

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-517223

(P2010-517223A)

(43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/48 1 O 2	5 H O 1 1
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 3	5 H O 2 1
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	5 H O 2 9
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/36 E	5 H O 5 0
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-546417 (P2009-546417)	(71) 出願人	507028295
(86) (22) 出願日	平成20年1月17日 (2008.1.17)		エナードル、インク
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月16日 (2009.9.16)		アメリカ合衆国、インディアナ州 4 6 2
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/000583		5 6、インディアナポリス、ハーグ ロー
(87) 国際公開番号	W02008/088832		ド 8 7 4 O、ビルディング 7
(87) 国際公開日	平成20年7月24日 (2008.7.24)	(74) 代理人	100095407
(31) 優先権主張番号	60/880,818		弁理士 木村 満
(32) 優先日	平成19年1月17日 (2007.1.17)	(74) 代理人	100109449
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 毛受 隆典
(31) 優先権主張番号	60/881,263	(74) 代理人	100132883
(32) 優先日	平成19年1月19日 (2007.1.19)		弁理士 森川 泰司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	湯本 博幸
(31) 優先権主張番号	60/899,089		アメリカ合衆国、4 6 0 3 7 インディア
(32) 優先日	平成19年2月2日 (2007.2.2)		ナ州、フィッシャーズ、アッシュランド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドライブ 1 2 1 9 7
		最終頁に続く	

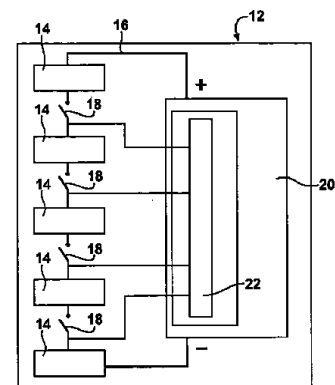
(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウム、およびチタン酸リチウムを含むリチウムセル並びにバッテリー

(57) 【要約】

表面及び該表面上に配置された材料を有するチタン酸リチウムを含むリチウムセルに好適に用いられる活物質が提供される。該物質は、リチウムに対し、0 Vから4 Vの電位の範囲内で電解質とは非反応性である。チタン酸リチウムを含む多様のリチウムセルがまた提供される。チタン酸リチウムは、典型的に一般式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ であって、ここでxは0より大きい。更に、セルモジュールが提供される。該セルモジュールは、複数のリチウムセルを含み、各々は、柔軟い外装を有し、環境中の水分量がコントロールされる環境において組み立てられたものである。

【選択図】 図1

FIG - 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面を有するチタン酸リチウム、及び

前記活物質が電解質中に存在する間、リチウムに対し、0 V から 4 V の電位の範囲内で、電解質とは非反応性である、前記チタン酸リチウムの前記表面に配置された材料、を有する、リチウムセルに好適に使用される活物質。

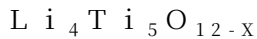
【請求項 2】

前記物質が前記電解質を分解しないことを特徴とする請求項 1 に記載の活物質。

【請求項 3】

前記チタン酸リチウムが下記式で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の活物質。

10



ここで、 x は 0 より大きい。

【請求項 4】

x が 0.02 未満であることを特徴とする請求項 3 に記載の活物質。

【請求項 5】

前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が 4 未満であることを特徴とする請求項 4 に記載の活物質。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の前記活物質を含むリチウムセル。

【請求項 7】

更に電解質を有する、請求項 6 に記載のリチウムセル。

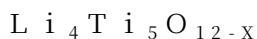
20

【請求項 8】

各々が、チタン酸リチウムを含む電極を、少なくとも 2 つ有するリチウムセルであって、一般的使用状況で 1.3 V 以下には下がらない電極電位を有するリチウムセル。

【請求項 9】

前記チタン酸リチウムが下記式で表されることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウムセル。



ここで、 x は 0 より大きい。

【請求項 10】

x が 0.02 未満であることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウムセル。

30

【請求項 11】

前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が 4 未満であることを特徴とする請求項 10 に記載のリチウムセル。

【請求項 12】

チタン酸リチウム、

リチウムに対し、1.5 V から 3.0 V の電位で分解する電解質、及び、

前記チタン酸リチウム上に配置され、前記電解質によって形成された表面フィルムを有するリチウムセル。

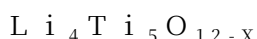
【請求項 13】

40

前記電解質が、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）を含むことを特徴とする請求項 12 に記載のリチウムセル。

【請求項 14】

前記チタン酸リチウムが、下記式で表されることを特徴とする請求項 13 に記載のリチウムセル。



ここで、 x は 0 より大きい。

【請求項 15】

x が 0.02 未満であることを特徴とする請求項 14 に記載のリチウムセル。

【請求項 16】

50

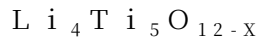
前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が4未満であることを特徴とする請求項15に記載のリチウムセル。

【請求項17】

チタン酸リチウムを含む少なくとも1の電極、及び、非フッ素化バインダーを含む、リチウムセル。

【請求項18】

前記チタン酸リチウムが下記式で表されることを特徴とする請求項17に記載のリチウムセル。



ここで、 x は0より大きい。

10

【請求項19】

x が0.02未満であることを特徴とする請求項18に記載のリチウムセル。

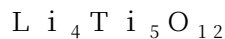
【請求項20】

前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が4未満であることを特徴とする請求項19に記載のリチウムセル。

【請求項21】

少なくとも1の電極を含み、該電極は、

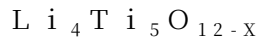
下記式で表される第1のチタン酸リチウム、



及び、

20

下記式で表される前記第1のチタン酸リチウムとは異なる第2のチタン酸リチウム、



ここで、 x は0より大きい、

を有し、

前記第2のチタン酸リチウムは、前記第1のチタン酸リチウムより多量に、前記電極に存在する、リチウムセル。

【請求項22】

前記電極が、前記第1のチタン酸リチウムに対して、前記第2のチタン酸リチウムを少なくとも10%多く含むことを特徴とする請求項21に記載のリチウムセル。

【請求項23】

30

x が0.02未満であることを特徴とする請求項22に記載のリチウムセル。

【請求項24】

前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が4未満であることを特徴とする請求項23に記載のリチウムセル。

【請求項25】

チタン酸リチウム、及び、気体吸収材を含む、リチウムセル。

【請求項26】

前記気体吸収材が、酸化亜鉛、アルミン酸ナトリウム、シリコン、及びそれらの組み合わせからなるグループより選択されることを特徴とする請求項25に記載のリチウムセル。

40

【請求項27】

更に、セパレータを有し、気体吸収材が、前記セパレータによって保持されることを特徴とする請求項25に記載のリチウムセル。

【請求項28】

前記チタン酸リチウム及び前記気体吸収材が、電極を形成するために混合されたことを特徴とする請求項25に記載のリチウムセル。

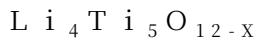
【請求項29】

更に、ケースを有し、前記気体吸収材が、前記ケースによって保持されることを特徴とする請求項25に記載のリチウムセル。

【請求項30】

50

前記チタン酸リチウムが、下記式で表されることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウムセル。



ここで、 x は 0 より大きい。

【請求項 31】

x が 0.02 未満であることを特徴とする請求項 30 に記載のリチウムセル。

【請求項 32】

前記チタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数が 4 未満であることを特徴とする請求項 31 に記載のリチウムセル。

【請求項 33】

前記気体吸収材が、酸化亜鉛、アルミン酸ナトリウム、シリコン、及びそれらの組み合わせからなるグループより選択されることを特徴とする請求項 31 に記載のリチウムセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、リチウムセル及びリチウムバッテリーに関し、より具体的には、リチウムイオンセル及びリチウムイオンバッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

例えばハイブリッド車のような自動車は、原動力を提供するために、複数の推進システムを使用する。最も一般的なハイブリッド車は、ガソリン・電気併用型ハイブリッド車であり、これは、内燃機関 (ICE) 及び電気モータの双方を含む。前記ガソリン・電気併用型ハイブリッド車は、ICE への動力供給にはガソリンを使い、電気モータへの動力供給には電気バッテリーを用いる。前記ガソリン・電気併用型ハイブリッド車は、運動エネルギー獲得することにより、バッテリーを再充電する。該運動エネルギーは、回生制動を通して、又は、進行の際やアイドリングの際に、前記 ICE の出力から提供されてもよい。これは、電力網又はレンジ拡張トレーラー等の外部源によって充電されるバッテリーを使う、純粋な電気自動車に対し、対照的である。

【0003】

前記バッテリーは、通常、例えば、セパレータと共に 2 つの電極間に配置され、イオン伝導性電解液に浸漬された陰極及び陽極の 2 つの異種電極を含む再充電可能なリチウムベースのセルを含む。電氣的エネルギーは、前記 2 つの異種電極の間で生ずる電気化学反応により、前記セル内で生成される。

