

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5209468号  
(P5209468)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2008-512347 (P2008-512347)  
 (86) (22) 出願日 平成18年5月9日(2006.5.9)  
 (65) 公表番号 特表2008-541401 (P2008-541401A)  
 (43) 公表日 平成20年11月20日(2008.11.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/017835  
 (87) 国際公開番号 W02006/124389  
 (87) 国際公開日 平成18年11月23日(2006.11.23)  
 審査請求日 平成21年4月28日(2009.4.28)  
 (31) 優先権主張番号 11/130,849  
 (32) 優先日 平成17年5月17日(2005.5.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (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】 再充電リチウムイオン単電池用のN-オキシドレドックスシャトル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再充電性リチウムイオン単電池であって、

(a) 再充電電位を有する正極と、

(b) 負極と、

(c) 電荷担持媒体及びリチウム塩を含む電荷担持電解質と、

(d) 該電解質に溶解した又は溶解可能な脂環式N-オキシド化合物であって、かつ該正極の再充電電位より高い酸化電位を有すものであるサイクル可能性レドックス化学物質シャトルとを含み、

該脂環式N-オキシド化合物が、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピ  
 ペリジニルN-オキシド、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジ  
 ニルN-オキシド、4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルN-  
 オキシド、4-オキシベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルN-  
 オキシド、2,2,5,5-テトラメチル-3-シアノ-1-ピロリジニルN-オキシ  
 ド、またはその混合物であること

を特徴とする再充電性リチウムイオン単電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は再充電性リチウムイオン単電池における過充電保護に関する。

10

20

## 【背景技術】

## 【0002】

適正に設計され、組み立てられた場合、再充電性リチウムイオン単電池は、充電 - 放電サイクルに優れ、メモリ効果が皆無又は殆ど無く、高く特殊な体積エネルギーを呈することができる。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかし、リチウムイオン単電池はいくつかの欠点があり、欠点には製造社が推奨する終期充電電位を超えて再充電するとサイクルライフの低下が伴ってしまうこと、推奨する終期充電電位より高い電位に再充電した単電池に過熱、火災、又は爆発の危険があること、及び電氣的及び機械的な消費者使用に耐えられる適用性を有した大型の単電池を作製することが困難であることが挙げられる。単一及び連結（例えば、直列連結）のリチウムイオン単電池では、個々の単電池が充電電位の推奨の終期を超えないようにするため充電制御電子機器を組み込むことが典型的である。この回路部品によりコスト及び複雑さが追加され、例えば懐中電灯、ラジオ、CDプレイヤー及び類似物のような低価格で大量販売の電気及び電子機器でのリチウムイオン単電池及びバッテリーの使用が抑制されている。代わりに、これらの低価格機器はアルカリ単電池のような非再充電性バッテリーにより電力供給されるのが代表的である。様々な化学剤が再充電性リチウムイオンに過充電保護性を付与するために提案されている。

## 【0004】

「レドックスシャトル」又は「シャトル」で示される化学剤は、ひとたび充電電位が所望の値に到達した時点で理論的に正極と負極との間に繰り返し電荷を輸送できる酸化性及び還元性の電荷移動性種を生じることが可能である。一時的又は時間限定で単電池の過充電を保護するためにフューズ又は分流器として機能する材料も提案されている。

## 【0005】

N - オキシド化合物は、再充電性リチウムイオン単電池において様々な目的で使用されている。そのような用途を含む参考文献には、米国特許出願番号US 2003 / 0044691（森川、等）、同US 2003 / 0096165 A1（中原、等）、同US 2004 / 0197664 A1（入山、等）、及び同US 2004 / 0248004 A1（岩沢、等）が挙げられ、更に日本公開特許番号2000 - 235867（旭電化工業株式会社）、同2000 - 268861（三洋電気株式会社）、同2001 - 332296（日本電池株式会社）、及び同2003 - 132891（NEC株式会社）が挙げられる。

## 【0006】

窒素含有化合物を再充電性リチウムイオン単電池の使用に関するその他の参考文献には、米国特許第6,544,691 B1（ガイドッチ）及び米国特許出願番号US 2003 / 0099886 A1（チョイ、等 '886）、及び同2003 / 0129499 A1（チョイ、等 '499）が挙げられる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明により、一態様における再充電性のリチウムイオン単電池であって、  
（a）再充電電位を有する正極、  
（b）負極、  
（c）電荷担持媒体とリチウム塩とを含む電荷担持性電解質、及び  
（d）該電解質に溶解した又は溶解可能な脂環式のN - オキシド化合物であって、かつ、該正極の再充電電位より高い酸化電位を有すものを含むサイクル可能なレドックス化学物質シャトル、  
を含む。

## 【0008】

本発明により、別の態様における再充電性密封型リチウムイオン単電池の製造方法であ

10

20

30

40

50

って、

(a) 再充電電位を有する正極、

(b) 負極、

(c) 電荷担持媒体及びリチウム塩を含む電荷担持性電解質、及び

(d) 該電解質に溶解した又は溶解可能な脂環式のN - オキシド化合物であり、かつ、該正極の再充電電位より高い酸化電位を有するサイクル可能なレドックス化学物質シャトル、

とを含み、任意の順番の組立工程、かつ、適切なケース内への密封工程を含む再充電性密封型リチウムイオン単電池の製造方法が提供される。

【0009】

10

本発明により、さらに別の態様において、充電電流を、電荷担持電解質を収容する再充電性リチウムイオン単電池の正極及び負極に亘る充電電流供給から起こる過充電に起因した単電池の損傷を化学的に制限しながら、リチウムイオン単電池を再充電する方法が提供される。電荷担持電解質は、電荷担持媒体、リチウム塩、及びサイクル可能なレドックス化学物質シャトルを含み、そのレドックス化学物質シャトルは電解質に溶解した脂環式N - オキシド化合物を含み、かつ正極の再充電電位より高い酸化電位を有する。

【0010】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の「発明を実施するための最良の形態」から明らかになるであろう。しかし、決して、上記要約は、請求された主題に関する限定として解釈されるべきでなく、主題は、手続処理の間、補正することができるような特許請求の範囲によってのみ規定される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

用語「正極」は対になっている再充電性リチウムイオン単電池電極の一方を示し、正常の状況において単電池がフルに充電された場合最高の電位を有するものである。本明細書では、この用語、たとえ電極が一時的に（例えば単電池の過放電により）その他の電極（負極）の電位よりも低い電位になったり、低い電位を示したりした場合でも、全ての電池操作状況下で、同じ物理的電極を示すものとして用いる。

【0012】

用語「負極」は対になっている再充電性リチウムイオン単電池電極の一方を示し、正常の状況において単電池がフルに充電された場合最低の電位を有するものである。本明細書では、この用語を、たとえ電極が一時的に（例えば単電池の過放電により）その他の電極（正極）の電位よりも高い電位になったり、高い電圧を示したりした場合でも、全ての電池操作状況下で、同じ物理的電極を示すものとして用いる。

30

【0013】

用語「レドックス化学物質シャトル」は電気化学的に可逆性である化学剤を示し、リチウムイオン単電池の充電期間中に正極で酸化状態になり、負極に移行し、負極において還元状態になり、未酸化の（又はより低酸化状態の）シャトル種を再形成し、正極に戻るよう移行する。

【0014】

40

正極に対して使用する場合の用語「再充電電位」は正極、金属リチウムの負極及びレドックス化学物質シャトルが存在しない電解質とを含有して構成された単電池を用いて、充電／放電のサイクル試験を実施し、第一の充電サイクル期間中に利用可能な再充電性単電池容量の少なくとも90%に対応するリチウムレベルまで正極が脱リチウムされた状態になる時点で観察される電位を $Li/Li^+$ に対して測定した値 $E_{cp}$ を示す。いくつかの正極（例えば、 $LiFePO_4$ に対しては、このリチウムレベルは近似的に完全な脱リチウムに対応する場合（例えば、 $Li_0FePO_4$ に）がある。別の正極に対しては（例えば、層状になってリチウムを収容する構造であるいくつかの電極）、このリチウムレベルは部分的な脱リチウムに対応する場合がある。

