

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7321932号
(P7321932)

(45)発行日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(24)登録日 令和5年7月28日(2023.7.28)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	
請求項の数 20 (全41頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2019-522439(P2019-522439)	(73)特許権者	518234977
(86)(22)出願日	平成29年10月25日(2017.10.25)		ジーアールエステー・インターナショナル・リミテッド
(65)公表番号	特表2019-537210(P2019-537210 A)		中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テリトリーズ、シャティン、オン・ライ・ストリート 18、テクノロジー・パーク 12 / フロア、ユニット 9 - 10
(43)公表日	令和1年12月19日(2019.12.19)		Unit 9 - 10, 12 / F Technology Park, 18 On Lai Street, Shatin, New Territories, Hong Kong, China
(86)国際出願番号	PCT/CN2017/107583	(74)代理人	110001737
(87)国際公開番号	WO2018/077174		弁理士法人スズ工国際特許事務所
(87)国際公開日	平成30年5月3日(2018.5.3)	(72)発明者	ホ、カム・ピウ
審査請求日	令和2年10月13日(2020.10.13)		
審判番号	不服2022-1250(P2022-1250/J1)		
審判請求日	令和4年1月27日(2022.1.27)		
(31)優先権主張番号	15/338,456		
(32)優先日	平成28年10月31日(2016.10.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電力機器を始動するためのバッテリーモジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電力機器の始動エンジン用バッテリーモジュールであって、

複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルを備え、各リチウムイオンバッテリーセルは、独立して、カソード、アノード、カソードとアノードとの間に挿入されたセパレータ、及び、電解質を備え、前記カソードは、カソード集電体、並びに、カソード物質、バインダー材料および導電剤を備えるカソード電極層を備え、前記アノードは、アノード集電体、並びに、アノード物質、バインダー材料および導電剤を備えるアノード電極層を備え、

前記カソード物質は、コア及びシェル構造を有するコア - シェル複合材料であるか又は備え、

前記コアは、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、および、これらの組合せからなるグループから選択されたリチウム遷移金属酸化物を備え、各 x は独立して 0 . 3 から 0 . 8 であり、各 y は独立して 0 から 0 . 4 5 であり、各 z は独立して 0 から 0 . 2 であり、前記シェルは、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xMn_yO_2$ 、 $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、および、これらの組合せからなるグループから選択されたリチウム遷移金属酸化物を備え、各 x は独立して 0 . 3 から 0 . 8 であり、各 y は独立して 0 . 1 から 0 . 4 5 であり、各 z は独立して 0 から 0 . 2 であり、前記コアおよび前記シェルのそれぞれにおける前記リチウム遷移金属酸化物は異なり、前記シェルの厚さは、1 μm から 5 μm であり、前記カソード電極層における前記バインダー

10

20

材料は、ポリフッ化ビニリデンおよびポリ(フッ化ビニリデン) - ヘキサフルオロプロペンを含まず、

前記電解質は、有機溶媒、リチウム塩、並びに、ジエチルスチルベストロール、ブタンスルトン、ビニレンカーボネート、ジメチルスルフィド、および、これらの組合せからなるグループから選択される添加物を備え、

前記添加物の量は、前記電解質の総重量を基準にして、0.1重量%から2重量%であり、

前記アノード物質は、天然グラファイト粒子、合成グラファイト粒子、ハードカーボン、メソフェーズカーボン、Sn粒子、LTO粒子、Si粒子、Si-C複合粒子、および、これらの組合せからなるグループから選択される。

【請求項2】

前記コアの直径は、5 μmから45 μmである、

請求項1に記載のバッテリーモジュール。

【請求項3】

前記セルの厚さに対する前記コアの直径の比率は、5から25である、

請求項2に記載のバッテリーモジュール。

【請求項4】

前記コアの前記リチウム遷移金属酸化物は、Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素でドーピングされる、

請求項1に記載のバッテリーモジュール。

【請求項5】

前記セルの前記リチウム遷移金属酸化物は、Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素でドーピングされる、

請求項1に記載のバッテリーモジュール。

【請求項6】

前記ドーピング元素は、Alである、

請求項5に記載のバッテリーモジュール。

【請求項7】

前記ドーピング元素は、前記カソード電極層の総重量を基準にして、2重量%未満の量で存在する、

請求項5に記載のバッテリーモジュール。

【請求項8】

前記ドーピング元素の含有量は、前記セルの外側表面から内側コアに向かって徐々に減少する、

請求項5に記載のバッテリーモジュール。

【請求項9】

前記コアおよび前記セルのそれぞれは、独立して、2種以上のリチウム遷移金属酸化物を含む、

請求項1に記載のバッテリーモジュール。

【請求項10】

前記コアおよび前記セルの前記2種以上のリチウム遷移金属酸化物は異なる、

請求項9に記載のバッテリーモジュール。

【請求項11】

前記2種以上のリチウム遷移金属酸化物は、前記コア上に均一に分布していない、

請求項9に記載のバッテリーモジュール。

【請求項12】

前記カソード物質の粒度D50は、10 μmから50 μmである、

請求項1に記載のバッテリーモジュール。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

前記カソード電極層の前記導電剤は、カーボンナノチューブおよびグラフェンを備える、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

