

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5517310号
(P5517310)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 6/16 (2006. 01)

H O 1 M 6/16 A

H O 1 M 4/40 (2006. 01)

H O 1 M 4/40

H O 1 M 4/42 (2006. 01)

H O 1 M 4/42

H O 1 M 4/46 (2006. 01)

H O 1 M 4/46

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

請求項の数 14 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-507414 (P2011-507414)
 (86) (22) 出願日 平成21年4月22日 (2009. 4. 22)
 (65) 公表番号 特表2011-521406 (P2011-521406A)
 (43) 公表日 平成23年7月21日 (2011. 7. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/002491
 (87) 国際公開番号 W02009/134331
 (87) 国際公開日 平成21年11月5日 (2009. 11. 5)
 審査請求日 平成24年4月18日 (2012. 4. 18)
 (31) 優先権主張番号 12/111, 520
 (32) 優先日 平成20年4月29日 (2008. 4. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397043422
 エバレダイ バッテリ カンパニー イン
 コーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141
 セントルイス メアリービル ユニバー
 シテイ ドライブ 533
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム一次電池で使用するための線形非対称エーテルを含む非水電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3 ジオキソランと、1, 2 ジメトキシエタンと、1 エトキシ 2 メトキシエタンとの溶媒混合物中に溶解した少なくとも1つの溶質からなる非水電解液であって、前記溶媒混合物の少なくとも10容積%が1, 2 ジメトキシエタンであり、前記溶媒混合物の少なくとも10容積%が1 エトキシ 2 メトキシエタンであり、前記溶媒混合物の少なくとも40容積%が1, 3 ジオキソランである、ことを特徴とする一次電池用電解液。

【請求項 2】

前記溶媒混合物の10～30容積%が1, 2 ジメトキシエタンであり、10～30容積%が1 エトキシ 2 メトキシエタンである、ことを特徴とする請求項1に記載の電解液。

【請求項 3】

1 エトキシ 2 メトキシエタンと比較して2倍の容積の1, 2 ジメトキシエタンが存在する、ことを特徴とする請求項2に記載の電解液。

【請求項 4】

前記溶質がヨウ化リチウムを含む、ことを特徴とする請求項3に記載の電解液。

【請求項 5】

1 エトキシ 2 メトキシエタンと比較して2倍の容積の1, 2 ジメトキシエタンが存在する、
ことを特徴とする請求項1に記載の電解液。

【請求項6】

前記溶質がヨウ化リチウムを含む、
ことを特徴とする請求項5に記載の電解液。

【請求項7】

リチウムベースのアノードと、
二硫化鉄ベースのカソードと、
1, 3 ジオキソラン、1, 2 ジメトキシエタン及び1 エトキシ 2 メトキシエタンの溶媒混合物中に溶解した少なくとも1つの溶質からなる電解液と、
を含み、前記1, 2 ジメトキシエタン及び1 エトキシ 2 メトキシエタンが、各々前記溶媒混合物の少なくとも10容積%として与えられる、
ことを特徴とする非水一次電気化学セル。

10

【請求項8】

前記電解液の40～80容積%が1, 3 ジオキソランであり、10～30容積%が1, 2 ジメトキシエタンであり、10～30容積%が1 エトキシ 2 メトキシエタンである、
ことを特徴とする請求項7に記載の電気化学セル。

20

【請求項9】

前記溶質がヨウ化リチウムを含む、
ことを特徴とする請求項8に記載の電気化学セル。

【請求項10】

基本的に、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム及びこれらの合金からなる群から選択された少なくとも1つの材料からなるアノードと、
 FeS_2 、 CuO 、 Cu_2O 及びビスマスの酸化物からなる群から選択された少なくとも1つの材料を含むカソードと、
少なくとも40容積%の1, 3 ジオキソランと、少なくとも10容積%の1又はそれ以上の線形非対称エーテルと、任意の量の1, 2 ジメトキシエタンとの溶媒混合物中に溶解した少なくとも1つの溶質からなる電解液と、
を含み、前記線形非対称エーテルが、 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_2$ 及び $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OR}_2$ からなる群から選択された構造式を有し、(i)前記溶媒混合物中に少なくとも10容積%の1, 2 ジメトキシエタンを含み、 R_1 がエチル基であり、 R_2 がメチル基であること、又は(ii) R_1 及び R_2 がアルキル基、環状基、芳香族基又はハロゲン化基であり、前記線形非対称エーテルが7又はそれ以上の炭素原子を有し、 R_1 、 R_2 であること、のうちの一方が真である、
ことを特徴とする非水一次電気化学セル。

30

【請求項11】

前記カソードが FeS_2 を含む、
ことを特徴とする請求項10に記載の電気化学セル。

40

【請求項12】

前記アノードがリチウムを含む、
ことを特徴とする請求項11に記載の電気化学セル。

【請求項13】

前記溶質が、ヨウ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウム・ピストリフルオロメチルスルホニルイミド、過塩素酸リチウム及びヘキサフルオロヒ酸リチウムからなる群から選択された少なくとも1つを含む、
ことを特徴とする請求項12に記載の電気化学セル。

【請求項14】

前記溶質が、ヨウ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウム・ピ

50

ストリフルオロメチルスルホニルイミド、過塩素酸リチウム及びヘキサフルオロヒ酸リチウムからなる群から選択された少なくとも1つを含む、ことを特徴とする請求項10に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム/二硫化鉄セルなどの一次電気化学セルのための非水電解液に関する。より具体的には、ジオキソランと、ジメトキシエタンと、末端基が非対称な線形エーテルとを含む三元電解液を意図する。

【背景技術】

【0002】

多くの携帯用電子機器に電力を供給するために電池を使用する。今日の消費者主導型デバイス市場では、標準的な一次セルサイズ(AA又はAAAなど)及び特定の公称電圧(通常は1.5V)が好まれている。さらに、一般に消費者は、現在市販されている同等の充電式(すなわち二次)電池と比較して、コストが安く、利便性が高く、信頼性がある保管寿命が長いという理由で一次電池の使用を選択する。新しい装置のために選択する電池としては、これらの装置が小型化及び高性能化に向かっているという傾向により、一次リチウム電池(負極の電気化学活物質として金属リチウム又はリチウム合金を含むもの)が次第に一般的になってきている。

【0003】

1.5Vの消費者装置に特に有用なリチウム電池の1つの種類に、AAサイズではFR6というIEC名称の、またAAAサイズではFR03というIEC名称のリチウム二硫化鉄(又はLiFeS₂)電池がある。LiFeS₂セルは、アルカリ、カーボン亜鉛又はその他の一次(すなわち非充電式)電池システムと比較して、特に高ドレインレートにおけるエネルギー密度が高い。このような電池は、正極の電気化学活物質として二硫化鉄、すなわちFeS₂(電池用途に好ましい二硫化鉄の鉱物形態であるパイライト又は黄鉄鉱とも呼ばれる)を使用する。

【0004】

一般に、あらゆる電池内の電解液は、所望の温度範囲にわたってセルの放電要件を満たすのに十分な導電率を与えるように選択する必要がある。Brousselyに付与された米国特許第4,129,691号に記載されるように、リチウム電池の電解液の溶質(すなわち塩)濃度を増加させることにより、この電解液の導電性及び有用性が対応して増加すると期待されている。しかしながら、特定の溶媒中の溶質の溶解度、リチウムベースの電極上における適当な保護層の形成及び/又はセル内の電気化学活物質又はその他の材料と溶媒との適合性などのその他の制限により、適当な電解液系の選択が困難になる。非限定的な例として、Bakosに付与された米国特許第4,804,595号に、いかにしてある種のエーテルがプロピレンカーボネートなどの溶媒に混合されないかについての記載がある。特に電解液が、LiFeS₂セルに、並びに多くの液体、溶媒及び一般的なポリマーシーリング材とのリチウムの反応性に関連する場合、当技術分野では、追加の電解液の不完全性及び非適合性がよく知られており文書化されている。

