

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5385565号
(P5385565)

(45) 発行日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2010.01)

H O 1 M 10/36 A

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 10/36 Z

H O 1 M 4/485 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/48 (2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 4/48

請求項の数 9 外国語出願 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-212689 (P2008-212689)
 (22) 出願日 平成20年8月21日 (2008.8.21)
 (65) 公開番号 特開2009-110931 (P2009-110931A)
 (43) 公開日 平成21年5月21日 (2009.5.21)
 審査請求日 平成23年8月9日 (2011.8.9)
 (31) 優先権主張番号 0757169
 (32) 優先日 平成19年8月24日 (2007.8.24)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 50212444
 コミッサリア ア レネルジー アトミー
 ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
 フランス国 エフー75015 パリ、
 バティマン 「 ル ボナン デー 」、
 リュ ルブラン 25
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性電解質を用いたリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、リチウム塩の水溶液からなる電解質とを含むセルを備えたリチウム電池であって、該電解質が、少なくとも14のpHを有し且つソーダ溶液及び/又は炭酸カリウム溶液をさらに含み、該正極が、3.4Vを超えるリチウム挿入電位を有し、且つ該負極が、2.2V未満のリチウム挿入電位を有することを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】

前記正極が、オリビン構造及び一般式 LiMPO_4 (式中、Mは、Fe、Mn、Ni、Co及びそれらの混合物から選択される) を有するリチウム酸化物から選択される材料を含む請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 3】

前記正極が LiFePO_4 を含む請求項2に記載のリチウム電池。

【請求項 4】

前記負極が、チタン酸リチウム、酸化チタン (TiO_2) 及びそれらの混合物から選択される材料を含む請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項 5】

前記負極が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む請求項4に記載のリチウム電池。

【請求項 6】

LiFePO_4 を含む正極及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む負極、又は、
 LiFePO_4 を含む正極及び TiO_2 を含む負極

を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項 7】

前記リチウム塩が $LiOH$ である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項 8】

前記電解質が、ポリマーフィルムによって保持される請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項 9】

前記ポリマーフィルムがポリオレフィン製である請求項 8 に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウムイオンに基づく水性電解質を含むリチウム電池に関する。

【0002】

このため本発明の電池は、有機電解質の使用に関する厳しい制約を回避し、電力性能を大幅に向上させる。

【0003】

これらの電池は、多くの分野、特に、クレジットカード及びインテリジェントラベル等の薄型埋設システム、携帯電話、並びに電気自動車への供給電力における応用を見出している。

【背景技術】

20

【0004】

リチウム電池は、それらの正極及び負極におけるリチウムの同時インサージョン/デインサージョン（又は挿入/脱離）原理に基づいて作動する。

【0005】

より正確には、電流を発生させる電気化学的反応は、リチウムイオンを通す電解質を介して、挿入された負極からのリチウム陽イオンを正極の受容体配列へ移行させることを用いており、リチウムイオンは、リチウムイオンを通す電解質を介して通過する。

【0006】

負極は、グラファイト等の炭素材料に一般的に基づき、また充電時のリチウム挿入反応の場である。

30

【0007】

正極は、リチウムを含有する遷移金属酸化物（例えば、金属はコバルト、ニッケル又はマンガンであることができる）に基づき、また充電時のリチウム脱離反応の場である。

【0008】

セパレータは、負極と正極との間に物理的な分離をもたらす。従来、セパレータとしては、 $20 \sim 25 \mu m$ の範囲をとり得る厚みを有する、例えばポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィンの微多孔フィルムが挙げられ、これは、液体電解質で含浸される。

【0009】

液体電解質は、充電時に正極から負極へとリチウムイオンを通し、逆に放電時（即ち、作動中）には負極から正極へとリチウムイオンを通すものでなければならない。従来、この電解質は有機溶媒中に溶解されるリチウム塩、一般的に炭酸塩類の形態をとっている。

40

【0010】

このタイプの電解質は、水に高い感応性を示す。このため、それらを含む充電式電池は、厳密に制御された条件下で、周囲の相対湿度の厳しい制御を伴って、従来ではクリーンルーム条件下で組み立てなければならない。

【0011】

その上、有機溶媒に基づく電解質は、非常に制限された（ $10^{-2} S/cm$ の桁の）導電率を有するため、フィルムの厚みの積及び導電率の逆数に比例する充電式電池の電解抵抗を制限するのに、保持体として非常に薄い（fine）微多孔フィルムの使用を余儀なくされ

50

る。

【 0 0 1 2 】

したがって、有機溶媒に基づく電解質を用いたリチウム充電式電池は、電力性能が比較的制限されてしまう。

【 0 0 1 3 】

有機溶媒に基づく電解質の使用に関連する欠点を克服するために、幾人かの技術者は、有機溶媒を水で置き換えることを考えた。得られる電解質は、6 ~ 10 の範囲の pH を有する水溶液を使用するものである。このような従来技術の電解質では、

- ・これらの pH の値に関する水素の過剰な放出
 - ・高電位負極の必然的な使用、その結果としてセル出力時における低い発生電圧
- という欠点に直面する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

