

(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2008-511967

(P2008-511967A)

(43) 公表日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2	5 H 02 9
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/48	1 O 1	5 H 05 0
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40		
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z	
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-530445 (P2007-530445)
(86) (22) 出願日	平成17年9月1日 (2005.9.1)
(85) 翻訳文提出日	平成19年4月27日 (2007.4.27)
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/031525
(87) 國際公開番号	W02006/026773
(87) 國際公開日	平成18年3月9日 (2006.3.9)
(31) 優先権主張番号	60/606,409
(32) 優先日	平成16年9月1日 (2004.9.1)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	60/614,517
(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)
(31) 優先権主張番号	11/216,555
(32) 優先日	平成17年8月31日 (2005.8.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)

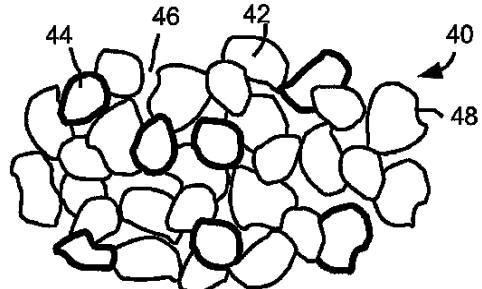
(71) 出願人 505438890
トヨタ モーター エンジニアリング ア
ンド マニュファクチャリング ノース
アメリカ インコーポレイテッド
TOYOTA MOTOR ENGINE
ERING & MANUFACTUR
ING NORTH AMERICA, I
NC.
アメリカ合衆国 ケンタッキー 4101
8 アーランガー アトランティック・ア
ベニュー 25
25 ATLANTIC AVENUE,
ERLANGER, KENTUCKY
41018, UNITED STATE
S OF AMERICA

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融塩電解質と高電圧正極活物質とを有する電池

(57) 【要約】

リチウム系充電式電池は正極と負極と導電性リチウムイオンである溶融塩電解質とを有する。正極はリチウムに対して少なくとも約4.0ボルトの電気化学ポテンシャル、より好ましくはリチウムに対して少なくとも約4.5ボルトの電気化学ポテンシャルを有する正極活物質を含む。電解質は、更に、リチウム化合物等のリチウム源を含む。他のイオン種を使用する他の充電式電池も類似の設計に作製することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、溶融塩を含む電解質とを備え、前記正極活物質はリチウムに対して少なくとも約4.0ボルトの電気化学ポテンシャルを有する充電式リチウム系の電池。

【請求項 2】

前記正極活物質はリチウムに対して少なくとも約4.5Vの電気化学ポテンシャルを有する請求項1に記載の電池。

【請求項 3】

前記電解質はリチウム化合物を含み、当該リチウム化合物はリチウムイオン源を提供する請求項1に記載の電池。 10

【請求項 4】

前記負極活物質はリチウムイオンを可逆的に挿入し、前記電池は充電式リチウムイオン電池である請求項1に記載の電池。

【請求項 5】

前記負極活物質はリチウム化遷移金属酸化物を含む請求項4に記載の電池。

【請求項 6】

前記負極活物質はリチウムチタン酸化物を含む請求項4に記載の電池。

【請求項 7】

前記負極活物質はリチウムを含み、前記電池は充電式リチウム電池である請求項1に記載の電池。 20

【請求項 8】

前記負極活物質はリチウム金属の層である請求項7に記載の電池。

【請求項 9】

前記負極活物質はリチウム含有合金を含む請求項7に記載の電池。

【請求項 10】

前記負極活物質はリチウムアルミニウム合金を含む請求項1に記載の電池。

【請求項 11】

前記正極活物質はリチウム化遷移金属化合物を含む請求項1に記載の電池。

【請求項 12】

前記リチウム化遷移金属化合物は、リチウムニッケルマグネシウム酸化物、リチウムニッケルバナジウム酸化物、リチウムコバルトバナジウム酸化物、リチウムコバルトルリン酸塩、リチウムニッケルリン酸塩、リチウムニッケルフルオロリン酸塩、及びリチウムコバルトルフルオロリン酸塩からなる化合物のグループから選択される請求項11に記載の電池。
。

【請求項 13】

前記正極活物質は、式 $L_{i_x}M_yN_zO_F_a$ （但し、式中のMはNi, Mn, V及びCoからなる第1のグループから選択され、Nは遷移金属とリンからなる第2のグループから選択され、MとNとは同一ではなく、添え字xとyとは0ではなく、添え字zとaとは0ではないか0である）で表されるものである請求項1に記載の電池。 40

【請求項 14】

前記正極活物質はリチウムイオンを可逆的に挿入する請求項1に記載の電池。

【請求項 15】

前記電解質はオニウムを含む請求項1に記載の電池。

【請求項 16】

前記電解質はスルホニウムを含む請求項1に記載の電池。

【請求項 17】

前記電解質はフルオロスルホニルイミドを含む請求項1に記載の電池。

【請求項 18】

前記正極は電子伝導性物質を含み、当該電子伝導性物質は前記電解質と接触状態にある

10

30

40

50

バリア材を有する粒子であり、前記バリア材は導電性カーボンではなく、前記電解質の実質的な分解を誘導しない請求項1に記載の電池。

【請求項19】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、溶融塩を含む電解質とを備え、当該電解質はカチオンに対して導電性を有し、当該カチオンは化学種のカチオン形態であり、

