

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4995074号

(P4995074)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2
請求項の数 25 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-504074 (P2007-504074)	(73) 特許権者	507342261
(86) (22) 出願日	平成17年3月16日 (2005.3.16)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65) 公表番号	特表2007-529874 (P2007-529874A)		ンド マニュファクチャリング ノース
(43) 公表日	平成19年10月25日 (2007.10.25)		アメリカ, インコーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/008780		アメリカ合衆国, ケンタッキー 4 1 O 1
(87) 国際公開番号	W02005/089391		8, アーランガー, アトランティック ア
(87) 国際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		ベニュー 2 5
審査請求日	平成20年3月12日 (2008.3.12)	(73) 特許権者	000003207
(31) 優先権主張番号	60/553, 636		トヨタ自動車株式会社
(32) 優先日	平成16年3月16日 (2004.3.16)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107308
(31) 優先権主張番号	60/614, 517		弁理士 北村 修一郎
(32) 優先日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 バッテリー及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

10 ~ 40 の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示す熔融塩を含む電解質と、
活物質と電子伝導性材料との混合物を有する正極と、
を備え、

前記混合物は、導電性部材の上に保持され、

前記電子伝導性材料は粒子形状を有するとともに少なくともその表面上に、

(a) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族 ~ 6族に属する少なくとも1つの金属を有する酸化物と、

(b) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族 ~ 14族に属する少なくとも1つの金属を有する炭化物と、

(c) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族 ~ 14族に属する少なくとも1つの金属を有する窒化物と、

(d) タングステンと、

からなるグループから選択された少なくとも1つの材料で実質的に構成される障壁層を有し、

前記障壁層が、前記電解質の酸化分解を抑制することを特徴とするバッテリー。

【請求項 2】

10 ~ 40 の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示す熔融塩を含む電解質と、
活物質と電子伝導性材料との混合物を有する正極と、

10

20

を備え、

前記混合物は、導電性部材の上に保持され、

前記電子伝導性材料の内部を構成する材料が、導電性カーボンであり、

前記電子伝導性材料は粒子形状を有するとともに少なくともその表面上に、

(a) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族に属する少なくとも1つの金属を有する酸化物と、

(b) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族に属する少なくとも1つの金属を有する炭化物と、

(c) その構成元素として周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族に属する少なくとも1つの金属を有する窒化物と、

(d) タングステンと、

からなるグループから選択された少なくとも1つの材料で実質的に構成される障壁層を有し、

前記障壁層が、前記電解質の酸化分解を抑制することを特徴とするバッテリー。

【請求項3】

前記障壁層が、その構成元素として周期律表の4族～6族に属する少なくとも1つの金属を有する酸化物を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のバッテリー。

【請求項4】

前記障壁層が、実質的にチタン酸化物からなることを特徴とする請求項3に記載のバッテリー。

【請求項5】

前記障壁層が、その構成元素として周期律表の13族又は14族に属する少なくとも1つの金属を有する酸化物を含むことを特徴とする請求項2に記載のバッテリー。

【請求項6】

前記障壁層が、実質的に酸化インジウムスズからなることを特徴とする請求項5に記載のバッテリー。

【請求項7】

前記障壁層が、その構成元素として周期律表の4族～14族に属する少なくとも1つの金属を有する炭化物を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のバッテリー。

【請求項8】

前記障壁層が、その構成元素として周期律表の4族～6族に属する少なくとも1つの金属を有する炭化物を含むことを特徴とする請求項7に記載のバッテリー。

【請求項9】

前記障壁層が、実質的にチタン炭化物からなることを特徴とする請求項8に記載のバッテリー。

【請求項10】

前記障壁層が、実質的にタンタル炭化物又は鉄窒化物からなることを特徴とする請求項8に記載のバッテリー。

【請求項11】

前記障壁層を構成する前記材料が、前記電解質の酸化分解に対して少なくともカーボンよりも低い活性を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のバッテリー。

【請求項12】

前記障壁層を構成する材料が、導電性であることを特徴とする請求項1又は2に記載のバッテリー。

【請求項13】

前記電子伝導性材料の内部を構成する材料が、導電性カーボンであることを特徴とする請求項1に記載のバッテリー。

【請求項14】

前記電子伝導性材料の内部を構成する材料が、金属であることを特徴とする請求項1に記載のバッテリー。

10

20

30

40

50

【請求項 1 5】

前記正極の活物質が、実質的にその構成元素としてリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 1 6】

前記正極の活物質が、実質的にその構成元素としてリチウム、ニッケル及びマンガンを含む複合酸化物からなることを特徴とする請求項 1 5 に記載のバッテリー。

【請求項 1 7】

前記正極が、前記正極の電位を金属リチウムの電位よりも少なくとも 4 . 5 V 高くすることが可能な活物質を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 1 8】

前記電解質が熔融塩であり、前記熔融塩内のカチオンが、イミダゾリウムイオン、アンモニウムイオン及びスルホニウムイオンから選択された少なくとも 1 つのカチオンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 1 9】

前記電解質の主要成分が熔融塩であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 2 0】

前記電解質が、支持電解質としてリチウム塩を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 2 1】

リチウムイオンを吸収及び放出することが可能な活物質を有する負極を更に備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のバッテリー。

【請求項 2 2】

前記負極が、前記負極の電位を金属リチウムの電位よりも 1 V 以上高く維持することが可能な活物質を有することを特徴とする請求項 2 1 に記載のバッテリー。

【請求項 2 3】

前記負極の前記活物質が、実質的に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるチタン酸リチウムからなることを特徴とする請求項 2 2 に記載のバッテリー。

【請求項 2 4】

バッテリーを製造する方法であって、

(a) その構成元素として周期律表の第 3 周期以降の周期の 2 族 ~ 6 族に属する少なくとも 1 つの金属を有する酸化物と、(b) その構成元素として周期律表の第 3 周期以降の周期の 2 族 ~ 1 4 族に属する少なくとも 1 つの金属を有する炭化物と、(c) その構成元素として周期律表の 2 族 ~ 1 4 族で第 3 周期以降の周期の少なくとも 1 つの元素を有する窒化物と、(d) タングステンとからなるグループから選択された少なくとも 1 つの材料で実質的に構成される障壁層を少なくともその表面に有する、粒子形状の電子伝導性材料を調製する段階と、

前記電子伝導性材料と正極活物質とを使用して正極を製造する段階と、

前記正極と、10 ~ 40 の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示す熔融塩を含む電解質と、負極とを使用して前記バッテリーを構築する段階と、を含む方法。

【請求項 2 5】

前記電子伝導性材料が、カーボン粒子及び / 又は金属粒子の表面上に前記粒子の表面上の前記障壁層を形成するように前記グループ (a) ~ (d) から選択された材料から実質的になるナノ粒子を付着させることによって得られることを特徴とする請求項 2 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連特許)

本出願は、その全ての内容全体が引用により本明細書に組み込まれる、2004年3月

10

20

30

40

50

16日に出願された米国特許仮出願シリアル番号第60/553,636号、及び2004年9月30日に出願された米国特許仮出願シリアル番号第60/614,517号に対する優先権を主張する。

(技術分野)

本発明は、電解質を含むバッテリー、及び該バッテリーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

正極と負極との間を通過するリチウムイオンのようなカチオンを介して充電及び放電が行われる二次バッテリーは公知である。このようなバッテリーの典型的な実施例は、リチウムイオン二次バッテリーである。このような二次バッテリーでは、 LiPF_6 のような支持電解質がエチレンカーボネートのような非水溶媒中に溶解している電解質を使用することが多い。

【0003】

他方、バッテリーが使用される温度範囲において液状であることが可能な熔融塩は公知である。このような熔融塩を含有する組成物を有する電解質を上述のような二次バッテリーのための電解質として使用することに関する研究が行われている。しかしながら、このような熔融塩含有電解質を用いるバッテリーの場合、正極の電位が高くなると電解質に含まれる熔融塩が酸化分解を受けやすくなる。従って、このような熔融塩含有電解質を含むバッテリーのバッテリー電圧を高めることは困難であった。

【0004】

【特許文献1】米国特許仮出願シリアル番号第60/553,636号公報

【特許文献2】米国特許仮出願シリアル番号第60/614,517号公報

【発明の開示】

【0005】

本発明の目的は電解質を含むバッテリーを提供することであり、これにより電解質の酸化分解が抑制される。本発明の別の目的は、このようなバッテリーを製造する方法を提供することである。この電解質は、例えば熔融塩電解質又は有機電解質とすることができる。