【0005】

エーテルは、他のいくつかの一般的な溶媒と比較して極性が相対的に低いものの、一般に粘度が低く、湿潤能力が良好であり、低温放電性能が良好であり、高率放電性能が良好であることにより、多くの場合リチウム電池の電解液溶媒として望ましい。エーテルはパイライトを含むセルにおいて特に有用であり、この理由として、これらのセルが、電極表面の劣化又は溶媒との(重合などの)望ましくない反応が生じる可能性があるエーテル内のより高電圧なカソード材料と比較して、より安定した傾向にあることが挙げられる。LiFeS₂セルに使用されてきたエーテルには1,2ジメトキシエタン(「DME」)及び1,3ジオキソラン(「DIOX」)があり、これらは、全てWebberに付与された米国特許第5,514,491号又は第6,218,054号或いは欧州特許第0

10

20

30

40

50

、529, 802 B 1号に記載されるように共用され、或いはGor k o v e n k oに付与された米国特許第7, 316, 867号(D I O X及び5 6炭素原子数の1, 3 ジアルコキシアルカンの使用)、K r o n e n b e r gに付与された第3, 996, 069号(3 メチル 2 オキサドリドンとD I O X及びノ又はD M Eとの使用)、又はB o w d e nの米国特許出願公開第2008/0026296 A 1号(スルホラン及びD M Eの使用)によって提案されるように溶媒の混合物として全て又は一部が使用される。

【0006】

W e b e r に付与された米国特許第5, 229, 227号(ダイグライムなどのポリアルキレングリコールエーテルを含む3 メチル 2 オキサゾリドンの使用)に開示されるもののような、D I O X又はD M Eを明確に含まないその他の溶媒も可能である。しかしながら、溶媒間の相互作用、並びにこれらの溶媒に対する溶質及びノ又は電極材料の電位効果に起因して、機能する電気化学セル内の混合案を実際に試験することなく、理想的な電解液溶媒混合物及び結果として得られるセルの放電性能を予測することは多くの場合困難である。

【0007】

米国特許第7, 316, 868号に開示されるように、電解液として使用するための別の種類のエーテルが提案されている。D I O Xは混合物内で使用されるが、D M Eは、1 エトキシ 2 メトキシエタン(「E M E」)、1 メトキシ 2 プロポキシエタン、1, 2 ジメトキシプロパン、1 エトキシ 2 メトキシプロパン、2 エトキシ 1 メトキシプロパン、1, 3 ジメトキシプロパン、及び1, 3 ジメトキシブタンなどの、5又は6個の炭素原子を有する1又はそれ以上の1, 2 又は1, 3 ジアルコキシアルカンに優先的に取って代わられる。結果として得られる溶媒混合物は、E M Eの代わりにD M Eを含む既知の電解液に比較して、リチウム硫黄電池のサイクル寿命を高める上で格別な有用性を有すると期待される(表2などを参照)。

【0008】

L i F e S₂セルの電解液には、ヨウ化リチウム(L i I)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(L i C F₃ S O₃又は「リチウムトリフラート」)、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド(L i (C F₃ S O₂)₂ N又は「リチウムイミド」)、過塩素酸リチウム(L i C l O₄)、リチウムヘキサフルオロアルセナート(L i A s F₆)などを含む様々な溶質が使用されてきた。リチウムトリフラートを含む電解液は、十分なセルの電気的特性及び放電特性を与えることができるが、このような電解液の導電率は比較的低い。さらに、リチウムトリフラートは比較的高価である。W e b b e r に付与された先述の米国特許第5, 514, 491号に記載されるように、コストを削減するとともにセルの電気性能を向上させるために、リチウムトリフラートの代替としてヨウ化リチウム(L i I)が使用されてきた。E n e r g i z e r H o l d i n g s社により販売されているA AサイズのF R 0 6電池の1つの特定のブランドは、D I O X及びD M Eを含む溶媒混合物中に0.75モル濃度のL i I塩を含む非水電解液を現在使用している。

【0009】

W e b b e r に付与された関連する米国特許出願公開第2006/0046154号に記載されるように、低温放電性能を向上させるためにヨウ化リチウム及びリチウムトリフラート塩が組み合わせて使用されてきた。上記特許出願に記載されるように、エーテル含量が高く、(単独の溶質又はリチウムトリフラートとの組み合わせのいずれかの)溶質としてL i Iを含むL i F e S₂セルは、低温での高率放電において、放電の開始時に急速な電圧の低下を示すことがある。電圧の低下は、このセルによって給電を受ける装置が動作しないほど低くなる可能性がある。溶質であるL i Iを除去してリチウムトリフラートを単独の溶質とすることによってこの問題を解決することができるが、この結果、室温での高レートかつ高電力の放電において動作電圧が低くなりすぎる恐れがある。また、過塩素酸塩を単独塩、第1塩、さらには共用塩(c o - s a l t)として使用すると、これらの化合物が引き起こす潜在的な健康上又は安全上の理由により問題が生じる恐れがある。

【0010】

電解液内に添加物を使用して、セルの或る側面及び／又はその性能を向上させることができる。例えば、B o l s t e r に付与された米国特許第 5 , 6 9 1 , 0 8 3 号には、F e S₂、M n O₂又はT i S₂を含むカソード材料を有するセル内で、非常に低濃度のカリウム塩を使用して所望の開路電圧を達成することが記載されている。J i a n g に付与された米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 2 6 2 9 0 号には、アルミニウム添加物を使用して、リチウム電極の表面上における保護フィルムの成長を遅らせることが開示されている。これらの例の各々においては、選択した（単複の）添加物の利点が、（電池の放電特性、安全性及び寿命に関する）あらゆる有害な反応又は影響とバランスのとれたものでなければならない。

【 0 0 1 1 】

10

最終的には、上述したように、一般に溶質の濃度が高いほど電解液の導電性が向上すると考えられている。しかしながら、（通常、非カルコゲンポリスルフィドが好ましいカソード材料である充電式リチウム硫黄電池システムの中の）システムには、電極自体の一部が電解液溶液中に溶解してイオン導電率を与える「陰極液」を利用するものもある。M i k h a y l i k に付与された米国特許第 7 , 1 8 9 , 4 7 7 号に記載されているように、このようなシステムでは、性能を落とすことなく、フル充電したセルに濃度が最低限からゼロのリチウムイオンを提供することができる。結局のところ、L i F e S₂及びその他のリチウム電気化学セルは、この電極から電解液にイオンを提供するという性向を示すとはなく、従ってL i F e S₂システムにおけるこの手法の有用性が排除され、より一般的には、特定の電気化学システムから別の異なるシステムに教示を無分別に適用すること

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】米国特許第 4 , 1 2 9 , 6 9 1 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4 , 8 0 4 , 5 9 5 号公報