前記正極活物質は前記カチオンを可逆的に挿入可能であり、

前記正極活物質は前記化学種に対して少なくとも約4.5ボルトの電気化学ポテンシャルを有する電池。

【請求項20】

前記化学種はアルカリ金属である請求項19に記載の電池。

【請求項21】

前記アルカリ金属はリチウムであり、前記カチオンはリチウムイオンである請求項20に記載の電池。

【請求項22】

前記電解質はトリフルオロスルホニルイミドアニオンを含む請求項19に記載の電池。

【請求項23】

前記負極活物質は前記カチオンを可逆的に挿入可能である請求項19に記載の電池。

【請求項24】

前記負極活物質は前記化学種を元素形態で含む請求項19に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、特に、充電式リチウム系電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン(Li-イオン)電池の使用、特に自動車での使用にとって、安全性が重要問題である。従来の有機電解質は高い蒸気圧を有し、可燃性である。溶融塩としても知られている溶融塩電解質は、通常、低い融点と、低い蒸気圧を有している。このため、それらは潜在的に有機電解質よりも高い安全性を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

溶融塩電解質を備える充電式Li-イオン電池等のリチウム系電池は、従来の電池よりも高いエネルギー/パワー密度を提供することができる。現在、電解質分解によって溶融塩型Li-イオン電池の利用が大幅に制限されていると考えられている。高電圧溶融塩電解質リチウム系電池を示すことは大きな価値があるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本出願は、両方の内容をここに参考文献として合体させる2004年9月1日出願の米国仮特許出願第60/606,409号と、2004年9月30日出願の第60/614,517号との優先権を主張するものである。

【0005】

本発明による電池は、充電式リチウムイオン電池等のリチウム系電池であって、正極と負極と導電性リチウムイオンである溶融塩電解質とを有する。前記正極はリチウムに対して少なくとも約4.5ボルトの電気化学ポテンシャルを有する正極活物質を含む。前記電解質は、更に、リチウム化合物等のリチウム源を含むことができる。前記電解質は、LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃, LiTFSI, LiBETI, LiT SAC, LiB(CF₃COO)₄, 等からなるグループから選択される単数または複数種のリチウム塩を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0006】

前記正極活物質は及び負極活物質は、共に、リチウムイオンを可逆的に挿入する物質を含むことができる。前記正極活物質は、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$, LiNiVO_4 , LiCoVO_4 , $\text{Li}[\text{CoPO}_4]$ 、等のリチウム化遷移金属酸化物とすることができます。前記正極活物質は $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}$ の式を有することができ、ここでMは、Ni, Mn, V及びCoから成るグループから選択され、Nは、Ni, Mn, V, Co, またはP等のMとは異なるヘテロ原子種とすることができます。Nは省略可能である。前記正極活物質は、例えばフルオロリン酸塩等のようにフッ素化することも可能である。

【0007】

前記負極活物質もリチウムチタン酸化物やリチウムコバルト酸化物等のようなリチウム化遷移金属酸化物とすることができます、リチウムイオンを可逆的に挿入することが可能な炭素含有物質（活性炭素）や、スズ含有物質、珪素含有物質、または、その他の物質とすることも可能である。

10

【0008】

本発明の実施例による他の電池例では、前記負極活物質はリチウム金属またはその合金を含み、前記電池は充電式リチウム電池である。例えば、前記負極活物質はリチウム金属の層、または、リチウム・アルミニウム合金を含むことができる。

【0009】

電池の一例において、前記溶融塩電解質はフッ化スルホニウムを含むスルホニウム等のオニウムを含み、トリフルオロスルホニルイミドアニオンを含むことができる。前記正極及び/または前記負極は、共に、更に、カーボンブラック等の炭素含有物質等の電子伝導性物質を含むことができる。前記溶融塩電解質は、好ましくは四級アンモニウムまたは三級スルホニウム種を含む。溶融塩の具体例は、ジメチル・メチル・スルホニウムFSI、メチル・プロピル・ピリジニウムFSI、及びジメチル・エチル・イミダゾリウムFSIを含む。

20

【0010】

従って、改良型リチウム系電池は溶融塩電解質と高電圧正極とを有する。リチウム系電池はリチウムイオン電池、リチウム負極を備えるリチウム電池、その他類似の電池を含む。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の一実施例による電池は、負極と正極と電解質とを有する。前記正極はリチウムに対して4.5ボルト以上の電気化学ポテンシャルを有する正極活物質を含む。前記正極活物質は、例えば、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$, LiNiVO_4 , LiCoVO_4 , $\text{Li}[\text{CoPO}_4]$ 等のリチウムニッケルマグネシウム酸化物、リチウムニッケルバナジウム酸化物、リチウムコバルトバナジウム酸化物、またはリチウムコバルトリン酸塩等のリチウム化遷移金属化合物である。他の例は、リチウムニッケルリン酸塩、リチウムニッケルフルオロリン酸塩、リチウムコバルトフルオロリン酸塩、即ち、 LiNiPO_4 , $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等を含む。ニッケル含有率は、通常、電池の充電状態に依存して異なる。前記正極活物質は、酸化物、マンガン酸塩、ニッケル酸塩、バナジウム酸塩、リン酸塩、またはフルオロリン酸塩等の他の酸素含有物質を含むことができる。前記電解質は溶融塩を含む。前記溶融塩はトリフルオロスルホニルイミドアニオンまたはその誘導体を含むことができる。前記電解質は、更に、リチウム塩等のリチウムイオン源を含むことができる。高電圧正極活物質は従来の電池よりも高いエネルギー密度を達成することを可能にする。