【0006】

本明細書で開示される1つの発明は、バッテリーに関する。このバッテリーは、10~40の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示す熔融塩を含む電解質と、活物質と電子伝導性材料との混合物を有する正極とを備える。この混合物は、導電性部材の上に保持される。電子伝導性材料は、活物質に導電性を与えるための添加剤として使用され、粒子形状を有するとともに少なくともその表面上に障壁層を有する。

この障壁層は、(a)その構成元素として周期律表の2族~6族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する酸化物と、(b)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する炭化物と、(c)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する窒化物と、(d)タングステンとから選択された少なくとも1つの材料(障壁材料)から実質的に構成される。

電子伝導性材料の内部を構成する材料を導電性カーボンとすることもでき、この場合には、障壁層は、(a)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する酸化物と、(b)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する炭化物と、(c)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する窒化物と、(d)タングステンとから選択された少なくとも1つの材料(障壁材料)から実質的に構成される。

これらの障壁層は、電解質の酸化分解を抑制する。

【0007】

本明細書中に示す周期表の族番号は、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版によ

10

20

30

40

50

る 1 ~ 18 の族番号表示によるものである点に留意されたい。

【0008】

ここで、本明細書で開示される本発明の「溶融塩」は、バッテリーの通常の使用状態で少なくともその一部が液体であることが可能な塩を意味する。

【0009】

本明細書に開示されるバッテリーの1つの好ましい実施形態において、障壁層は、周期律表の4族~14族内の少なくとも1つの金属の酸化物を含む。例えば、障壁層は、周期律表の4族~6族内の少なくとも1つの金属の酸化物を含むことができる。このような金属酸化物の好ましい実施例は、チタン酸化物（例えば、 TiO_2 又は Ti_4O_7 ）である。或いは、障壁層は、13族又は14族内の少なくとも1つの金属の酸化物を含むことができる。このような金属酸化物の好ましい実施例は、酸化インジウムスズ（ITO）である。少なくとも1つのこのような酸化物で実質的に構成された障壁層を有する電子伝導性材料が好ましい。

10

【0010】

本明細書に開示されるバッテリーの別の好ましい実施形態において、障壁層は、周期律表の4族~14族内の少なくとも1つの金属の炭化物を含む。例えば、障壁層は、周期律表の4族~6族内の少なくとも1つの金属の炭化物を含むことができる。このような金属炭化物の好ましい実施例は、チタン炭化物（例えば、 TiC ）及びタンタル炭化物（例えば、 TaC ）である。少なくとも1つのこのような炭化物で実質的に構成される障壁層を有する電子伝導性材料が好ましい。

20

【0011】

本明細書に開示されるバッテリーの典型的な実施形態において、障壁層を構成する材料は、溶融塩の酸化分解に対して少なくともカーボンよりも低い活性を有する。すなわち、正極で使用される電子伝導性材料の少なくとも表面は、溶融塩の酸化分解に対してカーボンよりも低い活性を有する材料で構成される。障壁層を構成するこのような材料は、好ましくは導電性材料である。本明細書の「導電性」とは通常、バッテリーの使用の通常の状態での材料の電気伝導度（電子伝導度）が少なくとも $1 \times 10^{-2} S/cm$ （より好ましくは少なくとも $1 \times 10^3 S/cm$ ）であることを意味する。例えば、25 で上記の範囲内に電気伝導度を有する材料が好ましい。

【0013】

30

電子伝導性材料の表面及び内部は、異なる材料で構成することができる。例えば、電子伝導性材料は、その表面上に上述の障壁材料の何れかで実質的に構成される障壁層を有するものとしてでき、電子伝導性材料の内部は、障壁材料以外の材料で構成される。或いは、電子伝導性材料は、その表面上に上述の障壁材料の何れかで実質的に構成される障壁層を有することができ、電子伝導性材料の内部は、表面上のものとは異なる障壁材料で構成される。好ましくは良好な電気伝導度を有する材料が、電子伝導性材料の内部を構成する材料として選択される。このような内部構成材料の実施例としては、カーボンブラックのような導電性カーボン、白金（Pt）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）及び銀（Ag）といった金属、 Tl_2O_3 、 WO_3 及び Tl_4O_7 といった金属酸化物、並びに WC 、 TiC 及び TaC などの金属炭化物が挙げられる。表面と内部とが異なる材料で構成されている電子伝導性材料の好ましい実施例としては、カーボン粒子の表面上に上述の障壁層を有する電子伝導性材料、金属粒子の表面上に上述の障壁層を有する電子伝導性材料、及び導電性の金属酸化物又は金属炭化物からなる粒子の表面上に上述の障壁層を有する電子伝導性材料が挙げられる。

40

【0014】

本明細書で開示されるバッテリーの1つの好ましい実施形態において、正極の活物質は、その構成元素としてリチウム及び遷移金属を有する複合酸化物で実質的に構成される。このような複合酸化物の好ましい実施例は、その構成元素としてリチウム、ニッケル及びマンガンを含む複合酸化物である。

【0015】

50

別の好ましい実施形態において、正極は、正極の電位を金属リチウムの電位よりも少なくとも4.5V高くすることが可能な活物質を有する。このような活物質の好ましい実施例は、その構成元素としてリチウム、ニッケル及びマンガンを含む複合酸化物で実質的に構成される活物質である。

【0017】

熔融塩内のカチオンは、例えば、イミダゾリウムイオン、アンモニウムイオン及びスルホニウムイオンから選択された少なくとも1つのカチオンである。このようなカチオンと対イオンとから構成され、上述の温度範囲で液体状態を示す熔融塩が好ましい。

【0018】

本明細書で開示されるバッテリーの1つの好ましい実施形態において、電解質の主要成分は、上述の熔融塩である。このような電解質は、支持電解質を含むことができる。支持電解質として、バッテリーを充電及び放電させるために移動するカチオンを適切に供給することが可能なものが選択され、これはこのカチオンのタイプに従う。例えば、充電及び放電がリチウムイオンの移動を介して行われるバッテリーの場合には、好ましくは様々なリチウム塩の何れかを支持電解質として選択することができる。

【0019】

本明細書で開示されるバッテリーは、リチウムイオンを吸収及び放出することが可能な活物質を有する負極を備えることができる。好ましい実施形態において、この負極は、負極の電位を金属リチウムの電位よりも1V以上高く維持することが可能な活物質を有する。このような活物質の好ましい実施例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるチタン酸リチウムで実質的に構成される活物質である。

【0020】

本明細書で開示される別の発明は、バッテリーを製造する方法に関する。この方法において、障壁層を少なくともその表面上に有する、粒子形状の電子伝導性材料が調製される。この障壁層は、(a)その構成元素として周期律表の2族~6族で第3周期以降の周期内(ホウ素及び炭素を除く)の少なくとも1つの元素を有する酸化物と、(b)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期内(ホウ素及び炭素を除く)の少なくとも1つの元素を有する炭化物と、(c)その構成元素として周期律表の2族~14族で第3周期以降の周期の少なくとも1つの元素を有する窒化物と、(d)タングステンとから選択された少なくとも1つの材料(障壁材料)で実質的に構成される。正極は、この電子伝導性材料と正極活物質とを用いて製造される。バッテリーは、この正極と、10~40の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示す熔融塩を含む熔融塩を含む電解質と、負極とを用いて構築することができる。

【0021】

本方法で使用される電子伝導性材料として、その表面と内部とが実質的に同じ材料で構成されるものを選択することができる。或いは、その表面と内部とが異なる材料で構成される電子伝導性材料を使用することができる。このような電子伝導性材料は、例えば、前記の障壁層からなる微細粒子(例えばナノ粒子)を別の材料からなる粒子(例えばカーボン粒子及び/又は金属粒子)の表面上に付着させることによって得ることができる。すなわち、障壁層は、これらの粒子の表面上に障壁材料の微細粒子によって形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下は、本発明の好ましい実施形態の詳細な説明である。本発明の実施に必要とされるが本明細書では詳細には言及されていない技術的事項(例えば、正極及び負極の活物質の製造方法、熔融塩の製造方法、その他)は、従来技術に基づいて当業者には理解することができる設計変更の問題である点も留意されたい。本発明は、本明細書に開示された技術的詳細及び当該分野において共通する一般的知識に基づいて実施することができる。

【0023】

正極の電子伝導性材料は、電子伝導性材料の少なくとも表面上に所定の材料（障壁材料）で実質的に構成された障壁層を有する。すなわち、電子伝導性材料の少なくとも表面部分は、所定の障壁材料で実質的に構成される。