【0004】

前記バッテリー上に生ずる最大の需要は、バッテリーが、加速中、特に、前記電気モータの開始の際に、前記電気モータを作動するために電流を供給する必要がある際に生ずる。前記電気モータの必要アンペア数は、数百アンペアを超えることがある。必要なアンペア数を供給することができる大半の種類のバッテリーは、大容量を有し、あるいは、大きなパッケージを必要とし、それは、過剰なバッテリー重量やバッテリー費用の増加をもたらす。同時に、そのような高電流は、短時間、通常は数秒間のみ必要とされる。従って、短時間のみ高電流を提供するいわゆる "高速" バッテリーは、通常、ハイブリッド及び純粋な電気自動車のアプリケーションに関し、理想的である。

【0005】

リチウムセル、リチウムイオンセル、又は、リチウムポリマーセル、として特徴付けられることがある、再充電可能なリチウムベースのセルを含む、再充電可能なバッテリーは、高電力生成容量と、ハイブリッド車の経済性を維持しつつ性能基準に合致させるために必要とされる動力及びサイクルライフの潜在能力と、を結びつける。"高電力生成容量"により、再充電可能なバッテリーは、鉛酸蓄電池の 4 倍のエネルギー密度、及び、ニッケルカドミウムやニッケル水素電池の 2 から 3 倍のエネルギー密度を有することとされている

10

20

30

40

50

。リチウムベースのセルを含む再充電可能バッテリーはまた、最も低コストのバッテリーシステムの1つである可能性がある。

【0006】

式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (又は $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) で表されるチタン酸リチウムは、再充電可能なリチウムイオンやリチウムポリマーセルの陰極に使用される、最も有望な材料の1つと考えられる。チタン酸リチウム、すなわち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、非特許文献1により知られている。非特許文献2によって後に発行されたように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、可逆的な電気化学反応をすることが可能であり、一方元素リチウムは、かかる可逆反応を行うことができない。T. Ozhukura (非特許文献3) によって行われた詳細なリサーチの後、チタン酸リチウムは、ロッキングチェアタイプのリチウムセルの陰極材料として用いられると考えられるようになった。実際、Koshibaらの特許文献1は、チタン酸リチウムにおいて、リチウムのチタンに対する様々な比を有するチタン酸リチウムの使用を開示している。より具体的には、特許文献1におけるチタン酸リチウムは、リチウムセルの陽極において、式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ において $0.8 \leq x \leq 1.4$ 及び $1.6 \leq y \leq 2.2$ である。特許文献1は、基本的に $x+y=3$ と特定する。言い換えると、特許文献1は、酸素に対するリチウム及びチタニウムの化学量論量が存在するように、リチウム及びチタンを合わせた量が約3に等しくなる限りにおいて、チタン酸リチウムが、チタンに対し異なる比率のリチウムを含んでもよいことを教示する。Thackerayらの特許文献2はまた、リチウムセルにおいて陰極として用いられるチタン酸リチウムを開示する。該チタン酸リチウムは、化学量論的または欠陥スピネルであって、リチウムの分布は、化合物毎に異なる。

【0007】

可逆的な電気化学反応における作用能力に加え、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はまた、再充電可能なリチウムベースセルにおいて役立つという別の利点がある。例えば、充電及び放出プロセスの間、チタン酸リチウムの特有の低容量変化によって、該チタン酸リチウムは、優れたサイクル特性、すなわち、多くの充電及び放電のサイクルが、セルの悪化を伴わずに生ずることがある。チタン酸リチウムの優れたサイクル特性は、主に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるキュービックスピネル構造に起因する。非特許文献4のScharnerらのデータによると、キュービックスピネル構造(cubic, Sp. gr. Fd-3m (227))における格子パラメータは、充電及び放電の間の極限状態において、 8.3595 から $8.3538 \text{ \AA}$ の間で変化する。この線形パラメータ変化は、約0.2%の容量変化と等しい。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、元素リチウムに対し約1.55Vの電気化学ポテンシャルを有し、式 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される挿入チタン酸リチウムを生成するため、リチウムにインターカレートされてもよく、 $175 \text{ mA} \cdot \text{hrs} / \text{g}$ を含む電気的発電容量までの理論上の電力生成容量を有する。

【0008】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の別の利点は、フラットな放電曲線を有することにある。より具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充電及び放電プロセスは、二層システムの中で生ずる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、スピネル構造を有し、充電の間、岩塩タイプの構造で配列された $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変化する。その結果、充電及び放電プロセスの間の電気的ポテンシャルは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 対の電気化学的均衡によって決定され、リチウム濃度には依存しない。これは、充電及び放電プロセスの間、その構造を維持する、リチウム電源用の大部分の他の電極材料による放電曲線とは対照的である。例えば、 LiCoO_2 のような、大部分の陽極材料における充電相の遷移が予め決められているにもかかわらず、これらの構造の間には、可変の Li_xCoO_2 組成の広範な限度がいまだに存在する。その結果、 LiCoO_2 のような材料の電気的ポテンシャルは、例えば、充電や放電の状況など、 LiCoO_2 におけるリチウム濃度に依存する。よって、電気的ポテンシャルが材料のリチウム濃度に依存する材料における放電曲線は、通常、階段状の曲線となる傾向がある。

【0009】

当該技術分野において、優れた電力生成容量の維持が、優れた電子伝導率と相関してい

るという一般的なコンセンサスがある。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、最も高い酸化度+4のチタンを含み、それは、非常に低い電子伝導率と相関がある。類似化合物における電子伝導率は非常に低いため、それらの多くの化合物は、境界の誘電体であるか又は絶縁体である。このため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電力生成容量は、理想より低い。前述のように、特許文献1及び特許文献2におけるチタン酸リチウムに関して、同様のことが当てはまる。

【0010】

通常、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電子伝導率は、非特許文献5に開示されたように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を3d元素と共にドーピングすることによって改良される。例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と LiCrTiO_4 との間の固溶体と考えられる、 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ の電子伝導率は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電子伝導率より高い。しかし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるチタンイオンに代替されたクロムイオン量の増加はまた、クロムイオンの存在に起因する電気的不活性によって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と比較すると、可逆的な電力生成容量を減少させる。クロムイオンの存在は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の面積比インピーダンス(ASI)及び速度能力と比較すると、ASIを低下させ、速度能力を増加させる。

10

【0011】

チタン酸リチウム中のチタンを置換する他の試みは、類似する欠点を示す。例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるチタンの、バナジウム、マンガン、及び鉄への置換は、第1の充電-放電サイクルの間、可逆的な電力生成容量における著しい損失をもたらす(非特許文献6参照)。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第5,545,468号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2002/0197532号明細書

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】A. Deschanversら(Mater. Res. Bull. 第6巻、1971年、699ページ)

【非特許文献2】K. M. Colbowら(ジャーナル・オブ・パワーソース、第26巻、第3号/第4号、1989年5月16日、397~409ページ)

30

【非特許文献3】T. Ozhukuら(ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ、第142巻、第5号、1995年、1431~1435ページ)

【非特許文献4】Scharnerら(ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ、第146巻、第3号、1999年、857~861ページ)

【非特許文献5】Nakayamaら(Solid State Ionics、第117巻、I. 第3~4号、1999年2月2日、265~271ページ)

【非特許文献6】P. Kubiak, A. Garsia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P. -E. Lippens, J. -C. Jumas著、"Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion. Influence of the substitution Ti/V , Ti/Mn , Ti/Fe " (ジャーナル・オブ・パワーソース、第119~121巻、2003年6月1日、626~630ページ)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

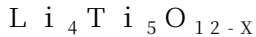
前述の観点を考慮し、チタン酸リチウムの特徴である、可逆的な電力生成容量を維持しつつ、卓越した電子伝導率を示すよう改良された、チタン酸リチウムを提供することが望まれている。また同様に、該チタン酸リチウムを含む、リチウムベースのセル及びバッテリーを提供することが望まれている。

50

【課題を解決するための手段】

【0015】

主題の発明は、下記式を有するチタン酸リチウムを提供する。



ここで、 x は、0 より大きい。前記主題の発明は更に、チタン酸リチウムの生成方法を提供する。前記方法は、二酸化チタン及びリチウムベース成分の混合物を提供するステップを含む。前記混合物は、上記式を有するチタン酸リチウムを生成するための還元剤を含む、気体雰囲気下で焼結される。前記主題の発明は、更に、電解質、陰極、および陽極を含むリチウムベースのセルを含む。陰極及び陽極のうちの少なくとも1つは、上記式を有するチタン酸リチウムを含む。

10

【0016】

前記主題の発明は、更に、リチウムセルに用いられる活物質を提供する。前記活物質は、表面を有するチタン酸リチウムを含む。材料は、チタン酸リチウムの表面上に配置される。該材料は、前記活物質が電解質中に存在する間、リチウムに対し、0 V から 4 V の電位の範囲内で、電解質とは非反応である。