40

【0012】

リチウムイオン電池やその他の類似の充電式電池において、アノードという用語が従来より負極に使用され、カソードという用語が正極に使用されている。これらの用語は、放電サイクル中の電池についてのみ技術的に正しいものであるが、これらの用語は文献において広く用いられているのでここでは使用することができる。電池という用語は単数また

50

は複数の電気化学セルを含む装置を指すのに使用される。

【0013】

本発明の具体例は、Liに対して少なくとも4Vの電気化学ポテンシャル、好ましくはLiに対して約4.5V以上の電気化学ポテンシャルを有する高電圧正極活物質を含む正極を有する改良型Li-イオン電池を含む。電池の一例は、負極と正極と電解質とを含み、前記電解質は溶融塩とリチウム塩とを含む。前記溶融塩電解質は以下の特性、即ち、酸化に対する高い安定性及びリチウムイオンに対する高いイオン伝導性の単数または複数を提供することができる。溶融塩電解質と高電圧正極とを備えたLiイオン電池は、高エネルギー/パワー密度Liイオン電池の開発を可能にする。更に、FSI(フルオロスルホニルイミド)アニオンを含む溶融塩電解質は非常に高いイオン伝導性を有するとともに、高パワー/エネルギー等の改良された性能を提供することができる。10

【0014】

改良型電池システムは、高電圧正極と、例えばFSI(フルオロスルホニルイミドまたはその誘導物)アニオンを含む溶融塩電解質とを有する。前記溶融塩のカチオン種は、例えば、四級アンモニウムまたは三級スルホニウムとすることができる。溶融塩の具体例は、ジメチル-メチル-スルホニウム(DEMS)FSI、メチル-プロピル-ピリジニウム(MPP)FSI、及びジメチル-エチル-イミダゾリウムFSI、または、それらのアルキル誘導体等を含む他のイミダゾリウムまたはピリジニウム系のアニオンを有する電解質を含む。20

【0015】

図1Aは、Li-イオン電池構造の一例を図示している。このセルは、第1電子コレクタ10、負極12、電解質層14及び18、セパレータ16、正極20、そして第2電子コレクタ22を含む。図1Bは、前記正極の1つの可能な構造を図示し、これは、高ポテンシャル正極活物質42と、電子伝導性物質44(その粒子を太い縁線で示す)と、電解質粒子間ギャップ46とを有する。前記正極は、更に、前記粒子の外表面(48等)上のバインダを有することができる。電子伝導性物質は、電子伝導性炭素、またはその他の導電性物質とすることができます、炭素表面と比較して少ない電解質分解しか起こさないバリア材を含む表面層を提供することができる。30

【0016】

本発明の実施例において、前記正極活物質(またはカソード物質)は、約4.0と前記溶融塩電解質の分解電圧との間のポテンシャルを有する。理論的予想ではLiNiPO₄, Li₂NiPO₄F, Li₂CoPO₄F等の物質を使用して、最高5.5Vの正極活ポテンシャルを達成することができる。30

【0017】

前記正極は、Li₂NiMn₃O₈, LiNiVO₄, LiCoVO₄, LiCoPO₄等の正極活物質等の高電圧正極物質を含む。例えば、正極(正極)は、正極活物質と、バインダ材と、アセチレンブラック等の電子伝導性物質とを含むことができる。

【0018】

前記正極活物質は、酸化物(マンガン酸塩、ニッケル酸塩、バナジウム酸塩、コバルト酸塩、チタン酸塩、または、その他の混合遷移金属酸化物)、リチウム混合金属化合物、等、とすることができます。40

【0019】

前記バインダ材は、下記の化合物の単数または複数(またはその混合物)、PVdF, PVdF-HFP, PTFE, PEO, PAN, CMC, SKR等、とすることができます。これら及びその他例について以下により詳細に説明する。

【0020】

前記負極活物質は、Li-箔、Li₄Ti₅O₁₂, Si, Sn, Li/Al合金、ウッドメタル(50:25:12.5:12.5重量%のBi-Pb-Cd-Snの共晶合金)、リチウムと金属間化合物を形成するその他の物質、を含むことができる。例えば、前記負極は、負極活物質と、バインダ材(PVdF, PVdF-HFP, PTFE, PE50

O, PAN, CMC, SBR等)と、アセチレンブラック等の電子伝導性物質とを含むことができる。前記電解質は溶融塩(DEMS-FSIやMPP-FSI等)とリチウム塩とを含むことができる。