【0024】

障壁層は、その構成元素として（a）周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族から選択された少なくとも1つの元素を有する酸化物を含むことができる。酸化物内の元素の好ましい実施例は、周期律表の4族～6族の元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W）である。更に、他の好ましい実施例は、周期律表の12族～14族の元素（Zn、Al、In、Tl、Si、Sn、その他）である。

10

【0025】

障壁層を構成する酸化物の特定の好ましい実施例としては、 SnO_2 、 Ti_4O_7 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ （ITO）、 Ta_2O_5 、 WO_2 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 CrO_2 及び Tl_2O_3 がある。これらの酸化物の場合、酸化物内の元素の酸化数が比較的高く、その結果、耐酸化性は良好である。従って、このような酸化物は、正極内の材料（電子伝導性材料）として適切である。

【0026】

更に、障壁層を構成する酸化物の他の好適な実施例としては、 MgO 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 がある。これらの酸化物は、優れた電気化学的安定性を有する。従って、このような酸化物は、正極内の材料（電子伝導性材料）として適切である。

20

【0027】

更に、障壁層は、その構成元素として（b）周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族から選択された少なくとも1つの元素を有する炭化物を含むことができる。このような炭化物内の元素の好ましい実施例は、周期律表の4族～6族の元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びW）である。

【0028】

障壁層を構成する炭化物の好ましい実施例は、カーボン原子が金属原子の稠密構造内の間隙に存在する侵入型構造を導入することができる遷移金属炭化物である。このような構造を有する炭化物を形成できる金属は、少なくとも約1.4の原子半径を有する金属及びバナジウムである。このような炭化物の具体的な実施例は、化学式 MC （Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo及びWから選択された）で表される炭化物、及び化学式 M_2C （Mは、V、Ta、Mo及びWから選択された）で表される炭化物である。

30

【0029】

更に、障壁層は、その構成元素として（c）周期律表の第3周期以降の周期の2族～14族から選択された少なくとも1つの元素を有する窒化物であって、このような窒化物内の元素の好ましい実施例は、周期律表の4族～6族の元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びW）である窒化物、或いは（d）金属タングステンを含むことができる。

【0030】

最も一般的な従来型の正極は、活物質に導電性を与える電子伝導性材料として炭質材料（典型的にはいわゆる導電性カーボン）を有する。本発明者らは、熔融塩の酸化分解が、カーボン製のこのような電子伝導性材料が存在することで促進されることを見出した。

40

【0031】

上述のような、（a）酸化物、（b）炭化物、（c）窒化物、及び（d）金属タングステンから選択された少なくとも1つからなる障壁層によって、電解質の酸化分解に対して本明細書で開示される電子伝導性材料の活性は、少なくともカーボンの活性よりも低いものとすることができる。ここで、電解質の酸化分解に対する活性度は、例えば、障壁層を構成する材料（障壁材料）を有する電極と電解質とを用いて電気化学セルを構築し、正極としての電極と対電極との間に電圧を印加することによって確認することができる（通常

50

は、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）測定が行われる）。電解質が酸化分解を受ける場合には、不可逆電流（酸化分解電流）がセル内で検出されることになる。従って、材料が、以下のこと：すなわち、正極としてカーボンを有する電極を使用する場合と比較してより高い電圧まで酸化分解電流が検出されないこと、又は少なくとも一定の値の酸化分解電流が流れ始める電圧がより高いこと、或いは所与の電圧で検出された酸化分解電流がより小さいことのうちの少なくとも１つを満たす場合には、この材料は、電解質の酸化分解に対してカーボンよりも低い活性を有すると言える。

このような障壁材料を少なくともその表面に有する電子伝導性材料が電解質を含むバッテリー内の正極の構成材料として使用される場合には、カーボンの場合よりも電解質の酸化分解が発生する傾向が少ないことになる。

10

【 0 0 3 2 】

障壁材料の好ましい実施例は、以下の特性を示すものである。すなわち障壁材料は、障壁材料を有する電極を用いて上述の電気化学セルを構築して室温で $100\text{ mV} / \text{秒}$ の掃引速度でサイクリックボルタンメトリー測定を行った場合、印加電圧が 5 V （ Li に対して）に達したときにセルを流れる電流が同じ条件の下でカーボンを有する電極が使用される電気化学セルを流れる電流よりも小さい特性を示すものである。より好ましくは、 5 V （ Li に対して）の印加電圧での電流が、カーボンを有する電極が使用されるセルの電流の約 $1/2$ 以下、更に好ましくは約 $1/10$ 以下、特に好ましくは約 $1/100$ 以下の障壁材料である。

【 0 0 3 3 】

20

本明細書で開示される電子伝導性材料は、少なくともその表面が上述の障壁層で実質的に構成されるようなものとすることができる。１つの好ましい実施形態において、電子伝導性材料の表面及び内部は、（すなわち電子伝導性材料の全体が）実質的に均質な障壁層で実質的に構成される。換言すれば、障壁層は、電子伝導性材料の表面と内部とを連続的に構成する。

【 0 0 3 4 】

更に、本明細書で開示される電子伝導性材料は、表面及び内部の構成材料が異なるようなものとすることができる。例えば、電子伝導性材料は、ある組成の障壁材料で実質的に構成された障壁層が異なる組成の障壁材料からなる粒子表面上に設けられている構造を有することができる。或いは、電子伝導性材料は、ある組成の障壁材料で実質的に構成された障壁層が障壁材料以外の材料からなる粒子の表面上に設けられている構造を有することができる。

30

【 0 0 3 5 】

上述の障壁層構成材料（障壁材料）の中では、例えば SnO_2 、 Ti_4O_7 、 In_2O_3 / SnO_2 （ITO）、 Ta_2O_5 、 WO_2 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 CrO_2 及び Tl_2O_3 といった酸化物、化学式 MC で表される炭化物、化学式 M_2C で表される炭化物、金属窒化物、及び金属タングステンに導電性がある。従って、これらは材料構成部分（表面、内部、その他）又は電子伝導性材料全体として適切である。これらの材料のうちの少なくとも１つで実質的に構成される粒子は、本明細書で開示される電子伝導性材料の好ましい実施例である。更に、これらの材料のうちの少なくとも１つで実質的に構成される表面と、より高い電気伝導度を有する材料で実質的に構成される内部とを有する粒子は、本明細書で開示される電子伝導性材料の別の好ましい実施例である。特定の制限はないが、このタイプの電子伝導性材料の内部を構成する材料の実施例は、一般的な従来の正極における電子伝導性材料として公知のカーボン（例えばカーボンブラックであるいわゆる導電性カーボン）である。電子伝導性材料の内部を構成する材料の他の実施例は、白金（Pt）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）及び銀（Ag）といった高い導電性を有する金属、 Tl_2O_3 、 WO_2 及び Tl_4O_7 といった金属酸化物、並びに WC 、 TiC 及び TaC といった金属炭化物である。

40

【 0 0 3 6 】

更に、上述の障壁層構成材料の中では、例えば、 MgO 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 Zr

50

O_2 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 などの酸化物は実質的に絶縁性がある。このような酸化物で実質的に構成される障壁層を有する電子伝導性材料の場合には、電子伝導性材料の内部は、好ましくは導電性材料で構成される。このタイプの電子伝導性材料の内部を構成する材料として、例えば、導電性障壁材料（例えば Ti_4O_7 ）、導電性カーボン、及び金属のうちの少なくとも1つを選択することができる。

【0037】

本明細書で開示される電子伝導性材料の形態は、通常は粒子である。粒子の形状は、概して、球状、繊維様、又はフレーク様であるのが好ましい。粒子の平均粒径は、例えば約 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。粒子の平均粒径は、好ましくは約 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

10

【0038】

障壁材料以外の材料からなる粒子の表面上に障壁層を備えた構造を有する電子伝導性材料の場合、障壁層の平均厚みは、好ましくは少なくとも約 1 nm 、より好ましくは少なくとも約 5 nm である。障壁層の厚みの上限に対する特定の制限はないが、これは例えば約 100 nm 以下であるように形成することができる。障壁層を構成する材料（障壁材料）が実質的に絶縁性である場合には、障壁層の厚みは、好ましくは約 100 nm より大きくなく、より好ましくは約 30 nm より大きくないように形成される。

