の関数として示した図。

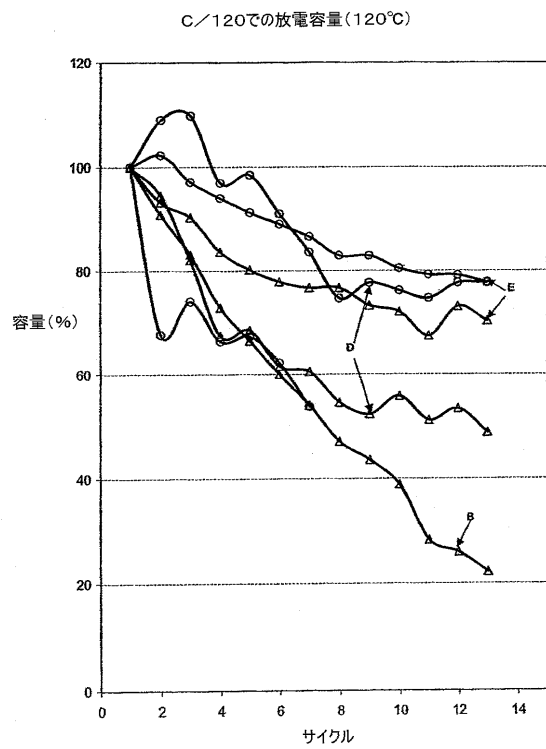
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	H O 1 M 4/02	D
	H O 1 M 10/40	A

(72)発明者 フィリップ ビヤンザン
 フランス国 3 3 3 6 0 カリニャン ド ボルドー シュマン ド ゲラン ラ マルメット
 3 4

(72)発明者 ダビッド ゲルモンド
 フランス国 3 3 1 1 0 ル ブスカ リュ ジャン ブルイヨン 8

(72)発明者 ジャンーマルク ラリュック
 フランス国 3 3 2 0 0 ボルドー アブニュ デイジューヌ 1 6 2 レジダンス シュベルニー
 バティモン アー. アパルトマン 2 5

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06
 5H021 CC02 CC04 EE04 EE06 EE08 EE10
 5H029 AJ01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL08 AL18 AM03 AM05 AM07
 DJ04 HJ02 HJ14
 5H050 AA05 AA10 BA17 CA08 CB03 CB07 CB08 CB09 CB29 DA09
 DA19 EA14 EA23 FA18 GA22 HA02 HA14