【0021】

前記溶融塩電解質は、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、スルホニウム、アミジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム等のオニウムと、PF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)N⁻, (FSO₂)₂N⁻等の低塩基性アニオンとを含むことができる。前記溶融塩電解質は、更に、Y⁺N⁻(-SO₂Rf²)(-XRF³)も含むことができ、ここで、Y⁺は、イミダゾリウムイオン、アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、ピリジニウム、(n)(イソ)チアゾリルイオン、そして(n)(イソ)オキサゾリウムイオンから成るグループから選択されるカチオンであり、これは、前記カチオンが、-CH₂Rf¹または-OCH₂Rf¹(ここで、RfはC₁₋₁₀ポリフルオロアルキル)の少なくとも1つの置換基を有し; Rf²とRf³とがそれぞれ独立にC₁₋₁₀ポリフルオロアルキルであるか、若しくは、両方でC₁₋₁₀ポリフルオロアルキレンであり、そしてXが-SO₂-または-CO-であることを条件に、C₁₋₁₀アルキルまたはエーテル結合を有するC₁₋₁₀アルキルによって置換することが可能である。
10

【0022】

安定性改善のために、前記溶融塩のカチオンはカソード電圧よりも少なくとも約0.5V高い酸化ポテンシャルを有するべきである。
20

【0023】

前記リチウム塩は、LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃, LiTFSI, LiBETI, LiTSAC, LiB(CF₃COO)₄等、またはリチウム化合物の混合物とすることができます。

【0024】

前記セパレータは微細多孔性PE, PPまたはPE/PP-ハイブリッド膜、PP, PETの接合ファイバーブリック、または、メチルセルロース、等を含むことができる。

【0025】

CVの結果(図2)は、溶融塩電解質中のEMIカチオンがDEMS(ジメチル-メチル-スルホニウム)またはMPP(メチル-プロピル-ピリジニウム)カチオンよりも低い酸化ポテンシャルを有していることを示している。高電圧(Liに対して4.5V以上)正極を有する従来のLi-イオン電池を充電したとき、前記電解質の分解が見られた。実験結果は電解質の分解がEMIカチオンの低い酸化安定性から生じたものであることを示唆した。
30

【0026】

(例1)

正極を85wt%のLi₂NiMn₃O₈パウダーと10wt%のカーボンパウダーと5wt%のポリフッ化ビニリデンとをN-メチルピロリドン中に分散して作製し、これをドクターブレード法を使用してコーティングし、アルミニウムシート上に活物質の薄層を形成した。コーティング層をオープン内で80度30分間乾燥させた。
40

【0027】

負極を85wt%のLi₄Ti₅O₁₂と、wt%のカーボンパウダーと5wt%のポリフッ化ビニリデンとをN-メチルピロリドン中に分散させて作製し、これをドクターブレード法を使用してコーティングし、アルミニウムシート上に活物質の薄層を形成した。コーティング層をオープン内で80度30分間乾燥させた。

【0028】

前記正極シートと、微細多孔性ポリプロピレンフィルムセパレータと、前記負極シートとを積層し、アルミ製ラミネートパック中にセットした。前記ラミネートパックにある量の溶融塩電解質を添加した。ここで、溶融塩電解質としてリチウムビス-トリフルオロメタン-スルホニルイミド(LiTFSI)を有するDEMS-FSIを使用した。前記ア
50

ルミニウムラミネートパックを真空シールしてソフトパッケージ電池とした。

【0029】

(例2)

溶融塩電解質として、リチウム-ビス-トリフルオロメタン-スルホニルイミド(LiTFSI)を有するメチル-プロピル-ピリジニウム-ビス-フルオロ-スルホニルイミド(MPP-FSI)を使用した。その他の詳細は例1と同じである。

【0030】

(参照例)

溶融塩電解質として、リチウム-ビス-トリフルオロメタン-スルホニルイミド(LiTFSI)を有するエチル-メチル-イミダゾリウム-ビス-フルオロ-スルホニルイミド(EMI-FSI)を使用した。その他の詳細は例1と同じである。10

【0031】

(データ収集)

充電-放電性能を測定するために電池を下記の条件下で充電及び放電した。

電流密度: 0.7 mA / cm²

充電終了電圧: 3.5 V

放電終了電圧: 1.5 V

【0032】

図3は、例1と2、そして参考例の電池の結果を示している。発明例の電池は極めて優れた性能を提供している。参照例電池は充電密度曲線の水平部分によって示されているように完全充電になることができなかった。例2の電池は優れた結果を与えたが、但し、曲線はその放電容量は充電容量よりも僅かに少なかったことを示している。20

【0033】

従って、ここに記載される溶融塩電解質と高電圧正極とを備える改良型電池システムは、高エネルギー、高パワーLi-イオン電池を可能にする。上述した例(例1と例2)において、溶融塩電解質の分解はリチウムに対して約5.2Vで起こった。従って、約4.0~約5.2Vの範囲のポテンシャルを有する正極活性物質(カソード物質)を備える正極は溶融塩電解質との組み合わせで極めて優れた性能を提供する。