【0039】

このような電子伝導性材料は、例えば、絶縁障壁材料のナノ粒子が導電性材料（これは導電性障壁材料とすることができる）からなる粒子の表面に保持されているものとしてすることができる。ナノ粒子は、ナノメートル程度の粒径を有する粒子であり、典型的には約 $5 \sim 100\text{ nm}$ の範囲の平均粒径を有する粒子である。

20

【0040】

表面と内部との構成材料が異なる電子伝導性材料は、例えば、内部を構成するための材料からなる粒子（コア粒子）の表面上に、コア粒子よりも小さい直径を有し且つ表面を構成する材料からなる粒子（表面形成粒子）を付着させて製造することができる。好ましい製造方法の実施例は、加圧中にこれらの粒子の混合物が混合（混練）される方法である。例えば、いわゆるメカノケミカル法を導入することができる。メカノケミカル法は、乾式或いは湿式の何れかとしてすることができる。

【0041】

30

使用されるコア粒子の平均粒径は、例えば、好ましくは約 $50\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは約 $50\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。使用される表面形成粒子の平均粒径は、好ましくはコア粒子の平均粒径の $1/5$ より大きくなく（通常約 $1/5 \sim 1/300$ ）、より好ましくは $1/10$ より大きくない（通常 $1/10 \sim 1/100$ ）。表面形成粒子として好ましくは約 $5 \sim 100\text{ nm}$ （より好ましくは約 $5 \sim 50\text{ nm}$ 、更に好ましくは $10 \sim 30\text{ nm}$ ）の範囲の平均粒径を有するナノ粒子を使用する。このようなナノ粒子を使用して得られる電子伝導性材料は、コア粒子の表面上に稠密で均一な障壁層を有することになる。

【0042】

40

表面及び内部の構成材料が異なる電子伝導性材料を製造する別の方法は、コア粒子及び表面形成粒子が適切な溶媒内に分散されているスラリーが乾燥される方法である。スラリーを乾燥する方法としては、好ましくは噴霧乾燥法を用いることができる。その結果、コア粒子の表面上に表面形成粒子がコーティングされる粒子を得ることができる。必要に応じて、粒子は更に加熱又は焼成することができる。

【0043】

バッテリーが、上述の電子伝導性材料を有する正極と、熔融塩を含む電解質とを備える場合、正極と負極との間を通過するカチオン（すなわち充電及び放電に関連するカチオン）のタイプに関係なく熔融塩の酸化分解を抑制する効果をもたらすことができる。従って、本明細書で開示される技術は、様々なカチオンのいずれかの通過を介して充電及び放電されるバッテリーに適用することができる。このようなカチオンの実施例としては、リチ

50

ウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びセシウムイオンといったアルカリ金属イオン；カルシウムイオン及びバリウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン；マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、銀イオン及び亜鉛イオンといった他の金属イオン；テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン及びトリエチルアンモニウムイオンといったアンモニウムイオン；イミダゾリウムイオン及びエチルメチルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン；ピリジニウムイオン、水素イオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、及びトリエチルスルホニウムイオンが挙げられる。これらの中で好ましいカチオンはアルカリ金属イオンであり、リチウムイオンが特に好ましい。

10

【0044】

バッテリーが、上述の電子伝導性材料を有する正極と有機溶媒を含む電解質とを備える場合、有機溶媒の酸化分解を抑制する効果は、正極と負極との間を通過するカチオン（すなわち充電及び放電に関連するカチオン）のタイプに関係なくもたすことができる。従って、本明細書で開示される技術は、様々なカチオンのいずれかの通過を介して充電及び放電されるバッテリーに適用することができる。有機型電解質は、有機溶媒とLi塩とを含むことができ、ここで有機溶媒は、以下の有機化学物質：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、炭酸ジメチル、エチルメチルカーボネート及び炭酸ジエチルのうちの1つ又は混合物を含むことができ、リチウム塩としては、以下の塩： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiBPh_4 、 LiBOB 、及び $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}$ のうちの1つ又はそれ以上を含むことができる。

20

【0045】

正極の活物質として、上記のカチオンの吸収及び放出（例えば、挿入及び抽出）を行うことができる材料を選択することができ、このことはカチオンのタイプに従う。カチオンを含む組成を有する活物質を使用することが好ましい。例えば、リチウムイオンの移動を介して充電及び放電するバッテリー（典型的にはリチウムイオン二次バッテリー）では、好ましくはその構成元素としてリチウムと遷移金属とを含む種々のリチウム複合酸化物のいずれかをを用いることができる。このような複合酸化物の実施例としては、Li-Ni含有酸化物（ LiNiO_2 など）、Li-Mn含有酸化物（例えば LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 など）、及びLi-Co含有酸化物（ LiCoO_2 など）が挙げられる。

30

【0046】

本明細書では、「Li-Ni含有酸化物」とは、その構成元素としてLi及びNiを有する酸化物だけでなく、Li及びNiに加えて少なくとも1つの他の金属元素（すなわち、遷移金属元素とLi及びNi以外の代表的な金属元素とから選択された少なくとも1つ）を含有する複合酸化物も包含することを意味する。これらの金属元素は、Co、Al、Mn、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La及びCeからなるグループから選択された1つ又は2つ以上のものとしてすることができる。同様に、「Li-Mn含有酸化物」とは、Li及びMnに加えて、少なくとも1つの他の金属元素（例えば、Co、Al、Ni、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La及びCeからなるグループから選択された少なくとも1つの金属元素）を含有する複合酸化物を包含することを意味する。「Li-Co含有酸化物」についても同様である。

40

【0047】

本明細書で開示されるバッテリーの正極は、好ましくは、バッテリーの電解質内の溶融

50

塩の酸化分解が過剰に発生しない範囲内で正極を高電位とすることができる活物質を有する。これは、負極の電位がほぼ固定されている場合、正極の電位が高いほどバッテリー電圧をより高くすることができることに起因する。例えば、正極の電位を金属リチウムの電位よりも少なくとも約4V高く（以下「4V（Liに対して）」のように記述）することができる活物質を有する構成を導入することができる。より好ましい実施形態において、正極は、正極の電位を少なくとも約4.5V（Liに対して）にすることができる活物質を有する。更により好ましい実施形態において、正極は、正極の電位を少なくとも約5V（Liに対して）にすることができる活物質を有する。このような正極電位を実現できる活物質（例えば、正極を充電時にこのような電位にすることができる活物質）を用いることができるのが好ましい。

10

【0048】

本明細書で開示されるバッテリーによれば、少なくとも4V（Liに対して）、或いは少なくとも4.5V（Liに対して）、或いは更に少なくとも5V（Liに対して）の電位まで充電が行われる使用モードにおいても、電解質内の溶解塩の酸化分解を抑制することができる。換言すれば、本明細書で開示される技術を適用する効果は、このような高電位活物質を有する正極の実施形態に関して特に良好に示される。

【0049】

正極活物質の好ましい具体的な実施例は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で表されるリチウム複合酸化物である。式中、 x は、 $0.3 < x < 0.7$ を満足する数字、より好ましくは $0.45 < x < 0.55$ を満足させる数字である。正極活物質の他の好ましい具体的な実施例としては、 $\text{LiMe}^a_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （ Me^a はCo及び/又はNi）、 LiMe^bPO_4 （ Me^b はCr、Co及びCuからなるグループから選択された少なくとも1つである）、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、又は同様のものからなる活物質、並びに ZrO_2 、 ZnO 又は Al_2O_3 のような金属酸化物がLiCoO₂でコーティングされている活物質が挙げられる。或いは、5Vクラス活物質として知られる少なくとも1つの物質を特別な制限もなく選択することができる。

20

【0050】

本明細書で開示されるバッテリーの正極は、電子伝導性材料と上述の活物質とを含む混合物が金属又は同様のものからなる導電性部材の上に保持されている構成を有するようにすることができる。導電性部材（集電体）としては、Al、Ni又はTiのような金属からなるロッド様本体、プレート様本体、フォイル様本体、メッシュ様本体、又は同様のものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料及び活物質を含む混合物の層（活物質含有層）がシート様導電性部材（例えばAlフォイル）の表面上に設けられている構成を使用することができる。活物質含有層は、活物質及び電子伝導性材料に加え、一般に正極で使用される1つ又は2つ以上の種類の他の材料を必要に応じて含むことができる。このような材料の実施例は結合剤である。例えば、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ（ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン）コポリマー（PVDF-HFP）及びその他から選択された少なくとも1つの結合剤を使用することができる。特別な制限はないが、活物質の100質量部に対する電子伝導性材料の使用量は、例えば、1～15質量部の範囲であるようにすることができる。更に、活物質の100質量部に対する結合剤の使用量は、例えば、1～10質量部の範囲にあるようにすることができる。