【特許文献 3】米国特許第 5 , 5 1 4 , 4 9 1 号公報

【特許文献 4】米国特許第 6 , 2 1 8 , 0 5 4 号公報

【特許文献 5】欧州特許第 0 , 5 2 9 , 8 0 2 B 1 号公報

【特許文献 6】米国特許第 7 , 3 1 6 , 8 6 8 号公報

30

【特許文献 7】米国特許第 3 , 9 9 6 , 0 6 9 号公報

【特許文献 8】米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 2 6 2 9 6 A 1 号

【特許文献 9】米国特許第 5 , 2 2 9 , 2 2 7 号公報

【特許文献 1 0】米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 4 6 1 5 4 号

【特許文献 1 1】米国特許第 5 , 6 9 1 , 0 8 3 号公報

【特許文献 1 2】米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 2 6 2 9 0 号

【特許文献 1 3】米国特許第 7 , 1 8 9 , 4 7 7 号公報

【特許文献 1 4】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 4 4 7 0 6 号

【特許文献 1 5】米国特許出願第 1 1 / 4 3 9 , 8 3 5 号

【特許文献 1 6】米国特許出願第 1 1 / 7 8 7 , 4 3 6 号

40

【特許文献 1 7】米国特許第 5 , 2 9 0 , 4 1 4 号公報

【特許文献 1 8】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 1 2 4 6 2 号

【特許文献 1 9】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 3 3 2 1 4 号

【特許文献 2 0】米国特許出願第 1 1 / 4 9 3 , 3 1 4 号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

基本的に 1 , 3 ジオキソラン、 1 , 2 ジメトキシエタン及び 1 エトキシ 2 メトキシエタンからなる非水有機溶媒の混合物中にヨウ化リチウム及び／又はその他の塩類などの 1 又はそれ以上の溶質が溶解したものからなる電解液について検討する。D M E 及

50

びEMEは、各々少なくとも10容積%のレベルで提供しなければならない。DIOXは、40容積%を越えて提供することが好ましい。いくつかの実施形態では、混合物中に存在するEMEの容積の2倍のDMEを提供することが好ましい。他の実施形態では、DME及び/又はEMEを、全体の溶媒混合物の10～30容積%として提供する。

【0014】

リチウム二硫化鉄電気化学セルについても検討する。このセルは、リチウムベースのアノードと、二硫化鉄ベースのカソードと、DIOX、DME及びEMEを含む電解液とを有し、DME及びEMEの各々が、電解液中に使用される溶媒混合物の少なくとも10容積%を構成する。上記のように、10～30容積%のDME及び/又はEMEを使用することができ、DIOXは溶媒混合物の半分を越える容積を構成することが好ましい。溶質はヨウ化リチウムを含むことができるが、他の塩類についても検討する。結果として得られるセルは、当技術分野で既知のものと比較して優れた低温性能を示す。

10

【0015】

最後に、線形非対称エーテル電解液を含む一次電気化学セルについて検討する。この電解液は、基本的に少なくとも40容積%のDIOX、少なくとも10容積%の1つの線形非対称エーテル、及び任意の量のDMEからなる溶媒に少なくとも1つの溶質が溶解したものを含む。(単複の)非対称エーテルは、EMEと、化学式が $R_1-O-CH_2-CH_2-$

$O-R_2$ である第1の化合物と、化学式が $R_1-O-CH_2-CH(CH_3)-O-R_2$ である第2の化合物とからなる群から選択される。しかしながら、第1及び第2の化合物の両方については、化合物中に少なくとも合計7つの炭素原子が存在しなければならず、R1及びR2はアルキル基、環状基、芳香族基又はハロゲン化基からなるが、同じ基であることはできない(すなわち、 R_1-R_2)。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の1つの実施形態によるLiFeS₂電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

別途指定しない限り、本発明で使用する下記の用語は、本開示全体を通じて以下のように定義及び使用されるものとする。

周囲温度(又は室温): 約20～約25であり、別途明記しない限り、全ての実施例、データ及び製造情報は周囲温度で提供/実施されるものである。

30

アノード: 負極であり、より具体的には、本発明の意義の範囲内においては、基本的に一次電気化学セルの活物質としてのリチウム、又は少なくとも90重量%のリチウムを含む合金からなる。

カソード: 正極であり、より具体的には、本発明の意義の範囲内においては、一次電気化学セルの活物質として二硫化鉄を含み、1又はそれ以上の流動性の、重合体の及び/又は導電性の添加剤とともに金属集電体上にコーティングされる。

セルハウジング: 完全に機能する電池を構成する電気化学的活物質と、安全装置と、その他の不活性要素とを物理的に密封した構造体のことであり、(カップ形状に形成され、「缶」とも呼ばれる)容器と、(容器の開口部を覆って適合し、通常は電解液の流出及び水分/大気の流れを妨げるための通気及び密封機構で構成される)クロージャとからなる。

40

DIOX: ジオキソランベースの溶媒であり、通常は1,3-ジオキソラン。

DME: ジメトキシエタンベースの溶媒であり、通常は1,2-ジメトキシエタン。

電解液: 1又はそれ以上の溶質が1又はそれ以上の液状の有機溶媒中に溶解したものであり、電気化学系を含まず、セルにイオン導電性を与えるために、カソードが部分的に又は完全に溶解することが期待される(すなわち、リチウム硫黄電池に利用されるような「陰極液」)。

EME: エトキシメトキシエタンベースの溶媒であり、通常は1-エトキシ-2-メトキシエタン。

50

ゼリーロール（又は螺旋巻）電極集合体：アノード及びカソードのストリップを適当なポリマーセパレータとともに、これらの長さ又は幅に沿ってマンドレル又は中心コアの周囲などに巻き付けることにより組み合わせて集合体にする。

公称：製造者が規定する値であり、特性又は性能に関して何が期待できるかを表す。

放電パーセント：目的の用途の結果としてセルから除去される容量のパーセンテージであるが、セルをより消費者の用途に適したものにするために、製造者によって行われる意図的な状態調節又は予備放電によって除去された容量は除く。

塩：電解液の一部としてのイオン性化合物であり、通常はリチウム又は他の何らかの金属を含み、１又はそれ以上の溶質に溶解する。

【００１８】

10

セル設計

実施できる特定のセル設計を示す図１を参照することにより、本発明をより良く理解することができる。セル１０は、ＦＲ６型円筒形ＬｉＦｅＳ_２電池セルであるが、本発明は、ＦＲ０３又はその他の円筒形セルにも等しく適用できるはずである。セル１０は、缶１２の形の容器を含むハウジングを有し、このハウジングは、閉鎖した底部、及びセルカバー１４とガスケット１６とで閉鎖される開放した上端を有する。缶１２は、ガスケット１６及びカバー１４を支持するためのビード又は直径が減少した段差を上端付近に有する。ガスケット１６は缶１２とカバー１４の間で圧縮され、セル１０内部には、アノードすなわち負極１８、カソードすなわち正極２０及び電解液が密封される。

【００１９】

20

電極集合体の中には、アノード１８、カソード２０及びセパレータ２６がともに螺旋状に巻かれる。カソード２０は、電極集合体の上端から延びてカバー１４の内面に接触スプリング２４によって接続される金属集電体２２を有する。アノード１８は、金属リード（又はタブ）３６によって缶１２の内面に電氣的に接続される。リード３６はアノード１８に固定され、電極集合体の底部から延び、底部全体にわたって折り畳まれ、電極集合体の側面に沿って上昇する。リード３６は缶１２の側壁の内面に加圧接触する。電極集合体を巻いた後、これを製造工程中に工具によって挿入する前にまとめることができ、或いは（セパレータ又はポリマーフィルムの外側ラップ３８などの）材料の外端をヒートシール、接着又はテーピングなどによって固定することができる。

【００２０】

30

カソード集電体２２が缶１２に接触するのを防ぐために、電極集合体の頂部の周辺部周りには絶縁コーン４６を配置し、セパレータ２６の内側に折り畳んだ延長部及び缶１２の底部に配置した電気絶縁性底部ディスク４４により、カソード２０の底縁と缶１２の底部との接触を防ぐ。

