

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5214976号
(P5214976)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013. 3. 8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/06 (2006. 01)	HO 1 M 4/06 K
HO 1 M 6/16 (2006. 01)	HO 1 M 6/16 D
HO 1 M 4/08 (2006. 01)	HO 1 M 4/08 K
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 12 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2007-548362 (P2007-548362)	(73) 特許権者	397043422
(86) (22) 出願日	平成17年12月16日 (2005. 12. 16)		エバレダイ バッテリ カンパニー イン
(65) 公表番号	特表2008-525966 (P2008-525966A)		コーポレーテッド
(43) 公表日	平成20年7月17日 (2008. 7. 17)		アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/045984		セントルイス メアリービル ユニバー
(87) 国際公開番号	W02006/069011		シテイ ドライブ 533
(87) 国際公開日	平成18年6月29日 (2006. 6. 29)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成20年12月5日 (2008. 12. 5)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	11/020, 339	(74) 代理人	100067013
(32) 優先日	平成16年12月22日 (2004. 12. 22)		弁理士 大塚 文昭
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100086771
(31) 優先権主張番号	11/155, 352		弁理士 西島 孝喜
(32) 優先日	平成17年6月17日 (2005. 6. 17)	(74) 代理人	100109070
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 須田 洋之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高放電容量のリチウム・バッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学バッテリー・セルであって、
ハウジングと、
リチウムを含む負極と、
二硫化鉄と、4.0から14.0までの計算されたpHを混合物に与えるのに有効な量で存在するpH上昇添加剤との混合物を含む正極と、
前記ハウジング内に配置された溶媒中に溶解された少なくとも1つの塩を含む非水性電解質混合物と、
を含み、前記二硫化鉄が、1.5 μmから15 μmまでの粒子についての体積分布の平均直径を有することを特徴とするセル。

【請求項 2】

前記二硫化鉄とpH上昇添加剤との混合物の計算されたpHが、5.0から14.0まで、6.5から14.0まで、又は、6.9から14.0までであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学バッテリー・セル。

【請求項 3】

前記二硫化鉄とpH上昇添加剤との混合物の計算されたpHが、5.3から14.0まで、又は、5.6から14までであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学バッテリー・セル。

【請求項 4】

10

20

前記 pH 上昇添加剤が存在し、グループ I I A 元素、有機アミン、脂環式エポキシド、アミノアルコール又はオーバーベースの金属スルホン酸塩、又はそれらの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の電気化学バッテリー・セル。

【請求項 5】

前記 pH 上昇添加剤が、酸化カルシウム、ステアリン酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、酸化ブチレン、ダイズ油エポキシド、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、オーバーベース・カルシウムスルホン酸塩、又はそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学バッテリー・セル。

【請求項 6】

前記負極、前記正極及び前記セパレータが、半径方向の外表面がハウジング側壁の内面に隣接して配置された螺旋巻き円筒形電極組立体を形成し、前記正極が当該正極各面に集電体基板を有し、当該集電体基板が当該正極の中に埋め込まれ、又は、当該正極が当該集電体基板にコーティングされ、各々のコーティングが $10\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ までの厚さを有し、前記セパレータが $1\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ まで、又は、 $1\ \mu\text{m}$ から $25\ \mu\text{m}$ までの厚さを有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに一つに記載の電気化学バッテリー・セル。

【請求項 7】

カソードを製造する方法であって、

二硫化鉄を獲得し、

前記二硫化鉄及び pH 上昇添加剤の計算された pH が 4.0 から 14.0 までとなるようにするのに有効な量の pH 上昇添加剤を前記二硫化鉄に添加し、

前記二硫化鉄及び前記 pH 上昇添加剤をカソード基板に適用する、
ステップを含み、前記二硫化鉄が、 $1.5\ \mu\text{m}$ から $15\ \mu\text{m}$ までの 粒子についての体積分布の平均直径 を有することを特徴とする方法。

【請求項 8】

前記 pH 上昇添加剤がグループ I I A 元素、有機アミン、脂環式エポキシド、アミノアルコール又はオーバーベースの金属スルホン酸塩、又はそれらの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 7 に記載のカソード製造方法。

【請求項 9】

前記 pH 上昇添加剤が、酸化カルシウム、ステアリン酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、酸化ブチレン、ダイズ油エポキシド、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、オーバーベース・カルシウムスルホン酸塩、又はそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 8 に記載のカソード製造方法。

【請求項 10】

湿潤剤、前記二硫化鉄、及び前記 pH 上昇添加剤を含むスラリーを形成するステップと、前記スラリーを前記カソード基板に適用するステップと、前記基板を乾燥させるステップとをさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載のカソード製造方法。

【請求項 11】

前記 pH 上昇添加剤の量が、5.6 から 14.0 までの前記二硫化鉄及び前記 pH 上昇添加剤の計算された pH を与えるのに有効な量であり、前記プロセスが、前記スラリーをミルして前記二硫化鉄の 前記平均直径 を $1.5\ \mu\text{m}$ から $15\ \mu\text{m}$ までに減少させるステップをさらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載のカソード製造方法。

【請求項 12】

電気化学バッテリー・セルを製造する方法であって、

請求項 7 の方法に記載の前記カソードを、リチウムを含むアノード、及び、前記アノードと前記カソードとの間に配置されるセパレータと組み合わせ、

非水性電解質を加え、

前記アノード、前記カソード、前記セパレータ及び前記電解質をセル・ハウジング内に

10

20

30

40

50

シールする、
ステップを含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学バッテリー・セル、特に、リチウム負極と二硫化鉄正極とを有するセルと、カソード及び電気化学バッテリー・セルを用意する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの電気装置は、電源として電気化学バッテリー・セルを用いている。バッテリーの寸法及び形状は、装置のバッテリー区画によって制限される場合が多い。製造業者らは電気装置の能力及び機能を増加させることを試み続けており、それに用いられるバッテリーに対する要求も増加している。バッテリーの形状及び寸法は固定である場合が多いため、バッテリー製造業者らは、増加した性能を提供するためにセルの特徴を修正しなければならない。

増加した性能を提供するための解決策は、シールとベントを含むハウジングがセル内で占領する体積を最小にすること、並びに、負極（アノード）と正極（カソード）との間のセパレータの厚さを減少させることを含む。こうした解決策は、活性材料のために利用可能な内部体積を最大にすることを試みるものである。

【0003】

望ましい性能特性を与えることから、活性材料として電気化学セルの正極に天然黄鉄鉱又は二硫化鉄（ FeS_2 ）鉱石を用いることも望ましい。しかしながら、天然の二硫化鉄鉱石は、天然物中に存在する、或いは、鉱業会社又は供給業者によって意図的に又は意図せず加えられた、幾らかの不純物を含有することがある。不純物の種類は、出所、すなわち、異なる採鉱領域からのサンプルによって、或いは同一の場所からのロットごとに変化することがある。不純物の種類又はレベル或いはその両方を制限するためにサンプリング及びロットの選択が用いられるが、不純物を完全になくすることはできない。これまで、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きい二硫化鉄平均粒径と、 3.75 から 6.86 までのpH値範囲であるときの、電極に用いられる前の約 5.0 の中央固有pH値とを有するリチウム／二硫化鉄バッテリーが作成されていた。また、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $19\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化鉄平均粒径と、 4.03 から 5.56 までのpH値範囲であるときの約 4.75 の中央固有pH値とを有するリチウム／二硫化鉄バッテリーが作成されていた。現在、合成の二硫化鉄を使用するのはコストが高い。

【0004】

電気化学セルのカソードに用いられる黄鉄鉱又は二硫化鉄粒子は、典型的には、粉碎され、熱処理され、 $20\sim 30$ ミクロンの平均粒径にまでドライミルされた天然鉱石から誘導される。粉碎の細かさは、粒子と空気及び水分との反応性によって制限される。粒径が減少するのに伴って、その表面積が増加し、風化される。風化は、二酸化鉄が水分及び空気と反応して硫酸鉄を生成する酸化プロセスである。風化プロセスによって、酸性度が増加し、電気化学活性が減少する。小さい黄鉄鉱粒子は、処理作業の間に危険な炎を発生させるのに十分なほどの熱を酸化の間に生じることがある。従来技術で用いられた二硫化鉄粒子は、ドライミル工程の非一貫性のために約 80 ミクロンの最終カソード・コーティング厚さに達する粒径を有することがある。

二硫化鉄のドライミル工程は、典型的には、大量の材料を製造する鉱業会社又は中間業者によって実行される。処理された二硫化鉄は、輸送されて、通常は、バッテリー産業によって用いられる前に、長期間にわたって保管される。したがって、保管期間の間に、前述の酸化及び風化が起こり、材料が劣化する。さらに、大きなサイズの二硫化鉄粒子は、カレンダー処理のような処理に影響を及ぼして、基板の歪み、基板結合へのコーティングの分断、並びに、セパレータ損傷からの故障を招くことがある。

【0005】

より小さい平均粒径の二硫化鉄を用いることによって電気化学バッテリー・セル性能を改

10

20

30

40

50

善するのが望ましいことが見出されている。二硫化鉄の平均粒径は、典型的には、メディア・ミル又はジェット・ミルのようなミル法によって減少される。結果として、二硫化鉄の表面積が増加し、付加的な不純含有物が露出され、電解質中に放出される。

二硫化鉄正極と好ましくはリチウム負極とを有するバッテリーは、時折、内部短絡を招く欠陥を呈する。欠陥は、二硫化鉄のような原材料源中に存在する金属、例えば亜鉛のような不純物によって引き起こされ则认为られる。幾らかの不純物は非水性電解質中に可溶であり、デンドライトとして負極上に堆積する。デンドライトは、セパレータをまたぐ導電性ブリッジを形成するのに十分なほど大きく成長して、電気化学セルに内部短絡を生じさせることがある。

【0006】

10

上記の理由から、内部短絡、すなわちデンドライト成長又は形成が減少され又は実質的に防止された電気化学セルが必要とされている。デンドライト成長又は内部短絡の防止は、セル性能を犠牲にしてもたらされるべきではない。

【発明の開示】

【0007】

上記の問題及び考慮事項から見て、本発明の目的は、高容量を有し、期待された温度及び作動条件の下で良好に機能し、複数の温度での長い貯蔵寿命を有し、内部短絡の結果として故障する傾向のない、電気化学バッテリー・セルを提供することである。

本発明の目的はまた、ローパワー放電とハイパワー放電との両方において望ましい放電容量及び効率を呈する電気化学バッテリー・セルを提供することである。

20

本発明のさらに別の目的は、増加したカソード界面容量をもち、改善されたエネルギー密度と内部短絡に対する良好な抵抗性を有する Li / FeS_2 セルを提供することである。

本発明のさらに別の目的は、比較的小さい平均粒径の FeS_2 粒子を含む正極を有する電気化学セルを提供することである。さらなる目的は、増加した低定格及び高定格製品性能を有する電気化学セルを提供することである。さらに別の目的は、長期間にわたって高い電圧出力を維持する電気化学セルを提供することである。本発明のさらに別の目的は、電気化学セル、特に正極を製造する方法を提供することであり、その方法は、 FeS_2 粒子と湿潤剤とを含有するスラリーを形成し、ミル、特にメディア・ミルを用いて FeS_2 粒子をミルし、その後、スラリーを用いて正極を形成するステップを含む。本発明の別の目的は、実質的に熱が発生せず、狭い粒径分布が得られるジェット・ミルのようなプロセスを用いて、所望の平均粒径範囲までミルされた二硫化鉄粒子を含む正極を有する電気化学セルを提供することである。

30

【0008】

本発明の別の目的は、(a) FeS_2 、又は (b) FeS_2 と、電極で用いる前に少なくとも所定の最小値の pH を有する任意の pH 上昇添加剤とを含有する正極を有する電気化学バッテリー・セルを提供することである。一実施形態においては、 FeS_2 は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $19\text{ }\mu\text{m}$ までの平均粒径を有する。本発明の1つの態様においては、元素周期表のグループ IIA 元素、酸捕集剤、又は、有機アミン、脂環式エポキシ、アミノアルコール又はオーバーベースのカルシウムスルホン酸塩のような pH 調整剤を含む、pH 上昇添加剤が提供される。

40

本発明のさらに別の目的は、電気化学バッテリー・セルのための正極、並びに、その正極を含むセルを用意する方法を提供することであり、その方法は、 FeS_2 サンプルの pH を測定し、pH を少なくとも所定の最小値まで増加させるために pH 上昇添加剤を任意に添加し、 FeS_2 と任意に pH 上昇添加剤をカソード基板に適用するステップを含む。一実施形態においては、電気化学バッテリー・セルを製造する方法は、(a) 固有 pH を有する FeS_2 、(b) FeS_2 と、所定の最小値より高い又はそれに等しい、計算された pH を有する pH 上昇添加剤とを含む混合物からなるカソードを含むセルを形成するステップを含む。

本発明によって、上記の目的が達成され、上記の従来技術の欠点が克服される。

50

【0009】

本発明の1つの態様は、ハウジングと、リチウムを含む負極と、(a) 6.0から14.0までの固有pHを有する二硫化鉄、又は(b) 二硫化鉄と、混合物に5.0から14.0の計算されたpHを与えるのに有効な量で存在するpH上昇添加剤との混合物のいずれかを含む正極と、ハウジング内に配置された溶媒中に溶解された少なくとも1つの塩を含む非水性電解質混合物とを含む、電気化学バッテリー・セルに向けられている。