30

40

【0051】

このような構成を有する正極は、例えば、以下のように製造することができる。すなわち、活物質、電子伝導性材料及び結合剤が適切な溶媒中に所定の比率（質量比）で分散されているスラリーを調製する。このスラリーを導電性部材（例えばAlフォイル）の表面上に塗布する。スラリーの塗布方法としては、ロールコーター、バーコーター、ドクターブレード、又は同様のものを用いるコーティング法、スクリーン印刷法、転写法又は同様のものを必要に応じて導入することができる。スラリーの塗布がより適切に実施できるように、増粘剤（例えばカルボキシメチルセルロース）、pH調整剤、及びその他を必要に

50

応じて用いることができる。その後、スラリーから溶媒を除去し、必要であれば厚み方向に加圧処理を実施する。このようにして、導電性部材の表面上に活物質含有層を有する正極を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

本明細書で開示されるバッテリーの正極の別の実施形態は、活物質、電子伝導性材料、結合剤、及びその他を共に混合し、所定の形状（例えばディスク形状）に圧縮成形することによって得ることができる正極である。結合剤としては、前述のもの又は同様のものを用いることができる。

【 0 0 5 3 】

本明細書で開示されるバッテリーは、例えば、熔融塩を含有する電解質を含む。電解質を構成する熔融塩としては、一般に「常温熔融塩」、「イオン液体」又は同様のものと呼ばれる種々の塩のいずれか、例えばイミダゾリウム塩又はピリジニウム塩などの芳香族カチオンを有する熔融塩、脂肪族四級アンモニウム塩、又はスルホニウム塩のような少なくとも1つの熔融塩を選択することができるが、上記に限定されない。

【 0 0 5 4 】

イミダゾリウム塩の実施例には、：
ジメチルイミダゾリウムイオン、エチルメチルイミダゾリウムイオン、プロピルメチルイミダゾリウムイオン、ブチルメチルイミダゾリウムイオン、ヘキシルメチルイミダゾリウムイオン、又はオクチルメチルイミダゾリウムイオンといったジアルキルイミダゾリウムイオン；

或いは、

1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムイオン、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオン、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオン、又は1 - ヘキシル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオンといったトリアルキルイミダゾリウムイオン；
のようなイミダゾリウムカチオンを有するものである。

【 0 0 5 5 】

このようなイミダゾリウムイオン（カチオン）と共に熔融塩を形成することが可能なアニオンの実施例としては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 及び Br^- がある。

【 0 0 5 6 】

イミダゾリウム塩の具体的な実施例としては、エチルメチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート（EMI - BF_4 ）、エチルメチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド（EMI - TFSI）、プロピルメチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート、1, 2 - ジエチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド（DEMI - TFSI）、及び1, 2, 4 - トリエチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド（TEMI - TFSI）が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

ピリジニウム塩の具体的な実施例としては、1 - エチルピリジニウムイオン、1 - ブチルピリジニウムイオン、又は1 - ヘキシルピリジニウムイオンといったアルキルピリジニウムイオンを有するものである。このようなピリジニウムイオン（カチオン）と上述のアニオンとの間の塩を使用することができる。ピリジニウム塩の具体的な実施例としては、1 - エチルピリジニウム・テトラフルオロボレート及び1 - ピリジニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミドが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

アンモニウム塩の具体的な実施例としては、トリメチルプロピルアンモニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド（TPPA - TFSI）、ジエチルメチルプロピルアンモニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド、及び1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミドが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

スルホニウム塩の具体的な実施例としては、トリエチルスルホニウム・トリフルオロメ

10

20

30

40

50

タンスルホニルイミド (T E S - T F S I) がある。

【 0 0 6 0 】

電解質は、少なくとも1つの上述の熔融塩で実質的に構成される組成を有するようにすることができる。電解質を構成する熔融塩として、例えば、少なくともその一部（好ましくは全体）が $-50 \sim 100$ の温度範囲の少なくとも一部で液体状態を示すものを選択することができる。一般に、 $-30 \sim 80$ の範囲の少なくとも一部で液体状態を示すものを選択するのが好ましい。好ましい熔融塩の実施例は、少なくとも $10 \sim 40$ の温度範囲で液体状態を維持できるものである。より好ましい熔融塩は、少なくとも $0 \sim 60$ （より好ましくは $-10 \sim 60$ 、特に好ましくは $-30 \sim 60$ ）の温度範囲で液体状態を維持できるものである。

10

【 0 0 6 1 】

電解質が2つ又はそれ以上の種類の熔融塩を含む場合、これらの熔融塩のうちの少なくとも1つが上述の温度範囲で液体状態を示すものであるように選択することが好ましい。その2つ又はそれ以上の種類の熔融塩のタイプ及び割合は、これらの混合物が上述の温度範囲で液体状態を示すように選択されることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

本明細書で開示されるバッテリーの1つの好ましい実施形態において、電解質はカチオン供給源としての支持電解質を更に含む。例えば、リチウムイオンの移動により充電及び放電が行われるバッテリー（典型的にはリチウムイオン二次バッテリー）内の支持電解質として、電解質にリチウムイオンを供給することが可能な化合物（リチウム供給源）を選択することができる。このような化合物としては、熔融塩内に溶解するであろうリチウム塩を使用することができるのが好ましい。例えば、リチウムイオンと BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、又は $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のようなアニオンとの間の塩を使用することができる。リチウムイオンと、熔融塩内のアニオンと同じタイプのアニオンとの間の塩を使用することが好ましい。

20

【 0 0 6 3 】

電解質内に含まれる支持電解質の濃度に関する特定の制限はない。例えば、電解質の1リットル当たり $0.1 \sim 5$ モルの支持電解質（リチウム塩など）を含む組成物を使用することができる。この濃度は、少なくとも 10 以上（好ましくは 0 以上）の温度範囲で支持電解質が安定的に溶解できる（すなわち、沈殿などが観測されない）ようにすることが一般的に好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

電解質は、上述のような少なくとも1つの熔融塩と支持電解質（例えばリチウム塩）とから実質的に構成される組成を有するようにすることができる。このような組成を有し且つ上記のような温度範囲で液体状態を示す電解質が好ましい。少なくとも $10 \sim 40$ の温度範囲で液体状態を維持できる電解質が特に好ましい。

【 0 0 6 5 】

更に、電解質は一般的な溶媒（通常は有機溶媒）を含むことができる。このような溶媒として、非プロトン性の溶媒を選択することが一般に適切である。例えば、電解質は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、炭酸ジメチル、及びエチルメチルカーボネートといった一般的なリチウムイオン二次バッテリー電解質の構成成分として使用される非プロトン性溶媒から選択された1つ又は2つ或いはそれ以上の種類の溶媒を含むようにすることができる。

40

【 0 0 6 6 】

特定の制限はないが、電解質がこのような溶媒を含む場合、好ましくは、溶媒含量が熔融塩含量以下であるようにされる。すなわち、電解質中の熔融塩の50質量部に対する溶媒の含量は、50質量部以下であるようにすることができる。更に、電解質内の熔融塩の50質量部に対する溶媒の含量は、15質量部以下、又は5質量部以下、或いは更に1質量部以下であるようにすることができる。このような方法で熔融塩が主要成分であるよう

50

にされる電解質は、本明細書で開示されるバッテリー内の電解質の好ましい実施例である。

【0067】

本明細書で開示されるバッテリーは、前述のカチオンの吸収及び放出（例えば挿入及び抽出）を行うことができる活物質を有する負極を有することができ、このことはカチオンのタイプに従う。このような負極活物質として、アモルファス構造及び／又は黒鉛構造を有するカーボン材料を使用することができる。例えば、天然黒鉛、メソカーボン・マイクロビード（MCMB）、高配向熱分解黒鉛（HOPG）、ハードカーボン及びソフトカーボンのような、リチウムイオン二次バッテリー負極に通常使用される活物質から選択された１種類又は２つ又はそれ以上の種類のものを好ましくは使用できるが、これに対する制限はない。