【0034】

より好ましくは、前記正極活性物質は利用可能なパワーを増大するために、少なくとも約4.5Vのポテンシャルを有する。前記正極活性物質は、好ましくは、電解質分解が観察されるポテンシャルよりも低いポテンシャルを有する。従って、本発明による電池の一例において、前記正極活性物質は約4.5Vと5.2Vとの間のポテンシャルを有する。30

【0035】

EMI-FSI含有溶融塩電解質を有する電池に関して、われわれの同時係属米国仮特許出願第11/080,617号と米国仮特許出願第60/614,517号とは、溶融塩電解質分解を実質的に防止することが可能な非グラファイト性バリア材について記載している。溶融塩電解質分解はグラファイト性カーボン含有物質上で観察されている。電子伝導性カーボンを含まない前記バリア材を、それがなければ電解質の分解を招く可能性のある内部物質上の表面コーティング(またはバリア)として使用することができる。しかしながら、電子伝導性粒子を実質的、またはその全体を単数または複数種のバリア材から構成することができる。電子伝導性物質は前記バリア材から形成される実質的に均質な粒子を含むことができ、或いは、前記バリア材のコーティングを有する内部物質を含むことができる。前記内部物質はカーボンブラック等の導電性カーボン、または他の例では、プラチナ(Pt)、タンゲステン(W)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)及び銀(Ag)等の高い伝導性を有する金属、Ti₂O₃、WO₂やTi₄O₇等の金属酸化物、及びWC、TiC、TaC等の金属炭化物、を含むことができる。40

【0036】

そのようなバリア材は、周期表の4-14族の少なくとも1つの金属の酸化物を含む。例えば、前記バリア材は、周期表の4-6族の少なくとも1つの金属の酸化物を含むこと

10

20

30

40

50

ができる。そのような酸化物中の元素の具体例は、周期表の4 - 6族の元素(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)である。そのような金属酸化物の一例は、酸化チタンである。その他の具体例は、周期表の12 - 14族の元素(Zn, Al, In, Tl, Si, Sn)である。そのような酸化物の一例は、インジウムスズ酸化物(ITO)である。前記バリア層を構成する酸化物の好適具体例は、 SnO_2 , TiO_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 を含む。これらの酸化物の場合、酸化物中の金属の酸化数は、比較的大きく、従って、酸化に対する抵抗は良好である。更に、前記バリア層を構成する酸化物のその他の好適具体例は、 MgO , BaTiO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 を含む。これらの酸化物は極めて優れた電気化学的安定性を有する。

10

【0037】

前記バリア材は周期表の4 - 14族の少なくとも1つの金属の炭化物、例えば、周期表の4 - 6族の少なくとも1つの金属(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)の炭化物を含むことができる。そのような金属炭化物の具体例は、炭化チタン(例えば、 TiC)と炭化タンタル(例えば、 TaC)とを含む。そのような炭化物の具体例は、式 MC (MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wから選択される)によって表される炭化物と、式 M_2C (MはV, Ta, Mo, Wから選択される)によって表される炭化物とである。その他の例は、 Ni_2P_3 , Cu_2P_3 , FeP 等のリン化物を含む。

20

【0038】

そのようなバリア材は、米国仮特許出願第60/614,517号に記載されているように $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 高電圧カソード物質を使用して溶融塩電解質分解を減少させることができた。

【0039】

前記バリア材は、周期表の2 - 14族で第3及びそれ以降の周期の少なくとも1つの元素の窒化物を含むことができ、そのような窒化物中の元素の好適例は、周期表の4 - 6族の元素(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)である。前記バリア材は、更に、タンゲステンも含むことができる。この明細書中に示される周期表中の族番号は、無機化学命名法の1989年IUPAC改訂版による族1 - 18の表示に従っている。上述した(a)酸化物、(b)炭化物、(c)窒化物、そして(d)金属タンゲステン、から選択される少なくとも1つから成るバリア層によって、電解質の酸化分解に対する前記バリア材(そして、従って、正極中の電子伝導性物質)の活性は少なくともカーボンのそれよりも低いものとすることができます。

30

【0040】

従って、本発明の一実施例による電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、溶融塩を含む電解質とを有し、前記正極活物質はリチウムに対して少なくとも約4.0ボルトの電気化学ポテンシャル、より好ましくはリチウムに対して4.5ボルトの電気化学ポテンシャルを有する。前記正極活物質は、更に、前記電解質の分解を実質的に起こさない電子伝導物質を含む。一部の溶融塩の場合、例えば、例1と例2とに示されているようにこれはカーボンブラック等のグラファイトカーボン系物質とすることができる。但し、上述したEMI-FSI電解質参考例の場合のようにもしも電解質分解が観察されるのであれば、前記カーボン系電子伝導性物質を、例えばカーボン系またはその他の内部材及びバリア層コーティングを有する粒子を使用して上述したようなバリア材と容易に置き換えることができる。