【0015】

50

レドックス化学物質シャトルに関連して使用する場合の用語「サイクル可能な」とは、材料を酸化するに十分な充電電圧に暴露した場合（例えば、中性から陽イオン形まで、又はより低い酸化状態からより高い酸化状態まで）で、かつ単電池容量の100%に等価な過充電の充電電荷流量において、所定に正極を収容する単電池に対して少なくとも2サイクルの過充電保護性を与えることができる材料を示す。

#### 【0016】

用語「相」は、液体系で存在するか又それを形成できる均一な液体部分を示す。用語「複数相」は均一な液体系で1相以上の存在を示す。レドックス化学物質シャトル及び電解質の混合物に関して使用する場合の用語「溶解した」又は「溶解性の」は、電解質中に存在するか又は添加された場合で単一相溶液を形成するか又は形成できるシャトルを示し、その単一相溶液は、所定の正極、負極及び電解質を収容するリチウムイオン単電池を10時間以内でフル充電するに十分な充電電流率で過充電保護性を与えるに十分な量で移動性電荷担持剤を含有する。

#### 【0017】

レドックス化学物質シャトルに関連して使用する場合の用語「酸化電位」は、 $E_{cv}$ の値を示す。 $E_{cv}$ は所定の電解質中にシャトルを溶解し、循環式ボルタンメトリー及び白金又はガラス状カーボンの作動電極、銅の対向電極、及び予め $Li/Li^+$ に対して参照付けされた非水性の $Ag/AgCl$ 基準電極を使用して電流量対電圧を測定し、ピーク電流流量が観察される時点での電位 $V_{up}$ （即ち、より正の電位にスキャンする間の）及び $V_{down}$ （即ち、より負の電位にスキャンする間の）を $Li/Li^+$ を基準にして求めることで計量できる。 $E_{cv}$ は $V_{up}$ 及び $V_{down}$ の平均値になる。シャトルの酸化電位はシャトルを含有する単電池を構成し、充電/放電のサイクル試験を実施し、充電順番の間にシャトルの酸化及び還元が発生していることを示す高原域電圧における電位を観察することにより綿密に推定できる（ $E_{obs}$ 値を与えるために）。観測した結果は $Li/Li^+$ に対する負極電位の量により補正して $Li/Li^+$ に対する $E_{obs}$ 値を与えることができる。シャトル酸化電位は、ガウス社（Gaussian社）発売のガウス03（登録商標）のようなモデル化ソフトウェアを使用して（ $E_{calc}$ 値を与えるために）近似計算し、モデルのイオン化電位を酸化電位及び測定化合物のリチウムイオン単電池挙動に対して関連付けることによって（例えば、その $E_{cv}$ が未知である化合物に対して）酸化電位を予測できる。

#### 【0018】

様々な正極が本開示のリチウムイオン単電池に使用できる。いくつかの正極は広範囲のN-オキシド化合物と共に使用できるが、一方比較的高い再充電電位を有するその他の正極材料では適度により高い酸化電位を有するより狭い範囲のN-オキシド化合物だけと共に使用できる。代表的な正極及びそれらの近似的再充電電位は以下のものが挙げられる。 $FeS_2$ （3.0V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiCoPO_4$ （4.8V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiFePO_4$ （3.45V対 $Li/Li^+$ ）、 $Li_2FeS_2$ （3.0V対 $Li/Li^+$ ）、 $Li_2FeSiO_4$ （2.9V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiMn_2O_4$ （4.1V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiMnPO_4$ （4.1V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiNiPO_4$ （5.1V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiV_3O_8$ （3.7V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiV_6O_{13}$ （3.0V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiVOPO_4$ （4.15V対 $Li/Li^+$ ）、 $LiVOPO_4F$ （4.3V対 $Li/Li^+$ ）、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ （4.1V（2Li）又は4.6V（3Li）対 $Li/Li^+$ ）、 $MnO_2$ （3.4V対 $Li/Li^+$ ）、 $MoS_3$ （2.5V対 $Li/Li^+$ ）、硫黄（2.4V対 $Li/Li^+$ ）、 $TiS_2$ （2.5V対 $Li/Li^+$ ）、 $TiS_3$ （2.5V対 $Li/Li^+$ ）、 $V_2O_5$ （3.6V対 $Li/Li^+$ ）、 $V_6O_{13}$ （3.0V対 $Li/Li^+$ ）、及びその組み合わせ。粉末リチウム（例えば、ノースカロライナ州のガストニアのFMC社からの、安定化金属リチウム粉末であるLECTRO（登録商標）MAX）を成形体として正極に含めることができる。リチウムは同様に負極の中に取り込むことができ、その結果抽出可能なリチウムは初期の放電期間中での正極中への取り込みに利用可能である。いくつかの正極用材料は、それらの構造又は組成に応じて多数の電圧で充電でき、従って適切な形状及び適切な単電池操作条件を選定すれば正極として使用できる。 $LiFePO_4$ 、L

10

20

30

40

50

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （ここで $x$ は約0.3から約0.4であり、そして例えば、電解二酸化マンガと水酸化リチウムの化学量論混合物を約300から約400に加熱して作製される）、又は二酸化マンガ（例えば、電解二酸化マンガの約350までの加熱処理により作製される）により作製した電極により、約3.6から約4.0ボルトの酸化電位を有するN-オキシドと共に使用した場合に格別に望ましい機能性能を有した単電池が提供できる。正極には、当分野の技術者に良く知られているように、例えばカーボンブラック、フレーク状グラファイト及び類似物の添加物を含有させることができる。当分野の技術者に認められているように、正極には如何なる利便的な形状も可能であり、それには箔、板、棒ペースト又は複合材が挙げられ、複合材は、導電性の集電体又はその他の適切な支持体の上で負極材料のコーティングを形成することにより作製される。

10

#### 【0019】

本開示のリチウムイオン単電池には、様々な負極が使用できる。代表的な負極には例としてグラファイトカーボンを含む、以下のものが挙げられる：(002)の結晶面の間の間隔 $d_{002}$ が、 $3.45 > d_{002} > 3.354$ であり、粉末、フレーク、ファイバー又は球状物（例えばメソカーボンマイクロビーズ）の様な形態の存在、金属リチウム、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、リチウム合金であって題名「リチウム組電池用の電極」の米国特許第6,203,944号（Turner '944）及び題名「電極材料及び組成物」のPCT特許出願番号WO00103444（Turner PCT）に記載されているもの、錫-コバルトベースのアモルファス負極（例えば、ソニー社発売のハイブリッドリチウムイオンバッテリーNEXELION（登録商標）中の負極、及びその組み合わせ。抽出可能なリチウム（例えば、金属リチウム電極、抽出可能なリチウム合金電極、又は粉末リチウムを含有する電極）を含有する負極が使用でき、その結果抽出可能なリチウムが初期の放電期間中に正極中に取り込まれる。負極には、当分野の技術者によく知られているように、例えばカーボンブラックの添加剤を含有することが可能である。当分野の技術者に認められているように、負極には如何なる利便的な形状も可能であり、それには箔、板、棒ペースト又は複合材が挙げられる。その複合材は導電性の集電体又はその他の適切な支持体の上で負極材料のコーティングを形成することにより作製される。

20

#### 【0020】

電解質により、正極と負極との間に電荷輸送通路が生じ、そして初期電解質には少なくとも電荷担持媒体及びリチウム塩が含有される。電解質には、当分野の技術者に良く知られたその他の添加剤を含有してもよい。当該技術分野において技術者に認められているように、電解質には如何なる利便的な形状も可能であり、それには液体及びゲルが挙げられる。