本発明の別の態様は、ハウジングと、リチウムを含む負極と、(a) セルに用いられる前に5.0から14.0までの固有pHを有し、1から19 μm までの平均粒径を有する二硫化鉄、又は(b) 二硫化鉄と、混合物に5.0から14.0の計算されたpHを与えるのに有効な量で存在するpH上昇添加剤との混合物のいずれかを含む正極と、ハウジ

10

ング内に配置された溶媒中に溶解された少なくとも1つの塩を含む非水性電解質混合物とを含む、電気化学バッテリー・セルに向けられている。

本発明のさらに別の態様は、ハウジングと、リチウムを含む負極と、二硫化鉄とグループIIA元素、有機アミン、脂環式エポキシ、アミノアルコール又はオーバーベースのカルシウムスルホン酸塩、又はそれらの組み合わせを含むpH上昇添加剤とを含み、pH上昇添加剤として水酸化カルシウムが存在する場合には炭酸リチウムを含有しない正極と、ハウジング内に配置された溶媒中に溶解された少なくとも1つの塩を含む非水性電解質混合物と、負極と正極との間に配置されたセパレータとを含む、電気化学バッテリー・セルに向けられている。

【0010】

20

本発明のさらに別の目的は、二硫化鉄を獲得し、二硫化鉄のpHを測定し、(a) 二硫化鉄のpHが6.0から14.0までであり、平均二硫化鉄粒径が20 μm から30 μm である場合に、二硫化鉄を用いてカソードを形成し、(b) 二硫化鉄のpHが5.0から14.0までであり、平均二硫化鉄粒径が1 μm から19 μm である場合に、二硫化鉄を用いてカソードを形成するステップを含む、カソードを製造する方法に向けられている。電気化学セルは、この方法に従って製造されたカソードを、リチウム及びアノードとカソードとの間に配置されるセパレータと組み合わせ、非水性電解質を添加し、アノード、カソード、セパレータ及び電解質をセル・ハウジング内にシールすることによって形成される。

本発明のさらに別の目的は、二硫化鉄を獲得し、二硫化鉄のpHを測定し、二硫化鉄とpH上昇添加剤との計算されたpHが4.0から14.0となるようにするのに有効な量のpH上昇添加剤を二硫化鉄に添加し、二硫化鉄及びpH上昇添加剤をカソード基板に適用するステップを含む、カソードを製造する方法に向けられている。電気化学セルは、この方法に従って製造されたカソードを、リチウムを含むアノード及びアノードとカソードとの間に配置されるセパレータと組み合わせ、非水性電解質を添加し、アノード、カソード、セパレータ及び電解質をセル・ハウジング内にシールすることによって形成される。

30

本発明のこれらの及び他の特徴、利点及び目的は、以下の詳細な説明、特許請求の範囲及び添付の図面を参照することによって、当業者にさらに理解され認識されるであろう。

【0011】

他に規定されない限り、ここで用いられる以下に列挙した用語は、以下のように定義される。

40

・活性材料—セルの放電反応に不可欠なものであって、セルの放電容量に寄与する、不純物及び存在する少量の他の成分を含む、1つ又はそれ以上の化合物。

・活性材料混合物—集電体及び電極リードを除く、電極活性材料を含む、固体電極材料の混合物。

・平均粒径—Large Volume Recirculator (LVR) (体積4 L) モデル9320を装備したMicrotrac Honeywell Particle Size Analyzer Model X-100を用いて測定される、組成物(MV) 試料の体積分布の平均直径。測定方法は、塊を壊し、再び塊になるのを防止するために、超音波を用いる。約2.0グラムの試料を計量し、50 mlのビーカーに入

50

れる。20mlの脱イオン水と2滴の界面活性剤（100mlの脱イオン水中のFisher Scientificから入手可能な10mlの10%Aerosol OTから調製された、1%Aerosol OT溶液であり、この溶液は良く混合されている）。ビーカー試料溶液を、好ましくは攪拌棒で攪拌する。Large Volume Recirculatorに脱イオン水をレベルまで満たし、試料をビーカーからRecirculatorボウルに移す。洗ピンを用いて、あらゆる残留試料粒子をRecirculatorボウルの中にすすぎ出す。測定を開始する前に試料を1分間再循環させる。FeS₂粒子についての以下のパラメータが入力される。透明な粒子-No（吸収）、球形の粒子-No、流体屈折率-1.33、ランタイム-60秒。

【0012】

・FeS₂とpH上昇添加剤との混合物の計算されたpH-FeS₂の固有pHと、FeS₂とpH上昇添加剤の相対的な量に基づいて計算されたpH値。

・容量、放電-放電の間にセルによって発揮された実際の容量であり、通常、アンペア時(Ah)又はミリアンペア時(mAh)で表される。

・容量、入力-電極の各々の活性材料の重量にその活性材料の理論上の比容量をかけたものに等しい理論上の電極容量であり、各々の活性材料の理論上の比容量は以下の計算に従って求められる。

$$\left[(96,487 \text{ アンペア-秒/モル}) / (\text{活性材料のグラム数/モル}) \right] \times (\text{活性材料の電子数/モル}) / (3600 \text{ 秒/時}) \times (1000 \text{ ミリアンペア時/アンペア時})$$

(例えば、Li=3862.0mAh/g、S=1672.0mAh/g、FeS₂=893.6mAh/g、CoS₂=871.3mAh/g、CF_x=864.3mAh/g、CuO=673.8mAh/g、C₂F=623.0mAh/g、FeS=609.8mAh/g、CuS=560.7mAh/g、Bi₂O₃=345.1mAh/g、MnO₂=308.3mAh/g、Pb₂Bi₂O₅=293.8mAh/g、及びFeCuS₂=292.1mAh/g)

【0013】

・容量、セル界面-より小さい負極容量及び正極容量。

・容量、電極界面-全ての活性材料の完全反応を前提とする、全体のセル放電反応機構と、反対極の活性材料に隣接する活性材料混合物の部分に含まれる活性材料の総量とに基づく、セルの理論放電容量に対する電極の総寄与であり、通常、Ah又はmAhで表される（電極ストリップの2つの主要面の一方のみが反対極の活性材料に隣接し、電極のその側の活性材料のみ、一固体集電体シートのその側の材料か、又は、固体集電体シートなしのときの電極の厚さの半分の材料のいずれか-、が、界面容量の測定に含められる）。

・電極組立体-負極、正極及びセパレータ、並びに、それと共に組み入れられた、しかし活性材料、活性材料混合物又は集電体に取り付けられたいずれかの別個の導線を除く、いずれかの絶縁材料、オーバーラップ、テープなどの組み合わせ。

・電極ギャップ-隣接する負極及び正極間の距離。

・電極負荷-単位電極表面積当たりの活性材料混合物乾燥重量であり、通常、グラム毎平方センチメートルで表される(g/cm²)。

・電極パッキング-単位電極表面積当たりの活性材料混合物乾燥重量を、混合物中の固体材料の真の密度に基づく理論単位電極表面積当たりの活性材料混合物乾燥重量で割ったものであり、通常、百分率で表される。

【0014】

・(a) FeS₂又は(b) FeS₂とpH上昇添加剤との混合物のpH-それぞれ水中に浮遊させた(a) FeS₂又は(b) FeS₂とpH上昇添加剤との混合物のpHであり、以下の方法によって求められる、(1) CO₂フリーの脱イオン水をビーカーの中に入れる、(2) 水を攪拌しながら、pHメーターでpHを測定し、必要に応じて希NaOH溶液でpH6.9から7.1に調整し、(3) (a) FeS₂又は(b) FeS₂とpH上昇添加剤との混合物のサンプル5.000gを100mlビーカーの中に入れ、50mlのpH調整された水を加え、(4) それと水を攪拌しながら（水がキャビテートすること

10

20

30

40

50

なくその大部分が浮遊した状態を維持するのに十分なだけ勢い良く)、pHが安定化するまで30秒間隔でpHを測定し、安定したpH値を(a)FeS₂又は(b)FeS₂とpH上昇添加剤との混合物のpHとして記録する。

・折り畳み電極—ストリップの長さが互いに平行に又は交差するように折り畳むことによって組立体に合体された電極ストリップ。

・固有pH—鉱業会社又はバッテリー製造とは無関係の供給元から受け取った材料のpHであり、時間の経過と共に下がることもある。

【0015】

・界面高さ、電極組立体—組立体の電極の界面の、セルの縦軸に平行な、平均高さ。

・界面体積、電極組立体—コンテナ側壁の内面におけるセルの縦軸に垂直な断面積と、電極組立体界面高さによって定められる、セル・ハウジング内の体積。

・公称—その特徴又は特性について何が期待されるかを表す、製造業者によって指定された値。

・放電率—放電の間にセルから取り出された定格容量の割合。

・室温—約20℃から約25℃までの間の温度。

・螺旋巻き電極—それらの長さ又は幅に沿って、例えば、マンドレル又は中心コアの周りに巻くことによって組立体に合体された電極ストリップ。

・気孔体積、電極組立体—電極組立体界面体積から、界面高さに含まれる非多孔性電極組立体成分の体積と多孔性電極組立体成分の固形分の体積との和を引くことによって求められる、単位界面高さ当たりの電極組立体気孔の体積(微孔性セパレータ、絶縁膜、テープなどは非多孔性及び非圧縮性であると想定され、多孔性電極の体積は、成分の真の密度及び総実体積を用いて求められる)であり、通常、cm³/cmで表される。

【0016】

本発明は、本発明の詳細な説明を図面と組み合わせて読むことによって、良く理解され、他の特徴及び利点が明らかとなるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のバッテリー・セルは、負極活性材料として金属リチウムを含むアノードを有する。アノード及びカソードは共にストリップの形態であり、それらは、活性材料を含有する電極の体積に対して高い界面表面積を与えるように、電極組立体に互いに接合される。界面表面積が高くなると、電流密度が下がり、放電時にハイパワーをもたらすセルの能力が高まる。セルはまた、電極組立体界面体積に対するカソード界面容量の高い比、少なくとも710mAh/cm²を有することができる。これは、電極組立体の中の活性材料の体積が高く、高い放電容量を与えることを意味する。活性材料の高い体積は、総入力容量に対する界面入力容量の比、カソード集電体の体積、カソード混合物中の活性カソード材料の濃度、及び電極組立体の中のセパレータの体積を含む変数の数を制御することによって達成される。

【0018】

本発明は、本発明に係るセルの実施形態を示す図1を参照すると良く理解されるであろう。セル10は、FR6型の円筒形Li/FeS₂バッテリー・セルである。セル10は、セル・カバー14とガスケット16によって閉鎖された、閉鎖下端部と開放上端部とをもつカン12を含むハウジングを有する。カン12は、ガスケット16とカバー14を支持するために上端部の近くにビード、又は減少された直径の段差を有する。ガスケット16は、セル10内のアノード18、カソード20及び電解質をシールするために、カン12とカバー14との間で圧縮される。アノード18、カソード20、及びセパレータ26は、電極組立体として互いにらせん状に巻かれる。カソード20は、電極組立体の上端部から延びて接触ばね24によってカバー14の内面に接続された金属集電体22を有する。アノード18は、金属タブ(図示せず)によってカン12の内面に電気接続される。絶縁コーン46が、カソード集電体22がカン12と接触するのを防止するために電極組立体の上部周辺部の周りに配置され、カソード20の底部縁とカン12の底部との間の接触は

10

20

30

40

50

、内向きに折り曲げられたセパレータ 26 の拡張と、カン 12 の底部に位置決めされた電気絶縁底部ディスク 44 によって防止される。セル 10 は、カン 12 の内向きに折れ曲がった上縁部とガスケット 16 によって所定位置に保持される別個の正端子カバー 40 を有する。カン 12 は、負接触端子として働く。端子カバー 40 の周辺フランジとセル・カバー 14 との間に配置されるのは、誤用電気条件下での電流の流れを実質的に制限する、正の温度係数 (PTC) 装置 42 である。セル 10 はまた、圧力逃がし通気孔を含む。セル・カバー 14 は、底部に通気孔 30 を備えた内向きに突出する中央通気ウェル 28 を含む開口部を有する。開口部は、通気ボール 32 と、通気ウェル 28 の垂直な壁と通気ボール 32 の周辺部との間で圧縮される薄壁の熱可塑性ブッシュ 34 とによってシールされる。セルの内圧が所定レベルを超えたときには、通気ボール 32、又はボール 32 とブッシュ 34 との両方が、セル 10 から加圧されたガスを逃がすために開口部の外に押し出される。

10

【0019】

セル・コンテナは、一体の閉鎖底部を備えた金属缶である場合が多いが、缶の代わりに、両方の端部で最初に開かされる金属チューブが用いられてもよい。缶は、通常は、缶の外側を腐食から保護するために少なくとも外側がニッケルでめっきされたスチールである。めっきの種類は、種々の度合いの耐食性を与えるために、又は所望の外観を与えるために変えることができる。スチールの種類は、コンテナが形成される方法に、ある程度依存する。引抜缶においては、スチールは、拡散アニール低炭素アルミニウム・キルド SAE 1006 か、又は、それと同等の、ASTM 9 から 11 の粒度をもち、僅かに細長い粒子形状と等軸にされたスチールとすることができる。特別の必要に合わせてステンレス・スチールのような他のスチールを用いることもできる。例えば、缶がカソードと電気接触するときには、カソードと電解質による腐食に対する抵抗性を改善するために、ステンレス・スチールが用いられてもよい。