【請求項 1 4】

前記カソード物質および前記アノード物質のそれぞれの量は、前記カソード電極層または前記アノード電極層の総重量を基準に、独立して、80重量%と95重量%の間であり、前記カソード電極層および前記アノード電極層の前記導電剤および前記バインダー材料のそれぞれの量は、前記カソード電極層または前記アノード電極層の総重量を基準にして、独立して3重量%から10重量%である、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

10

【請求項 1 5】

前記カソード電極層および前記アノード電極層のそれぞれの密度は、独立して1.0g/cm³から6.5g/cm³である、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

【請求項 1 6】

前記添加物は、ジエチルスチルベストロール、および、ビニレンカーボネートである、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

【請求項 1 7】

前記ジエチルスチルベストロールの量、および、前記ビニレンカーボネートの量は、それぞれ、前記電解質の総重量を基準にして、0.5重量%と1.5重量%である、請求項 1 6 に記載のバッテリーモジュール。

20

【請求項 1 8】

前記セパレータは、200以上の融点を有する、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

【請求項 1 9】

前記セパレータは、多孔質基材、および、前記多孔質基材の片面または両面にコーティングされた保護多孔質層を備え、前記保護多孔質層は、バインダー材料、並びに、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、BaO_x、ZnO、CaCO₃、TiN、AlN、および、これらの組合せからなるグループから選択された無機充填剤を含み、xは1または2である、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

30

【請求項 2 0】

各前記リチウムイオンバッテリーセルは、独立して、前記カソードに結合された第1の導電性タブ、および、前記アノードに結合された第2の導電性タブを備え、前記第1の導電性タブおよび前記第2の導電性タブのそれぞれの幅は、独立して2cmより大きい、請求項 1 に記載のバッテリーモジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バッテリーモジュールに関し、より詳細には、自動車、トラック、ボート、発電機のような他の用途、ならびに、産業用エンジンおよびトラクターエンジンなどの産業用および農業用機械、の始動エンジンに使用するためのリチウムイオンバッテリーモジュールに関する。

40

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池(LIB)は、過去20年間に携帯電話やラップトップコンピュータなどのポータブル電子機器の幅広い用途で大きな注目を集めている。高性能で低コストのLIBは、現在、電気自動車(EV)の急速な市場発展とグリッドエネルギー貯蔵のために、大規模でハイパワーなエネルギー貯蔵装置の最も有望な選択肢の1つを提供している。

【0003】

50

一般に、リチウムイオン電池は、セパレータと、カソードと、アノードとを含む。現在、電極は、電池電極活物質、導電剤およびバインダー材料の微粉末を適切な溶媒に分散させることによって作製される。分散は、銅またはアルミニウムの金属箔のような集電体上にコーティングされ、その後、高温で乾燥させて溶媒を除去することができる。その後、カソードとアノードのシートを、カソードとアノードとを分離するセパレータと共に積み重ねるか、または巻いてバッテリーを形成する。

【0004】

屋外電力機器の内燃機関のパワーにより、必要とされるピーク電流は数百アンペアから最大約1,000Aまでになる可能性がある。鉛蓄バッテリーは、車両、トラック、バスなどの内燃機関を始動させるために広く使用されている。しかしながら、そのような鉛蓄バッテリーは、望ましくないほど高い自己放電率を有する。始動用バッテリーが長期間使用されていないと、バッテリーは消耗し、エンジンを始動できなくなる。鉛蓄バッテリーが高温で保管されている場合、温度が上昇するにつれて自己放電の速度が増加するため、この問題はさらに深刻になる可能性がある。

10

【0005】

鉛蓄バッテリーでは頻繁に発生する別の問題がある。このバッテリーは、低温では十分な電力を供給できない可能性がある。緊急車両の始動や除雪機の始動など、エンジンを始動することが重要である緊急事態がある場合は、さらなる懸念が生じる。さらに、鉛蓄バッテリーは、重量が重く、電解質がバッテリーから漏れるリスクがあるという欠点がある。したがって、代替の始動バッテリーが求められている。

20

【0006】

米国特許出願公開第20160233694号には、内燃機関を始動させるのに使用するためのリチウムイオンバッテリーパックが記載されている。このバッテリーパックは、外側ハウジング、外側ハウジング内に封入された複数のバッテリーセル、及び、外側ハウジング内に封入され、複数のバッテリーセルに結合された充電回路を備え、この複数のバッテリーセルは、NMC（ニッケルマンガンコバルト）バッテリーおよび/またはリン酸鉄リチウムバッテリーにすることができる。しかしながら、このバッテリーパックは、極寒環境などの様々な温度環境においてバッテリーパックが電力需要を満たすことを可能にするいかなる特徴も含まない。