【0017】

前記主題の発明は、更に多様なリチウムセルを提供する。1つの実施態様においては、リチウムセルは、少なくとも、各々がチタン酸リチウムを含む2つの電極を有する。該リチウムセルは、一般的に1.3 V 以下に下がらない使用状況での電極電位を有する。別の実施態様においては、リチウムセルは、チタン酸リチウム、リチウムに対して1.5 V から3.0 V の間の電位で分解する電解質、及び、チタン酸リチウム上に配置される表面フィルムを含む。該表面フィルムは、電解質によって形成される。別の実施態様においては、リチウムセルは、少なくとも1つのチタン酸リチウム含有電極、及び、非フッ素化バインダーを含む。更に別の実施態様においては、リチウムセルは、少なくとも1つの電極を含む。前記電極は、第1のチタン酸リチウム、及び、第1のチタン酸リチウムとは異なる第2のチタン酸リチウムを含む。前記第1のチタン酸リチウムは、一般式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であり、前記第2のチタン酸リチウムは、一般式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ で表され、ここで、 x は0 より大きい。前記第2のチタン酸リチウムは、前記第1のチタン酸リチウムよりも、前記電極内に多量存在する。別の実施態様においては、リチウムセルは、チタン酸リチウム及び気体吸収材を含む。

20

30

【0018】

前記主題の発明は、更にセルモジュールを提供する。該セルモジュールは、各々が柔軟な外部包装を有しており、含水量がコントロールされる環境において組み立てられた複数のリチウムセルを含む。

【0019】

上記式で示されたように、前記チタン酸リチウムは酸素が欠乏しており、それによって、通常、化学量論的なチタン酸リチウムの電子伝導率より2桁超えて、前記チタン酸リチウムの電子伝導率が増加する。一方、ドーピングの際、通常生ずる可逆的な電力生成容量の損失の回避は、より高い電子伝導率を提供する原子を有するチタン酸リチウムにおけるチタンを置換するために行われる。このように、本発明のチタン酸リチウムは、ガソリン電気ハイブリッド車における電気モータの動力源である、再充電可能なバッテリーに用いられる、リチウムベースのセルに好適であり、本発明のチタン酸リチウムは、実質的に、リチウムベースのセルのパフォーマンスを改良することにより、エネルギー源の保全に貢献する。

40

【0020】

ここに添付されている図面に関連して検討される際、後述する詳細な記述を参照することにより同様のことがより良く理解され、本発明における別の利点が直ちに評価されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0021】

50

【図 1】リチウムベースのセルを含む再充電可能なバッテリーの概略図である。

【図 2】図 2 の再充電可能なバッテリーを含む自動車の概略図を示す。

【図 3】チタン酸リチウムにおける、チタンに対するリチウムの比、チタン酸リチウムにおけるチタンの価数の関係を、菱形で表示したスピネル構造、正方形で表示した非スピネル構造、黒塗表示した、インターカレートされたリチウムイオンを含む、チタン酸リチウムで示す、チタン酸リチウムの組成-原子価の略図を示す。

【図 4】表 2 における比較例 1 に従って合成された、従来技術の通常の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の X 線回折スペクトルである。

【図 5】表 1 における実施例 2 に従って合成された、本発明の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.985}$ の X 線回折スペクトルである。

【図 6】表 1 における実施例 2 に従って合成され、四探針法により測定された、本発明の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.985}$ に対して測定された $\log(\sigma)$ 対 $1/T$ の依存関係をグラフで示したものである。

【図 7】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が水素／アルゴンガス混合物 ($4.81 \text{ vol. \% H}_2$) によって還元される焼結ステップの動的曲線であり、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ での一定の温度増加における加熱の際の温度にて、水素濃度の依存性を表したものである。

【図 8】図 7 の $\log(x)$ 対 $1/T$ 座標（ここで、 x は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ における x である）における焼結ステップの動的曲線である。

【図 9】電力生成容量 (mAh) 対、本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ （ここで、対極はリチウム金属である）を伴う電極を含むセルのサイクル数の依存性をグラフで示したものである。

【図 10】本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ （ここで、対極は、リチウム金属である）を伴う電極を含むセルの第 1 の放電を示すグラフである。

【図 11】本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ （ここで、対極は、リチウム金属である）を伴う電極を含むセルの第 2 の充電を示すグラフである。

【図 12】本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ （ここで、対極は、リチウム金属である）を伴う電極を含むセルの 382 番目の放電を示すグラフである。

【図 13】本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ （ここで、対極は、リチウム金属である）を伴う電極を含むセルの 382 番目の充電を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明のチタン酸リチウムは、リチウムベースのセルにおいて有用である。本発明のチタン酸リチウムを含むリチウムベースのセルは、多くのアプリケーションにおいて有用であるが、特に、ハイブリッド自動車又は電気自動車 10 等の、自動車 10 に関する再充電バッテリーに有用である。しかしながら、リチウムベースのセルは、非再充電バッテリーにも使用可能である。再充電可能なバッテリーは、自動車 10 の電気モータの動力源である。リチウムベースセルはまた、リチウムイオンセルとしても知られている。リチウムイオンバッテリーはまた、第 2 のバッテリーとして呼ばれ、またその逆もある。しばしば、リチウムイオンバッテリーは特に、下記において更に記述されるように、リチウムイオンが正及び負の電極の間で動くため、ロッキングチェアタイプのバッテリーと呼ばれている。

【0023】

前記リチウムベースのセルは、電解質、陰極、及び陽極を含む。前記陰極及び陽極の詳細内容が、本発明の詳細説明における電極（又は複数の電極）の詳細内容と置き換え可能である。前記リチウムベースのセルに用いられる前記電解質は、通常、有機電解質及び／又は非水リチウムイオン伝導性の電解質であり、当該技術分野で知られている。本発明の目的上、好適な電解質は、以下に更に詳細に記述される。通常、陰極及び陽極の少なくとも 1 つが、本発明におけるチタン酸リチウムを含む。例えば、前記リチウムベースのセルは、更にはリチウムセルとして定義されることがあり、そこでは、陽極は、本発明のチタン酸リチウムを含む。前記チタン酸リチウムは、通常、陽極の総重量を基準とすると、陽極中に少なくとも 80 重量割合で含有され、より一般的には、80～90 重量割合で含有

10

20

30

40

50

され、最も一般的には、８２重量割合で含有されている。前記チタン酸リチウムに加え、前記リチウムセルにおける陽極はまた、通常、前記陽極のバランスを埋め合わせるポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）バインダー剤（又は接着剤）のような、バインダー剤（又は接着剤）と共に、カーボンブラックのような導電剤を含む。より具体的には、前記カーボンブラックは、陽極の総重量を基準とすると、８～１０の重量割合で通常含有され、より一般的には、約８重量割合で含有される。また、バインダー剤は、陽極の総重量を基準とすると、８～１２の重量割合で含有され、より典型的には、１０の重量割合で含有される。リチウムセル中の陰極は、通常、リチウム金属又はマグネシウムまたはアルミニウムと共に存在するリチウム合金である。

【００２４】

あるいは、リチウムベースのセルは、更にリチウムイオンセルやリチウムポリマーセルの１つとして定義付けることができ、そこで、陰極は、前述で規定した量の本発明のチタン酸リチウムを含む。

【００２５】

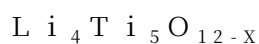
ハイブリッド車又は電気自動車１０に用いられる再充電可能なバッテリーにおいて使われる場合、前記セルは、図１及び図２で、１４で表されるように、バッテリーパックにおいて通常使用される。バッテリーパック１４は、通常、重複する関係における各列に沿って、相互に連結し広がっているセルの４つの列を含む。各列は、通常、セルの５つの堆積を含む。しかし、バッテリーパック１４内のセルの他の構造が同様に使用可能である。バッテリー及びセルの他の構造が更に下記に記述される。

【００２６】

当該技術分野で知られているように、再充電可能なバッテリーは、通常、自動車１０に動力供給するために十分なエネルギーを提供するため、回路で接続された複数のバッテリーパック１４を含む。図１及び図２で示されたように、前記回路は、回路１６中に配置されたスイッチ１８及びバッテリーマネジメントシステム２０で構成される。前記バッテリーマネジメントシステム２０は、バッテリーパック１４中のセルからのエネルギー利用をコントロールし再充電するために、スイッチコントロール及びインターフェース回路２２を含む。

【００２７】

本発明における、前記チタン酸リチウムは、下記の式を有する。



ここで、 x は０より大きい。通常、 $0 < x < 0.02$ である。言い換えると、本発明のチタン酸リチウムは、酸素が不十分であり、それは、前記式において酸素が不十分ではない、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のチタン酸リチウムと比べると、卓越した電気伝導率を有する。同時に、本発明のチタン酸リチウムにおけるリチウム濃度は、酸素が不十分でないチタン酸リチウムと変わらない。結果として、本発明のチタン酸リチウムに期待される可逆的な電力生成容量は、化学量論量の酸素を含むチタン酸リチウムの可逆的な電力生成容量と変わらない。