10

【0068】

本明細書で開示されるバッテリーの負極は、バッテリーの電解質内の熔融塩の分解（例えば還元的分解）が過度に生じないような範囲内で、負極を低電位にすることができる活物質を有するのが好ましい。これは、正極の電位がほぼ一定である場合に、負極の電位が低い程バッテリー電圧をより高くすることができることに起因する。１つの好ましい実施形態において、バッテリーが充電されたときでも負極の電位を約 0.01 V （ Li に対して）以上に維持することが可能な活物質を有する構成を導入することができる。より好ましくは、負極は、負極の電位を少なくとも約 1 V （ Li に対して）にすることが可能な活物質を有する。更により好ましい実施形態において、負極は、負極の電位を少なくとも約 1.2 V （ Li に対して）にすることが可能な活物質を有する。特に好ましい実施形態において、負極は、負極の電位を少なくとも約 1.5 V （ Li に対して）にすることが可能な活物質を有する。このような負極電位を実現可能な活物質を使用することが好ましい。例えば、充電状態（SOC）が約 60% のときに負極電位を少なくとも上記のような電位に維持することが可能な活物質を選択できることが好ましい。SOC が約 100% のときに負極電位を少なくとも上記のような電位に維持することが可能な活物質がより好ましい。

20

【0069】

負極活物質として好ましくは使用できる材料の具体的な実施例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるチタン酸リチウムである。

30

【0070】

本明細書で開示されるバッテリーの負極は、このような活物質が、金属又は同様のものからなる導電性部材上に保持される構成を有するようにすることができる。 Cu 、 Al 、 Ni 又は Ti のような金属からなるロッド様本体、プレート様本体、フォイル様本体、メッシュ様本体又は同様のものは、導電性部材（集電体）として使用できる。例えば、活物質の層（活物質含有層）がシート様導電性部材（例えば Cu フォイル）の表面上に設けられている構成を使用することができる。活物質に加えて、活物質含有層は、一般的には負極で使用される１つ又は２つ或いはそれ以上の種類の他の材料を必要に応じて含むことができる。このような材料の実施例は結合剤である。例えば、正極の活物質含有層の場合と同様の結合剤を使用することができる。特定の制限はないが、活物質の 100 質量部に対する結合剤の使用量は、例えば、約 $1 \sim 10$ 質量部の範囲とすることができる。このような構成を有する負極は、例えば、正極の場合と同じ方法を用いて製造することができる。

40

【0071】

本明細書で開示されるバッテリーは、前述の電解質がこのような正極と負極との間に配置されている構成を有するようにすることができる。或いは、バッテリーは、セパレータが正極と負極との間に配置され、セパレータ内に電解質を含ませた構成を有するようにすることができる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン（PE）又はポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン樹脂からなる多孔性フィルムを使用することができる。更に、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、メチルセルロース（MC）又は同様のものからなる織布又は不織布を使用することができる。

50

【 0 0 7 2 】

本明細書で開示されるバッテリーは、正極の電位が、例えば約 3 ~ 4 . 5 V (L i に対して) (より好ましい実施形態においては約 3 ~ 5 V (L i に対して)) の範囲にあるように使用される二次バッテリーとして好適とすることができる。或いは、バッテリーは、バッテリー電圧 (電極間の電圧) が約 1 . 5 V 以上であるように使用される二次バッテリーとして好適とすることができる。例えば、バッテリーは、このような条件下で使用されるリチウムイオン二次バッテリーとして好適とすることができる。

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

実験例 1 : 電極構成材料に関する検討

10

本実験例は、熔融塩の電気化学的安定性に対する電極を構成する材料のタイプの影響に関して検討を行った 1 例である。

【 0 0 7 4 】

(セル 1 の製造)

T i O₂ ナノ粒子 (平均粒径 : 2 0 n m) 及びポリビニリデンフルオライド (P V D F) を N - メチルピロリドン (N M P) 中で共に混合した。混合物中の T i O₂ : P V D F の質量比は約 7 : 1 であった。混合物を A l フォイル上に塗布した後、乾燥させた。P V D F としては、K u r e h a C h e m i c a l I n d u s t r y C o . , L t d . の製品「 K F ポリマー # 1 1 2 0 」 (登録商標) を用いた。

【 0 0 7 5 】

20

その表面上に保持された T i O₂ を有するアルミニウムフォイルを作用電極とし、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トリフルオロスルホニルイミド (E M I - T F S I) 中に支持電界質として 1 . 2 5 モル / L のリチウム・トリフルオロスルフォニルイミドの溶液を電解質として、3 電極式電気化学セル (セル 1) を構成した。P t をセルの対電極として使用した。参照電極として A g を使用した。

【 0 0 7 6 】

(セル 2 の製造)

A l フォイルの表面上に T i₄ O₇ が保持されている作用電極は、T i O₂ ナノ粒子の代わりに T i₄ O₇ 粒子 (平均粒径 : 1 μ m) を使用したことを除いて、セル 1 と同様に製造した。セル 1 と同様の構成を有する電気化学セル (セル 2) は、この作用電極を使用して

30

【 0 0 7 7 】

(セル 3 の製造)

A l フォイルの表面上に T i C が保持された作用電極は、T i O₂ ナノ粒子の代わりに T i O 粒子 (平均粒径 : 2 μ m) を使用したことを除いては、セル 1 と同様に製造した。セル 1 と同様の構成を有する電気化学セル (セル 3) は、この作用電極を使用して構築された。

【 0 0 7 8 】

(セル 4 の製造)

A l フォイルの表面上にカーボンが保持された作用電極は、T i O₂ ナノ粒子の代わりにカーボン粒子 (アセチレンブラック、D e n k i K a g a k u K o g y o K a b u s h i k i K a i s h a の製品「 H S - 1 0 0 」 (登録商標) 、平均粒径 : 1 μ m) を用いたことを除いて、上述の様に製造された。セル 1 と同様の構成を有する電気化学セル (セル 4) をこの作用電極を使用して構成した。

40

【 0 0 7 9 】

(サイクリックボルタンメトリー測定)

上述のように製造されたセル 1 ~ 4 について、サイクリックボルタンメトリー測定を室温 (約 2 5) 、掃引速度 1 0 0 m V / 秒で行った。測定結果を図 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

図 1 に示されるように、作用電極上にカーボンが保持されていたセル 4 の場合には、金

50

属リチウムに対する電位が4.8Vを超えると、酸化分解電流が急増した。これとは対照的に、 TiO_2 、 Ti_4O_7 又は TiC それぞれが作用電極に保持されていたセル1~3の場合には、酸化分解電流が上昇し始める電位はセル4の場合よりも高かった。具体的には、これらのセルの各々について、少なくとも約5Vまでは酸化分解電流の急上昇は観測されなかった。更に、酸化分解電流の増大の程度もまた小さかった。すなわち、これらの材料が作用電極上に保持されていたセルの場合には、熔融塩の酸化分解電圧（電気化学的安定性）は、カーボンが使用されたセルと比較して高くなった。換言すれば、これらの材料は、熔融塩の酸化分解を促進する作用はカーボンよりも小さかった。

【0081】

実験例2：バッテリーの製造

本実験例は、様々な電子伝導性材料を使用してバッテリーが製造された実施例である。

【0082】

（バッテリー1の製造）

正極は以下のように製造された。すなわち、実験例1で使用された TiO_2 ナノ粒子及び実験例1で使用されたカーボン粒子を約1:10の質量比で共に混合し、窒素雰囲気中でメカノケミカル処理（1300rpm、120分）を行った。従って、 TiO_2 ナノ粒子がカーボン粒子の表面上に保持された粒子（粒子1）が得られた。

【0083】

活物質として $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、電子伝導性材料として粒子1、及び結合剤としてPVDFを共にNMPと混合した。混合物は、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、粒子1、及びPVDFを約85:10:5の質量比で含有した。混合物を厚み約15 μm のAl фоль（正極集電体）の1つの表面上に塗布した。塗布した材料を80℃で乾燥させた後、厚み方向で圧縮を行い、このようにして、約6mg/cm²の活物質含有層を集電体の1つの表面上に形成させたシートを製造した。このシートを4cm×5cmに切断して、正極を得た。

【0084】

更に、負極を以下のように製造した。すなわち、活物質としてチタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）、電子伝導性材料としてカーボンブラック（CB）、及び結合剤としてPVDFを共にNMPと混合した。混合物は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、CB及びPVDFを約85:10:5の質量比で含有した。 $Li_4Ti_5O_{12}$ としては、Japan Pure Chemical Co., Ltd.の製品を使用した。CB及びPVDFとしては、正極の製造に使用されたのと同じものを使用した。混合物を厚み約15 μm のAl фоль（負極集電体）の1つの表面上に塗布した。塗布した材料を80℃で乾燥させた後、厚み方向で圧縮を行い、このようにして、約8mg/cm²の活物質含有層を集電体の1つの表面上に形成させたシートを製造した。このシートを4cm×5cmに切断し、負極を得た。