【００２１】

セル１０は独立した正端子カバー４０を有し、このカバーは、缶１２の内向きにクリンブした上端とガスケット１６とによって適所に保持されるとともに、１又はそれ以上のベント開口部（図示せず）を有する。缶１２は、負の接触端子として機能する。缶１２の側壁には、接着ラベル４８などの絶縁ジャケットを施すことができる。

【００２２】

40

端子カバー４０の周辺フランジとセルカバー１４との間には、不正な電気状態下にある電流の流れを実質的に制限する正の温度係数（ＰＴＣ）デバイス４２が配置される。セル１０は、圧力除去ベントも含む。セルカバー１４は、内向きに突出した中央ベントウェル２８を備えた開口部を有し、ウェル２８の底部にはベント孔３０が存在する。この開口部は、ベントボール３２、及びベントウェル２８の垂直壁とベントボール３２の周囲との間で圧縮される薄肉熱可塑性ブッシング３４により密封される。セルの内圧が所定のレベルを超えると、ベントボール３２、又はベントボール３２及びブッシング３４の両方が開口部から押し出されて、セル１０から加圧ガスが放出される。他の実施形態では、圧力除去ベントを、引用により全体が本明細書に組み入れられる米国特許出願公開第２００６／０２４４７０６号に開示されるような、破裂膜によって密閉された開口部とすることができ

50

、或いは密封プレート又は容器壁のような、裂けたり又は別様に壊れたりしてセルの一部内にベント開口部を形成する鑄造溝などの比較的薄い領域とすることができる。

【 0 0 2 3 】

電極集合体の側部と缶の側壁との間に配置された電極リード 3 6 の端子部分は、缶の側壁との電氣的接触を高めるとともにリードを缶の側壁に対して付勢するために、電極集合体を缶に挿入する前の形状をスプリング様の力を与える非平面にできることが好ましい。セルの製造中、リードの成形された端子部分を電極集合体の側部などの方向に変形させて缶内に容易に挿入できるようにし、その後、リードの端子部分は当初の非平面形状に向かって部分的に跳ね返るが、少なくとも部分的に圧縮されたままとなって缶の側壁の内面に力を加えることにより、缶と良好に物理的及び電氣的接触を行うようになる。

10

【 0 0 2 4 】

電解液

製造中、セルのハウジング内には、汚染物質として（使用する電解液塩の約 5 0 0 重量 ppm 以下などの）ごくわずかな量の水しか含まない非水電解液が入れられる。電解液は LiFeS_2 セル内でイオンが移動するための主要媒体であるので、セルの性能を最適化するためには適切な溶質と溶媒の組み合わせを選択することが重要である。さらに、電解液のために選択する溶質と溶媒は、製造及び結果として得られるセルの使用のために適当な混和性及び粘度を有する一方で、電池が直面する可能性のある温度範囲全体（すなわち、 $-40 \sim 60$ ）にわたって適当な放電性能を与えなければならない。さらに、電解液は非反応性又は非揮発性でなければならない（或いは、従来のポリマーシール及び閉鎖機構が実際に保持するのに十分低い沸点を少なくとも有していなければならない）。

20

【 0 0 2 5 】

溶媒及び電解液の混和性及び粘度は、電池の製造及び動作の面にとって非常に重要である。混合物に使用する全ての溶媒は、均一溶液を確実にするために完全に混和性でなければならない。同様に、大量生産の要件に対応するために、溶媒は素早く流れ及び／又は分注されるのに十分低い粘度を有していなければならない。

【 0 0 2 6 】

また、溶媒及び電解液は、電池が曝され得る、及び保管され得る温度範囲（すなわち、 $-40 \sim 60$ ）に適した沸点を有していなければならない。より具体的には、（単複の）溶媒は、電池を上記の温度範囲内で安全に保管及び動作できるように十分に非揮発性でなければならない。同様に、溶媒及び電解液は、電極を劣化させたり、又は放電時に電池の性能に悪影響を与えたりするような方法で電極材料と反応してはならない。 LiFeS_2 セルに使用されたことのある又は使用できる適当な有機溶媒として、1, 3 ジオキソラン、1, 3 ジオキソランベースのエーテル（例えば、2 メチル 1, 3 ジオキソラン又は 4 メチル 1, 3 ジオキソラン、などなどのアルキル及びアルコキシ置換 DIOX）、1, 2 ジメトキシエタン、1, 2 ジメトキシエタンベースのエーテル（例えば、ダイグライム、トリグライム、テトラグライム、エチルグライム、など）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 ブチレンカーボネート、2, 3 ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ギ酸メチル、ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、N, N ジメチルホルマミド、N, N ジメチルアセタミド、N, N ジメチルプロピレン尿素、1, 1, 3, 3 テトラメチル尿素、ベータアミノエノン、ベータアミノケトン、メチルテトラヒドロフルフリルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（「THF」）、2 メチルテトラヒドロフラン、2 メトキシテトラヒドロフラン、2, 5 ジメトキシテトラヒドロフラン、3, 5 ジメチルイソキサゾール（「DMI」）、1, 2 ジメトキシプロパン（「DMP」）、及び 1, 2 ジメトキシプロパンベースの化合物（例えば、置換 DMP、など）のうちの 1 又はそれ以上が挙げられる。

30

40

【 0 0 2 7 】

塩は、選択した（単複の）溶媒にほぼ又は完全に溶解できるべきであり、上述した溶媒特性についての説明と同様に、あらゆる劣化又は悪影響を排除すべきである。 LiFeS

50

セルに使用される代表的な塩の例として、 LiI （「ヨウ化リチウム」）、 LiCF_3SO_3 （「リチウムトリフラート」）、 LiClO_4 （「過塩素酸リチウム」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （「リチウムイミド」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 及び $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ が挙げられる。他の考えられる候補には、リチウムビス（オキサラート）ポラート、臭化リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム及びヘキサフルオロヒ酸リチウムがある。塩の選択の2つの重要な側面として、これらがハウジング、電極、密封材又は溶媒と反応しないこと、及び電池が曝されるであろう、又は動作を期待されるであろう（温度、電気的負荷などの）一般に予期される条件下で、これらが劣化したり、又は電解液から沈殿しないことが挙げられる。2以上の溶質を使用して、ある性能面を最大限に生かすことが可能である。

10

【0028】

特に、逆の記載がない限り、本明細書で説明する溶質の溶媒に対する濃度は、溶液のキログラム当たりの溶質のモル数（重量モル濃度）として最も良く表現される。溶液の重量モル濃度は、温度及び圧力のような物理的条件に関わらず一定に保たれるのに対し、通常、いくつかの溶媒の容積は温度とともに増加することにより、容積モル濃度（すなわち、リットル当たりのモル数）が低下する。にもかかわらず、周囲温度では、重量モル濃度と容積モル濃度の差分を無視することができる。

【0029】

温度範囲全体（-40 ~ 60 又はそれ以上）にわたって十分な機能を維持するために、DIOX、DME及びEMEを含む三元溶媒混合物が開発された。特に、DMEとは違い、EMEの末端基（すなわち、エーテル鎖の逆側終端のアルキル基）は同じではない。