【００２８】

酸素不足の結果としての電気伝導率への影響は、チタン酸リチウムにおけるチタンの酸化状態、すなわち価数の変化に起因する。より具体的には、＋３の酸化状態のチタン原子を含むチタン酸リチウムは、金属様材料の特徴である高電子伝導率を示し、一方、＋４の酸化状態のチタン原子を含むチタン酸リチウムは、誘電性材料の特徴である低電子伝導率を示す。図３を参照すると、様々な種類のチタン酸リチウムの酸化状態は、チタンの価数としての垂直 $v(\text{Ti})$ 軸に表されている。このように、図３は、より低い電子伝導率に対応したより高い $v(\text{Ti})$ と共に、多種のインターカレーションの状態における、多種のチタン酸リチウムの相対的な電子伝導率を示す。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、＋４の酸化状態であるチタン原子を有するチタン酸リチウムの具体例を示す。

【００２９】

電気化学的なインターカレーション又は従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充電の間、スピネルから”岩塩”タイプへの相転移が生じ、そこで、３つのリチウム原子が、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を

10

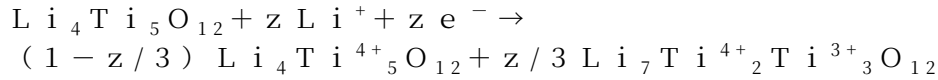
20

30

40

50

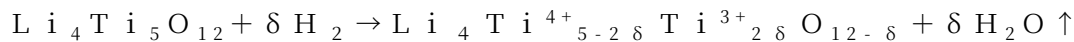
生成するために、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にインターカレートされる。 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、図 3 に示されたように、また下記の式で表されるように、インターカレーションの間、+4 の酸化状態から +3 の酸化状態の従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のチタン原子の変換によって、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ より高い電子伝導率を有する。



ここで z は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にインターカレートされたリチウム原子の数を表す。このようにして、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、インターカレーションの状態に基づく多様な電子伝導率を示し、低い及び高い電子伝導率ゾーンは、インターカレーションの間に存在し、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の間の電子伝導率における異種の差に起因して放電する。従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の不十分な電子伝導率は、完全な充電を遮るとともに、低電流によってセルの初期の "トレーニング" を引き起こす。これらの状況は、高速アプリケーション用の従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の使用における機会を極端に限定する。

【0030】

本発明に従えば、下記の関係が存在するという驚くべきことが発見された。



【0031】

事実、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が減少し $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ が生成されることにより、充電による補償によって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるチタン原子が +4 酸化状態から +3 酸化状態へと変化し、それにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ の増加した電子伝導率が示され、一方、チタン酸リチウムにおける、リチウム及びチタン原子の数は変化しない。別の言い方をすれば、本発明におけるチタン酸リチウムにおけるチタンの平均価数は、4 未満である。上記の発見の実践的結果は、チタン酸リチウムが、充電前に誘電材料における電子伝導率に近い電子伝導率を示す従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とは対称的に、高速アプリケーションに有利な従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と比較して、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ 及び $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ の異なるゾーンが充電及び放電プロセスのためのより均一な媒体を示すように、充電及び放電の全プロセスにおいて、電子伝導率で、それほど極端でない変化を示すことである。

【0032】

電気化学的に活性なリチウム及びチタン原子は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にあるのと同様に同数存在するため、期待される可逆的な電力生成容量は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に関してと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ に関してとは同じである。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ はまた、優れたサイクル特性を有する、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同じスピネル構造を保有する。前述のように、通常、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同じスピネル構造を有するチタン酸リチウムを維持するためには、 $0 < x < 0.02$ である。より具体的には、図 3 を参照すると、本発明のチタン酸リチウムは、インターカレート状態の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を示す "B" の位置で酸素欠乏性を有するため、+4 の酸化状態から +3 の酸化状態への $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるチタン原子の変化に起因して、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を図 3 で "A" で表される位置へシフトさせる。 x の値は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同じスピネル構造を維持すべく、限定されている。その理由は、構造 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のチタン酸リチウムは、+3 の酸化状態のチタン量が多すぎる場合に、形成されるからである。 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、空間群が $\text{Pbnm} (62)$ の斜方晶系の結晶構造を有している。 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、所定のアプリケーションには好適である可能性はあるにもかかわらず、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ へのインターカレートに比べると、その構造へより多くのリチウムをインターカレートできる能力、及び、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が、卓越したサイクル特性を提供する、インターカレートされた状態及び脱離された状態の間で、 8.3595 から $8.3538 \text{ \AA}$ の低容量変化を示すという事実起因して、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のスピネル構造が好まれる。

【0033】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を形成する方法は、二酸化チタン及びリチウムベースの成分の混合物を提供するステップを含む。二酸化チタンは、酸化チタン水酸化物（例えば、 $\text{Ti}(\text{OH})_{2x}\text{O}_{2-x}$ ）のいずれの形でも、ルチルの形、及び、アナターゼの形の双方でも用いられ

る。通常 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の形成に用いられるいずれのリチウムベースの成分も使用される。通常、リチウムベースの成分は、リチウムカーボネート、リチウムハイドロオキシド、リチウムオキシド、及び、それらの組み合わせのグループから選択され、また前記リチウムベースの成分は、通常少なくとも 99% 純粋である。リチウム塩又は有機酸を同様にして使用することができる。通常、リチウムベース成分及び酸化チタンは、本発明の最終チタン酸リチウムの原子比率で $\text{Li} / \text{Ti} = 0.8$ を確保するために必要な量で、混合物中に存在する。

【0034】

前記混合物は、二酸化チタンを含み、前記リチウムベースの成分は、チタン酸リチウムを形成する還元剤を含む気体雰囲気中で焼結される。より具体的には、前記混合物は、少なくとも 450℃ の温度、より典型的には、約 500～925℃ の温度、最も典型的には、約 700～920℃ の温度で、少なくとも 30 分間、より典型的には約 60～180 分間、焼結される。

【0035】

前記還元剤としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ における酸素を還元することができるいずれの剤でもよく、通常、水素、炭化水素、一酸化炭素及びそれらの組み合わせからなるグループより選択される。前記還元剤としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を十分に還元して $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を生成するためには、通常、気体雰囲気中に、容量で少なくとも 0.1% の濃度で存在し、より典型的には、容量で約 1～100% 存在する。

【0036】

前記還元剤に加え、前記気体雰囲気は、典型的に、不活性、不活発ガス、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される別のガスを含む。焼結中の望まない副反応を防止するため、また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ へ不純物が導入されるのを防止するため、希ガスのような、いずれのイナートガスも使用可能である。使用可能な不活性ガスは、例えば、純窒素である。

【0037】

本発明における他の実施例がここに記述される。特に、リチウムセル（又はリチウムイオンセル）及びリチウムバッテリー（又はリチウムイオンバッテリー）の他の種類がまた主題の発明により提供される。通常、前述のように、リチウムセル又はバッテリーは、正（例えば、陰極）及び負（陽極）の電極を含む。一般的に、正及び負の電極は、上記に記述され例示されたような、リチウム又はリチウムイオンを遮蔽することが可能な 1 または複数の材料を含む。

【0038】

1 つの実施例においては、負の電極は、リチウム種の、例えば、リチウム遷移金属酸化物、金属電流収集材、例えば、銅箔、接着剤（又はバインダー／バインダー剤）の、例えば、P V D F、スチレンブタジエンゴム（S B R）、等、及び、随意に、カーボンブラック等の、導電剤／補助剤を可逆的に塞ぐことが可能な活物質を含むプレートである。

【0039】

1 つの実施例においては、正の電極は、リチウム種、金属電流収集材、接着剤、典型的には、補助導電剤を塞ぐことが可能な活物質を含むプレートである。前記正の電極の前記活物質は、負の電極の活物質と同じでもよく、又は異なってもよい。さらには、前記正の電極の金属電流収集材は、前記負の電極のものと同じでもよく、又は異なってもよい。またさらには、正の電極の接着剤は、負の電極のものと同じでもよく、又は異なってもよい。もし採用されるのであれば、正の電極の補助導電剤は、負の電極の補助導電剤と同じでもよく、異なってもよい。

【0040】

本発明の目的上、好ましいリチウム遷移金属酸化物の具体例としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFe_2PO_4 、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定はされない。随意に、チタン、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガン、及びこれらの組み合わせが、当業者が理解される限りにおいて、遷移金属サイト

のドーピングに用いられる。正及び／又は負の電極は、例えば、コイル及び／又はラミネートされた構成／構造などの、プレート構造以外の当業界で知られる他の構成であってもよい。