40

【0041】

本発明の例による電池は溶融塩電解質を備える。ここで溶融塩電解質という用語は、その電解質の大きな成分、例えば電解質の50%以上として、単数または複数種の溶融塩を含む電解質をいう。溶融塩電解質は、電池の作動温度において少なくともその一部が溶融(またはその他の液体状態)状態にある単数または複数の溶融塩を含む電解質である。溶融塩電解質は、また、水性溶媒が要求されない場合には、溶融、非水性電解質として、ま

50

たはイオン性液体として記載することも可能である。

【0042】

本発明の実施例において使用することが可能な溶融塩電解質は、ジャイフォードの米国特許No. 4,463,071、ママントフ他の米国特許No. 5,552,241、カーリン他の米国特許No. 5,589,291、カジャ他の米国特許No. 6,326,104、ミコットの米国特許No. 6,365,301、そしてガイドティの米国特許No. 6,544,691に記載されている。

【0043】

溶融塩の具体例としては、芳香性カチオンを含むもの（イミダゾリウム塩やピリジニウム塩等）、脂肪族四級アンモニウム塩、またはスルホニウム塩がある。本発明における前記溶融塩電解質は、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、スルホニウム、アミジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム等のオニウムと、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 及び Br^- 等のアニオンを含むことができる。10

【0044】

本発明の一例に使用される溶融塩電解質は、 $\text{Y}^+ \text{N}^- (-\text{SO}_2\text{Rf}^2) (-\text{XRf}^3)$ も含むことができ、ここで Y^+ はイミダゾリウムイオン、アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、ピリジニウムイオン、(n)(イソ)チアゾリルイオン、そして(n)(イソ)オキサゾリウムイオンから成るグループから選択されるカチオンであり、これは前記カチオンが $-\text{CH}_2\text{Rf}^1$ または $-\text{OCH}_2\text{Rf}^1$ （ここで、 Rf^1 は C_{1-10} ポリフルオロアルキル）の少なくとも1つの置換基を有し； Rf^2 と Rf^3 とがそれぞれ独立に C_{1-10} ポリフルオロアルキルであるか、若しくは、両方で C_{1-10} ポリフルオロアルキレンであり、そしてXが $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であることを条件に、 C_{1-10} アルキルまたはエーテル結合を有する C_{1-10} アルキルによって置換することが可能である。20

【0045】

溶融塩は芳香性カチオンを含む塩（イミダゾリウム塩やピリジニウム塩等）、脂肪族四級アンモニウム塩、またはスルホニウム塩を含む。

【0046】

イミダゾリウム塩は、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、またはオクチルメチルイミダゾリウムイオン等のジアルキルイミダゾリウムイオン、または、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、または1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン等のトリアルキルイミダゾリウムイオンを有する塩を含む。イミダゾリウム塩は、エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレイト(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イト、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)を含む。3040

【0047】

ピリジニウム塩は、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、または1-ヘキサピリジニウムイオン等のアルキルピリジニウムイオンを有する塩を含む。ピリジニウム塩は、1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレイトと1-エチルピリジニウムトルフルオロメタンスルホニルイミドを含む。

【0048】

アンモニウム塩は、トリメチルプロピルアンモニウムトルフルオロメタンスルホニルイミド(TMPA-TFSI)、ジエチルメチルプロピルアンモニウムトルフルオロメタンス

10

20

30

40

50

ルホニイミド、そして1-ブチル-1-メチルピロリジニウムトルフルオロメタンスルホニイミドを含む。スルホニウム塩は、トリエチルスルホニウムトルフルオロメタンスルホニイミド(TESS-TFSI)を含む。

【0049】

カチオンのマイグレーションによって作動する二次電池において、前記電解質は、通常、その電池のタイプに応じてカチオンを提供するカチオン源を含む。リチウムイオン電池の場合、前記カチオン源はリチウム塩とすることができます。リチウムイオン電池の電解質中のリチウム塩はLiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₃C、LiBPh₄、LiBOB(リチウムビス(オキサレート)ボレイト)、そしてLi(CF₃SO₂)(CF₃CO)N等のうちの単数または複数を含む。本発明の具体例は、他のアルカリ金属または他のカチオン系電池等のリチウム以外のイオンを使用した充電式電池を含むことができ、その場合、適当な塩が使用される。例えば、カリウムイオン電池の溶融塩はKPF₆または他のカリウムイオン供給化合物を含むことができる。

10

【0050】

前記正極活物質は可逆的なカチオン挿入及び放出を許容する物質とすることができます。リチウムイオン電池の場合、前記正極活物質はリチウム金属酸化物(リチウムと少なくとも1つのその他の金属種との酸化物)等のリチウム複合酸化物とすることができます。リチウム複合酸化物の具体例は、Li-Ni-含有酸化物、Li-Mn-含有酸化物、及びLi-Co-含有酸化物、他のリチウム遷移金属酸化物、リチウム金属リン酸塩(LiCoPO₄及びフッ化リチウム金属リン酸塩)、及びその他のリチウム金属カルコゲナイトを含み、ここで前記金属は例えば遷移金属とすることができます。リチウム複合酸化物は、リチウムと単数または複数種の遷移金属との酸化物、そして、リチウムと、Co, Al, Mn, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La及びCeから成るグループから選択される単数または複数種の金属との酸化物を含む。前記正極活物質はナノ構造化、例えば、1ミクロン以下の平均径を有するナノ粒子の形態にすることができる。