30

#### 【0021】

様々な電荷担持媒体が電解質中で使用できる。例示的な媒体は正極から負極に適切な量の電荷を輸送できるようにするために充分な量のリチウム塩及びレドックス化学物質シャトルを溶解できる液体又はゲルである。例示的な電荷担持媒体は、広い温度範囲で、例えば凝固や沸騰が発生しない約-30から約70で使用でき、そして単電池の電極及びシャトルが運転される電気化学的ウインドウにおいて安定である。代表的な電荷担持媒体には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、-ブチロラクトン、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸エチル、ジメトキシエタン、ジグライム（ビス(2-2-メトキシエチル)エーテル）、及びその組み合わせ、が挙げられる。

40

#### 【0022】

電解質中には様々なリチウム塩が使用可能である。例示的なリチウム塩は所定の電荷担持媒体中に安定して溶解し、かつ所定のリチウムイオン単電池において良好に機能し、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、リチウムビス(オギザレート)ボレート（「LiBOB」）、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びその組み合わせが挙げられる。

50

## 【 0 0 2 3 】

電解質はまた、溶解したレドックス化学物質シャトルが含有されることが利便的である。しかし、所望であれば電解質はレドックス化学物質シャトルを溶解しないで調合でき、単電池の正極または陰極中に、単電池の組み立て後、又は第一の充電 - 放電サイクルの期間中に、電解質中に溶解し得る溶解性レドックス化学物質シャトルを取り込むことができ、その結果、一旦単電池が使用されると、単電池の電解質には溶解したレドックス化学物質が含有されることになる。

## 【 0 0 2 4 】

様々な脂環式 N - オキシドレドックスシャトルを本開示のリチウムイオン単電池に使用可能である。シャトル化合物の酸化電位より高く単電池を充電する試行を行った場合、酸化されたシャトル分子により印加された電流に対応した電荷量が負極に輸送され、このようにして単電池の過充電が防止される。特に好ましいシャトル材料は十分にサイクル可能性であり、シャトル材料を酸化するに十分な充電電位で、かつ各々のサイクル期間中で単電池容量の 100% に等価な過充電電荷流量で、少なくとも 10 回、少なくとも 30 回、少なくとも 50 回、少なくとも 80 回又は少なくとも 100 回のサイクルの過充電保護性を提供する。N - オキシド化合物は正極とは類似しておらず、その酸化電位は正極の再充電電位とは異なり、それよりもより高い（即ち、より高い正極性）酸化電位を有する。

## 【 0 0 2 5 】

N - オキシド化合物の酸化電位は、正極の再充電電位よりも極わずかだけ高く、不可逆な単電池損傷の発生する可能性がある電位よりも低いことが望ましく、かつ過剰の単電池加熱又はガス発生の可能性がある電位よりも低いことが望ましい。典型的なリチウムイオン単電池構築に対する一般的な数値ガイドとして、N - オキシド化合物の酸化電位は、例えば正極の再充電電位よりも高い約 0.3 ボルトから約 5 ボルト、正極の再充電電位より高い約 0.3 ボルトから約 1 ボルト、又は正極の再充電電位より高い約 0.3 ボルトから約 0.6 ボルトであることが可能である。例えば、 $\text{LiFePO}_4$  正極は  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して約 3.45 ボルトの再充電電位を有し、そしてそのような電極と共に使用される例示的な N - オキシド化合物は望ましくは  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して約 3.7 ボルトから約 4.5 ボルトの酸化電位を有する。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の正極は  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して 2.8 ボルト前後の再充電電位を有し、そしてそのような電極と共に使用される例示的な N - オキシド化合物は望ましくは  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して約 3.1 ボルトから約 3.8 ボルトの酸化電位を有する。 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （ここで x は約 0.3 から約 0.4 である）の正極は  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して 3.4 ボルト前後の再充電電位を有し、そしてそのような電極と共に使用される例示的な N - オキシド化合物は、望ましくは、 $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して約 3.7 ボルトから約 4.4 ボルトの酸化電位を有する。

## 【 0 0 2 6 】

N - オキシド化合物は 1 個以上の脂環式の環を有することができる。例えば、N - オキシド部分はピペリジニル環又はピロリジニル環を例にした複素環式環を有することができる。N - オキシド化合物は未置換であっても又は 1 個以上の環配置で置換されていても良く、環の炭素原子に結合した置換基を 1 個以上有することができる。例示的な置換基には、アルキル基（例えば、1 ないし 4 個の炭素原子を有する、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二級ブチル基、又は第三級ブチル基）、（例えば、炭素原子 1 から 4 個を有する）ハロアルキル基及び（例えば、1 ないし 4 個の炭素原子有する）パーハロアルキル基が挙げられる。その他の例示的置換基には、アシル基（例えば、アセチル基）、アシルオキシ基、アルカリール基、アルコキシ基、アセトアミド基、アミド基、アミノ基、アリール基、アラルキル基、アルキルカルボキシ基、アリールカルボキシ基、アルキルスルホニル基、ベンゾイル基、カルバモイル基、カラバミド基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロ基、ハロアセトアミド基、ハロアシル基（例えば、パーフルオロアシル基）、ハロアルキルスルホニル基（例えば、パーフルオロアルキルスルホニル基）、ハロアリール基（例えば、パーフルオロアリール基）、水酸基、イソチオシアナト基、メチルスルホニルオキシ基、ニトロ基、オキシ基、オキシベンゾイル基、

10

20

30

40

50

若しくはフオスフェノキシ基又はその組み合わせ基が挙げられる。適切な配位子置換を介して、N - オキシド酸化電位を上昇又は低下でき、所定の正極材料の再充電保護を良好にできる。N - オキシド化合物は、N - オキシド部分の隣の炭素原子又は - 位に1個以上のアルキル基を結合できる。例えば、両方の - 位炭素原子にアルキル基を有したテトラメチル脂環式N - オキシド化合物がある。N - オキシド化合物は塩であることが可能で、塩は、また、例えば、金属カチオン錯体、4級アンモニウム塩又は磷酸塩を含む。N - オキシド化合物には、追加的置換基がN - オキシド化合物の電荷担持能力、酸化電位、電解質への溶解性又は安定性を不当に阻害しない限り、追加的置換基を有することができる。例えば、N - オキシド化合物は容易に重合する置換基（例えば、アリル基）を含有しないことが好ましい。特に好ましい脂環式N - オキシド化合物には、3, 4、又は5の環位置に1個又は複数の置換基を有する2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピロリジニルN - オキシド化合物（TEMPO化合物）、及び3又は4の環位置に1個又は複数の置換基を有する2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - ピロリジニルN - オキシド化合物（PROXYL化合物）が挙げられる。いくつかの例示的脂環式N - オキシド化合物及びそれらの酸化電位 $E_{cv}$ （又は、注釈した場合はそれらの $E_{obs}$ 又は $E_{calc}$ の値）を以下の表Aに示す。いくつかの例示的脂環式N - オキシド化合物及びそれらの酸化電位 $E_{cv}$ （又は、注釈した場合はそれらの $E_{obs}$ 又は $E_{calc}$ の値）を以下の表Aに示す。いくつかの $E_{calc}$ 項目に対しては、エカトリアル、アキシャル（「e、a」）及びエカトリアル、エカトリアル（「e、e」）の両方の立体配置に対する値を示す。

【0027】

10

20

## 【表 A】

表 A 脂環式N-オキシド化合物及びそれらの酸化電位

名称	構造	酸化電位 (ボルト対Li <sup>+</sup> /Li <sup>+</sup> )
2, 2, 6, 6-テトラメチル -1-ピロリジニルN- オキシド (TEMPO)		3. 53 (E <sub>cv</sub> ) 3. 45 (E <sub>obs</sub> ) 3. 56 (E <sub>calc</sub> )
4-オキソ-TEMPO		3. 67 (E <sub>cv</sub> ) 3. 67 (E <sub>obs</sub> ) 3. 82 (E <sub>calc</sub> )
4-メトキシ-TEMPO		3. 60 (E <sub>cv</sub> ) 3. 45 (E <sub>obs</sub> ) 3. 54 (e, a), 3. 63 (e, a) (E <sub>calc</sub> )
4-シアノ-TEMPO		3. 61 (E <sub>obs</sub> ) 3. 72 (e, a), 3. 73 (e, a) (E <sub>calc</sub> )
4-オキシベンゾイル- TEMPO		3. 58 (E <sub>obs</sub> )
2, 2, 5, 5-テトラアルキ ル-3-シアノ-1-ピロリ ジニルN-オキシド (3- シアノ-PROXYL)		3. 69 (E <sub>obs</sub> ) 3. 86 (e, a), 3. 88 (e, a) (E <sub>calc</sub> )
3-カーバミド-PROXYL		3. 77 (E <sub>calc</sub> )
4-カルボキシ-TEMPO		3. 66 (E <sub>obs</sub> )