【0041】

前記リチウムセル又はバッテリーはまた、前述された電極を含む。通常、前記電極は、非水タイプの溶剤で溶解するリチウム塩を含む。非水タイプの溶剤は、完全な液体形態でもよく、完全な固体でもよく、又は完全な液体及び固体の間のゲル形態であってもよい。好ましい液体電極は、アルキルカーボネート、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、環状エチレン、環状エステル、グライム、ラクトン、ギ酸塩、エステル、スルホン、硝酸塩、オキサゾリジノン、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定はされない。固体電極として用いられる好適なポリマーとしては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリメチレンーポリエチレンオキシド（MPEO）、PVDF、ポリホスファゼン（PPE）及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらには限定されない。好適なリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらには限定されない。前記電極は、当業者に理解される限りにおいて、上記に記述され例示されたような、多種の成分の組み合わせを含んでよい。

【0042】

液体タイプ及び／又はゲルタイプの電極が採用される場合には、正及び負の電極間には典型的にセパレータが配置され、前記電極は、セル内の短回路を防止するため、該セパレータによって保持される。前記セパレータは、当該技術分野で知られているいかなるタイプのものでもよい。1つの実施態様においては、例えば、微小孔ポリエチレン及び／又はポリプロピレンのようなポリオレフィン薄膜が、前記セパレータとして用いられる。他の実施態様においては、セラミックのセパレータが採用される。1の実施態様においては、リチウムイオンバッテリーは、前記セパレータ（随意的に）と共に、負極プレート及び正極プレートを有し、コイル構造及びラミネート構造の間に配置される。前記電極は、その中に浸漬され、前記バッテリーは、金属のケース又は金属でラミネートされたケースに配置され、密閉される。

【0043】

前述されたように、銅箔は、一般的に、負の電極プレート用の電流収集材として用いられる。一般的に、負の電極プレートを準備するために、スラリーが前記銅箔上に適用され、乾燥され、圧縮される。前記スラリーは、活物質、接着剤、及び、任意的に、導電補助剤を含む。前述した電流コレクタは、ニッケル、チタン、ステンレススチール、アルミ、及び銅、等が挙げられるがこれらに限定されることはなく、また前述のように、後者のほうが一般に好適であるが、これらを含む、他の金属及び／又は合金から作製可能である。更には、前記電流コレクタは、例えば、シート、細片、薄片、メッシュ、ネット、発泡メタルプレート等、多種の形状に製造される。

【0044】

通常、上記に記述され例示されたように、本発明におけるチタン酸リチウムすなわち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ が負極用の活物質として使用される。上述されたように（又は触れられたように）、前記チタン酸リチウムは、充電に伴う小さな容積変化に起因して、卓越したサイクル特性を有する。現代のリチウムセル及びバッテリーにおいては、電極の分解還元を通すフィルムは、一般的に、グラファイト表面上に形成され、例えば、前記セル又はバッテリー内の負の電極として用いられる。かかるフィルムは、電極が更に分解されるのを抑止する。しかし、チタン酸リチウムは、一般的に、グラファイト表面上に形成されたフィルムは有していないと考えられる。よって、チタン酸リチウムの表面電位が1.2V（対 Li^+/Li ）以下に下がっている場合、大量の電極が分解還元をし、サイクル特性にネガティブに影響する気体を発生すると考えられる。また前記バインダーは、チタン酸リチ

ウムの表面電位が1.2 V以下に落ちている場合、同様に還元され得ると考えられる。これらの起こりえる問題の幾つかを軽減するため、チタン酸リチウムを使用する場合には、通常、負の電極は、正の電極と同等かそれ以上の容量を持つことが必要である。

【0045】

本発明はまた、ここに記述されたような、リチウムセルに好適に使用される活物質を提供する。活物質は、表面、及び該チタン酸リチウムの表面に配される材料を有するチタン酸リチウムを含む。前記材料は、一般的に、活物質が電解質の存在のもと、リチウムに対する電位が、0 Vから4 Vの範囲内で電解質と反応しない。前記チタン酸リチウムは、上記に記述され例示されたように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ である。通常、一旦生成されると、前記材料は、前記電解質を分解しない。前記材料は、表面フィルム又は単にフィルムとも呼ばれる。

10

【0046】

1つの実施態様において、上記に記述され例示されたように、本発明のリチウムセルは、少なくとも、2つの電極を有し、各々がチタン酸リチウム、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を含む。前記リチウムセルは、1.3 V以下には落ちない一般的使用状況において、電極電位を有する。別の実施態様においては、本発明のリチウムセルは、上記に記述され例示されたような、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ 等のチタン酸リチウム、リチウムに対する電位が1.5 Vから3.0 Vの電位で分解する電解質、及びチタン酸リチウム上に配置される表面フィルムを含む。前記表面フィルムは、上述されたように、電解質によって形成される。前記表面フィルムは、電解質及びチタン酸リチウムの間の直接的な接触を防ぐことにより、電解質の更なる分解を防ぐ。1つの実施態様において、前記電解質は、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)を含む。有り難いことに、表面フィルムが形成される限り、 LiBOB に追加して、又はこれに変わる他の好適な電解質が同様に使用可能である。

20

【0047】

本発明はまた、上記に記述され例示されたような、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ 等のチタン酸リチウムを含む少なくとも1つの電極を含むリチウムセルを提供する。1つの実施態様において、前記リチウムセルは、上記に記述され例示されたように、少なくとも2つの電極を雄士、該電極の各々が、チタン酸リチウム、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を含む。いずれか一方の実施態様において、更に前記リチウムセルは、非フッ素化バインダーを含む。該バインダーは、その構成においてフッ素を含まない。好適な非フッ素化バインダーとしては、本発明の目的上、例えば、SBR等、フッ素を含まない、上記に記述され例示されたような、バインダー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの実施態様においては、非フッ素化バインダーは、通常、上記に記述され例示されたようなバインダーの使用と同様に、1の電極又は電極対において用いられる。

30

【0048】

特定の実施態様において、1の電極又は電極対は、第1のチタン酸リチウム及び第1のチタン酸リチウムとは異なる第2のチタン酸リチウムを含む。第1のチタン酸リチウムは、上述したように、式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であり、第2のチタン酸リチウムは、上記に記述され例示されたような、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ で本発明のそれである。所定の実施態様においては、第2のチタン酸リチウムは、少なくとも電極の表面部分に配され、より好ましくは、電極の表面の大部分に配され、また、最も好ましくは、電極の全表面に配されていることである。従って、第2のチタン酸リチウムは、通常、第1のチタン酸リチウムの量より多く、電極に存在する。例えば、所定の実施態様において、電極は、前記第1のチタン酸リチウムと比較すると、重量基準で、少なくとも10%多く第2のチタン酸リチウムを含有する。更には、チタンの触媒反応が減少され、また前記バインダー及び電解質の分解は、上記に記述され例示されたように、第2のチタン酸リチウム、すなわち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を採用することにより避けることができる。さらにまた、充電によって、負の電極電位の過大下落が、第1のチタン酸リチウムの代わりに、第2のチタン酸リチウムを使用することにより、防止される。

40

50

【0049】

例えば前述したような所定の実施態様においては、非フッ素化バインダーが採用される。これは、例えば、P V D F、P T F E等、それらの構成中にフッ素を含むバインダーである、フッ素タイプ又はフッ素化バインダーは、特に還元に対して弱いと考えられているからである。例えば、フッ素化バインダーは、フッ化水素（H F）等を分解し、及び生成するという可能性がある。H Fは、当該技術分野で理解されているように、高腐食性の化合物となり得、またセルやバッテリー中に存在すると、それらにとって有害であると知られている。仮に、そのような気体が生成されると、例えば、フッ素化バインダーの使用に伴って、バッテリー内のチタン酸リチウムにより分解された気体を吸収する材料を含むことによって、バッテリーの膨張が阻止される。特に、本発明は、さらに上記に記述され例示されたように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ 等のチタン酸リチウムを含むリチウムセル、及び気体吸収材を提供する。好適な気体吸収材の具体例としては、本発明の目的上、 ZnO 、 NaAlO_2 、シリコン及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記気体吸収材は、もし採用されるのであれば、セパレータによって保持され得る。通常、チタン酸リチウム及びガス吸収材は、電極又は電極対を形成するために混合される。上述されたように、バッテリーは通常ケースを含み、これによって、もし採用されるのであれば、セパレータに加え、ケースにより、前記気体吸収材が保持され得る。

10

【0050】

本発明は、更に、上記に記述され例示されたような、複数のリチウムセルを含むセルモジュール（又はパック）を提供する。各リチウムセルは、柔軟かい外装を有し、その環境における水分がコントロールされる環境において組み立てられる。リチウムセルは、通常、例えば、上記に記述され例示されたような、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ のチタン酸リチウムを含む。1の実施態様においては、セルモジュールは少なくとも10のリチウムセルを含む。リチウムセルは、通常、一体として一緒に組み立てられ、上記に記述され描写されたように、互いに、種々の構成においてアレンジされる。環境としては、セル、バッテリー、及び／又は、セルモジュールの組立の間、水分が低レベルであるよう適切に維持すべく、通常、乾燥した室内である。