20

【0020】

セル・カバーは典型的には金属である。ニッケルめっきされたスチールを用いてもよいが、特にカバーがカソードと電気接触するときには、ステンレス・スチールが望ましい場合が多い。カバー形状の複雑さもまた、材料選択における 1 つのファクタとなる。セル・カバーは、厚い平らなディスクのような単純な形状を有してもよいし、又は、図 1 に示すカバーのような複雑な形状を有してもよい。カバーが図 1 のような複雑な形状を有するときには、所望の耐食性と金属形成の容易さを与えるために、ASTM 8-9 の粒度をもつタイプ 304 ソフト・アニール・ステンレス・スチールが用いられてもよい。形成されたカバーはまた、例えばニッケルでめっきされてもよい。

30

【0021】

端子カバーは、周囲環境中の水による腐食に対する良好な抵抗性、良好な導電性、及び、消費者に見えるときには魅力的な外観をもつべきである。端子カバーは、ニッケルめっきされ冷間圧延されたスチール、又は、カバーが形成された後でニッケルめっきされたスチールから形成される場合が多い。端子が圧力逃がし通気孔の上に配置される場合には、端子カバーは、通常、セルの通気を容易にするために 1 つ又はそれ以上の穴を有する。

【0022】

40

ガスケットは、所望のシール特性を与えるいずれかの適切な熱可塑性材料から形成される。材料の選択は、電解質の組成にある程度基づく。適切な材料の例には、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、四フッ化一ペルフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリブチレンテレフタレート、及びそれらの組み合わせがある。好ましいガスケット材料には、ポリプロピレン (例えば、米国デラウェア州ウィルミントン所在の Basell Polyolefins 社からの PRO-FAX (登録商標) 6524)、ポリブチレンテレフタレート (例えば、米国ニュージャージー州サミット所在の Ticona-US 社からの CELANEX (登録商標) PBT、グレード 1600A)、及び硫化ポリフェニレン (米国テキサス州シャイナー所在の Boedeker Plastics, Inc. からの TECHTRON (登録商標) PPS がある。少量の他のポリマー、強化無機フィ

50

ラー、及び／又は、有機化合物を、ガスケットのベース樹脂に添加してもよい。

ガスケットは、良好なシールを与えるためにシーラントで被覆されてもよい。エチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）が適切なシーラント材料であるが、他の適切な材料を用いることもできる。

【0023】

通気ブッシュは、高温（例えば75℃）でのコールドフローに対して抵抗する熱可塑性材料から形成される。熱可塑性材料は、エチレン-テトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、エチレンクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシアルカン、フッ素化ペルフルオロエチレンポリプロピレン、及びポリエーテルエーテルケトンのようなベース樹脂を含む。エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、硫化ポリフェニレン（PPS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）及びポリフタルアミドが好ましい。樹脂は、通気ブッシュに高温での所望のシール特性及び通気特性を与えるために、熱安定化フィラーを添加することによって修飾される。ブッシュは、熱可塑性材料から注入成形される。TEFZEL（登録商標）HT2004（25重量パーセントのチョップドガラス・フィラーを伴うETFE樹脂）が、好ましい熱可塑性材料である。

通気ボールは、セル成分と接触した状態で安定であって、所望のセルシール特性及び通気特性を与えるいずれかの適切な材料から形成される。ステンレス・スチールのようなガラス又は金属を用いることができる。

【0024】

アノードは、リチウム箔と呼ばれることもあるリチウム金属ストリップを含む。リチウムの組成は変えることができるが、バッテリー・グレードのリチウムについては、純度は常に高い。リチウムは、所望のセル電気性能を与えるために、アルミニウムのような他の金属と合金にすることができる。0.5重量パーセントのアルミニウムを含有するバッテリー・グレードのリチウム-アルミニウム箔は、米国ノースカロライナ州キングスマウンテン所在のChemetal Footing Corp. から入手可能である。

アノードは、金属リチウム内に、又はその表面上に、集電体を有してもよい。図1のセルのように、リチウムは高い導電性をもつため、別個の集電体は必要ではないが、集電体は、例えば、リチウムが消費されるときに放電の間のアノード内の電氣的連続性を維持するために含まれる。アノードが集電体を含むときには、集電体は、その導電性のために銅から形成されてもよいが、それらがセル内部で安定であれば、他の導電性金属を用いることもできる。

【0025】

薄い金属ストリップは、しばしば、アノードを一方のセル端子（図1に示されたFR6セルの場合の缶）に接続する導線、又はタブとして働く。金属ストリップは、しばしば、ニッケル又はニッケルめっきされたスチールから形成され、リチウムに直接取り付けられる。これは、アノードの一部の中に導線の端を埋め込むことによって、又は導線の端をリチウム箔の表面上に押しあてることによって達成される。

【0026】

カソードは、集電体と、普通は微粒子の形態の1つ又はそれ以上の電気化学活性材料を含む混合物とを有する、ストリップの形態である。二硫化鉄（FeS₂）が好ましい活性材料である。Li/FeS₂セルにおいては、活性材料は、50重量%より多いFeS₂を含有する。カソードはまた、所望のセル電気特性及び放電特性に応じて、1つ又はそれ以上の付加的な活性材料を含むことができる。付加的な活性カソード材料は、あらゆる適切な活性カソード材料とすることができる。その例には、Bi₂O₃、C₂F、CF_x、(CF)_n、CoS₂、CuO、CuS、FeS、FeCuS₂、MnO₂、Pb₂Bi₂O₅及びSがある。より好ましくは、Li/FeS₂セル・カソードのための活性材料は、少なくとも95重量%のFeS₂を含み、さらに好ましくは少なくとも99重量%のFeS₂を含み、最も好ましくはFeS₂が、ただ1つの活性カソード材料である。少なくとも95重量%の純度レベルを有するバッテリー・グレードのFeS₂は、米国ニュージャージー州カム

デン所在の American Minerals, Inc.、オーストリア、ウィーン所在の Chemetall 株式会社、マサチューセッツ州ノースグラフトン所在の Washington Mills 社、及び、米国バージニア州 Dillwyn 所在の Kyantite Mining Corp. から入手可能である。

【0027】

活性材料に加えて、カソード混合物は他の材料を含む。バインダは、通常、微粒子材料を互いに保持し、混合物を集電体に付着させるのに用いられる。混合物に改善された導電性を与えるために、金属、グラファイト及びカーボンブラック粉末のような1つ又はそれ以上の導電性材料を添加してもよい。用いられる導電性材料の量は、活性材料とバインダの導電性、集電体上の混合物の厚さ、及び集電体のデザインといった因子に依存する。カ

10

ソードの製造及びセル性能を強化するために、少量の種々の添加剤が用いられてもよい。以下は、 Li/FeS_2 セル・カソードのための活性材料混合物材料の例である。グラファイト：米国オハイオ州ウエストレーク所在の Timcal America からの KS-6 及び TIMREX（登録商標）MX15 グレードの合成グラファイト。カーボンブラック：米国テキサス州ヒューストン所在の Chevron Phillips Company LP からのグレード C55 アセチレンブラック。バインダ：Polymont Plastics Corp.（以前は Polysar, Inc.）によって製造され、米国オハイオ州アクロン所在の Harwick Standard Distribution Corp. から入手可能なエチレン／プロピレンコポリマー（PEPP）。非イオン水溶性ポリエチレンオキシド（PEO）：米国ミシガン州ミッドランド所在の Dow

20

Chemical Company からの POLYOX（登録商標）、及び、テキサス州ヒューストン所在の Kraton Polymers からの G1651 グレードのステレンーエチレン／ブチレンスチレン（SEBS）ブロック・コポリマー。添加剤：米国ニュージャージー州タリタウン所在の Micro Powders Inc. によって製造された FLUO HT（登録商標）微粉化ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（米国オハイオ州クリーブランド所在の Dar-Tech Inc. から市販されている）、及び、ニュージャージー州リッジフィールド所在の Degussa Corporation Pigment Group からの AEROSIL（登録商標）200 グレードのヒュームド・シリカ。

【0028】

30

集電体は、カソード表面内に配置されるか、又はその中に埋め込まれてもよく、或いは、カソード混合物は、薄い金属ストリップの一方の側又は両側の上にコーティングされてもよい。アルミニウムが一般的に用いられる材料である。集電体は、カソード混合物を含むカソードの部分を超えて延びてもよい。この集電体の延長部分は、正端子に接続された導線との接触を形成するのに便利な領域を与えることができる。セルの内部体積の多くを活性材料と電解質に利用できるようにするために、集電体の延長部の体積を最小に保つことが望ましい。

FeS_2 カソードの好ましい製造方法は、高揮発性有機溶媒中の活性材料混合物材料のスラリー（例えばトリクロロエチレン）を、アルミニウム箔のシートの両側にロール・コートし、コーティングを乾燥させて溶剤を除去し、コーティングされた箔をカレンダー加工してコーティングを圧縮し、コーティングされた箔を所望の幅にスリット形成し、スリット形成されたカソード材料のストリップを所望の長さに切断することである。セパレータを絶縁破壊する恐れを最小にするために、小さい粒子サイズを有するカソード材料を用いることが望ましい。例えば、 FeS_2 は、使用の前に230メッシュ（ $63\text{ }\mu\text{m}$ ）スクリーンに通してふるいにかけられることが好ましい。 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のコーティング厚さが一般的である。

40

【0029】

さらに別の実施形態においては、それを組み込んだ電気化学セルに有益な特性を与えるカソード又は正極が開示される。カソードは、メディア・ミルのようなウェット・ミル法か、又は、ジェット・ミルのような非機械的ミル装置を用いるドライミル法によって製造

50

された所定の平均粒径を有する FeS_2 粒子を含む。減少した平均粒径の FeS_2 粒子を用いて作成された電気化学セルは、セル・サイズに関係なく、あらゆる所与の放電深度において増加したセル電圧を呈する。より小さい FeS_2 粒子はまた、集電体上のカソード材料のコーティングをより薄くすることができ、例えば、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ほどの薄さのコーティングを用いることができる。

本発明の一実施形態においては、カソードは、好ましくはメディア・ミルを用いるウェット・ミル法によって製造された、好ましくは天然の、小粒径の FeS_2 粒子を含む。メディア・ミルはまた、当該技術分野ではボール・ミル、バスケット・ミル、ビード・ミル、サンド・ミル、ロータリータンプリング・ミキサーなどとも呼ばれており、ウェット・ミル法においてはミル・メディアを用いることがある。ウェット・ミル・ステップは、カソード又は正極の構成中にイン・ラインで行われて、風化又は酸化、並びに、危険な乾燥ダスト黄鉄鉱の発火を実質的になくすることが好ましい。本発明のウェット・ミル・プロセスを用いることによって、上記のふり分け作業をなくすることができる。

【0030】

ウェット・ミル法においては、 FeS_2 及び湿潤剤を含有するカソード電気化学活性材料混合物が形成される。プロセスのこの時点で、 FeS_2 は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きい平均粒径を有する。これらに限られるものではないが、バインダ、導電性材料、添加剤などのような上記の活性又は不活性材料のいずれもまた、必要であれば、活性材料混合物に用いることができる。一実施形態においては、カソード活性材料混合物成分は、適切な容器内で組み合わされ、任意に、しかし好ましくは混合される。カソード活性材料混合物は、メディア・ミルの中に計量されて、ミルされる間に FeS_2 粒子の平均粒径が減少される。メディア・ミル内のカソード活性材料混合物の滞留時間は、所望の FeS_2 平均粒径範囲をもたらすのに十分なものである。

【0031】

湿潤剤は、スラリーの FeS_2 又は他の成分がミル・プロセス中に燃焼するのを実質的に防止する、好ましくは低粘度の液体などのいずれかである。好ましい湿潤剤は、湿潤ミル作業の間に用いられる処理条件では通常非引火性の溶剤である。適切な湿潤剤の例には、これらに限られるものではないが、トリクロロエチレン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ブチルグリコールアセテート、ミネラルスピリット、及び水がある。湿潤剤は、カソードの作成に用いられるバインダと少なくとも適合し、好ましくはそれを実質的に溶解することができるように選択される。湿潤剤の量は、変えることができ、通常は、約 0.1 cc から約 5 cc の範囲であり、好ましくは、カソード活性材料混合物の固形分 1 g 当たり約 0.5 cc である。

カソード活性材料スラリー混合物は、ミル装置に移され、所望の FeS_2 平均粒径が達成されるまで適切な流速及び回転 rpm でミルされる。好ましい実施形態においてはメディア・ミルが用いられる。メディア・ミルは、典型的には、ミルされる組成物の成分の粒径を減少させるために、回転ディスク及び／又はロータ、並びに、粉碎媒体に取り付けられたシャフトを備える。粉碎メディアは、実質的に球形、円筒形などとするのができ、約 0.2 mm から約 30 mm 、望ましくは約 0.5 mm から約 10 mm 、好ましくは約 1.2 mm から約 1.7 mm の範囲の平均直径をもつ球形が好ましい。円筒形の高さ範囲は、約 1 mm から約 20 mm であり、約 5 mm から約 15 mm が好ましい。これらに限られるものではないが、ソーダライム、ジルコニア-シリカ、酸化アルミナ、イットリア安定化ジルコニアシリカ、クロムスチール、ケイ酸ジルコニウム、セリウム安定化ジルコニア、イットリア安定化ジルコニア、及び炭化タングステンを含む、多くのタイプのメディアを用いることができる。適切な粉碎メディアは、Glass、ER120、Zirstar and Zirmil として Saint-Gobain of Worcester, Ma と、アルミナ、スチール及びカーバイドとして Glenn Mill of Clifton, NJ と、Zirconox and Zircosil として Jyoti Ceramic Industries of Satpur, Nashik, India といった供給業者から入手可能である。適切なメディア・ミルは、カリフォルニア州