このため、水素の深刻な放リスクが抑えられ、且つ従来使用されるものよりも低い電位の負極を使用してセル出力時における発生電圧を増大させることができる、水性電解質を用いたリチウム電池に関する真の需要が存在している。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

したがって、本発明は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置され、リチウム塩の水溶液からなる電解質とを含むセルを備えたリチウム電池に関し、電解質が、少なくとも 14 の pH を有し且つソーダ溶液及び / 又は炭酸カリウム溶液をさらに含み、正極が、3 . 4 V を超えるリチウム挿入電位を有し、且つ負極が、2 . 2 V 未満のリチウム挿入電位を有することを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

本発明において、電位は、参照対 Li^+ / Li に対して表される。この対は、標準水素電極 (NHE) に対して - 3 . 02 V の酸化還元電位を有する。

【 0 0 1 7 】

より詳細な説明を始める前に、以下の定義を与える。

【 0 0 1 8 】

正極とは、電池が放電する際に、電子を捕捉し且つ陽イオン（ここでは Li^+ 陽イオン）を発生させる電極を意味する。

【 0 0 1 9 】

負極とは、電池が放電する際に、電子を発生させ且つ陽イオン（ここでは Li^+ 陽イオン）を捕捉する電極を意味する。

【 0 0 2 0 】

リチウム挿入電位とは、50 % のリチウムを含む材料（ここで材料は、負極又は正極を構成する）の平衡熱力学ポテンシャルを意味する。この値は、電位 V（ボルト単位で表される）を x（x は、材料におけるリチウム挿入率を指す）の関数として示す参照曲線から求められる。挿入電位は、x = 50 % である曲線上の電位の値に相当する。図 1 は、この種の曲線を示しており、挿入電位は、記号 P_i によってここに表される。

【 0 0 2 1 】

pH は、市販の較正溶液を用いて較正された pH メーターを使用して従来のように測定される。

【 0 0 2 2 】

- 電解質の pH 及び電極の性質の両方に関する操作によって、本発明者らは、
- ・より多くの水素を放出する電池に特有な爆発リスクを抑える、作動中の水素の低い放出
 - ・高いリチウム挿入電位を有する正極と、低いリチウム挿入電位を有する負極とを併用

した結果として、各セルの出力時に得られるより高い電圧（少なくとも 1.2 V）という利点を有する電池を得た。

【0023】

本発明によれば、正極は、有利には、オリビン構造及び一般式 LiMPO_4 （式中、M は、Fe、Mn、Ni、Co 及びそれらの混合物から選択される）を有するリチウム酸化物から選択される材料を含む。

【0024】

特に、正極は LiFePO_4 を含むことができ、この場合、リチウム挿入電位は、約 3.45 V である。いくらかの鉄原子は、Mn、Ni 又は Co 等の遷移金属から選択される元素 M' に置き換えることができ、この場合、正極は、 LiFeM'PO_4 タイプの材料を含む。

10

【0025】

本発明によれば、負極は、有利には、チタン酸リチウム、酸化チタン（ TiO_2 ）及びそれらの混合物から選択される材料を含む。

【0026】

特に、負極は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含むことができ、このリチウム挿入電位は、約 1.55 V である。

【0027】

上述される正極及び負極を構成する材料に加えて、電極は、カーボンブラック、繊維及びバインダ（セルロースポリマー、エラストマー）をさらに含み得る。

20

【0028】

正極及び負極は、電極が堆積されるフィルムの形態を通常とる、例えばニッケルの集電体を含み得る。

【0029】

したがって、本発明の電池は、各セル内に、

LiFePO_4 を含む正極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む負極とを備えて、セル出力時に 1.9 V の電圧を発生させるか、又は、

LiFePO_4 を含む正極と、 TiO_2 を含む負極とを備えて、セル出力時に 1.85 V の電圧を発生させることを含み得る。

【0030】

30

本発明によれば、電解質は、少なくとも 1.4、好ましくは 1.5 より大きい pH を有し、 LiOH 等のリチウム塩を水に溶解して得られたものである。

【0031】

溶解されたりチウム塩だけでなく、電解質は、等しく有利には、 NaOH 及び / 又は KOH 等の強塩基を溶解することによって得られるため、電解質は、ソーダ溶液及び / 又は炭酸カリウム溶液をさらに含む。このタイプの強塩基を添加することは、少なくとも 1.4 に等しく、好ましくは 1.5 より大きい pH 値の実現をより容易にする。

【0032】

このような pH 値における作動は、6 ~ 10 の範囲の pH 値で作動させる従来技術の実施態様（それぞれ 2.686 V 及び 2.55 V の水素放出電位値を提示）と比べて、水素放出電位を大幅に低減させる（1.4 の pH 値では 2.214 V と評価）。したがって、水素の放出がより少なくなることにより、この気体の放出に特有のリスクが大いに低減される。

40

【0033】

また水素放出電位の低減により、従来技術のものよりも低い挿入電位を有する負極を使用することができ、それにより、セル出力時により高い電圧を発生させることができる。

【0034】

液体電解質は、有利には、ポリマーフィルム、特に、ポリエチレンフィルム又はポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムによって保持される。