20

【0051】

セルモジュールは、一般的に、リチウムセルを封入し、セルモジュール及び／又はリチウムセルに水分が入り込むのを阻止するため、シールを有する。シールを形成するために、多種の方法が採用可能である。例えば、溶接、締め付け、及び／又は加熱が採用される。一般的に、例えば、気密シールなどの、溶接シールは、セルモジュールに対する最良の気密パフォーマンスを提供する。例えば、レーザー溶接されたシールが採用される。通常、金属ラミネートのソフトパッケージに用いられる、加熱気密方法が、一般的にシンプルなプロセスとして用いられ得る。ソフトな外装の好適な具体例としては、本発明の目的上、プラスチック、典型的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンでラミネートされた金属などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の目的上、好適な金属は、アルミニウム等、当該技術において知られている。多種のタイプ及び厚みのプラスチックの採用は、ソフトな外装に用いられる金属の量を減少させることができ、それによって、前記セルモジュールの重量及び可能であればコストを低減させることができる。重量関連は、ハイブリッド自動車（H E V）アプリケーションに対して、特に重要事項である。

30

40

【0052】

これらの実施態様においては、セルモジュールの操作可能な寿命又は使用中に、水分が入り込まない又はシールを破損しないことが重要である。当該技術において一般的に理解されているように、水分は、セルモジュールに対して、多種の有害な影響を有し得る。特に、水分は、電解質と反応し、そして望ましくない反応生成物を生成する。例えば、もし、電解質が、フッ化電解質、例えば、 LiPF_6 を含む場合には、水分との反応によってH Fが生成され、これは上記に記述され描写されたように、問題を引き起こす。フッ素化バインダーが採用されると、同様の反応が生ずることがある。当該技術分野で理解されて

50

いるように、水分を含む、逆サイドの反応が生じ得る。例えば、水分との接触により、金属リチウムが失活する。一般的に、非フッ化電解質及びバインダーが、これらの問題を軽減するために用いられる。水分は、セル及びセルモジュールに採用されるコンポーネントにおいて、非常に低くコントロールされる。例えば、仮に、水分が電解質中に存在する場合、ppm量又はそれより少ない水分含有量で、最小量に維持される。前記セルモジュールの組み立てに先立って、他のコンポーネントが乾燥される。長時間の信頼度がHEVアプリケーションにとって特に重要であるため、密閉パフォーマンス及び強度は重要である。

【0053】

下記の実施例が説明されるが、これらは本発明を限定するものではない。

10

【実施例】

【0054】

式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を有する本発明のチタン酸リチウムが、上述したように、本発明の方法に従って生成される。より詳細には、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、二酸化チタン及びリチウムベースの化合物を含む混合物を生成することにより、先ず生成される。前記混合物は、二酸化チタン及びリチウムベース化合物を、表1に示した量で、管内に導入することにより生成される。前記二酸化チタン及びリチウムベースの化合物は、約60分間、少なくとも150rpmの回転スピードで、粒径サイズ分布測定を使うことにより、5mm未満の粒径サイズまで、ボールミル内で混合されミルされる。前記二酸化チタン及び前記リチウムベースの化合物の十分な混合を確保するために、単峰型分布で、2mm未満がより好ましい。前記混合物は、その後、気体雰囲気において焼結され、表1で示された温度及び時間で一定流量で、気体又は気体の混合物により生成される。前記気体又は気体の混合物は、還元剤及びイナートガス又は不活性ガスを、表1に示した量含む。その結果として生ずるチタン酸リチウムは、 $0 < x < 0.02$ で式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ を有する。本発明のチタン酸リチウムの関連する性質はまた、下記表1に含まれる。

20

【表 1】

	成分	実施例1	実施例2	実施例3
混合物				
	二酸化チタン、混合物の全重量基準の pbw	72.992	80.655	76.632
	リチウムベースの成分A、混合物の全重量基準の pbw	27.008	—	14.178
	リチウムベースの成分B、混合物の全重量基準の pbw	—	19.345	9.190
	計	100.0	100.0	100.0
気体雰囲気				
	還元剤Aフロー、混合物の全重量基準の L/(min・kg)	0.002	—	—
	還元剤Bフロー、混合物の全重量基準の L/(min・kg)	—	0.0025	—
	還元剤Cフロー、混合物の全重量基準の L/(min・kg)	—	—	0.05
	イナートガスAフロー、混合物の全重量基準の L/(min・kg)	0.048	0.0225	—
	不活性ガスBフロー、混合物の全重量基準の L/(min・kg)	—	—	0.095
	計	0.05	0.025	0.1
	焼結時間、分	120	100	180
	焼結温度、℃	850	900	800
	Li ₄ Ti ₅ O _{12-x} におけるxの値	0.009±0.001	0.015±0.001	0.005±0.001
	可逆的電力生成容量、mA・hrs/g	168	170	160
	結晶構造 パラメーター(a), Å, 300K	8.36012	8.35978	8.36023
	DC電気伝導率の対数、(S cm ⁻¹), 300K	-5.2	-4.7	-5.9

【0055】

リチウムベース成分Aは、Li₂CO₃

【0056】

リチウムベース成分Bは、LiOH

【0057】

還元剤Aは、H₂

【0058】

還元剤Bは、CH₄（メタン）

【0059】

還元剤Cは、CO（一酸化炭素）

【0060】

イナートガスAは、アルゴン

【0061】

不活性ガスBは、N₂（窒素）

【0062】

〔比較例〕

式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を有する従来のチタン酸リチウムが、前述と同様の方法で生成される。ただし、前記還元剤は、気体雰囲気中に存在させない。従来のチタン酸リチウムを生成するために用いられる成分の量は、表2において下記に、従来のチタン酸リチウムの関連する性質と共に、示される。

【表2】

	成分	比較例1	比較例2
混合物			
	二酸化チタン、混合物の全重量基準の pbw	72.992	80.655
	リチウムベースの成分A、混合物の全重量基準の pbw	27.008	-
	リチウムベースの成分B、混合物の全重量基準の pbw	-	19.345
	計	100.0	100.0
気体雰囲気			
	イナートガスAフロー、混合物の全重量基準の L / (min · kg)	0.1	-
	不活性ガスBフロー、混合物の全重量基準の L / (min · kg)	-	0.2
	計	0.1	0.2
	焼結時間、分	180	120
	焼結温度、℃	850	900
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ におけるxの値	0 ± 0.0005	0 ± 0.0005
	可逆的電力生成容量、m A · hrs / g	145	150
	結晶構造 パラメーター (a), Å, 300K	8.36055	8.35915
	DC電気伝導率の対数、(Scm^{-1}), 300K	< -9	~-9

【0063】

〔結果〕

実施例及び比較例における、可逆的電力生成容量及び電気伝導率に関し、本発明のチタン酸リチウムは、より高い可逆電力生成容量を示している一方、比較例における従来のチタン酸リチウムより高い電気伝導率を示すことが明らかである。

【0064】

特に、X線回折スペクトルが、Sol-X detectorを用いたCuK α 放射線上のX線回折装置BrukerD4に受信される。表1及び表2に記載された全てのサンプルが、立方体構造(Sp. gr. Fd-3m(227))に対応した明確なスペクトルを提供する。少量の余剰のTiO₂(<0.5%)が大部分のサンプルに存在する。従来の構造的モデルを用い、フルプロファイル分析法によって(例えば、S.Scharner, W. Wepner, P. Schmid-Beurmann. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ、第146巻、I. 3、857~861ページ、1999年参照)、立方結晶格子のパラメータ(a)は計算され、表1及び表2に示される。2つの典型的なスペクトル、1つは従来技術のLiTiO₁₂で、比較例1及び2で表されるもので、もう1つは実施例2で表される本発明のLi₄Ti₅O_{11.985}は、各々、図4及び5において表される。

10

【0065】

前記実施例の、電気伝導率は、直径20mm、2~3mmの薄さのペレットで、パウダーサンプル内での加圧・加温された合成条件で、平衡状態に達するまでの間測定される。測定は、直流で90ボルトの電位にて、4端子法で測定される。Li₄Ti₅O₁₂のサンプル(表2、比較例1及び2)の信頼性のあるデータを取得しようとする試みは、これらのサンプルの伝導率が、この方法の測定における下限に非常に近いことから、不十分な結果となる。従って、伝導率の順位のみが明確である。表1において、実施例2に従って合成されたLi₄Ti₅O_{11.985}の、略室温の狭い温度範囲の間隔における測定結果を図6に示す。測定における相違の主な原因は、著しい気孔性を伴う圧縮されたパウダーサンプルの特質と同様に、粒子の境界への接近及び接近効果である。