フラートン所在のMorehouse-COWLESから入手可能である。

【0032】

カソード活性材料スラリー混合物は、粉碎メディアと好ましくはシャフトが取り付けられた回転可能ロータを含むメディア・ミルのミル・チャンバに移される。メディアは、スラリーの中でミル・チャンバ壁の方に比較的高速で加速されて、スラリー混合物粒子に衝突し、切断し、そのサイズを減少させる。ミルされたスラリー混合物は、その後、 FeS_2 粒子の所望の平均粒径が達成された後で、さらなる処理のためにメディア・ミルからカソードの中に排出される。

本発明のウェット・ミル法を用いる処理の後で、 FeS_2 粒子は、約 $1\mu\text{m}$ から約 $19\mu\text{m}$ まで、望ましくは約 $2\mu\text{m}$ から約 $17\mu\text{m}$ 又は約 $18\mu\text{m}$ まで、及び好ましくは約 $5\mu\text{m}$ 又は約 $10\mu\text{m}$ から約 $15\mu\text{m}$ までの平均粒径を有する。 FeS_2 粒子はまた、それに対して行われたメディア・ミル・プロセスに起因する狭い粒径分布を有する。

ウェット・ミルされた活性カソード材料混合物は、その後、前述のアルミニウム箔のようなシート上にロール・コートされ、湿潤剤を除去するために乾燥される。次に、コーティングを圧縮して滑らかな表面をもたらすために、コートされた箔ラミネートがカレンダー加工され、コートされた箔が、ここで説明されるような電気化学セルの組立体に用いるために、所望の幅及び長さにスリット形成される。

【0033】

本発明のさらなる実施形態においては、カソードは、非機械的ミル装置、好ましくはジェット・ミルによって得られる所定の平均粒径範囲の、好ましくは天然の、 FeS_2 粒子を含む。「非機械的ミル装置」という用語は、破壊、チップング、分割などによって材料の粒径を減少させるために2つ又はそれ以上のミル面間の圧力又は接触を用いない装置のことをいう。機械的ミル装置には、これらに限られるものではないが、ロール・ミル、造粒ミル、ボール・ミル、メディア・ミル、ビード・ミル、及びハンマー・ミルがある。非機械的ミル装置は、典型的には、移動ミル部品を用いることなく、粒子間の及び／又は粒子とミル装置の単一の面との間の衝突を用いてサイズを減少させるのではなく、 FeS_2 粒子の平均粒径を減少させる。

【0034】

ジェット・ミルは、典型的には中央チャンバを含み、その中に、空気、蒸気又はガスのような流体が、音波に近い、音波又は超音波粉碎ストリームを生じさせるノズル又はジェットを通して導入される。粉碎メディアは用いられない。 FeS_2 粒子を含む供給材料粒子は、ジェット・ミル内の高速粉碎ストリームの中に供給され又は注入される。二硫化鉄粒子又は他の粒子自体間の高速衝突、或いはミル面との衝突の結果として、サイズが減少する。ジェット・ミルは、大き過ぎる粒子を再循環させ、粒子衝突の発生及び効果を増強させるように設計される。 FeS_2 粒子のサイズが減少するので、それらは、排出ポートの方に移動し、そこから、カソードを形成するのに用いられる活性材料混合物に用いるために収集される。好ましい実施形態においては、 FeS_2 のジェット・ミルは、 FeS_2 粒子の発火又は燃焼を防止するために、窒素、アルゴンなどのようなガスを用いる不活性雰囲気内で行われ、窒素が最も好ましい。ミル面上でこすれる FeS_2 粒子の摩擦によって、及び、少なくともスロットリング時のジュエルトンプソン効果に起因する、ミル内で起こる衝突から、熱が発生するが、ミルの間の正味の温度増加はないと報告されている。生成物の温度は、ミルに供給される流体の温度に実質的に等しい。ジェット・ミルは、ニュージャージー州モーズタウン所在のJet Pulverizer Company、マサチューセッツ州ハノーバー所在のSturtevant、並びに、ペンシルバニア州テルフォード所在のFluid Energyから入手可能である。

【0035】

本発明の非機械的又はジェット・ミル法を用いる処理の後で、 FeS_2 粒子は、約 $1\mu\text{m}$ から約 $19\mu\text{m}$ まで、望ましくは約 $1.5\mu\text{m}$ から約 $10\mu\text{m}$ 又は約 $15\mu\text{m}$ まで、好ましくは約 $2\mu\text{m}$ から約 $6\mu\text{m}$ までの平均粒径を有する。ジェット・ミルされた FeS_2 粒子は、全粒子の80%が約 $1.0\mu\text{m}$ から約 $15\mu\text{m}$ までの間、好ましくは約 1.0μ

mから約10 μ mの間である粒径分布を有する。粒径分布は、粒子の凝集を防止するために試験の間に音波が用いられる、前述のMicrotrac Honeywell Particle Size Analyzer X-100を用いて測定された。

【0036】

FeS₂粒子の平均粒径をここで定められた範囲内に減少させるために用いられる本発明のミル・プロセスは、例えば、改善された低温バッテリー性能、アルミニウム基板へのカソード活性材料混合物の改善された付着、活性材料混合物の小さい粒径に起因するポリマー・セパレータ・インシュレータ・フィルムへの低い損傷、セル放電時にリチウムイオンを受け入れるための増加した表面積をもつ、より多くの黄鉄鉱粒子によってもたらされる改善されたカソード効率、定電力装置用途においてセルがより低電流で作動できるようにする、減少したアノード分極からの改善されたセル作動電圧、及び、電流分布をその界面表面積にわたってより一様に適用することができる、反対側のリチウム・アノードにおけるより効率の良い一様な放電を含む、幾つかの利点を与えることを示している。

10

【0037】

ウェット・ミルされたFeS₂粒子又はジェット・ミルされたFeS₂粒子を用いて作成されたFR6型電気化学セルは、200mAの定格で連続的に1ボルトまで放電したときに少なくとも3,000ミリアンペア時(mAh)、並びに、室温で1アンペアの定格で連続的に1ボルトまで放電したときに少なくとも2,700mAh又は好ましくは少なくとも2,800mAhの放電容量を与えることができる。したがって、本発明のセルは、低定格用途と高定格用途との両方について優れた結果を与える。

20

【0038】

本発明において開示されるジェット・ミルされたFeS₂粒子を用いるFR6電気化学セルは、1500/650mW 2/28s×10毎時DSC試験によれば、1.05ボルトまで、通常は少なくとも300分、望ましくは少なくとも320分、好ましくは少なくとも325分、最も好ましくは少なくとも330又は340分の放電時間を有することも見出されている。本発明で指定された範囲内の平均粒径を有するジェット・ミルされたFeS₂粒子を含むFR6型電気化学セルは、1500/650mW 2/28s×10毎時DSC試験によれば、少なくとも180分、望ましくは少なくとも240分、好ましくは少なくとも270分にわたって、

≥1.2

30

の電圧を維持する。DSC手順は、1500mWで第1パルスを2秒間、その後650mWで第2パルスを28秒間というように、2つのパルスを用いて電気化学セルをサイクルする。パルス・シーケンスは10回繰り返され、その後55分間の休止期間がある。以後、パルス・シーケンス及び休止期間は、所定の電圧まで繰り返される。さらに、ウェット・ミルされたFeS₂粒子を含むFR6型電気化学セルは、1500/650mW 2/28s×10毎時DSC試験によれば、少なくとも180分、望ましくは少なくとも210分、好ましくは少なくとも230分にわたって、

≥1.2

の電圧を維持する。ウェット・ミルされたFeS₂粒子を用いるFR6型電気化学セルは、1500/650mW 2/28s×10毎時DSC試験によれば、1.05ボルトまで通常少なくとも300分、好ましくは少なくとも320分の放電時間を有する。測定は室温で行われた。

40

【0039】

ウェット・ミル又はジェット・ミルのような本発明のミル法から得られる比較的小さい平均粒径のFeS₂粒子を用いて作成されたFR6電気化学セルは、図5に示されたように、約22マイクロメートルより大きい又はそれに等しい平均粒径を有するFeS₂粒子を含む従来技術のセルと比べたときに、種々の放電深度割合において減少されたアノード電圧値を与える。50%放電深度において、本発明の範囲内の平均粒径のFeS₂粒子を有する電気化学セルについてのアノード電圧は、190ミリボルトより低い、望ましくは170ミリボルトより低い、好ましくは100ミリボルトより低い、最も好ましくは約6

50

0 ミリボルトより低い。25%放電深度において、アノード電圧は、140 ミリボルトより低い、望ましくは120 ミリボルトより低い、好ましくは75 ミリボルトより低い。測定値を得るために、セルは、英国ファーンバラ所在の Solartron Analytical から入手可能な Solartron 1470 を用いて放電された。電流は、電流密度が約 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ となるように選択された。セルは、1 アンペアで2分間、及び、0 アンペアで5分間サイクルされた。セルは、セル缶底部を除去し、この場合、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール (63.1:27.6:0.20 重量%) の溶媒ブレンド中に溶媒 (9.1 重量%) リチウムヨウ素が0.75 モル/リットルである、電解質の入っているピーカーの中にセルをつるすことによって参照された。バイコール・チップを有するシリンジ・バレル内の純リチウム金属ストリップである参照電極が、セルの横にずらして配置された。システムは、放電前に約30分間にわたって平衡化された。測定は室温で行われた。

10

【0040】

さらなる実施形態において、本発明のセルのカソードに用いられる FeS_2 は、セルに用いられる前に少なくとも所定の最小 pH を有する。或いは、 FeS_2 の pH を少なくとも所定の最小レベルまで上昇させるために、pH 上昇添加剤が FeS_2 に加えられる。天然の FeS_2 は、一般に採掘産物である。出所、ロット、取り扱い、及び FeS_2 を処理するのに用いられた処理装置などに応じて、 FeS_2 は、種々の量の種々の天然に生じる又はもしかすると供給元によって加えられる不純物を含有することがある。こうした不純物には、これらに限られるものではないが、 FeS_2 の数 ppb から数 ppt までの範囲の量の Ag、Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Hg、K、Li、Mg、Mn、Na、Nb、Ni、Pb、Se、Si、Sn、Sr、Te、Ti、Tl、V、Zn 及び Zr のような元素と、 FeS_2 100 部あたり約 10 部より少ない石英とを含む鉱物又は他の天然に生じる化合物がある。不純物の量及び種類、並びに、風化又は FeS_2 が大気に露出される度合い及び浮遊選鉱の使用のような FeS_2 鉱石の処理条件といった他の要因が、 FeS_2 の固有 pH に寄与すると考えられえ。風化を防止し、 FeS_2 の処理とカソード製造における使用との間の貯蔵期間を最小にするのに適した方法で FeS_2 を保管することが望ましい。

20

【0041】

少なくとも最小の pH 値を有する (a) FeS_2 又は (b) FeS_2 と pH 上昇添加剤との混合物を電気化学バッテリー・セルのカソードに組み入れることは、内部短絡を実質的に防止し、又は内部短絡の頻度及び深刻さを低減することが、予期せず発見された。少なくとも最小の pH 値の (a) FeS_2 又は (b) FeS_2 と pH 上昇添加剤との混合物の使用は、セル、特に FeS_2 中に存在するルイス酸のような不純物の溶解性を低くする、したがってアノードとカソードをブリッジ形に接続することがあるデンドライトを形成する可能性を低くすることによって、内部短絡を防止し又は実質的に防止すると考えられる。

30

或いは、pH 上昇添加剤は、電解質のようなセルの他の内部構成要素中に含めることができるが、添加剤はカソードに含めることが好ましい。

或る実施形態においては、pH 上昇添加剤は、pH 値を少なくとも所定の最小値に調整するのに有効な量で任意に添加される。pH 上昇添加剤は、 FeS_2 の pH を上昇させることができる塩基又は少なくとも弱塩基であることが好ましい。一般に、塩基がより強くなると、必要とされる添加剤がより少なくなる。一実施形態において、pH 上昇添加剤は、1 つ又はそれ以上の元素周期表のグループ IIA 元素、酸捕集剤、又は、オーバーベース金属、例えば、カルシウムスルホン酸塩、脂環式エポキシド、有機アミン、アミノアルコール、又はそれらの組み合わせのような pH 調整剤を含む。pH 上昇添加剤のクラスは、酸化物、水酸化物、及びステアリン酸塩を含む。

40

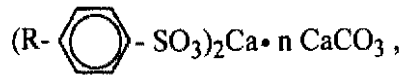
【0042】

適切なグループ IIA 元素添加剤を含有する pH 上昇添加剤の例には、これらに限られるものではないが、酸化カルシウム (CaO)、ステアリン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$)、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化

50

ストロンチウム（ SrO ）、及び酸化バリウム（ BaO ）がある。pH上昇添加剤、したがって本発明のカソード及び電気化学セルは、水酸化カルシウムとリチウム炭酸塩との組み合わせを含有しない。