20

【0051】

前記負極は、負極活物質と(オプションとしての)電子伝導性材とバインダとを含む。前記負極は負極電子コレクタと電通状態に形成することができます。前記負極活物質は、カーボン系、例えば、黒鉛状炭素及び/またはアモルファス炭素、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)、硬質炭素、軟質炭素、等、或いは、珪素及び/またはスズ、その他の成分を含む材料とすることができます。前記負極はLi₄Ti₅O₁₂等のリチウムチタン酸化物等とすることができます。

30

【0052】

本発明の具体例による充電式電池は可逆的に保存(例えば、挿入またはインターラーション)及び放出が可能な任意のカチオンをベースとしたものを含む。カチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウムやバリウム等のアルカリ土金属、マグネシウム、アルミニウム、銀、亜鉛等のその他の金属、水素の陽イオンを含むことができる。その他の例では、カチオンはアンモニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、及びこれらのイオンのアルキルまたはその他の誘導体等の誘導体を含むことができる。化学種Xのカチオンを使用する充電式電池の例において、本発明の実施例に係る電池は、負極と正極と溶融塩電解質とを含み、ここで、前記電解質はX(但し電子ではない)のカチオンに対して導電性であり、前記負極はX(または、Xを層とすることも可能)のカチオンを可逆的に保存する(例えばインターラート)負極活物質を含み、Xに対して約4.5V以上の電気化学的ポテンシャルを有する正極活物質を有する。

40

【0053】

本発明の具体例による電池の電極に使用することが可能な電子伝導性材料は、黒鉛等の

50

炭素含有物質を含むことができる。その他の電子伝導性材料の例としては、ポリアニリンまたはその他の導電性ポリマー、カーボンファイバ、カーボンブラック（または、アセチレンブラックまたはケッテンブラック等の類似の物質）、及びコバルト、銅、ニッケル、その他の金属または金属化合物等の非電気活性金属がある。前記電子伝導性材は粒子（ここでの使用において、この用語はグラニュール、フレーク、パウダー等を含む）、ファイバ、メッシュ、シート、またはその他の二次元的または三次元的構造体の形態とすることができます。電子伝導性材は電解質分解を減少させることに役立つことが可能な非グラファイト性物質も含む。非グラファイト性電子伝導性物質の具体例は、 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 Ta_2O_3 等の酸化物、式MC（ここで、Mは、WC, TiC及びTaC等の金属である）によって表される炭化物、式 M_2C によって表される炭化物、金属窒化物、及び金属タンゲステンも含む。電子伝導性粒子は、伝導性コアと、例えばわれわれの同時係属米国特許出願第11/080,617号に開示されているような電解質の分解を減少または無くするように選択されるコーティングとを含むことができる。

10

【0054】

電池の一例は、更に、電気リード線と、適当なパッケージ、例えば、第1及び第2電流コレクタと電通する電気コンタクトを提供する封止容器とを含むことができる。

【0055】

電流コレクタとしても知られている電子コレクタは、金属、伝導性ポリマー、またはその他の伝導性材料を含む電導性部材とすることができます。前記電子コレクタの形態はシート、メッシュ、ロッド、またはその他所望のものとすることができます。例えば、電子コレクタはAl, Ni, Fe, Ti, ステンレス鋼、またはその他の金属、または合金を含むことができる。前記電子コレクタは、腐食を低減するためのバリア層、例えば、タンゲステン(W), プラチナ(Pt)、炭化チタン(TiC)、炭化タンタル(TaC)、酸化チタン(例えば、 TiO_2 や Ti_4O_7)、リン酸銅(Cu₂P₃)、リン酸ニッケル(Ni₂P₃)、リン酸鉄(FeP)、等、を含むバリア層、またはそのような物質の粒子を有することができる。われわれの同時係属米国特許出願第11/080,617号にも開示されているように、バリア層を使用することは有機溶剤系電解質を使用することも可能にする。従って、本発明の実施例に係る改良型電池は有機溶剤系電解質と高電圧正極(高電圧カソード)とを備えることができる。

20

【0056】

一方または両方の電極に更にバインダを含ませることができる。このバインダは電極の物理特性の改善、電極の製造及び処理の容易化等の目的のために単数または複数種の不活性物質を含むことができる。バインダ材の具体例としては、ポリエチレン、ポリオレフィン及びそれらの誘導体、ポリエチレンオキサイド、アクリルポリマー(ポリメタクリレートを含む)等のポリマー、合成ゴム等がある。バインダは、更に、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)コポリマー(PVDF-HEP)等も含む。バインダ材料は、PEO(ポリエチレンオキサイド)、PAN(ポリアクリロニトリル)、CMC(カルボキシメチルセルロース)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、または複合材、コポリマー等を含む化合物の混合物を含むことができる。電極の電子コレクタに対する接着を促進するために接着促進剤を使用することができる。