20

【0066】

Li₄Ti₅O₁₂を減少させるための焼結ステップの動力学は、温度制御された還元方法を通して試験される。還元剤を含む気体雰囲気における線形加熱の間、気体濃度は、前記サンプルを通して流出後、測定される。図7を参照すると、例えば、Li₄Ti₅O₁₂の温度に対する、還元剤の水素濃度の依存性が示されている。水素の初期濃度、及び、気体雰囲気がサンプル通過後の水素の濃度間の差は、焼結プロセスに用いられる水素の量を示す。サンプル質量及びガス混合流入の値を用いて、この曲線を統一することにより、温度の関数としての式Li₄Ti₅O_{12-x}におけるxの値を算出することができる。前記焼結ステップにおける還元は、450℃後は感知できるようになり、925℃までスムーズに進む。図8は、逆の絶対温度(ケルヴィン目盛による)に対する、式Li₄Ti₅O_{12-x}におけるxの対数依存性を示す。この曲線は、アレニウス様の性質を示し、温度範囲500℃<T<925℃において線形に近い。

30

【0067】

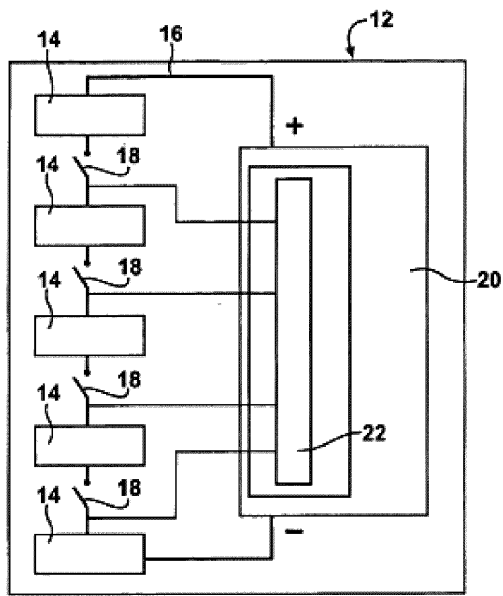
図9は、Li₄Ti₅O_{12-x}を含むリチウムベースのセルであって、多数回サイクル後の電力生成容量の維持を示す。図10~13は、充電及び放電の多数回サイクル後においても、一定量のLi₄Ti₅O_{12-x}の充電及び放電を示す。

【0068】

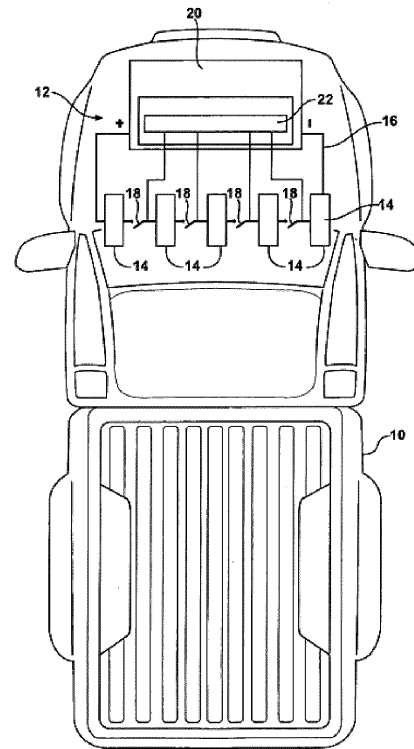
本発明は、説明的な方法でここに開示され、そして使用されている専門用語は、限定よりはむしろ、本質的に詳細な記述の範疇に入っているものと意図されて使用されていると理解される。明らかに、本発明の多くの変更及びバリエーションが、前記技術の観点から可能である。前記本発明は、特に添付のクレームの範囲内で記載された以外にも実施可能である。