20

EME構造： $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$

DME構造： $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$

【0030】

これらの線形エーテルの非対称な末端基は、DIOXとDMEの混合物内に分散された場合、溶媒混合物全体の融点を低下させることにより LiFeS_2 の低温性能を向上させることができるはずであると考えられている。基本的に、EMEは共溶媒添加物として機能する。さらに、線形エーテル添加物内のいずれかの非対称性が所望の特性を示し得ると考えられる。例えば、1-エトキシ-メトキシプロパン（「DMP」）を使用することもできる。実際には、 R_1 、 R_2 であるとともに化合物全体が少なくとも合計7つの炭素原子を有していれば、一般化学式 $\text{R}_1 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_2$ 又は $\text{R}_1 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{R}_2$ の線形エーテルはいずれも溶媒となることができる。例えば、 R_1 及び R_2 は、（メチル、エチル、プロピルなどの）短鎖アルキル基、環状基、芳香族基及び/又は（フッ素化、塩素化などの）ハロゲン化基であってもよい。

30

【0031】

DIOX及びDMEは好ましい溶媒である。少なくとも10容積パーセントを越えるDMEを与え、残りをDIOX、及びEMEなどの第3の共溶媒とすべきである。より好ましくは、与えるEMEの量の2分の1～2倍の量のDMEを与え、ここでも残りをDIOXとすべきである。

40

【0032】

EMEは、DMEに加え、第3の共溶媒として好ましい。EMEは、溶媒の少なくとも10容積パーセント或いは、より好ましくは少なくとも15容積パーセントとして与えるべきである。最大30容積パーセント又はそれ以上のEMEを使用しながらも、本発明の利点を示すことができる。

【0033】

DIOX及びDMEと組み合わせた第3の共溶媒として、又は場合によってはDIOXのみと組み合わせた溶媒としてその他の線形非対称エーテルを使用することもできる。これらの線形非対称エーテルは、（i）ベース化合物が $\text{R}_1 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_2$ 又は $\text{R}_1 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{R}_2$ のいずれかの構造/化学式を有すること、と

50

いう基準に基づいて選択される。いずれの場合でも、 R_1 及び R_2 は、(メチル、エチル、プロピルなどの)アルキル基、環状基、芳香族基及び/又は(フッ素化、塩素化などの)ハロゲン化基であってよいが、ただし R_1 は R_2 と同じ基でないことを条件とし、また全体として見たときに、上記化合物が少なくとも7又はそれ以上の炭素原子を有することをさらに条件とする。非限定的な例として、構造が $R_1-O-CH_2-CH(CH_3)-O-R_2$ である場合、 R_1 をメチル($-CH_3$)基とし、 R_2 をイソプロピル($-CH(CH_3)_2$)基とすることができる。考えられる候補として、非炭素原子をリング構造の成分として組み込んだ芳香族基又は環状基を特異的に含むその他の組み合わせも可能である。この場合、ここでもDIOXが溶媒混合物の少なくとも40容積%を構成すべきである。DME、EME、DMP又はその他の類似の溶媒を、これらの7個以上の炭素の線形非対称エーテルと組み合わせて使用することができる。

10

【0034】

ヨウ化リチウムは好ましい溶質であるが、この溶媒混合物に与えられる(以下に限定されるわけではないが、過塩素酸リチウム、リチウムトリフラート、リチウムイミドなどを含む)その他の溶質も同様の利点を示すと期待できよう。好ましい溶質濃度は0.75重量モルである。

【0035】

上述の構成によるLiFeS₂とともにこの電解液を使用した場合、極低温(すなわち、-20 未満)において驚くべき向上が認められる。多くの実施形態では、2倍の容量を期待することができる。さらに、これらの向上は、室温における、又は米国規格協会(ANSI)デジタル静止カメラパルス試験などの特定の放電試験での性能を犠牲にすることなく実現することができる。

20

【0036】

その他のセル構成要素

多くの場合、セル容器は、図1の缶のような閉鎖した底部を含む金属缶である。缶材料は、セルに使用する活物質及び電解液に一部依存することになる。一般的な材料の種類は鋼である。例えば、缶を鋼で作製し、少なくとも外側をニッケルでめっきして缶の外側を腐食から守ることができる。様々な度合いの耐食性を提供し、又は所望の外観を提供するように、めっきの種類は異なるものであってもよい。鋼の種類は、容器を形成する方法に一部依存することになる。絞り缶の場合、ASTM 9-11の粒径及び等軸からわずかに細長い粒形の、拡散焼鈍された低炭素のアルミニウムキルド鋼であるSAE 1006又は同等の鋼とすることができる。特別なニーズを満たすために、ステンレス鋼などのその他の鋼を使用することもできる。例えば、缶がカソードと電氣的に接触している場合、ステンレス鋼を使用して、カソード及び電解液による腐食に対する耐性を向上させることができる。

30

【0037】

セルカバーは金属であってよい。ニッケルめっき鋼を使用することもできるが、特にカバーがカソードと電氣的に接触しているときにはステンレス鋼が望ましいことが多い。カバー形状の複雑さも材料選択の要因となる。セルカバーの形状は、厚い平らな円板などの単純なものであってもよく、或いは図1に示すカバーのようなより複雑なものであってもよい。カバーの形状が、図1のような複雑なものである場合、粒径がASTM 8-9の304型軟焼鈍ステンレス鋼を使用して所望の耐食性を提供し、金属成形を容易にすることができる。形成されたカバーを、例えばニッケルでめっきすることもできる。

40

【0038】

端子カバーは、周囲環境内の水による腐食に対する良好な耐性、良好な導電性、及び消費者向け電池において目に見える場合には魅力的な外観を有するべきである。多くの場合、端子カバーは、ニッケルめっきした冷延鋼板、又はカバーの形成後にニッケルめっきした鋼から作製される。圧力除去ベントを覆って端子を配置する場合、一般に端子カバーは、セルの通気を促すための1又はそれ以上の孔を有する。

【0039】

50

ガスケットは、所望の密封特性を与えるいずれかの適当な熱可塑性材料で作製される。材料の選択は、電解液の組成に一部基づく。適当な材料の例として、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、テトラフルオリド、ペルフルオロアルキルビニルエーテル・コポリマー、ポリブチレンテレフタレート及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましいガスケット材料として、(米国デラウェア州ウィルミントンのBasell Polyoil lefins社から市販されているPROFAX(登録商標)6524などの)ポリプロピレン、及び(米国テキサス州ザウッドランズのChevron Phillips社から市販されているXTEL(商標)XE3035又はXE5030などの)ポリフェニレンスルフィドが挙げられる。その他のポリマー、強化用無機フィラー及び/又は有機化合物をガスケットの主剤に少量添加することもできる。

10

【0040】

最良の密封を行うために、ガスケットをシーラントでコーティングすることもできる。エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPM)が適当なシーラント材料であるが、その他の適当な材料を使用することもできる。

【0041】

ボールペントを使用する場合、ペントブッシングは、(75などの)高温でのコールドフローに耐性のある熱可塑性材料で作製される。熱可塑性材料として、エチレン、テトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフタルアミド、ペルフルオロアルコキシラン、フッ素化ペルフルオロエチレン・ポリプロピレン及びポリエーテルエーテルケトンなどの主剤が挙げられる。エチレン、テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)及びポリフタルアミドが好ましい。熱安定化フィラーを添加することにより、高温での所望の密封及び通気特性を有するペントブッシングを提供するように樹脂を改質することができる。ブッシングは、熱可塑性材料から射出成形することができる。TEFZEL(登録商標)HT2004(25重量パーセントの細断ガラスフィラーを含むFTFE樹脂)、(テキサス州ヒューストンのSolvay Advanced Polymers社から市販されているAMODEL(登録商標)ET10011NTなどの)ポリフタルアミド及び(米国テキサス州ザウッドランズのChevron Phillips社から市販されているXTEL(商標)XE3035又はXE5030などの)ポリフェニレンスルフィドが好ましい熱可塑性ブッシング材料である。