30

【0057】

電池は正極と負極との間にセパレータを備えることができる。電池は両電極間の直接電気接触(短絡)を防止する目的で、負極と正極との間に位置する単数または複数のセパレータを備えることができる。セパレータはイオン伝導性シート、例えば多孔性シート、フィルム、メッシュ、または織布、不織布、繊維マット(布)、またはその他の形態のものとすることができます。前記セパレータは、オプションであって、固体電解質によっても類似の機能を提供することができる。セパレータは、ポリマー(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、メチルセルロース、またはその他のポリマー)、ゾ

40

50

ル - ゲル材、ormosil、ガラス、セラミック、ガラス - セラミック、またはその他の材料を含む多孔性またはその他のイオン伝導性シートとすることができます。セパレータは片方または両方の電極の表面に取り付けることができる。

【0058】

この明細書中に記載した特許、特許出願、または刊行物は、あたかもその個々の文献が具体的かつ個別的に参考として合体された場合と同程度にここに参考文献として合体される。特に、米国仮特許出願第60/606,409号及び第60/614,571号は、ここにその全部を参考文献として合体させる。

【0059】

本発明は上述した具体例に限定されるものではない。ここに記載した方法、装置、組成物等は、例示的なものであって本発明の範囲を限定するものではない。当業者はそれらの変更及びその他の利用法を想到するであろう。本発明の範囲はクレームによって定義される。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1A】高電圧Li-Iオン電池の可能な構造を図示する略図

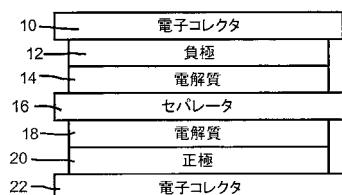
【図1B】高電圧Li-Iオン電池の可能な構造を図示する略図

【図2】種々の溶融塩電解質の酸化可能性を示すCV結果

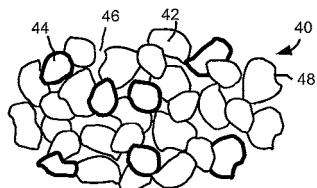
【図3】電池の具体例の性能を図示する充電 - 放電曲線

10

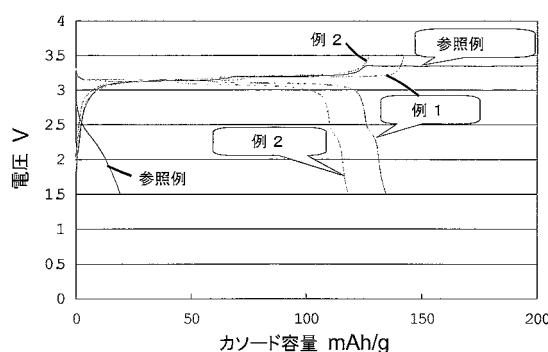
【図1A】



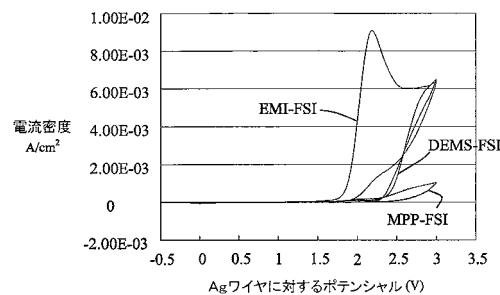
【図1B】



【図3】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/31525
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 4/58(2007.01);H01M 4/48(2007.01);H01M 4/40(2007.01);H01M 4/62(2007.01);H01M 10/39(2007.01)		
USPC: 429/231.95,231.1,231.5,188,232,224,223 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SRACHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/231.95,231.1,231.5,188,232,224,223		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/0096163 A1 (MIYAKE et al) 22 May 2003 (22.5.2003), paragraphs 0018-0035.	1-4, 7-8, 14-17, 19, 22-24
—		—————
Y	US 2004/0096745 A1 (SHIBANO et al) 20 May 2004 (20.5.2004), paragraph 0022-0031.	5-6, 9-13, 18, 20-21
Y	US 6,777,132 B2 (BARKER et al) 17 August 2004 (17.8.2004), column 2, lines 7-30, column 3, lines 1-18, columns 10, 11.	5-6, 9-10
		11-13, 18, 20-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		See patent family annex.
* 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 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		
Date of the actual completion of the international search 26 October 2006 (26.10.2006)		Date of mailing of the international search report 29 NOV 2006
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 Patrick Ryan DEBORAH A. THOMAS Telephone No. (571)272-1700 PARALEGAL SPECIALIST 

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01M 4/52 (2006.01)	H 01M 4/58 101	
	H 01M 4/52 102	

(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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM ,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎

(74) 代理人 100114959

弁理士 山崎 徹也

(72) 発明者 リ, ウエン

アメリカ合衆国 ミシガン 48105 アン・アーバー グリーン・ブライア・ブルヴァード
3845 アパートメント 337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

F ターム(参考) 5H029 AJ07 AK01 AK02 AK03 AL03 AL11 AL12 AM02 AM06 BJ12

DJ08 DJ09 EJ04 HJ18

5H050 AA13 BA17 CA01 CA02 CA07 CB03 CB11 CB12 DA10 DA13

EA01 EA02 EA10 EA12 FA02 HA18