【0085】

このようにして得られた正極及び負極を使用してバッテリーを構成した。セパレータとしては、4cm×5cmに切断された多孔性ポリエチレンを使用した。更に、電解質としては、EMI-TESIに1.25mol/Lの割合でLiTFSIを添加した後攪拌し混合することにより取得されたものを使用した。正極及び負極は、これらの間にセパレータを備えて活物質含有層が互いに向かい合うように配置した。次いで、正極とセパレータとの境界面、及びセパレータと負極との間の境界面の上に電解質を滴下した。このようにして、カーボン粒子の表面に TiO_2 （障壁材料）が保持された電子伝導性材料（粒子1）を有する正極と熔融塩を含有する電解質とを備えた積層型バッテリー1が製造された。

【0086】

（バッテリー2の製造）

正極の電子伝導性材料としてバッテリー1で使用された粒子1の代わりにセル2内の電極上に保持されたものと同じ Ti_4O_7 粒子を使用した。すなわち、活物質として $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、電子伝導性材料として Ti_4O_7 粒子、及び結合剤としてPVDFをNM

10

20

30

40

50

Pと共に混合した。混合物は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 Ti_4O_7 粒子、及びPVDfを約85:10:5の質量比で含有した。この混合物を使用してバッテリー1と同様に正極1を製造した。次いで、この正極を使用したことを除いてはバッテリー1と同様にバッテリー2を製造した。

【0087】

(バッテリー3の製造)

Ti_4O_7 粒子の代わりに正極の電子伝導性材料としてセル3内の電極に保持されたものと同じTiC粒子を使用した。このこと以外は、バッテリー3はバッテリー2と同様に製造された。

【0088】

(バッテリー4の製造)

Ti_4O_7 粒子の代わりに正極の電子伝導性材料としてセル3内の電極に保持されたものと同じカーボン粒子を使用した。このこと以外は、バッテリー4はバッテリー2と同様に製造された。

【0089】

本実験例で製造されたバッテリーの各々の理論容量は約16mAhであった点に留意されたい。

【0090】

実験例3：充電・放電プロファイルの観測

充電・放電試験を実験例2で製造されたバッテリーの各々について行った。

【0091】

すなわち、室温(25℃)で各バッテリーを1/5Cの電流密度の定電流を用いて3.5V(負極に対して)まで充電し、次いで5分間の休止後、1/5Cの定電流を用いて1.5V(負極に対して)まで放電した。ここで記号「C」は、電流の時間率を表す。1/5Cの電流密度は、バッテリー容量(アンペア時;Ah)に対応する電気量が5時間のうちに供給できる電流密度(アンペア;A)を意味する。ここでは、1/5Cの電流密度は、約3.2mAである。

【0092】

このようにして充電と放電とを行なったときのバッテリーの電圧プロファイルが図2に示される。図2の縦軸は、負極に対する正極の電位(電極間電圧)を示している点に留意されたい。

【0093】

図2に示されるように、電子伝導性材料としてカーボンが使用されたバッテリー4の電圧プロファイルにおいては、不可逆的な平衡域が3.4Vの電極間電圧(対Liの約4.9Vに相当する)近傍で出現し、ここを超えて充電が継続しても電極間電圧は容易には上昇しなかった。このことは、バッテリーに供給された充電電流が熔融塩の酸化分解によって消費されていたこと示唆している。このように、バッテリー4の場合は、リチウムイオンが負極の活物質内に十分に入ることができず、従って、1.5Vの電極間電圧にまで低下する放電時間は短かった(約1時間)。すなわち、バッテリー4の場合、充電及び放電は適切に行うことができなかった。

【0094】

これとは対照的に、図2に示されるように、バッテリー1~3の各々の場合、正常な充電及び放電が可能であった。更に、バッテリー1~3の各々についての充電時間は約4.5~5.5時間であり、各々についての放電時間は約4.5~5.5時間であった。このように、バッテリー1~3の各々について、クーロン効率(充電時間に対する放電時間の比率)は良好であった。これらのバッテリーの各々についての平均バッテリー電圧(電極間電圧)は、約3.1~3.2Vであった点に留意されたい。

【0095】

実験例4：電極構成材料に関する検討

本実験例は、熔融塩の電気化学的安定性に対する電極を構成する材料のタイプの影響に

10

20

30

40

50

関して検討を行った別の例である。

【0096】

(セル5の製造)

セル1内の電極上に保持された TiO_2 ナノ粒子の代わりに TaC 粒子(平均粒径: $5\text{ }\mu\text{m}$)を使用した。これ以外ではセル1と同じ手順が行われ、このようにして TaC が Al フォイルの表面上に保持されている作用電極を製造した。この作用電極を使用してセル1と同じ構成を有する電気化学セル(セル5)を構築した。

【0097】

(セル6の製造)

ITO 粒子(平均粒径: $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{In}:\text{Sn}$ 原子比率 = $1:50$)が TiO_2 ナノ粒子の代わりに使用されたことを除いて、セル1と同様に Al フォイルの表面上に ITO が保持されている作用電極を製造した。この作用電極を使用してセル1と同様の構成を有する電気化学セル(セル6)を構築した。

10

【0098】

(セル7の製造)

金属タングステン粒子(主粒子の平均粒径: $0.1\text{ }\mu\text{m}$)が TiO_2 ナノ粒子の代わりに使用されたことを除いて、セル1と同様に Al フォイルの表面上にタングステン(W)が保持されている作用電極を製造した。この作用電極を使用してセル1と同様の構成を有する電気化学セル(セル7)を構築した。

【0099】

(サイクリックボルタンメトリー測定)

上述のように製造されたセルについて、サイクリックボルタンメトリー測定を室温(約 25°C)、掃引速度 100 mV/秒 で実験例1と同様に行った。測定結果は、図3に示される。

20

【0100】

図3に示されるように、作用電極上に TaC 、 ITO 又は W がそれぞれ保持されていたセル5~7の各々の場合、酸化分解電流の急上昇は、少なくとも約 5 V までは示されなかった。更に、酸化分解電流の増大の程度も小さかった。すなわち、これらの材料は、熔融塩の酸化分解を促進する作用はカーボンよりも小さかった(図1を参照)。

【0101】

更にまた、発明者らはまた、作用電極上に SnO_2 又は ZrO_2 が保持されているセルを使用して同様の実験を行った。結果として、これらの材料についても同様に、熔融塩(EMI-TFSI)の酸化分解を促進する作用がカーボンのものよりも小さいことが認められた。

30

【0102】

実験例5: バッテリーの製造

本実験例は、様々な電子伝導性材料を使用してバッテリーが製造された実施例である。

【0103】

(バッテリー5の製造)

正極の電子伝導性材料としてバッテリー2で使用された Ti_4O_7 粒子の代わりに、セル5内の電極上に保持されたものと同じ TaC 粒子を使用した。これ以外は、バッテリー5はバッテリー2と同様に製造された。

40

【0104】

(バッテリー6の製造)

正極の電子伝導性材料として Ti_4O_7 粒子の代わりにセル6内の電極上に保持されたものと同じ ITO 粒子を使用した。これ以外はバッテリー6は、バッテリー2と同様に製造された。

【0105】

(バッテリー7の製造)

正極の電子伝導性材料として Ti_4O_7 粒子の代わりにセル7内の電極上に保持されたも

50

のと同じ金属タングステン粒子を使用した。これ以外はバッテリー 7 は、バッテリー 2 と同様に製造された。

【0106】

実験例 6：充電 - 放電プロファイルの観測

実験例 5 で製造されたバッテリーの各々について実験例 3 と同様の条件の下で充電 - 放電試験を行った。図 4 に結果を示す。

【0107】

図 4 に示されるように、これらのバッテリーの各々について正常な充電及び放電が可能であった。更に、バッテリーの各々についての充電時間は約 4 . 5 ~ 6 時間であり、各々についての放電時間は約 4 ~ 5 時間であった。このように、バッテリーの各々について、クーロン効率は良好であった。バッテリー 5 及びバッテリー 7 について特に良好な結果が得られた。これらのバッテリーの各々についての平均バッテリー電圧（電極間電圧）は、約 3 . 1 ~ 3 . 2 V であった点に留意されたい。