## 【0028】

その他の例示的N-オキシド化合物には以下が挙げられるが、それに限定されるものではない。3-アミノ-TEMPO、3-カルボキシ-TEMPO、3-シアノ-TEMPO、3-(2-プロモアセタアミド)-TEMPO、3-ヒドロキシ-TEMPO、3-(2-ヨードアセタアミド)-TEMPO、3-メトキシ-TEMPO、4-ベンジルオキシ-TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、4-(2-プロモアセタアミド)-TEMPO、4-(2-クロロアセタアミド)-TEMPO、



4 - (2 - ヨードアセタミド) - TEMPO、4 - カーバミド - TEMPO、4 - メチルスルホニル - TEMPO、4 - イソチオシアナト - TEMPO、4 - ホスホノキシ - TEMPO、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - ピロリジニル N - オキシド (PROXYL)、3 - ヒドロキシ - PROXYL、3 - メトキシ - PROXYL、3 - アミノ - PROXYL、3 - (2 - ブロモアセタミド) - PROXYL、3 - (2 - ヨードアセタミド) - PROXYL、及び類似物。

#### 【0029】

Li/Li<sup>+</sup>に対して異なった電気化学的電位を有する二つ以上のシャトル材料の混合物を使用することもできる。例えば、3.7ボルトで作動可能な第一シャトル材料及び3.9ボルトで作動可能な第二シャトル材料は両方とも単一の単電池中で作動可能である。多くの充電/放電サイクルの後で第一シャトル材料が劣化しその実効性が無くなった場合でも、第二シャトル材料（このものは第一シャトル材料が操作可能である間のしばらくは酸化されない）が取って代わり、過充電損傷に対する更なる安全性マージン（より高いE<sub>cv</sub>であるが）を提供することができる。

10

#### 【0030】

シャトル材料により単電池又は複数の単電池が直列に結合した組電池に対する過充電保護性をも提供でき、それについては同時係属の米国特許出願第11/095,185号、題名「再充電性リチウムイオン組電池における過充電保護のためのレドックスシャトル」、2005年3月31日出願、の中で更に詳しく説明する。

#### 【0031】

20

N - オキシド化合物は意図する充電率で過充電保護性を与えるための十分な量で電解質中に溶解又は可溶状態にされる。文献（リチャードソン等、J. Electrochem. Soc. 143巻、3992頁、（1996年））によると、シャトルを単一にイオン化するための最高のシャトル電流は次式で与えられる。

#### 【0032】

$$I_{\max} = FADC/d, \quad [1]$$

式中、Fはファラデー数、Aは電極面積、Dはシャトル種の有効拡散定数（シャトルの酸化形状及び還元形状の両方を考慮した）、Cはシャトル種の合計濃度、及びdは電極間の距離である。大きいシャトル電流を獲得するために、電解質によりシャトルに大きな拡散定数Dが与えられ、かつ高濃度のシャトルが支持されなければいけない。従って電解質は初期又はゆくゆくは十分な量の溶解した適度に可動性のN - オキシド化合物を含有することが好ましい。シャトルの拡散定数Dは電解質溶液の粘度の減少につれて増加する。電解質中におけるN - オキシド化合物の例示的な濃度は、約0.05モルから溶解度の限度まで、0.1モルより高く溶解度の限度まで、約0.2モルから溶解度の限度まで、又は約0.3モルから溶解度の限度までである。場合によっては、N - オキシド濃度は電解質中に適切な共溶媒を組み入れることにより増加される。例示的な共溶媒には、アセトニトリル、エーテル（例えば、ジメチルエーテル）、エステル（例えば、酢酸エチル又は酢酸メチル）、ラクトン（例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン）、テトラヒドロフラン及びその組み合わせが挙げられる。

30

#### 【0033】

40

本開示のリチウムイオン単電池は正極及び負極の間に多孔質のセルセパレータを収容することができ、それを介して電荷担持種（酸化された又は還元されたシャトル化合物を含めた）が通過できる。適切なセパレータは当分野の技術者に良く知られている。本開示の単電池は適切なケース中に密封できる。例えば、コイン型の単電池中で、細長い円筒状のAAA、AA、C、又はDの単電池ケーシング中で、又は当技術分野の技術者に良く知られたような置き換え可能な組電池パック等の中でのような円筒状の金属シェルを噛み合わせて行う。本開示の単電池は様々なデバイス中で使用でき、そのデバイスには携帯型コンピュータ、タブレットディスプレイ、携帯情報端末、携帯電話、モータ駆動装置（例えば、個人用又は家庭用電気製品及び乗り物）、測定器具、照明装置（例えば、懐中電灯）及び加熱用装置が挙げられる。本開示の単電池は、例えば懐中電灯、ラジオ、CDプレイヤー

50

及びその類似物のような低価格量販の電気電子デバイスに特別な有用性を有することができ、それらは今まで、一般的にアルカリ単電池のような非・再充電の組電池によって電力供給されてきた。再充電のリチウムイオン単電池の構造及び用途に関する更なる詳細は当技術分野の技術者には良く知られている。

#### 【0034】

本発明は以下の具体的例の中で更に例証されるが、別に指示がなければ、実施例中における全ての部及びパーセントは重量による。

#### 【0035】

##### 実施例 1 - 14

負極は  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  から (K. W. Colbo、R. R. Haering 及び J. R. Dahn、*「スピネルオキシド  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  及び  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  の構造及び電気化学性、J. Power Sources、26、397-402 (1989) に示された手順により合成された」、メソカーボンマイクロビーズから (「MCMB」、3.45 >  $d_{002}$  > 3.354 nm) であるグラファイトカーボン、E-One/Moli Energy Canada、Maple Ridge、ブリティッシュコロンビア、カナダ) 又は以下の手順を用いて作製された。100部の負極活物質 (即ち、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB)、5部のカイナル (KYNAR) (登録商標) 301P ポリビニリデンフルオライド (Atofina Chemicals、フィラデルフィア、ペンシルバニア州、から市販され入手可能)、及び5部の SUPER S (登録商標) カーボンブラック (MMM Carbon, Tertrre、ベルギー、から市販され入手可能) を N-メチルピロリドンと共に混合してスラリーを形成した。付随体の球状媒体をまとめた 6.35 mm 直径の酸化ジルコニウムの ZIRCOA (登録商標) 球体 (Zircocor社、Solon, オハイオ州、より市販され入手可能) を収容するポリエチレンボトルの中で完全に混合した後、そのスラリーを集電体 ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  の負極にはアルミニウム箔、及び MCMB の負極には銅箔) の上に薄膜でコートした。得られた塗布電極箔を 90 ° の空気中で一夜乾燥した。その電極箔から精密パンチを使用して個々の 1.3 cm 直径電極ディスクを切り出した。正極を、同様な方法により、活性物質として  $\text{LiFePO}_4$  (Phostech Lithium, Ste-Foy, ケベック州、カナダ、から市販され入手可能)、及びアルミニウム箔集電体を使用して作製した。電解質を下記の表 1 表示された N-オキシド化合物のモル量を、及び表示されたりチウム塩 0.5 モル濃度を電荷担持媒体中に溶解して調整し、電荷担持媒体はプロピレンカーボネート (「PC」)、ジメチルカーボネート (「DMC」)、エチレンカーボネート (「EC」)、及びジエチルカーボネート (「DEC」) を、容積比で、1:2:1:2 の PC/DMC/EC/DEC で混合し単一相の電解質溶液を形成した。N-オキシド化合物は Sigma-Aldrich 社 (ミルウォーキー、ワイオミング州) から入手した。リチウム リチウム ビスオギザラートボレイト (「LiBOBG」) はダイナミットノーベル社の Chemetal グループ、Troisdorf、ドイツから入手し、 $\text{LiPF}_6$  は (Stella Chemifab社、日本、で製造) は E-One/Moli Energy カナダから入手した。電荷担持媒体は E-One/Moli Energy カナダから入手した。*