40

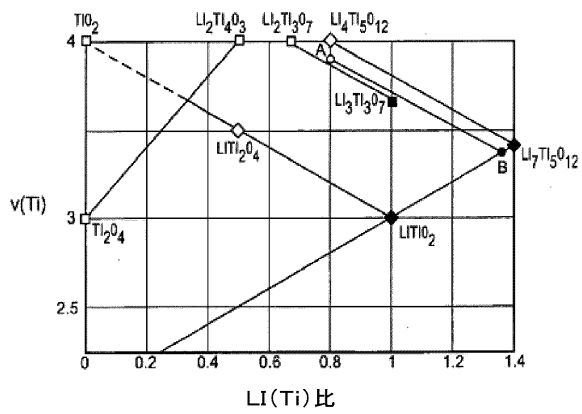
【図 1】



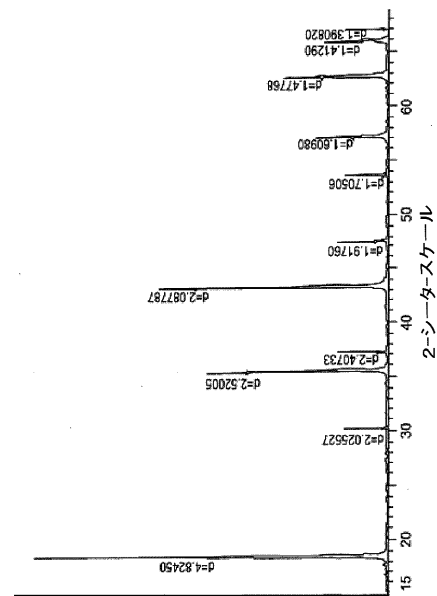
【図 2】



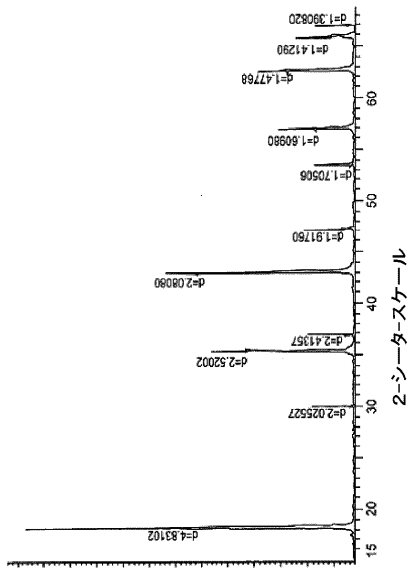
【図 3】



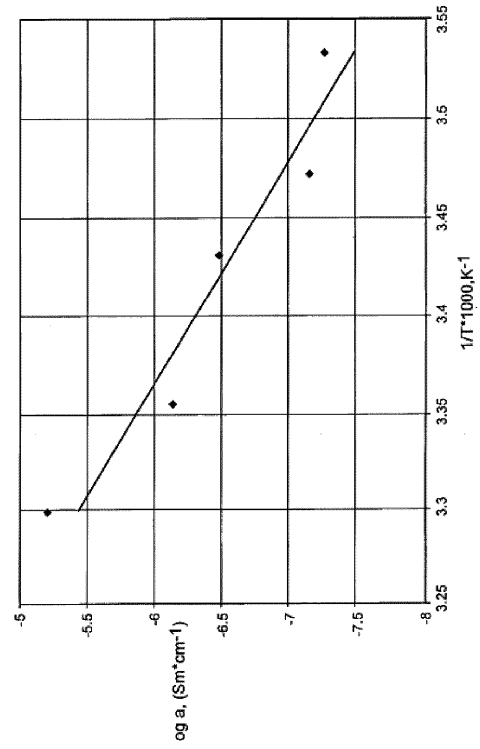
【図 4】



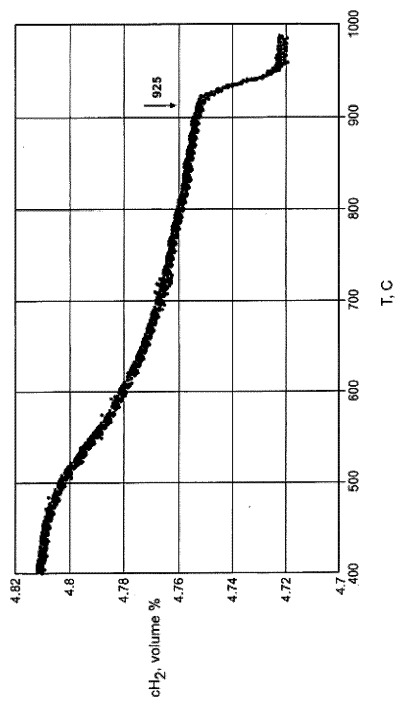
【図 5】



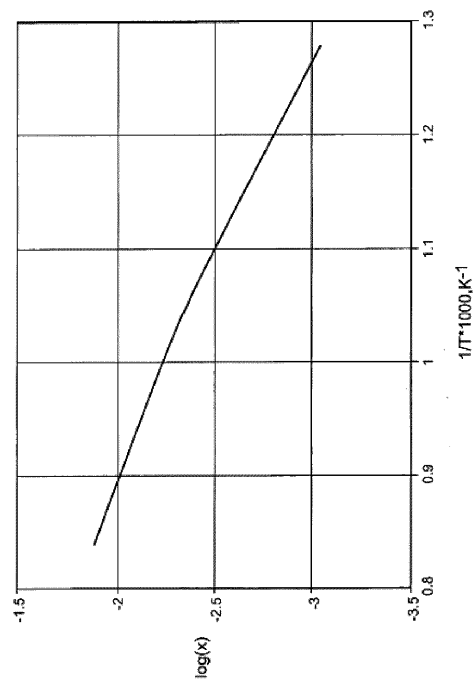
【図 6】



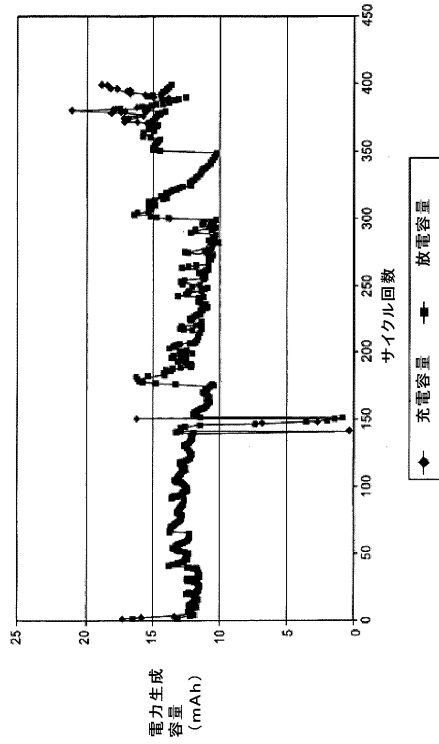
【図 7】



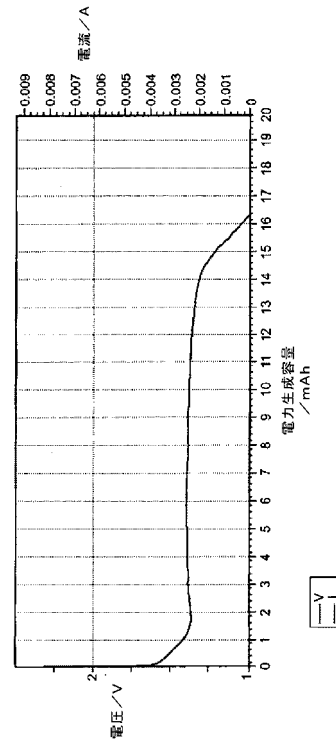
【図 8】



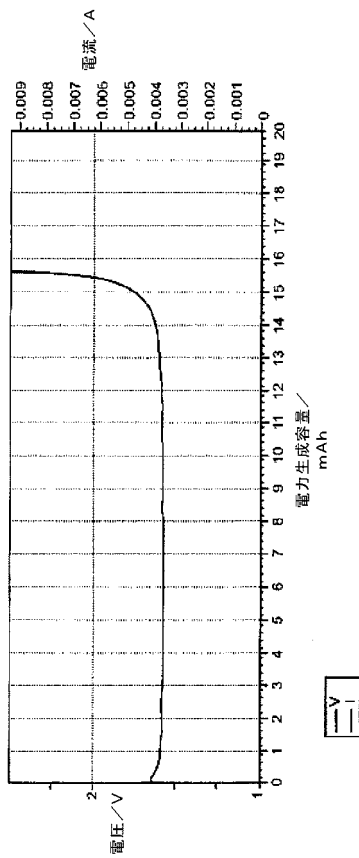
【図 9】



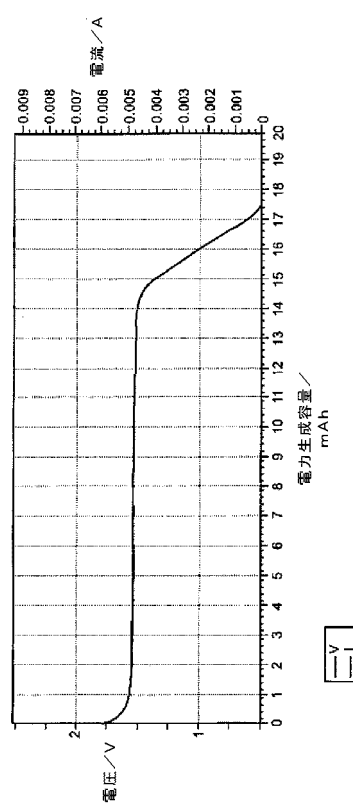
【図 10】



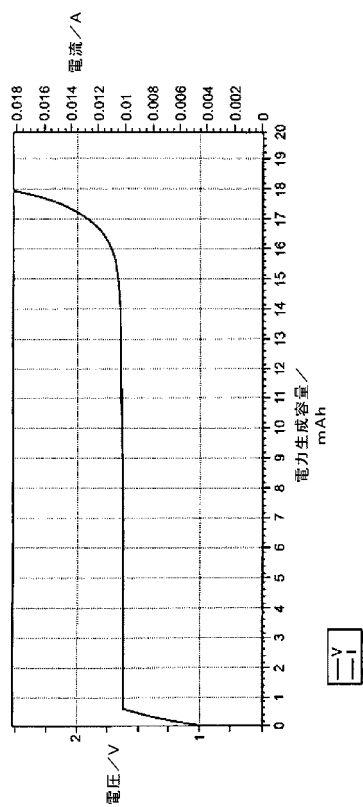
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/00583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - H01M 4/58 (2008.04)

USPC - 429/231.95, 231.5

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(8) - H01M 4/58 (2008.04)

USPC - 429/231.95, 231.5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
US 2007/0009801 A1; US 5,192,629 A; US 6,703,438 B2; US 2004/0238848 A1; US 6,221,531 B1Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Google, Google patents, Google Scholar, PUBWEST

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0009801 A1 (INAGAKI et al.) 11 JANUARY 2007 (11.01.2007) para [0114], claim 16.	1-7, 17-20.
Y	US 5,192,629 A (GUYOMARD et al.) 9 MARCH 1993 (9.03.1993) col 4, ln 6 to col 5 ln 9.	1-7.
Y	US 2004/0238848 A1 (ARA) 2 DECEMBER 2004 (2.12.2004) para [0024] and para [0026].	3-7, 18-20.
Y	US 6,703,438 B2 (HAREYAMA) 9 MARCH 2004 (9.03.2004) col 3, ln 24 - ln 26.	17-20.
Y	US 6,221,531 B1 (VAUGHEY et al.) 24 APRIL 2001 (24.04.2001) col 2, ln 55 - ln 67.	5, 20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18-08-2008

Date of mailing of the international search report

25 AUG 2008

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/00583

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-7 and 17-20, directed to an electrode material for a lithium cell comprising a lithium titanate material with a secondary material, potentially a binder, disposed on its surface.

Group II: Claims 8-11, directed to a cell comprising two electrodes comprising lithium titanate and having a specified minimum electrode potential between the two electrodes.

Group III, claims 12-16, directed to a cell comprising a lithium titanate electrode with an electrolyte that decomposes within a specified voltage range.

- Please see extra sheet for continuation -

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-7 and 17-20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/00583

Continuation of Box III:

Group IV, claims 21-24, directed to a lithium cell comprising an electrode material comprising two different specified lithium titanate materials.

Group V, claims 25-33, directed to a lithium cell having a lithium titanate electrode and a gas absorbing mechanism.

The inventions listed as Groups I - II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The special technical feature of the Group I claims is a lithium titanate electrode material having disposed thereon a coating material. The special technical feature of the Group II claims is a cell comprising two lithium titanate electrodes having a specified minimum potential between the electrodes. The special technical feature of the Group III claims is a lithium titanate cell having an electrolyte with a specified decomposition voltage range. The special technical feature of the Group IV claims is an electrode material for a cell having at least two distinct lithium titanate components. The special technical feature of the Group V claims is a lithium titanate cell having a gas absorber.

The only common technical element shared by the above groups is that they are related to electrodes and cells comprising lithium titanate, which does not represent an improvement over the prior art of US 2004/0197657 A1 to Spitzer et al. (7 October 2004) (see title). Otherwise, the additions of a coating or binding composition, as in the Group I claims, is similarly disclosed in Spitzer (see paragraph [0023]). The distinguishing features of the claims of the remaining groups are what define them as individual inventions, since the features are not shared between groups. Therefore, the inventions of Group I - Group V lack unity of invention under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 2	
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 10/00 1 O 2	
H O 1 M 2/02 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	
	H O 1 M 2/02 K	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 タン、タイソン
 アメリカ合衆国、46038 インディアナ州、フィッシャーズ、グリーンズロープ コート 9
 293

(72)発明者 バック、デリック スコット
 アメリカ合衆国、46064 インディアナ州、ペンドルトン、ハンツヴィル ロード 1932

Fターム(参考) 5H011 CC10 HH08 HH19
 5H021 EE04 EE21 EE22
 5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK03 AL03 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
 AM16 DJ08 EJ03 EJ05 EJ12 HJ02 HJ16 HJ18
 5H050 AA08 AA12 BA16 BA17 BA18 CA01 CA07 CA08 CA09 CB03
 CB12 DA09 DA11 DA17 DA19 EA01 EA10 EA12 EA24 FA18
 HA02 HA16 HA18