20

30

【0042】

ペントボール自体を、セル内容物と接触して安定し所望の密封及び通気特性を提供するいずれかの適当な材料で作製することができる。ガラス又はステンレス鋼などの金属を使用することができる。(米国特許出願公開第2005/0244706号などに基づいて)上述のペントボールアセンブリの代わりにホイルペントを利用する場合、ここでも上述した材料を適当に代用することができる。

【0043】

電極

アノードは、リチウムホイルと呼ばれることもあるリチウム金属からなるストリップを含む。リチウムの組成は様々であるが、電池等級のリチウムに関しては常に純度が高い。リチウムをアルミニウムなどの他の金属と合金化して、所望のセルの電気性能を提供し、又は取扱いを容易にすることができるが、これにもかかわらずあらゆる合金内のリチウムの量は最大化すべきであり、高温用途(すなわち、純リチウムの融点を越える)のために設計した合金については検討しない。0.5重量パーセントのアルミニウムを含む適当な電池等級のリチウムアルミニウムホイルが、米国ノースカロライナ州キングスマウンテンのChemetal Footec社から市販されている。

40

【0044】

共アノード、合金材料又は個別の単一電極のいずれかとしてナトリウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム及びアルミニウムを含むその他のアノード材料を考えることもできる。結局のところ、適当なアノード材料の選択は、このアノードと、LiI、カソード及び/

50

又は選択された（単複）エーテルとの適合性に影響を受ける。

【0045】

リチウムは導電率が高いので、図1のセルのように、アノードに別個の集電体（すなわち、上部にアノードを溶接又はコーティングした金属ホイル又はアノードの長さに沿って延びる導電性ストリップなどの導電性部材）は不要である。このような集電体を使用しないことにより、容器内で活物質などのその他の構成要素のためにより多くの空間を利用できるようになる。アノード集電体は、セルの他の内部構成要素に曝されたときに安定しているのであれば銅及び／又はその他の適当な高導電性金属で作製することができ、従ってコストも増大する。

【0046】

電極の各々と、ハウジングに近接又は一体化した対向する端子との間には電気接続が保持されていなければならない。電気リード36は、アノードすなわち負極をセル端子の一方に接続する薄い金属ストリップで作製することができる（図1に示すFR6セルの場合の缶）。アノードがこのようなリードを含む場合、このリードは実質的にゼリーロール電極集合体の縦軸に沿って配向され、部分的にアノードの幅に沿って延びる。リードの端部をアノードの一部の中に埋め込むか、或いはリードの端部などの一部をリチウムホイルの表面上に単純に押し付けることにより、これを達成することができる。リチウム又はリチウム合金は付着性を有し、一般にリードと電極の間の少なくともわずかな、十分な圧力又は接触により構成要素を1つにまとめる。負極をゼリーロール構造に巻く前に、これにリードを設けることができる。適当な溶接により、リードを接続することもできる。

【0047】

リード内を十分な電流が流れるようにするとともに、セルの耐用年数への影響を最小にし又は無くすために、リード36を構成する金属ストリップは、（一般に15mm / cm未満及び好ましくは4.5mm / cmなどの）十分に低い抵抗性のニッケル又はニッケルめっき鋼で作製されることが多い。好ましい材料は304ステンレス鋼である。その他の適当な負極リード材料の例として、以下に限定されるわけではないが、銅、例えば銅合金7025（約3%のニッケル、約0.65%のシリコン、及び0.15%のマグネシウムを含み、残りが銅及び少量の不純物である銅、ニッケル合金）及び銅合金110などの銅合金、及びステンレス鋼が挙げられる。リード材料は、非水電解液を含む電気化学セル内で組成物が安定するように選択すべきである。一般に避けるべきではあるが不純物として比較的少量存在してもよい金属の例に、アルミニウム、鉄及び亜鉛がある。

【0048】

カソードは、集電体と、通常は微粒子形態の1又はそれ以上の電気化学的活物質を含む混合物とを含むストリップの形をとる。二硫化鉄が好ましい活材料であるが、場合によりCuO、CuO₂及び（Bi₂O₃などの）ピスマスの酸化物を含む、LiIとともに安定し、2.8V未満の対Li電位を有する大半のカソード材料に本発明を適用することもできる。特に、MnO₂は、I₂/I⁻レドックス対と比較した場合にカソードの電位が高すぎるため適していない。

【0049】

LiFeS₂セルでは、活物質が、50重量パーセントを越えるFeS₂を含む。カソードは、所望のセル電気特性及び放電特性次第で、上述した1又はそれ以上の追加の活物質を含むこともできる。LiFeS₂セルのカソードのための活物質は少なくとも95重量パーセントのFeS₂を含むことがより好ましく、少なくとも99重量パーセントのFeS₂を含むことがさらに好ましく、FeS₂が単独のカソード活物質であることが最も好ましい。純度レベルが少なくとも95重量パーセントのFeS₂が、米国マサチューセッツ州グラフトンのWashington Mills社、オーストリア国ウィーンのChemical GmbH社、及び米国バージニア州ディルウィンのKyanite Mining社から市販されている。以下、カソードのより包括的な説明、その構造及びカソードを製造する方法を示す。

【0050】

カソード表面の内部に集電体を配置し又は埋め込むことができ、或いは薄い金属ストリップの片面又は両面上にカソード混合物をコーティングすることができる。通常使用される材料はアルミニウムである。集電体は、カソードのカソード混合物を含む部分を越えて延びることができる。集電体のこの延長部分は、正端子に接続された電気リードと接触するのに都合の良い領域を提供することができる。集電体の延長部分の容積を最小に保って、セルの内部容積と同じだけの容積を活物質及び電解液のために利用できるようにすることが望ましい。

【 0 0 5 1 】

カソードは、セルの正端子に電氣的に接続される。これは、多くの場合図 1 に示すように薄い金属ストリップ又はスプリングの形をとる電気リードによって達成することができるが、溶接接続も可能である。多くの場合、リードは、ニッケルめっきされたステンレス鋼で作製される。さらに別の実施形態は、2007 年 11 月 29 日又はその後に公開されるはずの米国特許出願第 11 / 439, 835 号、及び / 又は 2008 年 10 月 16 日又はその後に公開されるはずの米国特許出願第 11 / 787, 436 号に開示されているものと同様の接続を利用することができ、これらの両特許出願は本出願の譲受人にともに譲渡され、引用により本明細書に組み入れられる。特に、セル設計にこれらの代替の電気コネクタ / 限流器を利用できる限り、PTC の使用を避けることができる。セルの暴走放電 / 加熱を防ぐための安全機構として標準的 PTC などの任意の限流器を利用する場合、適当な PTC が米国カリフォルニア州メンロパークの Tyco Electronics 社により販売されている。他の代替品を利用することもできる。

【 0 0 5 2 】

セパレータ

セパレータは、イオン透過性かつ非導電性の薄い微多孔膜である。このセパレータは、セパレータの微細孔内に少なくとも若干の電解液を保持することができる。セパレータは、アノードとカソードの隣接する表面間に配置され、これらの電極を互いに電氣的に絶縁する。セパレータの一部は、セル端子と電氣的に接触するその他の構成要素も絶縁して内部短絡を防ぐことができる。多くの場合、セパレータの端部は、少なくとも 1 つの電極の端部から延びて、アノードとカソードの位置が互いに完全に合っていないくても、これらが電氣的に接触しないことを確実にする。しかしながら、セパレータの電極を越えて延びる量は最小にすることが望ましい。