#### 【0036】

コイン型の試験単電池は、A. M. Wilson and J. R. Dahn により J. Electrochem. Soc. 142、326-332 (1995) に記載された 2325 コイン単電池器材で構築した。2325 コイン単電池 10 の分解斜視図を図 1 に示す。ステンレススチールキャップ 24 及び耐酸化性ケース 26 で単電池を密封しそれぞれを負極端子及び正極端子として用いた。負極 14 は上記のように銅箔の集電体にコートした  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB から形成し、以下に述べるようにして事前充電した。負極 14 は上述のように銅箔の集電体にコートした  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB から形成し、以下に述べるようにして事前充電した。正極 12 は上記のようにアルミニウム箔の集電体の上にコートされた  $\text{LiFePO}_4$  から形成した。セパレータ 20 は 25 マイクロメータの厚さを有する CELGARD (登録商標) No. 2500 の微細孔材料から

形成し、電解質で湿潤させた。ガスケット 27 によりシールが与えられ、それにより 2 個の端子が分離された。単電池を圧着した際に厳密に圧搾されたスタックを形成するようにした。

#### 【0037】

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB の負極に、リチウムイオン単電池の負極に初期既知電位を与えるために、チタネート電極で 1.55 ボルト (対 Li 金属)、及び MCMB 電極で約 0.1 ボルト (対 Li 金属) を得るために 30% 又は 50% の事前充電を行った。事前充電の手順は次のようにして行った。2325 反電池を、正極として  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB、負極として金属リチウム、及び電解質として 0.5 モル濃度 LiBOB 含有 EC/DEC/PC/DMC の容積比 1:2:1:2 の混合物を用いてアッセンブリした。その単電池を 10 時間で電池容量を消費するに十分な速度で 180 又は 300 分間放電した。これは正極の 30% 又は 50% 放電に相当し、それによりリチウムが  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB 電極の中にそのような電極の全容量の 30% 又は 50% に等価な量で取り込まれる。部分放電したコイン型単電池をグローブボックス内に解体し、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  又は MCMB 電極を取り出し、それをシャトル試験の単電池に更なる処置なしに負極として再び組み入れた。負極の全容量は正極の全容量より約 60% から 100% 超過になるように選択して、正極が Ecp に到達する前に負極がリチウムで完全に充満されないようにした。アッセンブリした単電池を、E-One/Moli Energy カナダで製造されたコンピュータ制御の充電・放電試験ユニットを使用して、30 において「C/20」(20 時間充電及び 20 時間放電)、「C/10」(10 時間充電及び 10 時間放電)、又は「C/5」(5 時間充電及び 5 時間放電)の速度でサイクル試験した。

#### 【0038】

負極は  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  で、正極は  $\text{LiFePO}_4$  で作製し、各々は事前放電前で約 140 mAh/g の比容量を有した。従って、このような電極を収納しフル充電した単電池を 140 mA/g の比電流で 1 時間放電した場合、そのような単電池を「1C」比率で表示する。これらの単電池を 1.0 ボルト又は 1.3 ボルトまで放電し、そして固定容量まで又は上限の遮断電圧 3.4 ボルトに到達するまで充電した。 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  は対 Li/Li<sup>+</sup> で 1.55 ボルト付近の再充電電位を有し、1.0, 1.3 及び 3.4 ボルトの単電池電位は対 Li/Li<sup>+</sup> で約 2.55, 2.85 及び 4.95 ボルトに相当する電位になる。

#### 【0039】

MCMB で作製された負極は事前充電前で約 300 mAh/g の比電流を有した。従ってそのような電極を収納しフル充電した単電池を放電した場合、300 mA/g の比電流により 1 時間で放電できることになる。これらの MCMB 負極及び 140 mAh/g の  $\text{LiFePO}_4$  正極を使用して作製した単電池を正極容量に基づく C - 比率を使用して充電放電を行った。MCMB 負極は  $\text{LiFePO}_4$  正極の 2 倍以上の容量を有するので、負極容量参照の C - 比率は正極容量参照の C - 比率の半分以下の大きさになる。MCMB 負極の単電池は 2.5 ボルトまで放電し、そして固定容量まで又は上限の遮断電圧 4.0 ボルトに到達するまで充電した。これらの単電池において、MCMB 負極は  $\text{LiFePO}_4$  正極がフル充電になった場合対 Li/Li<sup>+</sup> で約 0.07 ボルトに到達し、従って MCMB に対する遮断電圧は近似的に対 MCMB で 4.00 ボルトに、又は対 Li/Li<sup>+</sup> で 4.07 ボルトになる。

#### 【0040】

シャトル試験単電池におけるサイクル試験結果を下記の表 1 に示す。各々の実施例において、記載の N - オキシド化合物により、別個の制御電子機器を必要としないで過充電保護性が与えられた。「サイクル」列における「80+」は、その N - オキシド化合物が 80 サイクルの後もサイクル可能なレドックスシャトルとして機能し続けること、及び充電/放電試験が継続中であることを示す。

#### 【0041】

【表 1】

表 1 脂環式N-オキシド化合物及びLiFePO<sub>4</sub>正極を使用したコイン型単電池のサイクル性能

実施例 番号	シャトル (濃度)	負極 (事前充電%)	リチウム塩	充電/放電 の比率	サイクル
1	TEMPO (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiBOB	C/20	2
2	TEMPO (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiBOB	C/20	4
3	TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiBOB	C/200	21
4	TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiBOB	C/10	124
5	TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiBOB	C/5	146
6	TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (30%事前充電)	LiPF <sub>6</sub>	C/5	10
7	TEMPO (0.3M)	MCMB (30%事前充電)	LiBOB	C/20	4
8	TEMPO (0.3M)	MCMB (30%事前充電)	LiPF <sub>6</sub>	C/20	4
9	4-オキソ-TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/20	32
10	4-オキソ-TEMPO (0.3M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiPF <sub>6</sub>	C/20	33
11	4-メトキシ-TEMPO (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/10	80+
12	4-シアノ-TEMPO (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/10	83+
13	3-シアノ-PROXYL (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/10	80+
14	4-ヒドロキシ-TEMPO ベンゾエート (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/10	80+
15	4-カルボキシ- TEMPO (0.1M)	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub> (50%事前充電)	LiBOB	C/10	8+

## 【0042】

図2及び図3に実施例1及び2の単電池(0.1モル2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピロリジニルN-オキシド、TEMPO)における二つのタイムスパンに対するサイクルごとの単電池電位を示めす。実施例1の単電池によりシャトル活性を示す電位高原が消える前に二つのサイクルが与えられ、実施例2の単電池では四つのサイクルが与えられる。

## 【0043】

図4から図6にはそれぞれ実施例3から実施例5の単電池(0.3モル TEMPO)の4個のタイムスパン(いくつかの場合、スパンに間にあるギャップを含めて)に対するサイクルごとの単電池電位を示す。同一のN-オキシド化合物及び電極を採用したが、電解質中により多くのN-オキシド化合物を溶解するとサイクル性能が改善することを確認した。シャトルのサイクル性能は充電/放電の速度を早くすると明らかに向上し、充電/放電速度がC/20、C/10、C/5でそれぞれ、21、124、146のサイクルを

確認した。

【 0 0 4 4 】

図 7 から図 9 にはそれぞれ実施例 6 から実施例 8 の単電池の 4 個タイムスパンに対するサイクルごとの単電池電位を示し、それらの実施例では 0 . 3 モルの T E M P O 及び様々な組み合わせの負極及びリチウム塩を使用した。