【0108】

実験例 7：バッテリーの製造

本実験例は、電子伝導性材料として TiC を有する正極と様々な組成を有する幾つかの電解質とを使用してバッテリーを製造した実施例である。

【0109】

（バッテリー 8 の製造）

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート（EMI - BF₄）中に支持電解質として 1 . 25 モル / L の LiBF₄ の溶液を電解質として使用した。更に、正極としては、バッテリー 3 で使用されたのと同じもの（電子伝導性材料として TiC 粒子を有する）を使用した。これ以外は、バッテリー 8 はバッテリー 3 と同様に製造された。

【0110】

（バッテリー 9 の製造）

トリエチルスルホニウム・トリフルオロスルホニルイミド（TES - TFSI）中に支持電解質として 1 . 25 モル / L の LiTFSI の溶液を電解質として使用した。これ以外は、バッテリー 9 はバッテリー 8 と同様に製造された。

【0111】

（バッテリー 10 の製造）

トリメチルプロピルアンモニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド（TMPA - TFSI）中に支持電解質として 1 . 25 モル / L の LiTFSI の溶液を電解質として使用した。これ以外は、バッテリー 10 はバッテリー 8 と同様に製造された。

【0112】

実験例 8：充電 - 放電プロファイルの観測

実験例 7 で製造されたバッテリーの各々について、実験例 3 と同様の条件の下で充電 - 放電試験を行った。図 4 に結果を示す。

【0113】

図 5 に示されるように、これらのバッテリーの各々について正常な充電及び放電が可能であった。更に、バッテリーの各々についての充電時間は約 3 . 5 ~ 6 時間であり、各々についての放電時間は約 3 . 5 ~ 4 時間であった。このように、バッテリーの各々について、クーロン効率は良好であった。バッテリー 9 及びバッテリー 10 について特に良好な結果が得られた。これらのバッテリーの各々についての平均バッテリー電圧（電極間電圧）は、約 3 . 15 ~ 3 . 25 V であった点に留意されたい。

【0114】

本発明の実施例は、熔融塩電解質を有するバッテリーに限定されない。図 6 は、双方が同じ有機電解質を使用する 2 つのバッテリーについての充電 / 放電試験を示す。電解質は、エチレンカーボネート / 炭酸ジメチル / エチルメチルカーボネート（EC / DMC / EMC）の混合物中に溶解された 1 M LiPF₆ であった。電子伝導性材料として黒鉛型

10

20

30

40

50

カーボンを使用する第1のバッテリーは、大きい酸化分解電流で示されるように、電解質の分解を生じた。しかしながら、第2のバッテリー内の電解質の酸化分解は、遙かに小さな酸化分解電流によって示されるように、電子伝導性材料として炭化チタン(TiC)を使用することにより大幅に低減された。本明細書で上述されたものなどの他の電子伝導性材料もまた、有機電解質を有する本発明によるバッテリーに使用することができる。

【0115】

本発明の具体的な実施例を詳細に上述してきたが、しかしながら、これらの実施例は単なる例証に過ぎず、請求項の範囲を限定するものではない。上記で示された具体的な実施例の様々な修正の何れもが請求項で記述される当該技術に包含される。

【0116】

米国特許仮出願シリアル番号60/553,636及び60/614,517は、引用により本明細書に組み込まれる。

【0117】

更に、本明細書及び図面に記載された技術的要素は、単独或いは様々な組み合わせで技術的な有用性を示し、出願時の請求項に記載された組み合わせに限定されない。更に、本明細書及び図面に示された技術は、複数の目的を同時に達成するが、これらの目的のうちの1つを得ることににおいても技術的有用性がある。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】適切な電解質と異なる材料がその上に保持される幾つかの電極とを使用して製造されたセルにおけるサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示すグラフである。

【図2】適切な電解質と異なる電子伝導性材料を有する幾つかの電極とを使用して構成されたバッテリーにおける充電及び放電時に得られた電圧プロファイルを示すグラフである。

。

【図3】適切な電解質と異なる材料がその上に保持される幾つかの電極とを使用して製造されたセルにおけるサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示すグラフである。

【図4】適切な電解質と異なる電子伝導性材料を有する幾つかの電極とを使用して構成されたバッテリーにおける充電及び放電時に得られた電圧プロファイルを示すグラフである。

。

【図5】適切な正極と異なるタイプの幾つかの電解質とを使用して構成されたバッテリーにおける充電及び放電時に得られた電圧プロファイルを示すグラフである。

【図6】有機電解質を有するバッテリーの充電及び放電時に得られた電圧プロファイルを示す図である。

10

20

30

【図 1】

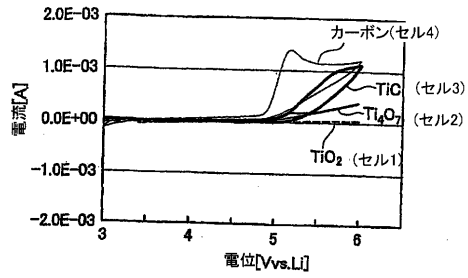


FIGURE 1

【図 3】

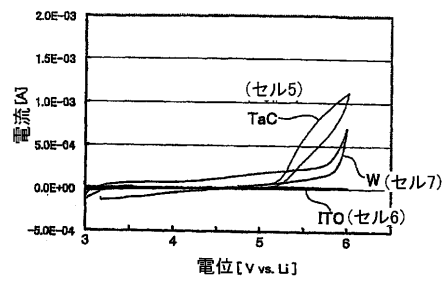


FIGURE 3

【図 2】

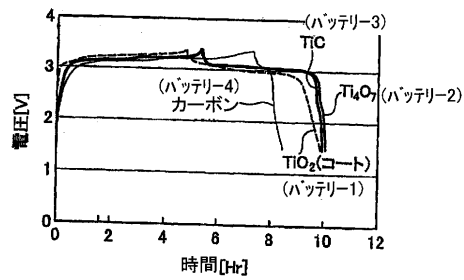


FIGURE 2

【図 4】

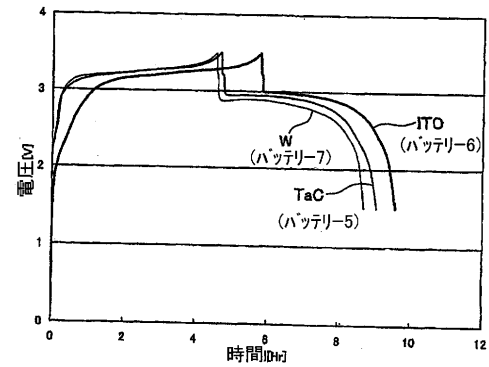


FIGURE 4

【図 5】

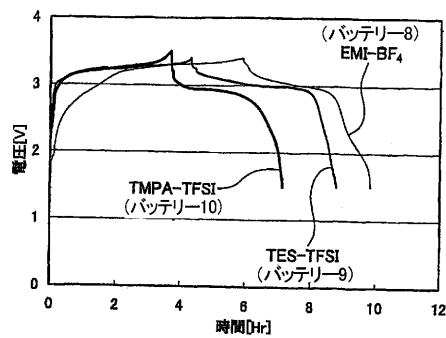


FIGURE 5

【図 6】

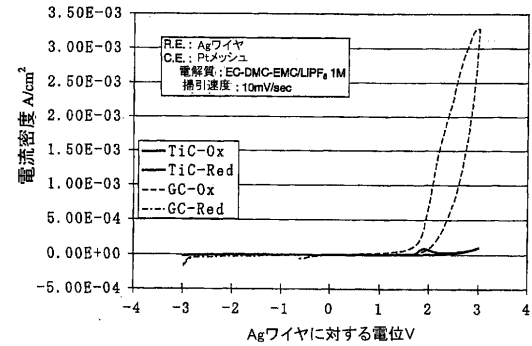


FIGURE 6

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/131 (2010.01) H 0 1 M 4/02 1 0 2

(31)優先権主張番号 11/080,617

(32)優先日 平成17年3月15日(2005.3.15)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 リ ウェン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 5 アン アーバー グリーン ブライアー プールヴァ
ード 3 8 4 5 アpartment 3 3 7シー

(72)発明者 小山 裕
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 松井 雅樹
静岡県裾野市御宿1200

審査官 油科 壮一

(56)参考文献 特開2002-050358(JP,A)
特開平11-260400(JP,A)
特開2003-137547(JP,A)
特開2003-221236(JP,A)
特開平10-083818(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62