【 0 0 5 3 】

良好な高電力放電性能を与えるためには、セパレータが、1994 年 3 月 1 日に取得され引用により本明細書に組み入れられる米国特許第 5,290,414 号に開示される特性（直径の最小寸法が少なくとも $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 及び最大寸法が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細孔、30 ~ 70 パーセントの範囲の空隙率、2 ~ 15 オーム cm^2 の面積比抵抗、及び 2.5 未満の屈曲度）を有することが望ましい。

【 0 0 5 4 】

適当なセパレータ材料は、セルの製造工程、及びセル放電中にセパレータに加わり得る圧力に対して、内部短絡の原因となり得る裂け、割れ、孔又は他の隙間を生じることなく耐えるのに十分な強さを有するべきである。セル内の総セパレータ容積を最小にするために、セパレータはできるだけ薄くすべきであり、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚みであることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 又は $16\text{ }\mu\text{m}$ などの $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みであることがより好ましい。好ましくは少なくとも 800、より好ましくは少なくとも 1000 キログラム力 / 平方センチメートル (kgf / cm^2) の高引張応力が望ましい。FR6 型セルの場合、好ましい引張応力は縦方向で少なくとも $1500\text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、横方向で少なくとも $1200\text{ kgf} / \text{cm}^2$ であり、FR03 型セルの場合、好ましい引張強度は縦及び横方向でそれぞれ 1300 及び $1000\text{ kgf} / \text{cm}^2$ である。平均絶縁破壊電圧は少なくとも 2000 ボルトであることが好ましく、少なくとも 2200 ボルトであることがより好ましく、2400 ボルトであることが最も好ましい。好ましい最大有効孔径は $0.08\text{ }\mu\text{m} \sim 0.40\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。BET 比表面積は $40\text{ m}^2 / \text{g}$

以下であることが好ましく、少なくとも $15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、少なくとも $25 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。面積比抵抗は $4.3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $4.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $3.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ であることが最も好ましい。これらの特性は、米国特許出願公開第 2005/011246 号により詳細に記載されており、該特許出願は引用により本明細書に組み入れられる。

【0055】

リチウム電池で使用するための分離膜は、ポリプロピレン、ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレンで作製されることが多く、ポリエチレンが好ましい。セパレータは、単層の二軸配向微多孔膜であってもよく、或いは2又はそれ以上の層を積層させて、直交方向の所望の引張強度を提供するようにしてもよい。コストを最小にするためには単層が好ましい。適当な二軸配向ポリエチレン微孔性セパレータが、Tonen Chemical 社から市販されており、米国ニューヨーク州マセドニアのEXXON Mobile Chemical 社から市販されている。Setela F20DHI 等級セパレータの公称厚みは $20 \text{ } \mu\text{m}$ であり、Setela 16MMS 等級セパレータの公称厚みは $16 \text{ } \mu\text{m}$ である。同様の特性の適当なセパレータが、米国オリエント州レバノンのEntek Membrances 社からも市販されている。

【0056】

セル構造及び製造

アノード、カソード及びセパレータストリップは、電極集合体の中でともに結合される。電極集合体は、カソード、セパレータ、アノード及びセパレータが交互になったストリップをマンドレルの周囲に巻き付けることにより作製し、これを巻き付けの完了時に電極集合体から引き抜いた、図1に示すもののような螺旋巻設計であってもよい。一般に、電極集合体の外部には、セパレータの少なくとも1つの層及び/又は(ポリプロピレンなどの)電気絶縁フィルムの少なくとも1つの層が巻き付けられる。このことは、アセンブリとともに保持する役に立ち、アセンブリの幅又は直径を所望の寸法に調整するために使用できるなどのいくつかの目的を果たす。セパレータ又はその他の外側フィルム層の最も外端は、一片の接着テープ又はヒートシールにより押さえることができる。図1に示すようにアノードを最も外側の電極とすることができ、或いはカソードを最も外側の電極とすることもできる。いずれの電極もセル容器と電氣的に接触することができるが、最も外側の電極が、缶と電氣的に接触するように意図された電極と同じ電極である場合、最も外側の電極と容器の側壁との間の内部短絡を避けることができる。

【0057】

セルの缶は、いずれかの適切な処理を使用して閉鎖し、密封することができる。このような処理として、以下に限定されるわけではないが、クリンピング、リドロイング、コレットング及びこれらの組み合わせを挙げることができる。例えば、図1のセルの場合、電極と絶縁体コーンを挿入した後に缶内にビードを形成し、缶の開放端内にガスケット及びカバーアセンブリ(セルカバー、コンタクトスプリング及びベントブッシング)を配置する。セルをビードで支持しながら、ガスケット及びカバーアセンブリをビードへ向けて下方に押し付ける。ビード上方の缶の頂部の直径を、セグメント化コレットを用いて縮小化し、ガスケット及びカバーアセンブリをセル内の所定の位置に保持する。ベントブッシング及びカバー内の開口部を通じてセル内に電解液を分注した後、ブッシング内にベントボールを挿入してセルカバー内の開口部を密閉する。セル上にPTCデバイス及び端子カバーをセルカバーを覆って配置し、クリンピングダイを使用して缶の頂端を内向きに曲げ、ガスケット、カバーアセンブリ、PTCデバイス及び端子カバーを保持して、ガスケットによる缶の開放端の密封を終了する。

【0058】

カソードに関しては、通常は $18 \sim 20 \text{ } \mu\text{m}$ の厚みのアルミニウムホイルである金属ホイル集電体上に、コーティングの加工性、導電性及び全体の効率のバランスを図るように注意深く選択しなければならないいくつかの材料を含む混合物としてカソードをコーテ

ィングする。このコーティングは、主に二硫化鉄（及びその不純物）と、一般に微粒子材料とともに保持し、集電体に混合物を付着させるために使用するバインダと、量は活物質及びバインダの導電率、集電体上の混合物の厚み及び集電体の設計に依存するが、混合物に向上した導電性を与えるために添加する金属、グラファイト及びカーボンブラック粉末などの1又はそれ以上の導電性材料と、コーティング方法、使用する溶媒及び／又は混合方法自体に依存する様々な加工用及び流動学的補助剤とから成る。

【0059】

カソード混合配合物内で利用できる代表的な材料として、パイライト（少なくとも純度95%）、導体（イリノイ州シカゴのSuperior Graphite社から市販されているPure Black 205 110及び／又はオハイオ州ウェストレークのTimcal社から市販されているMX15）、及びバインダ／加工用補助剤（テキサス州ヒューストンのKraton Polymers社から市販されているg1651などの、スチレンエチレン／ブチレンスチレン（SEBS）ブロックコポリマー及びオランダ国ヘレンフェーンから市販されているFfka6950が挙げられる。当然ながら、上述の材料にはいずれも少量の不純物が存在してもよいが、カソード内に存在する FeS_2 の量を最大化するために、入手できる最高純度のパイライト源を利用するように注意すべきである。

【0060】

セパレータに穴が開くリスクを最小にするために、粒径の細かいカソード材料を使用することも望ましい。例えば、 FeS_2 を使用する前に230メッシュ（ $62\mu\text{m}$ ）のふるいを通じてふるいにかけることが好ましく、又は FeS_2 を、米国特許出願公開第2005/233214号に記載されるように粉碎又は加工することができ、該特許出願は引用により本明細書に組み入れられる。その他のカソード混合組成物についても、化学的適合性／反応性に目を向けて、及び類似の粒径に起因する機械の故障の問題を避けるように注意深く選択すべきである。