【 0 0 4 5 】

図 1 0 及び図 1 1 には実施例 9 及び実施例 1 0 の単電池 ( 0 . 3 モル 4 - オキソ - T E M P O ) の 4 個のタイムスパンに対するサイクルごとの単電池電位を示す。両方の単電池とも所定のシャトル濃度及び充電 / 放電速度で約 3 2 サイクルまで良好にサイクル可能であった。

10

【 0 0 4 6 】

図 1 2、図 1 3 A、図 1 4 A、及び図 1 5 には、それぞれ実施例 1 1 から 1 4 の単電池の 4 個タイムスパンに対するサイクルごとの単電池電位を示し、それらの実施例では 4 - メトキシ - T E M P O、4 - シアノ - T E M P O、3 - シアノ - R O X Y L、又は 4 - オキソ - オキシベンゾイル - T E M P O それぞれの 0 . 1 モル溶液の電解質を使用した。これらの全ての単電池は所定のシャトル濃度及び充電 / 放電速度において 8 0 以上のサイクル以後も良好にサイクルを継続した。

【 0 0 4 7 】

図 1 3 B 及び図 1 4 B はそれぞれ実施例 1 2 及び実施例 1 3 の単電池におけるサイクル数に対する正極の比容量を示すプロットである。図 1 3 C 及び図 1 4 C はそれぞれ実施例 1 2 及び実施例 1 3 の単電池における正極の比容量に対する単電池電位を示すプロットである。これらのプロットで分かるように、両方の単電池とも繰り返したサイクリングの後でも非常に良好な容量保持性を示した。

20

【 0 0 4 8 】

比較例 1 - 7

実施例 1 の方法を使用して、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  の負極、 $\text{LiFePO}_4$  の正極、0 . 1 モルで各種 N - オキシド化合物を 1 : 2 : 1 : 2 の容積比で P C / D M C / E C / D E C を混合した電荷担持媒体及び 0 . 7 モルの L i B O B 塩の中に溶解したもので実施例 1 の様にアッセンブリし、C / 1 0 の充電 / 放電速度で評価した。試験した N - オキシド化合物はシャトルの挙動を示さず、2 回以上のサイクルを持続しなかった。その結果を下記の表 2 に提示した。

30

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表 2 各種のN-オキシド化合物及びLiFePO<sub>4</sub>正極を使用したコイン型単電池の性能

比較例番号	N-オキシド化合物	構造	酸化電位 (E <sub>obs</sub> )	挙動
比較例 1	2-ピコリン-N-オキシド		4.26	サイクルできず
比較例 2	3-ピコリン-N-オキシド		4.33	サイクルできず
比較例 3	4-ピコリン-N-オキシド		3.29	サイクルできず
比較例 4	4-メトキシピリジン-N-オキシド		4.85	1回サイクル
比較例 5	ピリジン-N-オキシド		4.30	1回サイクル
比較例 6	4-tertブチルピリジン-N-オキシド		4.34	1回サイクル
比較例 7	2,4-ジメチルピリジン-N-オキシド		4.24	1回サイクル

## 【0050】

## 比較例 8

日本公開特許番号 2001-332296 (日本電池株式会社) の実施例 1 で採用されたものと類似の電極及び電解質を使用し、しかし当該特許出願に記載された螺旋巻きの構造の代わりに、上記の構造と類似のコイン型単電池に基づいて試験用単電池を構築した。正極は LiCoO<sub>2</sub> から作製した。負極はグラファイトから作製した。1 モルで LiPF<sub>6</sub> 及び 0.1 モルで TEMPO を容積比 1:2 の EC:DC で作製した電荷担持体に溶解した。LiCoO<sub>2</sub> は対 Li/Li<sup>+</sup> で約 4.1 ボルトの再充電電位を有し、その再充電電位は TEMPO の酸化電位 (E<sub>c</sub>v 3.53 ボルト、対 Li/Li<sup>+</sup>) よりも大の値である。その単電池を C の比率で充電した。結果を図 16 に示す。図 16 に示したように、TEMPO による LiCoO<sub>2</sub> 正極に対する過充電保護性は提供されず、かつ単電池が正極の再充電電位未満のシャトル機能によりフル充電にはならなかった。

## 【0051】

本発明の幾つかの実施形態を説明してきた。しかし、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、様々な変更が行われてもよいと理解されるであろう。

以下に、本願発明に関連する発明の実施の形態を列挙する。

## 実施形態 1

再充電性リチウムイオン単電池であって、

(a) 再充電電位を有する正極と、

(b) 負極と、

(c) 電荷担持媒体及びリチウム塩を含む電荷担持電解質と、

(d) 該電解質に溶解した又は溶解可能な脂環式 N-オキシド化合物であって、かつ該正極の再充電電位より高い酸化電位を有すものであるサイクル可能性レドックス化学物質シャトルとを含むことを特徴とする再充電性リチウムイオン単電池。

## 実施形態 2

該 N - オキシド化合物がピペリジニル環又はピロリジニル環を含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 3

該 N - オキシド化合物が 1 ないし約 4 個の炭素原子を有するアルキル基を環位置の 1 箇所以上に置換したものであることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 4

該 N オキシド化合物が N - オキシド化合物の環窒素原子に対して 位の環炭素原子に結合した 1 個以上のアルキル基を有することを特徴とする、実施形態 3 に記載の単電池。

実施形態 5

該 N オキシド化合物が N - オキシド化合物の環窒素原子に対して全ての 位の環炭素原子に結合した複数のアルキル基を有することを特徴とする、実施形態 4 に記載の単電池。

実施形態 6

該 N - オキシド化合物が、1 個以上のアシル基、アシルオキシ基、アルカリール基、アルコキシ基、アセトアミド基、アミド基、アミノ基、アリール基、アラルキル基、アルキルカルボキシ基、アリールカルボキシ基、アルキルスルホニル基、ベンゾイル基、カルバモイル基、カラバミド基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロ基、ハロアセトアミド基、ハロアシル基、ハロアルキルスルホニル基、ハロアリール基、水酸基、イソチオシアナト基、メチルスルホニルオキシ基、ニトロ基、オキシ基、オキシベンゾイル基、若しくはフオスフェノキシ基又はその組み合わせ基で 1 個以上の環位置が置換されていることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 7

該脂環式 N - オキシド化合物が、3 - 、4 - 、又は 5 - 置換 - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラアルキル - 1 - ピペリジニル N - オキシド、又は 3 - 若しくは 4 - 置換 - 2 , 2 , 5 , 5 - テトラアルキル - 1 - ピロリジニル N - オキシドであって、かつ該アルキル基は 1 - 4 個の炭素原子を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 8

該 N - オキシド化合物が、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニル N - オキシド (TEMPO)、4 - オキシ - TEMPO、4 - メトキシ - TEMPO、4 - シアノ - TEMPO、4 - オキシベンゾイル - TEMPO、2 , 2 , 5 , 5 - テトラアルキル - 3 - シアノ - 1 - ピロリジニル N - オキシド、またはその混合物であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 9

該 N - オキシド化合物が該電解質に溶解されていることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 10

該 N - オキシド化合物が該正極の再充電電位より高い、約 0 . 3 ボルトから約 5 ボルトの酸化電位を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 11

該 N - オキシド化合物が該正極の再充電電位より高い、約 0 . 3 ボルトから約 0 . 6 ボルトの酸化電位を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 12

該 N - オキシド化合物により、N - オキシド化合物を酸化するに十分な充電電圧で少なくとも 30 回の充電 - 放電サイクルした後において過充電保護性を与えられ、かつ過充電において各々のサイクル期間中単電池容量の 100 % に等価な過充電電荷流量が与えられることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 13

該 N - オキシド化合物により、N - オキシド化合物を酸化するに十分な充電電圧でかつ各々のサイクル期間中単電池容量の 100 % に等価な過充電電荷流量で、少なくとも 80 回の充電 - 放電サイクルした後において、過充電保護性を与えられることを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