一実施形態においてpH上昇添加剤として用いられるオーバーベース・スルホン酸カルシウムは、以下の化学式を有し、



式中、Rは12-20炭素単位の脂肪族鎖であり、nは20以上である。構造体の炭酸カルシウム部分は、 FeS_2 のpHを修正するのに寄与すると考えられる。オーバーベース・スルホン酸カルシウムは、オランダ、ヘーレンフェーン所在のE f k a A d d i t i v e sからE F K A（登録商標）6950として、並びに、コネチカット州ノーウォーク所在のK i n g I n d u s t r i e sからK-S T A Y（登録商標）501として入手可能である。

【0043】

pH上昇添加剤として用いられる適切な有機アミンには、これらに限られるものではないが、ジエチルアミン及びトリエチルアミンがある。

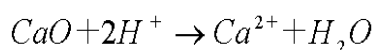
pH上昇添加剤として用いられる適切な脂環式エポキシの例には、これらに限られるものではないが、酸化ブチレン、及びダイズ油エポキシドがある。

pH上昇添加剤として適切なアミノアルコールには、これらに限られるものではないが、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、及び、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノールがある。

【0044】

FeS_2 のpH値を少なくとも所定の最小値まで上昇させるのに用いられるpH上昇添加剤の有効な量は、これらに限られるものではないが、 FeS_2 の固有pH値、 FeS_2 及びpH上昇添加剤混合物の目標pH値、及び FeS_2 のpHを調整する際の特定のpH上昇添加剤の有効性を含む多くの要因によって変化することがある。

例えば、 FeS_2 が3.5のpHを有することが測定された場合には、理論計算は、pHを7.0に上昇させるために90ppmの酸化カルシウムが必要とされることを示す。2.5のpHを有する二硫化鉄は、理論上、pHを7.0に上昇させるために900ppmの酸化カルシウムを必要とする。上記の値は次式を用いて計算された。 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ 、ここで $[\text{H}^+]$ は、水懸濁液（ FeS_2 自体ではない）中のプロトン濃度である。前述のようなpH測定のために、示されたように FeS_2 の固有pHを測定するために、5gの FeS_2 が50mLの水の中に懸濁される。これは、10の「測定希釈」比（mL溶液/g黄鉄鉱）を与える。この例においては、pHを上昇させるために酸化カルシウムが用いられた。式



によれば、2モルの酸が1モルの酸化カルシウムと反応する。これは、0.5の化学量論比を与える。pH上昇添加剤、この例では酸化カルシウムの量は、次式を用いて計算される。ppm pH上昇添加剤 = $[\text{H}^+]$ （測定希釈比）（化学量論比）（FW）1000。CaOのFW（式量）は56.08である。したがって、理論上必要な酸化カルシウムの量は、次式から計算される。ppm CaO = $2.8 \times 10^5 [\text{H}^+]$ 。

【0045】

デンドライトの形成、したがって電気化学バッテリー・セルの内部短絡を妨げ又は防止するために、単独で又はpH上昇添加剤と組み合わせて用いられる、20 μm 以上の平均粒径を有する FeS_2 は、セルに用いられる前に、一般に4.0から約14.0まで、望ましくは5.0又は6.0から12.0まで、好ましくは6.5又は6.9から9.0までのpH値を有する。 FeS_2 が、ここで説明される粒径減少ミル法を用いて得られた、説明された約1 μm から約19 μm まで、約1.5 μm から約10 μm 又は約15 μm まで

、又は約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $6\text{ }\mu\text{m}$ までの FeS_2 のような、 $19\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する
ときには、 FeS_2 又は FeS_2 と pH 上昇添加剤の pH 値は、一般に、 4.0 又は 5.0
から約 14.0 まで、望ましくは 5.3 から 12.0 まで、好ましくは 5.6 から 9.0
までである。大量の pH 上昇添加剤を用いて達成された比較的高い pH 値は、カソード中
の活性材料含有量を減少させ、電気化学バッテリー・セルの性能に影響を及ぼすことがある
。したがって、pH 値は、バッテリー特性のバランスを取るために細密に監視されるべきで
ある。

【0046】

pH 調整された FeS_2 を含有するカソードは、ウェット法又はドライ法を用いて用意
され、ウェット法が好ましい。ドライ法という用語は、カソード活性材料混合物成分が乾
燥形態で FeS_2 と混合される方法のことをいう。乾燥混合物は、その後、モールド、又は
はバッテリー製造の当業者には公知の他の技術を用いてカソードに形成される。上記で言及
されたウェット法は、活性材料混合物成分が少なくとも 1 つの湿潤剤、例えば有機溶媒の
ような液体を含む方法のことをいう。

いずれの方法においても、 FeS_2 の供給源が得られ、上記のように pH が求められる
。固有 pH 値が、しかるべき FeS_2 平均粒径についての少なくとも所定の最小レベルで
ある場合には、カソードは、 FeS_2 を用いて用意される。前述のように、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より
大きい平均粒径を有する FeS_2 が、供給業者から得られる。 FeS_2 の pH が最小値より
低い場合には、少なくとも要求された最小値の FeS_2 と pH 上昇添加剤の混合物の計算
された pH を与えるのに十分な量の 1 つ又はそれ以上の pH 上昇添加剤が FeS_2 と組み
合わされる。 FeS_2 と pH 上昇添加剤の混合物は、その後、カソードを形成するのに用
いられる。

【0047】

一実施形態においては、前述のように、固有 pH をもつ FeS_2 、任意には、所定の最
小値の計算された pH をもつ FeS_2 と pH 上昇添加剤の混合物を含むことに加えて、活
性材料混合物は、付加的な活性材料、又は、バインダ、導電性材料又は他の添加剤のよう
な他の材料を含むことができる。その後、望ましい活性材料混合物をカソード基板に適用
してカソードを形成する。ウェット・カソード形成法が用いられる場合には、好ましくは
揮発性有機溶媒中の、活性材料混合物のスラリーが、カソード基板の一方の側又は好まし
くは両側にロール・コートされる。その後、コーティングが乾燥されて、溶媒又は他の湿
潤剤が除去される。コーティングされた基板は、コーティングを圧縮するためにカレンダー
加工され、その後、所望の幅にスリット形成され、所望の長さに切断される。

好ましい実施形態においては、前述のように $1\text{ }\mu\text{m}$ から $19\text{ }\mu\text{m}$ まで又はその範囲内の
平均粒径を有し、そしてさらに、電気化学バッテリー・セルのカソードにおいて少なくとも
最小の所定の pH を有する FeS_2 を用いることが望ましい。

【0048】

カソードを用意するための好ましい実施形態は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きい平均粒径をもつ FeS_2
を得ることで始まる。比較的大きい粒径の FeS_2 の固有 pH が求められる。 FeS_2 の
固有 pH が所定レベルより低い場合には、少なくとも最小の所定レベルの FeS_2 と pH
上昇添加剤の混合物の計算された pH 値を与えるのに有効な量の、湿潤剤、 FeS_2 、
任意に pH 上昇添加剤を含むスラリーが形成される。次に、平均 FeS_2 粒径を 1 から $19\text{ }\mu\text{m}$
までの間に又はそれらの間の範囲に減少させるために、スラリーがここで説明され
るミルなどによって処理される。ミルされたスラリーがカソード基板に適用されてカソー
ドが形成される。カソードは、後のステップにおいて乾燥され、説明されるように任意に
さらに処理される。

ここで説明されるように、少なくとも所定の最小 pH を有する FeS_2 (任意に pH 上
昇添加剤) を含有するカソードは、リチウムを含むアノードと組み合わせられ、また、ア
ノードとカソードとの間に通常位置決めされるセパレータが、セル・ハウジング内に配置さ
れる。非水性電解質がセルに加えられ、アノード、カソード、セパレータ及び電解質がセ
ル・ハウジング内にシールされる。

10

20

30

40

50

【0049】

カソードは、セルの正端子に電氣的に接続される。これは、図1に示されるような薄い金属ストリップ又はばねの形態である場合が多い導線を用いて達成される。導線は、ニッケルめっきされたステンレス・スチールから形成される場合が多い。

セパレータは、イオン透過性及び非導電性の薄い微孔性膜である。セパレータの孔の中に少なくとも幾つかの電解質を保持することができる。セパレータは、電極を互いから電氣的に絶縁するために、アノードとカソードの隣接する面の間に配置される。セパレータの一部はまた、内部短絡を防止するために、セル端子と電気接触する他の構成要素を絶縁する。セパレータの縁は、アノードとカソードが、それらが互いに完全に位置合わせされない場合であっても電氣的に接触しないことを保証するために、少なくとも1つの電極の縁を越えて延びる場合が多い。しかしながら、電極を越えて延びるセパレータの量を最小にすることが望ましい。

10

【0050】

良好なハイパワー放電性能を与えるために、セパレータは、引用によりここに組み入れられる、1994年3月1日に発行された米国特許第5,290,414号に開示された特徴（少なくとも $0.005\mu\text{m}$ の最小寸法と、 $5\mu\text{m}$ 四方より大きくない最大寸法と、30から70パーセントの範囲内の多孔性と、 $20\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ から $150\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ までの面積抵抗率、及び2.5より小さいねじれをもつ孔）を有することが望ましい。適切なセパレータ材料はまた、内部短絡を招く断裂、分割、穴又は他のギャップが生じることなく、セル製造プロセス、並びに、セル放電中にセパレータにかかる圧力に耐えるのに十分に強いものであるべきである。

20

セル内の全セパレータ体積を最小にするために、セパレータは、できるだけ薄くすべきであるが、内部短絡を防止するためにカソードとアノードとの間に物理的障壁が与えられるように、少なくとも約 $1\mu\text{m}$ 又はそれ以上であるべきである。すなわち、セパレータの厚さ範囲は、約 $1\mu\text{m}$ から約 $50\mu\text{m}$ まで、望ましくは約 $5\mu\text{m}$ から約 $25\mu\text{m}$ まで、及び好ましくは約 $10\mu\text{m}$ から約 $16\mu\text{m}$ 又は約 $20\mu\text{m}$ までである。要求される厚さは、セパレータ材料の強度と、電氣的絶縁を与えるセパレータにかかる力の大きさ及び位置に、或る程度依存する。

【0051】

厚さの他にも多くの特徴がセパレータ強度に影響を及ぼす。その1つが引張応力である。高い引張応力が望ましく、1立方センチメートル当たり好ましくは少なくとも800、より好ましくは少なくとも1000キログラムの力(kgf/cm^2)である。微孔性セパレータを形成するのに典型的に用いられる製造プロセスにより、引張応力は、典型的には、機械方向(MD)の方が横方向(TD)よりも大きい。要求される最小引張応力は、セルの直径に或る程度依存する。例えば、FR6型セルについては、好ましい引張応力は、機械方向に少なくとも $1500\text{kgf}/\text{cm}^2$ であり、横方向に少なくとも $1200\text{kgf}/\text{cm}^2$ であり、FR03型セルについては、好ましい引張応力は、機械方向に少なくとも $1300\text{kgf}/\text{cm}^2$ であり、横方向に少なくとも $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ である。引張応力が低すぎる場合には、製造及び内部セル力によって断裂又は他の穴が生じる。一般に、引張応力が高くなると、強度の観点からは良くなる。しかしながら、引張応力が高すぎると、セパレータの他の望ましい特性に悪影響を及ぼす。

30

40

【0052】

引張応力はまた、 kgf/cm で表され、これは、 kgf/cm^2 の引張応力に cm のセパレータ厚さを掛けることから計算される。 kgf/cm の引張応力はまた、セパレータ強度に関連する望ましい特性を識別するのに有用である。したがって、セパレータは、機械方向及び横方向の両方において、少なくとも $1.0\text{kgf}/\text{cm}$ 、好ましくは少なくとも $1.5\text{kgf}/\text{cm}$ 、より好ましくは少なくとも $1.75\text{kgf}/\text{cm}$ の引張応力を有することが望ましい。約0.45インチ(11.4mm)より大きい直径をもつセルについては、少なくとも $2.0\text{kgf}/\text{cm}$ の引張応力が最も好ましい。

セパレータ強度の別の指標は、その絶縁破壊電圧である。平均絶縁破壊電圧は、好まし

50

くは少なくとも2000ボルトであり、より好ましくは少なくとも2200ボルトである。約0.45インチ(11.4mm)より大きい直径をもつ円筒形セルについては、平均絶縁破壊電圧は、最も好ましくは少なくとも2400ボルトである。絶縁破壊電圧が低すぎる場合には、セル製造中の電気試験(例えば、電解質を加える前に電極組立体に印加された高い電圧の保持)によって、欠陥のある又は損傷したセパレータを備えたセルを確実に取り除くことは困難である。絶縁破壊は、他の望ましいセパレータ特性を依然として達成しながら、できるだけ高いことが望ましい。

【0053】

平均有効孔径は、セパレータ強度の別のより重要な指標である。セパレータを通るイオン輸送を最大にするために大きな孔が望ましいが、孔が大き過ぎる場合には、セパレータは、穿孔や電極間の短絡が生じやすくなる。好ましい最大有効孔径は、0.08 μm から0.40 μm であり、より好ましくは0.20 μm 以下である。

BET比表面積もまた、孔径、並びに、孔の数に関連する。一般に、セル放電性能は、セパレータが高い比表面積をもつときに良好となる傾向があるが、セパレータ強度は低くなる傾向がある。BET比表面積は、40 m^2/g 以下となることが望ましいが、少なくとも15 m^2/g となることも望ましく、少なくとも15 m^2/g 、より好ましくは少なくとも25 m^2/g となることも望ましい。