【0035】

50

本発明のリチウム電池は、

正極及び負極が上記で与えられる定義に従う、正極と、セパレータと、負極とを含むスタックを作製する工程と、

上記で定められるように、上記セパレータを液体電解質で含浸させる工程とを含む方法によって従来のように作製することができる。

【0036】

次に、添付の図面及び非限定的な実施例に関して本発明を説明する。

【実施例】

【0037】

本実施例は、

LiFePO_4 を含む正極と、

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む負極と、

LiOH の4M水溶液からなる液体電解質と

を含むリチウム電池の作製を例示する。

【0038】

上記に示される作製は、

a) 電極を作製すること、

b) 液体電解質を調製すること、

c) 正極/電解質/負極スタックを作るようにスタックを作製すること

を含む。

【0039】

a) 電極の作製

電極を作製する試薬は、

正極については LiFePO_4 粉末、及び負極については $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末、

Super Pカーボンブラック粉末(Timcal製)、

繊維(Toho Tenax GmbH製)、

CMC(カルボキシメチルセルロース、Aldrich製)の2%溶液、

NBR(ニトリルブタジエンゴム、PolymerLatex GmbH製)の41%溶液、

であり、当該試薬は、それぞれ92質量%、2質量%、2質量%、2質量%及び2質量%で存在する。

【0040】

プロトコルは、

粉末及び繊維を秤量した後、これらを合わせてスパチュラで混合すること、

2%CMC溶液を秤量する共に添加し、スパチュラで混合した後、分散機を用いておよそ20~30分間攪拌させること、

41%NBR溶液を秤量すると共に添加した後、分散機を用いて1~2分間攪拌させること、

得られた混合物で細孔ニッケルフィルムをコーティングすることであり、これは正極及び負極について同じである。

【0041】

b) 電解質の調製

調製される溶液は、4Mリチウム溶液である。

167.84gの LiOH を、メスフラスコ内で蒸留水1L中に溶解する。この溶解は、磁気攪拌によって促される。

溶液のpHは14を超える。

【0042】

c) スタックの作製

正極、セパレータ及び負極を積層させることによって、充電式電池を作製する。セパレータはポリプロピレン繊維に基づくViledon(登録商標)(Freudenberg製)である。

その後、得られた組立体を、予め調製した電解質で真空含浸させる。

【 0 0 4 3 】

充電式電池を、A r b i nタイプの循環ベンチで電氣的に試験する。

図 2 は、定電流 (1 m A) で充電式電池を充電する初めの 2 回のサイクルに関する曲線を示し、停止電圧は 2 . 4 V である。

【 0 0 4 4 】

2 回目のサイクルの最後で、充電された電気容量は 5 m A h であり、これは、充電式電池の理論的な公称電気容量の 6 0 % 超に相当する。

【図面の簡単な説明】

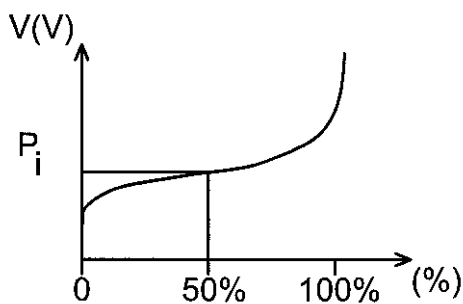
【 0 0 4 5 】

10

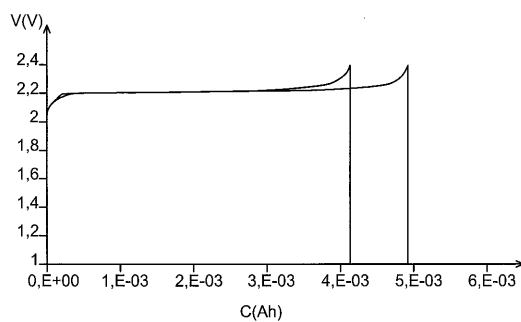
【図 1】材料の電位 V (ボルト単位) を、当該材料のリチウム挿入率 x (% 単位) の関数として示す典型的な曲線を示す図であり、ポイント P_i は、上記材料におけるリチウム挿入電位 ($x = 50\%$) を示す。

【図 2】実施例のように作製される充電式電池を充電する初めの 2 回のサイクルに関する、定電流 (1 m A) 充電曲線を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/16 P

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 セバスティアン・マルティネ

フランス国、3 8 0 0 0 グルノーブル、リュ・ドゥ・スターリングラード 5 5 ビス

(72)発明者 エレーヌ・リニエ

フランス国、3 8 3 8 0 サン・ローラン・デュ・ポン、シュマン・ドゥ・ペルテュイ 5 0 0

審査官 吉田 安子

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 7 1 9 3 6 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 2 7 8 4 8 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 0 2 0 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 3 6

H 0 1 M 2 / 1 6

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 4 8

H 0 1 M 4 / 4 8 5

H 0 1 M 4 / 5 8