10

20

30

40

50

実施形態 1 4

該正極が  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （ここで  $x$  は約 0.3 から約 0.4 である）、又は  $\text{MnO}_2$  を含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 1 5

該負極がグラファイトカーボン、金属リチウム、又はリチウム合金を含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 1 6

該電荷担持媒体がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はその組み合わせを含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載の単電池。

実施形態 1 7

再充電性リチウム - イオン単電池であって、  
（ a ）正極が再充電電位を有し、かつ  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （ここで  $x$  は約 0.3 から約 0.4 である）、又は  $\text{MnO}_2$  を含むものであり、  
（ b ）負極がグラファイトカーボン、金属リチウム、又はリチウム合金を含み、また  
（ c ）電荷担持電解質は、  
（ i ）エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はその組み合わせを含む電荷担持媒体、  
（ i i ） $\text{LiPF}_6$ 、リチウムビス（オギザレート）ボレート、又はその組み合わせを含むリチウム塩、および  
（ i i i ）電解質中に溶解された 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニル N - オキシド（TEMPO）、4 - オキソ - TEMPO、4 - メトキシ - TEMPO、4 - シアノ - TEMPO、4 - オキシベンゾイル - TEMPO、2, 2, 5, 5 - テトラアルキル - 3 - シアノ - 1 - ピロリジニル N - オキシド、又はその組み合わせを含み、かつ該正極の再充電電位より高い酸化電位を有するサイクル可能なレドックス化学物質シャトル  
を含むことを特徴とする再充電性リチウム - イオン単電池。

実施形態 1 8

再充電性の密封型リチウム - イオン単電池の製造方法であって、  
（ a ）再充電電位を有する正極、  
（ b ）負極、  
（ c ）電荷担持媒体及びリチウム塩を含む電荷担持性電解質、及び  
（ d ）該電解質に溶解した又は溶解可能な脂環式 N - オキシド化合物であって、かつ該正極の再充電電位より高い酸化電位を有するものを含むサイクル可能性レドックス化学物質シャトルを如何なる順番でアッセンブリしてもよい工程、かつ適切なケース内に密封する工程を含む再充電性の密封型リチウム - イオン単電池の製造方法。

実施形態 1 9

電荷担持媒体、リチウム塩、及び電荷質中に溶解した脂環式 N - オキシド化合物を含むサイクル可能なレドックス化学物質シャトルを含む電荷担持電解質を含むリチウム - イオン再充電性単電池の正極及び負極に渡って充電電流を供給することを含むことを特徴とする、過充電による単電池の損傷を化学的に制限しながら再充電するリチウム - イオン単電池の再充電方法。

**【図面の簡単な説明】**

**【0052】**

**【図 1】**電気化学的な単電池の分解斜視図。

**【図 2】**実施例 1 及び実施例 2 の単電池の充電 - 放電試験における二つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

**【図 3】**実施例 1 及び実施例 2 の単電池の充電 - 放電試験における二つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

**【図 4】**実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパン

10

20

30

40

50



に対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 5】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 6】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 7】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 8】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 9】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

10

【図 10】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 11】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 12】実施例 3 から実施例 11 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 13 A】実施例 12 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 13 B】実施例 12 の単電池におけるサイクル数の関数として正極の比容量を示すプロット。

20

【図 13 C】実施例 12 の単電池における正極の比容量の関数として単電池電位を示すプロット。

【図 14 A】実施例 13 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続する充電 - 放電サイクル試験中の単電池電位を示すプロット。