良好な高定格及びハイパワーセル放電性能のためには、低い面積抵抗率が望ましい。より薄いセパレータは、より低い抵抗をもつ傾向があるが、セパレータはまた十分に強くすべきであり、それはどれだけセパレータを薄くできるかを制限する。面積抵抗率は、好ましくは4.3 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、より好ましくは4.0 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、最も好ましくは3.5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以下である。

【0054】

リチウム・バッテリーに用いられるセパレータ膜は、ポリプロピレン、ポリエチレン、又は、超高分子量ポリエチレンから形成される場合が多く、ポリエチレンが好ましい。セパレータは、二軸配向微孔性膜の単一層とすることができ、或いは、直交する方向に所望の引張強度を与えるように2つ又はそれ以上の層を互いにラミネートすることができる。コストを最小にするには単一層が好ましい。適切な単一層二軸配向ポリエチレン微孔性セパレータは、Tonen Chemical Corp. から入手可能であり、米国ニューヨーク州マケドニア所在のEXXON Mobile Chemical Co. から入手可能である。Setela F20DHIグレード・セパレータは、20 μm の公称厚さを有し、Setela 16MMSグレード・セパレータは、16 μm の公称厚さを有する。

【0055】

アノード、カソード及びセパレータ・ストリップは、電極組立体において互いに組み合わされる。電極組立体は、巻きつけが完了したときに電極組立体から取り出されるマンドレルの周りに、カソード、セパレータ及びアノードのストリップを交互に巻きつけることによって形成された、図1に示されるような螺旋巻き設計とすることができる。少なくとも1層のセパレータ、及び/又は、少なくとも1層の電気絶縁膜(例えばポリプロピレン)が、通常、電極組立体の外側の周りにラップされる。これは、多くの目的を果たす、すなわち、組立体を互いに保持する一助となり、組立体の幅又は直径を所望の寸法に調節するのに用いられる。セパレータ又は他の外側フィルム層の最外端は、1枚の接着テープで又は熱シールによって止めつけられてもよい。

螺旋巻きされるのではなく、電極組立体は、電極ストリップとセパレータ・ストリップを互いに折り畳むことによって形成されてもよい。ストリップがそれらの長さに沿って位置合わせされ、次いでアコーディオン状に折り畳まれてもよく、或いは、アノードと一方の電極ストリップがカソードと他方の電極ストリップに対して垂直に置かれ、電極が一方が他方を横切るように(直角配向に)交互に折り畳まれてもよく、いずれの場合においても交互のアノード層及びカソード層のスタックを形成する。

【0056】

電極組立体は、ハウジング・コンテナの中に挿入される。螺旋巻き電極組立体の場合には、円筒形コンテナと角柱形コンテナのいずれにおいても、電極の主要面はコンテナの側壁に垂直である（言い換えれば、電極組立体の中央コアは、セルの縦軸に平行である）。折り畳まれた電極組立体は、典型的には角柱形セルに用いられる。アコーディオン折りの電極組立体の場合には、組立体は、電極層のスタックの両端部における平らな電極表面がコンテナの両側に隣接するように配向される。これらの構成においては、アノードの主要面の全面積の大部分は、セパレータを通じて、カソードの主要面の全面積の大部分に隣接し、電極の主要面の最外部は、コンテナの側壁に隣接する。このようにして、アノードとカソードの組み合わせられた厚さの増加に起因する電極組立体の膨張が、コンテナ側壁によって制約される。

10

【0057】

本発明のバッテリー・セルにおいては、汚染物質として非常に少量の（例えば、使用される電解質塩に応じて、約500ppm以下の）水のみを含む非水性電解質が用いられる。リチウム及び活性カソード材料と共に用いるのに適したいずれの非水性電解質が用いられてもよい。電解質は、有機溶媒中に溶解された1つ又はそれ以上の電解質塩を含有する。Li/FeS₂セルについては、適切な塩の例には、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、及びヨウ化リチウムがあり、適切な有機溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、ギ酸メチル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3, 5-ジメチルイソキサゾール、n, n-ジメチルホルムアミド及びエーテルのうちの1つ又はそれ以上を含む。塩/溶媒の組み合わせは、所望の温度範囲にわたってセル放電要件を満たすのに十分な電解質伝導度及び電気伝導度を与える。エーテルは、それらの一般的に低い粘度、良好な湿潤可能性、良好な低温放電性能、及び良好な高定格放電性能のために望ましい場合が多い。これは、エーテルはMnO₂カソードの場合、より安定であり、より高いエーテルレベルを用いることができるため、Li/FeS₂セルにおいては特にそうである。適切なエーテルには、これらに限られるものではないが、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジ（メトキシエチル）エーテル、トリグリム、テトラグリム、及びジエチルエーテルのような非環式エーテル、並びに、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、及び、3-メチル-2-オキサゾリジノンのような環式エーテルがある。

20

30

【0058】

したがって、電解質塩と有機溶媒との種々の組み合わせを用いて電気化学セルのための電解質を形成することができる。電解質塩のモル濃度は、電解質の導電特性を修正するために変えることができる。有機溶媒中に溶解された1つ又はそれ以上の電解質塩を含む適切な非水性電解質の例には、これらに限られるものではないが、2.5mS/cmの導電性をもつ、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（重量比で24.80:60.40:0.20%）の溶媒ブレンド中に1モル/リットルの溶媒濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート（重量比で14.60%）、3.46mS/cmの導電性をもつ、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（重量比で23.10:56.30:0.20%）の溶媒ブレンド中に1.5モル/リットルの溶媒濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート（重量比で20.40%）、及び、7.02mS/cmの導電性をもつ、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（重量比で63.10:27.60:0.20%）の溶媒ブレンド中に0.75モル/リットルの溶媒濃度のヨウ化リチウム（重量比で9.10%）がある。本発明の電気化学セルに用いられる電解質は、通常約2.0mS/cmより大きい、望ましくは約2.5又は約3.0mS/cmより大きい、好ましくは約4、約6又は約7mS/cmより大きい導電率を有する。

40

50

指定のアノード、カソード及び電解質の組成及び量は、所望のセル製造特性、性能特性及び保管特性を与えるように調節することができる。

【0059】

セルは、いずれかの適切な方法を用いて閉鎖しシールすることができる。こうした方法は、これらに限られるものではないが、クリンピング、再絞리すること、コレットにはめること、及びこれらの組み合わせを含む。例えば、図1のセルについては、電極と絶縁体コーンが挿入され、ガスケット及びカバー組立体（セル・カバー、接触ばね及び通気ブッシングを含む）が缶の開放端に配置された後で、缶の中にビードが形成される。セルは、ガスケット及びカバー組立体がビードに対して押し下げられた状態で、ビードにおいて支持される。ビードの上の缶の上部の直径は、ガスケット及びカバー組立体をセル内の所定位置に保持するために、セグメント化されたコレットを用いて減少される。電解質が、通気ブッシング及びカバーの孔を通してセルの中に供給された後で、セル・カバーの孔をシールするために、通気ボールがブッシングの中に挿入される。P T C装置及び端子カバーが、セル・カバー上のセルの上に置かれ、ガスケット、カバー組立体、P T C装置及び端子カバーを保持するために缶の上縁部がクリンピング・ダイを用いて内向きに折り曲げられ、ガスケットによって缶の開放端のシールが完成される。

10

【0060】

上記の説明は、特に、スイス、ジュネーブの国際電気標準会議によって発行された国際標準 I E C 6 0 0 8 6 - 1 及び I E C 6 0 0 8 6 - 2 において定義されるように、F R 6 及び F R 0 3 型のような円筒形 L i / F e S₂セルに関連する。しかしながら、本発明はまた、他のセル・サイズ及び形状に、並びに、他の電極組立体、ハウジング、シール及び圧力逃がし弁設計をもつセルに適合させることができる。

20

本発明の特徴及びその利点は、以下の実施例においてさらに説明され、特に指定のない限り、実験は室温で行われた。

【実施例1】

【0061】

螺旋巻き電極組立体を備えた F R 6 型円筒形 L i / F e S₂セルを、約 0 . 3 7 3 から約 0 . 4 5 5 c m³ / c m の範囲にわたる、種々の界面電極組立体高さセンチメートル当たりの電極組立体気孔体積で作成した。気孔体積は、カソード上にコーティングされた活性材料混合物内の気孔の体積を調節することによって変化させられた。これは、混合物の組成、厚さ及びパッキングの種々の組み合わせを用いてなされた。全てのセルにおいて用いられるセパレータ材料は、結晶性が高く、一軸方向に配向された、2 5 μ m の公称厚さをもつ微孔性ポリプロピレン材料であった。

30

【実施例2】

【0062】

実施例1からのセルのサンプルを試験のために用意した。単位高さ当たり所与の気孔体積をもつ各々のグループについて、幾つかのセルは放電しないままであり、幾つかのセルは50%放電した（50%の定格容量を引き出すのに要求される時間にわたって200 mAの定格で放電された）。放電されていないセル及び50%放電したセルは、衝撃試験で試験され、試験されたセルの各々の外面温度は、試験の間、及び試験後6時間にわたって観測した。

40

衝撃試験においては、サンプル・セルが平らな面上に置かれ、直径15.8 mmのバーがサンプルの中央を横切って置かれ、9.1 kgのおもりが61 ± 2.5 cmの高さからサンプル上に落下される。サンプル・セルは、平らな面に平行な、かつ、セルの中央を横切って位置する直径15.8 mmのバーの縦軸に垂直なその縦軸に、衝撃が加えられる。各々のサンプルには1回だけ衝撃が加えられる。

非放電セルのいずれも、170℃を超える外面温度をもたなかった。外面温度が170℃を超えた50%放電セルの割合をプロットした。プロット点の最善の曲線のあてはめが図2に示されており、単位高さ当たりの気孔体積（c m³ / c m）がx軸上に、そして、170℃を超える外面温度を有するセルの割合がy軸上に示される。

50

【0063】

衝撃試験結果は、電極組立体の気孔体積の減少と共に、 170°C を超える外面温度をもつセルの割合が増加することを示す。図2のグラフから、界面高さの約 $0.45\text{ cm}^3/\text{cm}$ の気孔体積をもつセルの0%が 170°C を超える外面温度をもつと予想され、約 $0.37\text{ cm}^3/\text{cm}$ の気孔体積をもつセルの60%以上が 170°C を超えると予想される。高い外面温度は、セパレータへの損傷に寄与し、結果として熱を発生する内部短絡を生じる。

異なるレベルの放電後の両方のFR6Li/FeS₂セルの後続の試験は、放電が進むのに伴って大きくなるFR6セルの全電極体積の純増加によって、セルが50%放電したときには、電極ストリップの曲がり及び座屈と、電極組立体の中央コアのつぶれが生じる。対照的に、螺旋巻き電極を備えたLi/MnO₂セルの同様の試験は、50%放電時に電極組立体の識別できる変化はほとんどないことを示した。活性材料の体積と放電反応生成物の体積との間の差が、螺旋巻き電極組立体のLi/FeS₂セル及びLi/MnO₂セルにおける放電の影響の違いについての説明を与える。

【実施例3】

【0064】

各々が異なる材料から形成されたセパレータを備える、FR6セルの4つのロットを作成した。セパレータ材料の説明が表1の中で与えられ、後述する方法によって求められた典型的なセパレータ特性が表2においてまとめられる。ロットAのために用いられるセパレータ材料は、実施例1のセルに用いられたものと同じである。各々のセルは、約1.60gの電解質を含み、その電解質は、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール(63.05:27.63:0.18重量%)の溶媒ブレンド中に9.14重量%のLiI塩からなるものであった。

【0065】

表1

ロットA	ロットB	ロットC	ロットD
高結晶性 一軸配向 微孔性 ポリプロピレン 厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$	高結晶性 一軸配向 微孔性 ポリプロピレン 厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$	アモルファス 二軸配向 微孔性 超高分子量 ポリエチレン 厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$	アモルファス 二軸配向 微孔性 ポリエチレン 厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$

【0066】

表2

特性(単位)	ロットA	ロットB	ロットC	ロットD
多孔率(%)	38	38	42	40
最大有効孔径(μm)	0.10	0.06	0.38	0.10
絶縁破壊電圧(V)	2700	2200	1600	2625
引張応力, TD(kgf/cm ²)	190	162	844	1336
引張応力, TD(kgf/cm)	0.475	0.324	1.688	2.672
引張応力, MD(kgf/cm ²)	1687	2671	1541	1828
引張応力, MD(kgf/cm)	4.218	5.342	3.082	3.656
引張伸び, TD(%)	1000	790	440	320
引張伸び, MD(%)	120	54	260	225
面積抵抗率($\Omega\text{-cm}^2$)	4.59	2.71	3.06	2.90
BET比表面積(m ² /g)	44.0	48.9	16.2	36.4

【0067】

ロットA-Dの全てについて同じセル設計が用いられた。セル設計は、界面高さに対する電極組立体気孔体積の比が約0.452である実施例1からのセルに比べて、より多い量の活性材料、カソード混合物中のより高濃度の FeS_2 、及び、増加した電極界面表面積、並びに、より低いアノード：カソード全入力容量比を有し、結果としてセル界面容量が22%増加した。

【実施例4】

【0068】

実施例3の各々のロットからのセルを50%放電し、次いで衝撃試験で試験した。試験で170℃を超えるセルの割合は、ロットAについては20%、ロットBについては80%、ロットC及びDについては0%であった。