【0061】

カソード混合物は、3ロールリバース、コンマコーティング又はスロットダイコーティングなどのあらゆる数の適当な処理を使用してホイル集電体に加えられる。2008年1月31日又はその後に公開されるはずの、引用により組み入れられる米国特許出願第11/493,314号に記載されるコーティング方法を使用することもできる。 FeS_2 カソードを作製する1つの好ましい方法は、（トリクロロエチレンなどの）高揮発性有機溶媒内の活物質混合材料からなるスラリーをアルミニウムシートの両側にロールコーティングし、コーティングを乾燥させて溶媒を除去し、コーティングしたホイルをカレンダー加工してコーティングを圧密化し、コーティングしたホイルを所望の幅に切れ目を入れ、切れ目を入れたカソード材料のストリップを所望の長さ切断することである。揮発性溶媒を使用することで、このような溶媒の回復効率が最大化されるが、上述のカソード混合物をロールコーティングするために、水性組成物を含むその他の溶媒を利用することもできる。

【0062】

あらゆる不要な溶媒を除去するための乾燥後又は乾燥と同時に、結果として得られるカソードストリップをカレンダーリングなどにより緻密化して、正極全体をさらに圧密化する。次いで、このストリップを、セパレータ及び（必ずしも同じとは限らないが）類似の寸法のアノードとともに螺旋状に巻き付けてゼリーロール電極集合体を形成するという事実を照らせば、この緻密化により、ゼリーロール電極集合体の中の電気化学活物質の装填量が最大になる。しかしながら、放電中の二硫化鉄の膨張と有機電解液による二硫化鉄の濡れとを可能にするために、並びにコーティングの不要な伸長及び／又は層間剥離を避けるために或る程度の内部カソード空隙が必要であるため、カソードを過度に緻密化することはできない。

【実施例1】

【0063】

下記の表 1 に従って、6 つの異なる溶媒混合物を調製した。サンプル A が従来技術を表すのに対し、サンプル B 及びサンプル C は、それぞれ不十分な量の D M E 及び E M E を含む。全てのサンプルには、溶質として 0 . 7 5 重量モルのヨウ化リチウムを使用した。

表 1 . 溶媒混合物

サンプル	容積% D I O X	容積% D M E	容積% E M E
A	6 5 . 0	3 5 . 0	0
B	7 5 . 0	8 . 3	1 6 . 7
C	7 5 . 0	1 6 . 7	8 . 3
D	5 5 . 0	3 0 . 0	1 5 . 0
E	6 5 . 0	1 7 . 5	1 7 . 5
F	5 5 . 0	1 5 . 0	3 0 . 0

10

【実施例 2】

【0064】

ポリエチレンセパレータによって分離した、リチウムアルミニウム合金と、二硫化鉄スラリーをアルミニウムホイル集電体上にコーティングしたものからなる螺旋状に巻き付けた電極を使用して、上述したような標準的 L i F e S₂ の A A サイズ電池の 6 つの別個のロットを構成した。電池間の唯一の変数は電解液の選択であり、いくつかのセルには実施例 1 からの混合物の各々を取り入れた。次いで、表 1 の電解液サンプルに対応するロット表示を含む、以下の表 2 ~ 表 4 に示す様々な条件下でこれらの電池を放電した。統計的な及びその他の変数を考慮すれば、基準であるプラスマイナス約 5 ~ 1 0 % の範囲内にある結果はすべて許容サービス性能とみなされる。

20

【0065】

「シグネチャ試験」は、所定のレートにおける順次的連続ドレイン試験である。電池が、そのドレインに関して設定したカットオフポイント（テスト全体を通じて同じカットオフが維持される場合、通常 0 . 9 ~ 1 . 1 V ）に達した場合、標準期間（通常は 1 時間）休ませることができ、その後、その次に低いレートで放電させる。従来技術を表す電解液サンプル A に対して全ての性能値を正規化する。

表 2 . シグネチャ試験における - 4 0 での相対的性能

全ての値はロット A と比較したパーセント貢献として報告される

30

ドレインレート (m A)	ロット A	ロット B	ロット C	ロット D	ロット E	ロット F
1 0 0 0	1 0 0	7 5	7 9	1 7 1	9 9	1 2 3
7 5 0	1 0 0	5	8	3 5 1 7	8 9	4 2 9 8
5 0 0	1 0 0	0	1	1 6 9	1 5 8	1 9 1
3 7 5	1 0 0	0	1	1 9 0	1 7 0	2 2 1
2 5 0	1 0 0	0	1	1 8 1	1 9 9	2 1 9
2 0 0	1 0 0	0	2	1 7 7	2 0 3	2 1 6
1 5 0	1 0 0	0	7 2	1 7 0	2 0 4	2 1 1
1 0 0	1 0 0	0	1 3 4	1 4 6	1 7 6	1 7 9

40

表 3 . シグネチャ試験における 2 1 での相対的性能

全ての値はロット A と比較したパーセント貢献として報告される

ドレインレート (mA)	ロットA	ロットB	ロットC	ロットD	ロットE	ロットF
1 0 0 0	1 0 0	9 4	9 6	9 8	9 7	9 4
7 5 0	1 0 0	9 5	9 6	9 8	9 7	9 4
5 0 0	1 0 0	9 6	9 6	9 9	9 8	9 5
3 7 5	1 0 0	9 6	9 6	9 9	9 8	9 5
2 5 0	1 0 0	9 7	9 6	9 9	9 9	9 6
2 0 0	1 0 0	9 7	9 6	9 9	9 9	9 6
1 5 0	1 0 0	9 7	9 6	9 9	9 9	9 6
1 0 0	1 0 0	9 7	9 6	9 9	9 9	9 6

10

表４．ＡＮＳＩデジタル静止カメラ試験における相対的性能
全ての値はロットAと比較したパーセント貢献として報告される

温度	ロットA	ロットB	ロットC	ロットD	ロットE	ロットF
− 2 0 °C	1 0 0	1 3	8 7	1 0 1	9 2	7 7
2 1 °C	1 0 0	8 7	9 3	9 8	9 3	9 1

【 0 0 6 6 】

本発明の実施者であれば、特に本明細書に示した実施例、図、表及びその他の情報を参照することにより、本発明の特徴及びその利点をさらに理解するであろうし、本発明をより良く理解するために必要な上述したあらゆる特許文献はその程度まで本明細書に組み入れている。同様に、本発明の実施者及び当業者であれば、開示した概念の意図から逸脱することなく、本発明に様々な修正及び改良を加えることができることを理解するであろう。与えられる保護の範囲は、特許請求の範囲及び法的に認められた解釈の幅により決定される。

20

【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

- 1 0 セル
- 1 2 缶
- 1 4 セルカバー
- 1 6 ガスケット
- 1 8 アノード
- 2 0 カソード
- 2 2 金属集電体
- 2 4 接触スプリング
- 2 6 セバレータ
- 2 8 ウェル
- 3 0 ベント孔
- 3 2 ベントボール
- 3 4 ブッシング
- 3 6 金属リード
- 3 8 外側ラップ
- 4 0 正端子カバー
- 4 2 P T C デバイス
- 4 4 底部ディスク
- 4 6 絶縁コーン
- 4 8 接着ラベル

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/48 (2010.01) H 0 1 M 4/48

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 ファン ウェイウェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 5 ウェストレイク ブルースター ドライヴ 4 0 6 6

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平 0 2 - 1 9 2 6 6 9 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 1 6 6 2 3 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 5 4 4 1 4 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 5 4 4 3 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 2 6 3 8 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 1 1 9 6 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 1 8 3 8 5 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 1 8 7 9 2 5 2 (E P , A 1)
 国際公開第 0 0 / 0 4 6 8 7 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 6 / 1 6
 H 0 1 M 4 / 4 0
 H 0 1 M 4 / 4 2
 H 0 1 M 4 / 4 6
 H 0 1 M 4 / 4 8
 H 0 1 M 4 / 5 8