【図 14 B】実施例 13 の単電池におけるサイクル数の関数として正極の比容量を示すプロット。

【図 14 C】実施例 13 の単電池における正極の比容量の関数として単電池電位を示すプロット。

【図 15】実施例 14 の単電池の充電 - 放電試験における四つのタイムスパンに対して連続して充電 - 放電サイクル試験した期間中の単電池電位を示す。

30

【図 16】比較例 8 の単電池の充電試験における単電池電位のプロットを示す。

【図 1】

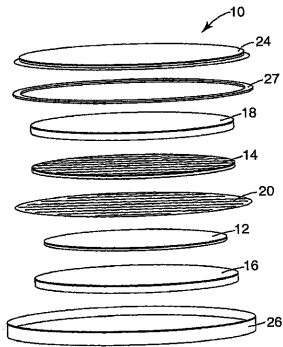


Fig. 1

【図 3】

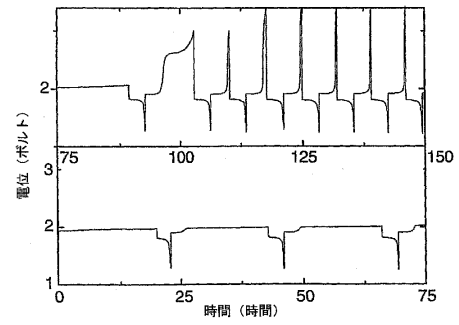


図3

【図 2】

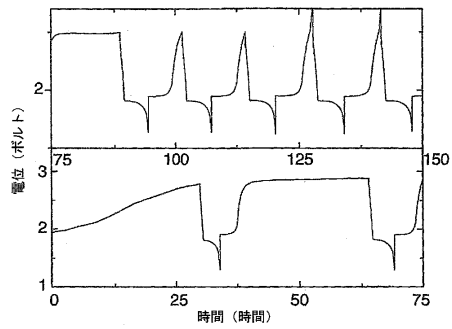


図2

【図 4】

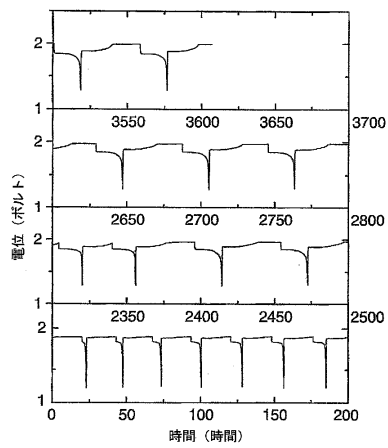


図4

【図 5】

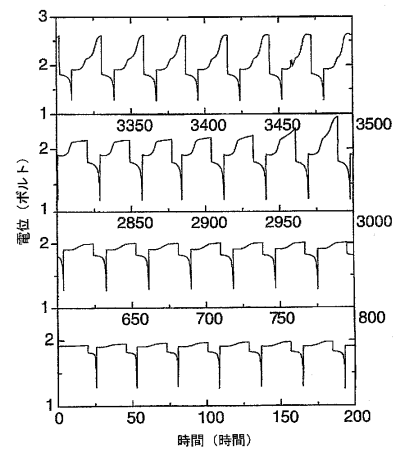


図5

【図 6】

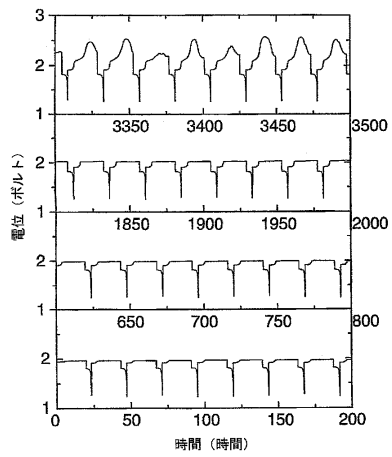


図6

【図 7】

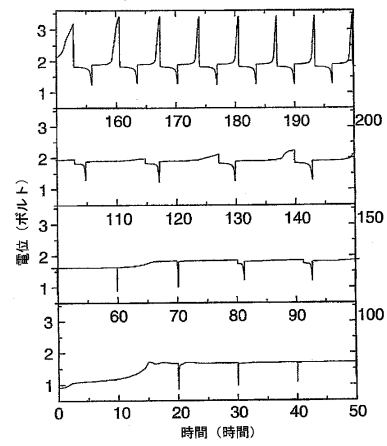


図7

【図 8】

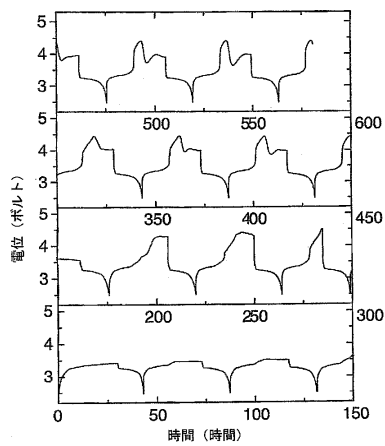


図8

【図 9】

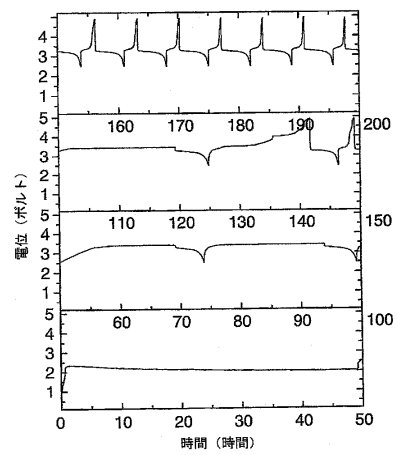


図9

【図10】

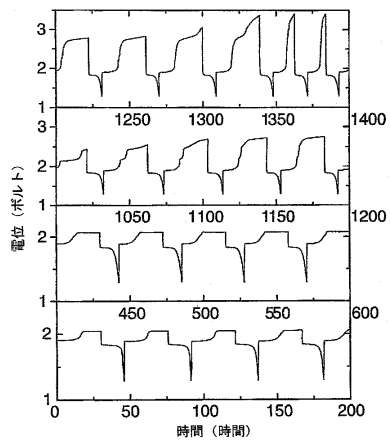


図10

【図11】

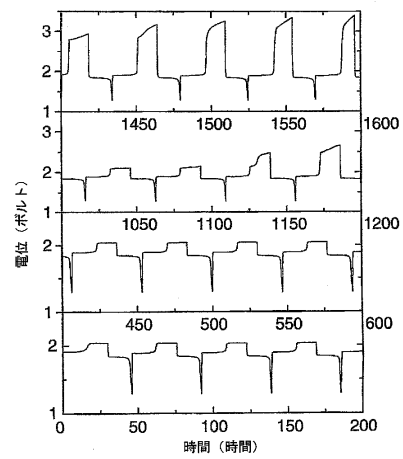


図11

【図12】

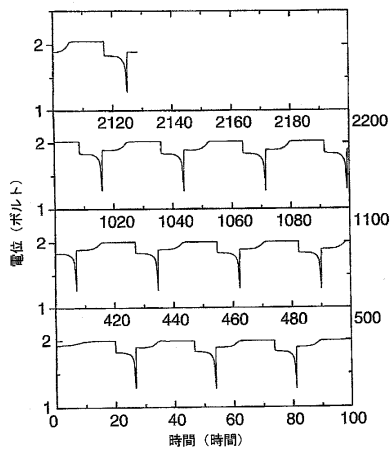


図12

【図13A】

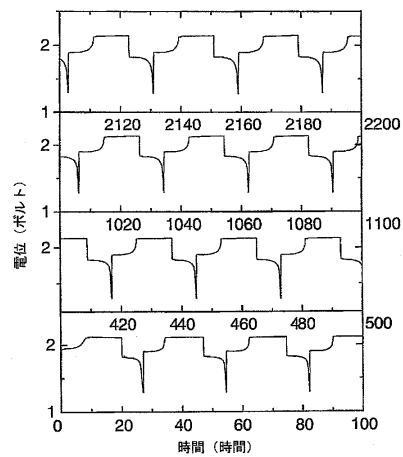
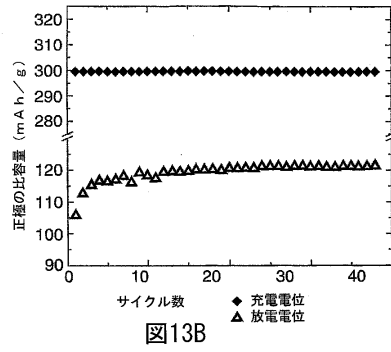
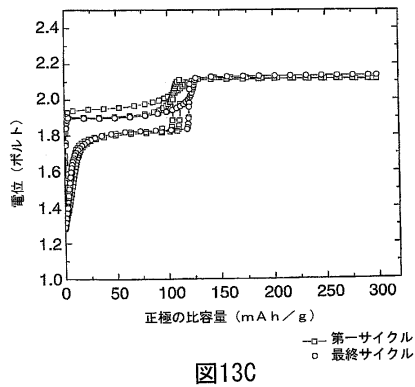


図13A

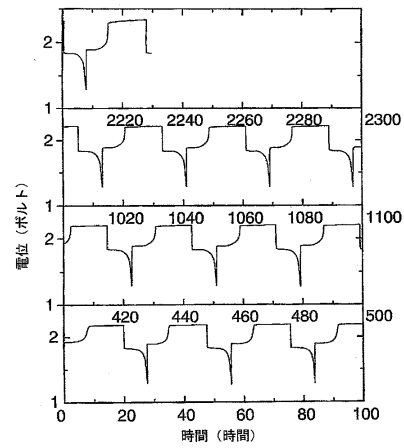
【図13B】



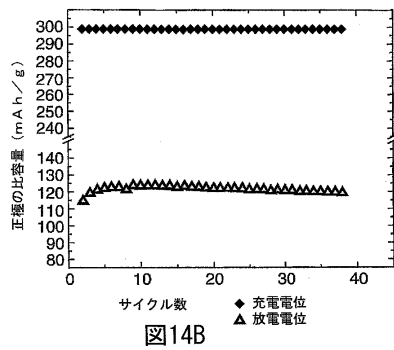
【図13C】



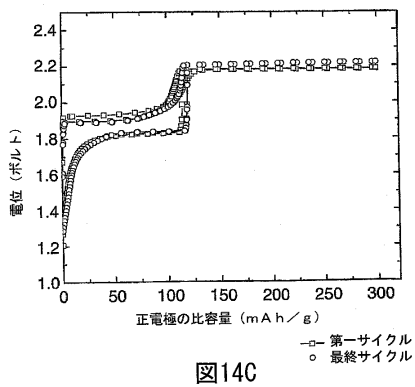
【図14A】



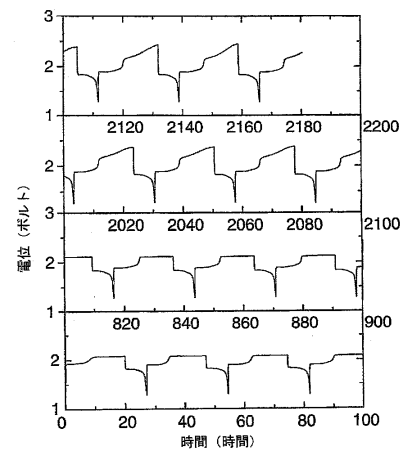
【図14B】



【図14C】



【図15】



【図 16】

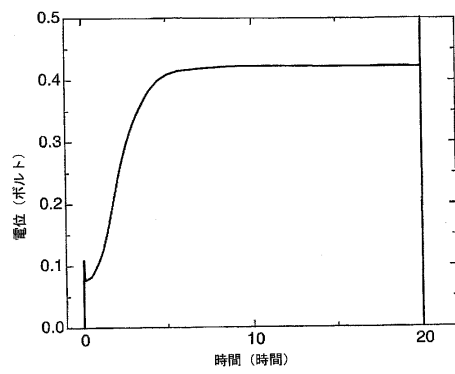


図16

---

フロントページの続き

(72)発明者 ダーン, ジェフリー アール.  
カナダ国, ノバ スコティア ピー3エイチ 3ジェイ5, ハリファックス, サウス ストリート  
6 2 9 9

(72)発明者 ブールメスター, クラウディア  
ドイツ連邦共和国, 6 0 4 8 7 フランクフルト アム マイン,トラケーナー シュトラーセ  
3

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2006-252917(JP, A)  
特表2007-518229(JP, A)  
国際公開第2005/069404(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/05 - 10/0587