界面高さに対する電極組立体気孔体積の比が約0.452である実施例1からのセルに比べて界面容量が22%増加することによって、衝撃試験で170℃を超えるセルの割合は、0%から20%まで増加した。ロットAからのセルは、未反応の活性材料の体積に比べて、放電反応生成物の体積の純増加に適応するための減少した量の気孔スペースを有し、実施例2において観測された Li/FeS_2 電極組立体に対する放電の悪影響を増加させる。

ロットAに比べて減少したロットBのセパレータ材料厚さは、衝撃試験で170℃を超えるセルの割合の20%から80%へのさらなる増加に寄与した。

ロットC及びロットDのセパレータ材料の厚さは、ロットBのセパレータの厚さと同じであったが、ロットC又はロットDのいずれにおいてもセルは存在しなかった。ロットC及びロットDにおいてカソード内の気孔体積及びセパレータ材料厚さが両方とも減少するにもかかわらず、ロットC及びロットDについての結果は、界面高さに対する電極組立体気孔体積の比が約0.452である実施例1からのセルについての結果に匹敵するものであった。

【実施例5】

【0069】

比較的定格及び高定格の放電試験でFR6セルの実性能を比較するために、FR6セルの3つのロットを用いた。第1ロットは実施例3からのロットDであった。ロットDの特徴は図3にまとめられている。列挙された値は公称値であり、典型的な製造許容誤差内で変化することがある。

ロットE及びFのセルは、従来技術に従って作成した。ロットFのセルは、界面高さに対する電極組立体気孔体積の比が約0.452である実施例1と同様のものであった。ロットE及びFの特徴は表3に示されている。ロットEにおいては、ロットFと同じセパレータ材料が用いられたが、ロットEにおいては、カソード混合物の組成が変更され、セル界面容量がロットFに比べて18%増加した。ロットDにおけるより薄い（厚さ20 μm ）セパレータの使用は、ロットFに比べてセル界面容量を22%増加させた。

【0070】

表3

特徴	ロットD	ロットE	ロットF
アノード	Li-Al	Li-Al	Li-Al
Li箔厚さ(cm)	0.01524	0.01524	0.01524
Li箔幅(cm)	3.899	3.899	3.861
Li箔切断長さ(cm)	31.50	30.48	30.61
Li箔質量(g)	0.99	0.97	0.95
Li入力容量/セル(mAh)	3859	3735	3664
アノード界面容量/セル(mAh)	3600	3485	3470

10

20

30

40

50

カソード			
Al集電体厚さ (cm)	0.00254	0.00254	0.00254
集電体体積 (cm ³)	0.3313	0.3199	0.3186
ドライコーティング (wt%) :			
FeS ₂	92.00	92.00	92.75
アセチレンブラック	1.40	1.40	2.5
グラファイト	4.00MX15	4.00MX15	2.25KS6
バインダ	2.00SEBS	2.00SEBS	2.00PEPP
その他	0.3PTFE	0.3PTFE	0.05PEO
その他	0.3シリカ	0.3シリカ	
コーティング実密度 (g/cm ³)	4.115	4.115	4.116
コーティング厚さ (ea. 側) (cm)	0.0080	0.0080	0.0072
コーティング・ローディング (mg/cm ²)	21.26	21.26	16.98
コーティング・パッキング (%)	64	64	57
コーティング幅 (cm)	4.077	4.077	4.039
カソード (コーティング) 長さ (cm)	29.85	28.83	28.96
コーティング重量/セル (g)	5.17	5.00	3.97
カソード入力容量/セル (mAh)	4250	4110	3290
カソード界面容量/セル (mAh)	4005	3877	3105
セパレータ (2ピース/セル)			
材料	20 μ mPE	25 μ mPP	25 μ mPP
長さ/ピース (cm)	39.5	39	39
幅/ピース (cm)	4.4	4.4	4.4
全体積 (cm ³)	0.431	0.425	0.532
電極組立体			
巻きつけマンドレル直径 (cm)	0.4	0.4	0.4
オーバーラップ体積 (cm ³)	0.124	0.124	0.124
界面高さ (cm)	3.899	3.899	3.861
缶	Niめっき スチール	Niめっき スチール	Niめっき スチール
厚さ (cm)	0.0241	0.0241	0.0241
外径 (cm)	1.392	1.392	1.379
内径 (cm)	1.344	1.344	1.331
セル			
内部気孔体積 (%)	10	10	12
アノード/カソード入力容量	0.95	0.95	1.18
界面容量 (mAh)	3600	3485	3105
カソード容量/界面体積 (mAh/ cm ³)	724	701	578

【実施例 6】

【0071】

各々のロット D、E 及び F からのセルを、200 mA で連続的に 1.0 ボルトまで、及び、1000 mA で連続的に 1.0 ボルトまで放電させた。表 4 は結果を比較するものである。

【0072】

10

20

30

40

表 4

試験	ロットD	ロットE	ロットF
200mA	3040mAh	2890mAh	2417mAh
1000mA	2816mAh	2170mAh	2170mAh

【0073】

以下のセパレータ材料特性は、対応する方法に従って求められる。特に指定のない限り、全ての開示された特性は、室温（20－25℃）で求められる。

・引張応力は、ASTM D882-02に従ってInstron Model 1123 Universal Testerを用いて求められた。サンプルは、0.50インチ（1.27cm）×1.75インチ（4.45cm）に切断された。最初のジョー分離は1インチ（2.54cm）であり、歪み速度は2インチ（5.08cm）毎分であった。引張応力は、かけられた力を最初の断面積（かけられた力に垂直なサンプルの幅にサンプルの厚さをかけたもの）で割ったものとして計算された。

・最大有効孔径は、Scanning Electron Microscopeを用いて倍率30,000倍で作成され4μm×3μmの面積をカバーするイメージ上で測定された。各々のセパレータ・サンプルについて、イメージは両方の主要面からなるものであった。各々のイメージ上で、孔壁内に適合する最大円直径（個々の孔の最大有効直径）を求めるために最大孔が測定された。サンプルの最大有効孔径は、各側における2つの最大孔の最大有効孔径を平均することによって計算された（すなわち、4つの個別の孔の平均）。

・多孔率は、（1）セパレータ・サンプルを切断し、（2）サンプルを計量し、（3）サンプルの長さ、幅及び厚さを測定し、（4）質量と測定値から密度を計算し、（5）計算された密度を、セパレータの製造業者によって提供されるセパレータのポリマー樹脂の理論密度で割り、（6）割られたものに100を掛け、（7）100からこの値を引くことによって求められた。

【0074】

・絶縁破壊電圧は、セパレータ・サンプルを、それぞれ直径2cmであって平らな円形先端部を有する2つのステンレス・スチール・ピンの間に配置し、Quadtch Model Sentry 20ハイポット・テスターを用いてピンの両端に増加する電圧を印加し、表示された電圧（電流がサンプルを通過してアーク放電するときの電圧）を記録することによって求められた。

・引張伸び（破壊までの伸び）は、ASTM D882-02に従ってInstron Model 1123 Universal Testerを用いて求められた。サンプルは、0.50インチ（1.27cm）×1.75インチ（4.45cm）に切断された。最初のジョー分離は1インチ（2.54cm）であり、歪み速度は2インチ（5.08cm）毎分であった。引張伸びは、破壊時のサンプル長さから最初のサンプル長さを引き、残りを最初のサンプル長さで割り、割られたものに100%を掛けることによって計算された。

【0075】

・面積抵抗率（ASR）は、抵抗測定を行うために、米国オハイオ州イエロースプリングス所在のYellow Springs InstrumentからのModel 34 Conductance-Resistance Meterを用いて、2つのプラチナ電極間の電解質中に吊り下げられたセパレータ・サンプルについて求められた。使用された電解質溶液は、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール（63.05：27.63：0.18重量%）の溶媒ブレンド中に9.14重量%のLiI塩であった。全ての試験は、水が1ppmより少なく、酸素が100ppmより少ない雰囲気内で行われた。セパレータの1.77cm²の面積が露出された状態でセパレータ・サンプルを保持するように設計された非導電性のサンプル・ホ

ホルダを、サンプルを保持するためのホルダの部分が、0.259 cm離れた2つのプラチナ電極間の中間に位置するように、電解質溶液の中に浸した。電極間の抵抗を測定した。ホルダを電解質から取り出し、セパレータ・サンプルをホルダの中に挿入し、サンプルが完全に電解質で溢れてサンプル内に気泡が閉じ込められないように、同じ設定レベルまで、ホルダを電解質溶液の中にゆっくりと下ろした。抵抗を測定した。ASRは、次式を用いて計算した。

$$ASR = A (R_2 - R_1 + \rho L / A)$$

式中、Aは、セパレータ・サンプルの露出面積であり、 R_2 は、膜が存在するときの抵抗値であり、 R_1 は、膜が存在しないときの抵抗値であり、Lは、セパレータ・サンプルの厚さであり、 ρ は、使用された電解質の導電率である。

10

【0076】

・比表面積は、米国ジョージア州ノークロス所在のMicromeritics Instrument CorporationからのTriStarガス吸着分析器を用いて、BET法によって求められた。0.1 gから0.2 gのセパレータ・サンプルを1 cm²より小さい小片に切断してサンプル・ホルダに嵌め、窒素ストリームの下で70℃で1時間脱気し、吸着ガスとして窒素を用いて孔径分布分析を行い、フル吸着／脱着等温線を収集した。

【実施例7】

【0077】

螺旋巻き電極組立体を有する円筒形FR6型リチウム／FeS₂セルは、22 μmのFeS₂粒子（対照）、75 μmの粗いサイズのFeS₂、5から10 μmの間のメディア・ミルされたFeS₂（計算された推定値）、及び、4.9 μmのジェット・ミルされたFeS₂といった種々の平均粒径のFeS₂粒子を用いて構成された。セルは、FeS₂平均粒径と、典型的な及び予想されるプロセスの変化以外は、表3のロットDのセルと同一であった。図3a及び図3bは、それぞれ、従来の（ミルされていない）及びメディア・ミルされたカソード・スラリー混合物を用いて作成されコーティングされたカソードの断面のSEM写真である。

20

【0078】

各々のセルの放電時間は、前述の1500／650 mW 2／28 s×10毎時 DSC試験を用いて試験された。結果を表5a及び5bに示す。メディア・ミルされたFeS₂含有セルを用いて2組の試験が行われた。

30

【0079】

表5a

	平均粒径FeS ₂			
	粗い	対照	ジェット・ミル	改善
供給FEP	MV=75 μm	MV=22 μm	MV=4.9 μm	
1.2V	37分	194分	296分	1.52
1.1V	175分	288分	332分	1.15
1.05V	214分	314分	340分	1.08
1.0V	243分	331分	345分	1.04

40

【0080】

表 5 b

供給FEP	対照 22 μ m	メディア ミル 5-10 μ m	改善	対照 22 μ m	メディア ミル 5-10 μ m	改善
1.2V	188分	236分	1.25	184分	230分	1.25
1.1V	281分	311分	1.11	277分	304分	1.10
1.05V	305分	329分	1.08	300分	322分	1.07
1.0V	318分	338分	1.06	314分	331分	1.05

10

【0081】

表 5 a 及び表 5 b から明らかなように、メディア・ミルされた FeS_2 粒子及びジェット・ミルされた FeS_2 粒子を用いて用意されたセルは、従来技術の平均粒径 22 μ m の対照 FeS_2 粒子及び平均粒径 7.5 μ m の粗サイズ FeS_2 粒子と比べたときに、1.05 ボルトまでの実質的に長い放電時間を与えることが示されている。メディア・ミルされた FeS_2 含有セルはまた、

 ≥ 1

ボルトの供給時間の平均 69.6% にわたって

 ≥ 1.2

のカット電圧を維持し、一方、対照は、こうした電圧を供給時間の平均 58.9% にわたってのみ維持した。同様に、ジェット・ミルされた FeS_2 含有セルは、

20

 ≥ 1

ボルトの放電時間の 85.7% にわたって

 ≥ 1.2

のカット電圧を維持した。

【実施例 8】

【0082】

螺旋巻き電極組立体を有する円筒形 FR6 型リチウム/ FeS_2 セルを作成した。 FeS_2 平均粒径、電解質組成、及びセパレータ厚さを、表 6 に記載されたように変化させた。セルの残りの特徴は、典型的な及び予想されるプロセスの変化以外は、表 3 のロット D について説明されたのと同じであった。セル 1-4 は従来技術のセルを表す。

30

【0083】

表 6

セル	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
FeS_2 平均 粒径	22 μ m				5-10 μ m* (メディア・ミル)				22 μ m				5-10 μ m* (メディア・ミル)			
セパレータ 厚さ (μ m)	50	25	20	16	50	25	20	16	50	25	20	16	50	25	20	16
電解質	1,3-ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール (23.1:56.4:0.2重量%) 中に1.5モル/リットルの溶媒リチウムトリフルオロメタンスルホン酸 (20.4重量%)								1,3-ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール (63.1:27.6:0.2重量%) 中に0.75モル/リットルの溶媒ヨウ化リチウム (9.1重量%)							

*(計算された推定値)

40

【0084】

各々のセルは、1500/650 mW 2/28 s $\times$ 10 毎時 DSC 試験を用いて試験された。電解質-セパレータ抵抗と FeS_2 粒子サイズの影響が図 4 に示されている。セル群のプロットは、セパレータ厚さの減少、比較的小さい平均粒径の FeS_2 粒子の使用

50

、並びに、電解質の種類が、カソード効率に個々に影響を及ぼすことを示している。図4においては、最も低いラインは、セル1－4の実験結果の最良適合ラインのプロットを表す。同様に、残りのラインは、上昇順に、それぞれセル5－8、9－12及び13－16の結果を表す。

【実施例9】

【0085】

螺旋巻き電極組立体を有する円筒形FR6型リチウム／FeS₂セルのアノード電圧を、セルの寿命にわたって測定した。セルは、第1セルが平均粒径22 μmのFeS₂から構成され、第2セルが5 μmから10 μmの間の平均粒径（計算された推定値）のメディア・ミルされたFeS₂粒子を使用し、第3セルが平均粒径4.9 μmのジェット・ミルされたFeS₂粒子を使用したことと、典型的な及び予想されるプロセスの変化以外は、表3のロットDについて説明されたのと実質的に同一の構成であった。各々のセルのアノード電圧を、図5に示すように放電深度の関数としてプロットした。放電深度の関数としてのフル・セル電圧は、図6にプロットされる。試験手順は上記に記載されている。

【0086】

50%放電深度において、アノード電圧は40ミリボルト減少し、平均粒径は22 μmから5.2 μmに減少する。平均FeS₂粒径を22 μmから4.9 μmに減少させることにより、アノード電圧が150ミリボルト減少した。L92サイズの電気化学セルを同様の方法で作成し試験した。ここで開示された平均粒径範囲のFeS₂を用いることにより、セルのサイズに関係なく、あらゆる所定の放電深度において全てのセル電圧が増加することが分かった。

【実施例10】

【0087】

FeS₂平均粒径は、標準雰囲気条件において高いセル性能に強く影響するが、低温ではさらに大きな影響を有する。以下の表7は、5 μmから10 μmまでの間の平均粒径（計算された推定値）のメディア・ミルされたカソードと平均粒径22 μmの対照FeS₂との2つの異なる研究と、温度の関数としてのセル性能を比較するものである。セルは、典型的な及び予想されるプロセス変化以外は、表3のロットDについて説明されたのと実質的に同じく構成された。試験は、1.05ボルトに予め定められた（1500mW／650mW）、提案された標準模擬DSC－ANSIアプリケーションである。粒径の減少によって、周囲条件において性能が5%又はそれ以上向上するが、－20℃において60%を上回る向上が観測される。

【0088】

表7

	対照	メディア ・ミル	性能比	対照	メディア ・ミル	性能比
温度	分	分		分	分	
21℃	304	325	1.07	302	318	1.05
0℃	178	227	1.27	186	121	1.14
－20℃	14	102	7.28	16	100	6.25

【実施例11】

【0089】

2つのロットのLi／FeS₂セルが組み立てられ、一方（ロットG）はロットD（表2及び表3）と実質的に同一であり、他方（ロットH）はカソード混合物の組成以外はロットGと同じであった。両方のロットに用いられたFeS₂は、供給業者から受け取ったときに3.9の固有pHを有し、その後、直径1.2mmから1.7mmまでのZirconoxメディアを用いるベンチトップ・メディアミルを用いてメディア・ミルされて、双峰粒径分布をもたらし、米国ニューヨーク州ベッドフォードヒルズ所在のDisper

sion Technology, Inc. からの Model DT1200 分光計を用いる音響減衰によって求められたときに、一方のモードは約 $2\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有し、同様の分布の他方のモードは約 $10\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有した。ロット H に用いられたカソード混合物は、91.3 重量%の FeS_2 、1.40 重量%のアセチレンブラック、4.00 重量%のグラファイト、2.00 重量%のバインダ、0.3 重量%の PTFE、0.3 重量%のシリカ、及び 0.7 重量%の CaO を含有した。これは、 CaO が FeS_2 の一部と置き換えられ、 CaO の量が FeS_2 の pH を 3.9 から約 12.4 に上昇させるのに十分なものとなるように計算された量であるという点で、ロット G に用いられたカソード混合物とは異なるものであった。電極組立体が巻かれ、缶に挿入された後で、 FeS_2 の風化の悪影響を拡大するために、セルへの電解質の追加は 3 日間遅らせられた。

10

【0090】

セルが電解質で満たされ、シールされ、予備放電された後で、両方のロットからのセルが、 71°C で 1 週間貯蔵され、その後、OCV について試験された。OCV 分布を表 8 に示す。ロット G のセルの 30% が 1.80 ボルトを下回る OCV を有し、一方、ロット H の全てのセルは約 1.80 ボルトを上回った。

【0091】

表 8

OCV インターバルの中間点	ロット G	ロット H
1.88	—	—
1.86	5	17
1.84	4	1
1.82	2	2
1.80	2	—
1.78	3	—
1.76	—	—
1.74	1	—
1.72	1	—
1.70	2	—

20

30

【0092】

したがって、少なくとも所定の最小 pH 値を有する FeS_2 を含む本発明のセルは、所定の最小 pH 値を下回る固有 pH を有する対照配合物と比べたときに、望ましい開放電流電圧値を有し、したがって、内部短絡がないことが示された。

【0093】

当業者であれば、開示された概念の精神から逸脱することなく、本発明に種々の修正及び改善を加えることができることが分かるであろう。与えられる保護の範囲は、請求項によって、及び、法によって許可される解釈の幅によって定められる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】本発明の電気化学バッテリー・セルの実施形態を示す図である。

40

【図 2】界面高さ内の電極組立体の単位高さ当たりの気孔の体積の関数としての部分的に放電された FR6 セルについての衝撃試験結果を示すグラフである。

【図 3 a】従来技術の FeS_2 粒子を含む正極の一部の、倍率 1,000 倍の SEM 顕微鏡写真を示す図である。

【図 3 b】本発明のメディア・ミル・プロセスを用いて製造された FeS_2 粒子を含む正極の一部の、倍率 1,000 倍の SEM 顕微鏡写真を示す図である。

【図 4】種々のセパレータ厚さ、 FeS_2 の平均粒径、及び電解質組成物を有する、構成された FR6 タイプのセルのセットについての、セパレータ厚さの関数としての DSC アプリケーションにおけるカソード効率のプロットである。

50

【図5】従来技術の FeS_2 含有電気化学セル、メディア・ミルされた FeS_2 粒子を含有するセル、及びジェット・ミルされた FeS_2 粒子を含有するセルについての、放電深度割合の関数としてのアノード電圧のグラフである。

【図6】従来技術の FeS_2 含有電気化学セル、メディア・ミルされた FeS_2 粒子を含有するセル、及びジェット・ミルされた FeS_2 粒子を含有するセルについての、放電深度割合の関数としてのセル電圧のグラフである。

【図1】

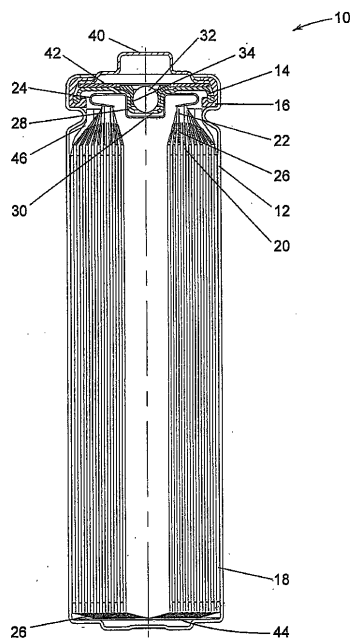


FIG. 1

【図2】

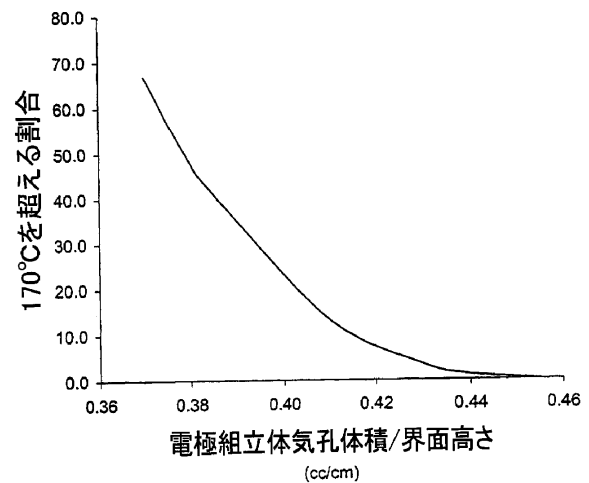


FIG. 2

【図 3 a】



FIG. 3a

【図 3 b】

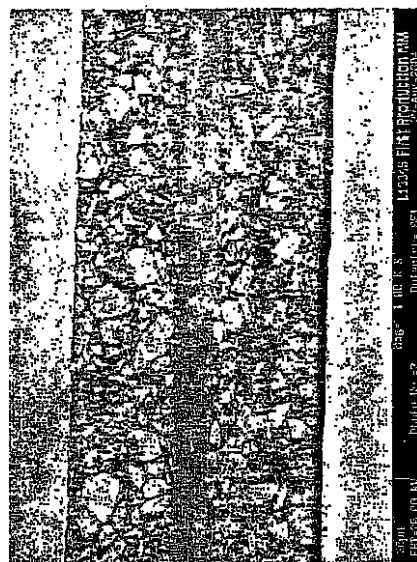


FIG. 3b

【图 4】

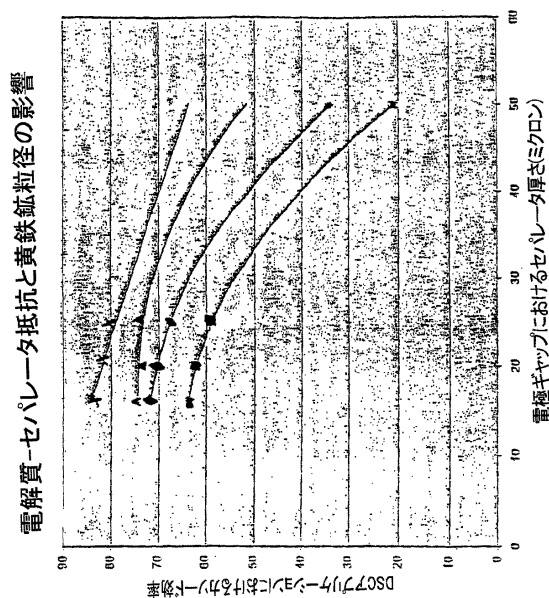


FIG. 4

【図 5】

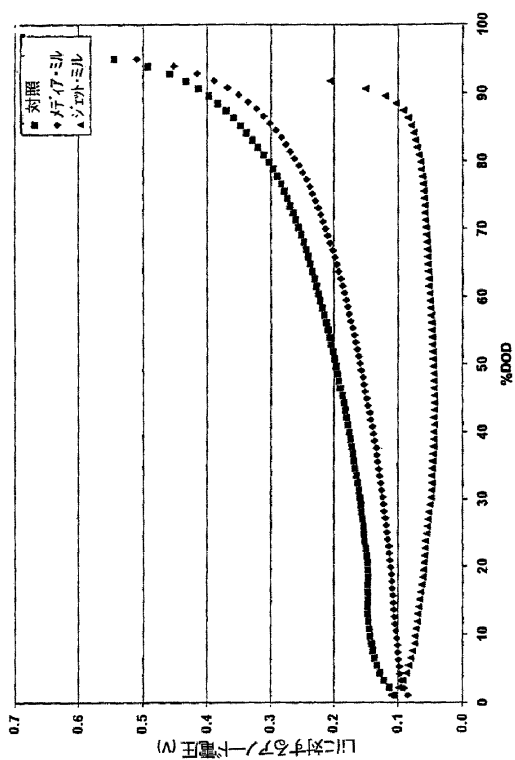


FIG. 5

【図 6】

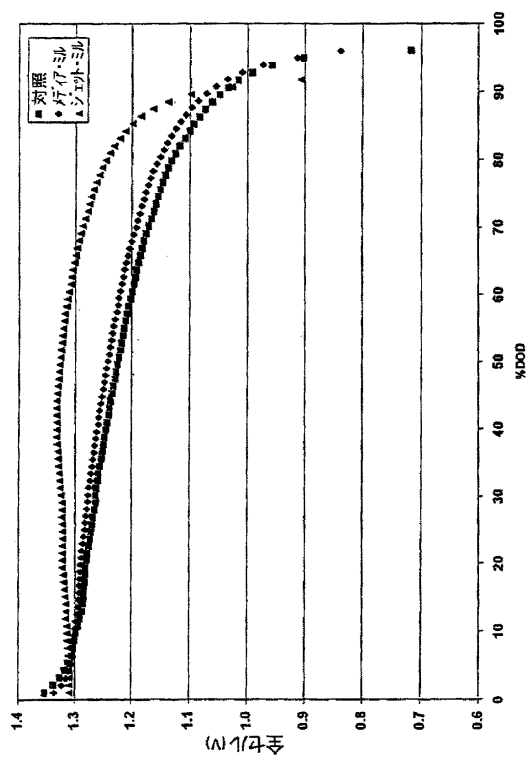


FIG. 6

フロントページの続き

(72)発明者 マーブル ジャック ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44011 エイヴォン クリフトン ウェイ 2154

(72)発明者 ウェンブル マイケル ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウェストレイク ウェイクフィールド レーン 26
57

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 国際公開第03/105255 (WO, A2)

特表平11-507761 (JP, A)

特開2005-141997 (JP, A)

特開昭56-084881 (JP, A)

特開平02-061963 (JP, A)

米国特許第06794086 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/06

H01M 4/08

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 6/16