【0007】

中国特許出願公開第105161768号には、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）製のカソードを含む車両始動バッテリーが記載されている。この始動バッテリーは、並列または直列に接続された少なくとも4つの LiFePO_4 バッテリーセルを含む。しかしながら、この始動バッテリーは、約-10未満のような低温での LiFePO_4 の放電性能の劣化のために、寒い気候条件下ではうまく機能しない可能性がある。

30

【0008】

中国特許出願公開第103427110号には、リン酸バナジウムリチウムからなるカソードを含む車両始動バッテリーが記載されている。この始動用バッテリーは、-40のような寒い環境でも使用することができる。しかしながら、低温条件を除いて、この始動バッテリーの電気化学的性能については言及されていない。この性能データの欠如は、我々がそのようなバッテリーの包括的な理解を得ることを制限する。加えて、リン酸バナジウムリチウムの大量生産のための技術は、十分に証明されていないので、商業生産にかなりの困難をもたらす。さらに、 LiMn_2O_4 および LiFePO_4 のようなより安価な材料と比較して、カソード物質リン酸バナジウムリチウムは比較的高価であるという欠点を有する。

40

【0009】

上記を考慮して、自動車、ボート、トラック、および、トラクターのような屋外電力機器のエンジンを始動させるための電力を即座に提供するためのより信頼性の高い装置を開発する必要性が常にある。

【発明の概要】

50

【 0 0 1 0 】

上述の必要性は、ここに開示される様々な態様および実施形態によって満たされる。

【 0 0 1 1 】

ここで提供されるバッテリーモジュールは、
外側ハウジングと、

前記外側ハウジングに封入された複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルと、

各リチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を調整するために各リチウムイオンバッテリーセルに結合された電圧調整装置とを備え、

前記バッテリーモジュールは、約 5 秒間のパルス放電期間に渡り 2.5 V で測定された最大パルス放電電流の 15 % 以上の -3.0 V で測定された最大パルス放電電流を有する。

10

【 0 0 1 2 】

いくつかの実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは、電極アセンブリおよび電解質を備え、前記電極アセンブリは、少なくとも 1 つのアノード、少なくとも 1 つのカソード、および、前記少なくとも 1 つのアノードと少なくとも 1 つのカソードとの間に挿入された少なくとも 1 つのセパレータを備え、前記少なくとも 1 つのアノードは、アノード集電体と、アノード物質、バインダー材料および導電剤を備えるアノード電極層とを備え、前記少なくとも 1 つのカソードは、カソード集電体と、カソード物質、バインダー材料および導電剤を備えるカソード電極層とを備える。

【 0 0 1 3 】

ある実施形態では、カソード物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、これらの複合材料、および、これらの組合せからなるグループから選択され、各 x は独立して 0.3 から 0.8 あり、各 y は独立して 0 から 0.45 であり、各 z は独立して 0 から 0.2 である。いくつかの実施形態では、前記カソード物質の粒度 D_{50} は、約 10 μm から約 50 μm である。

20

【 0 0 1 4 】

いくつかの実施形態では、カソード物質は、0.5 以上の Li/Mn 比を有するスピネルリチウムマンガン酸化物である。

【 0 0 1 5 】

ある実施形態では、カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素を含むドーピングされたカソード物質である。いくつかの実施形態では、ドーピング元素は、前記ドーピングされたカソード物質の総重量を基準にして、約 0.5 重量% から約 5 重量% の量で存在する。

30

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態では、カソード物質は、コアとシェルを備えるコア - シェル構造を有し、前記コアおよび前記シェルはそれぞれ、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、これらの複合材料、および、これらの組合せからなるグループから独立して選択され、各 x は独立して 0.3 から 0.8 であり、各 y は独立して 0 から 0.45 であり、各 z は独立して 0 から 0.2 である。ある実施形態では、シェルの厚さに対するコアの直径の比は、約 1.0 から約 2.5 である。いくつかの実施形態では、コア - シェル構造のコアは、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素を含むドーピングされたカソード物質である。

40

【 0 0 1 7 】

ある実施形態では、アノード物質は、グラファイト、天然グラファイト粒子、合成グラファイト粒子、ハードカーボン、メソフェーズカーボン、Sn 粒子、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子、Si 粒子、Si-C 複合粒子、および、これらの組合せからなるグループから選択される。いくつか

50

の実施形態では、カソード層およびアノード層のそれぞれの導電剤は、前記カソード層または前記アノード層の総重量を基準にして、約4重量%から約10重量%の量で独立して存在する。

【0018】

いくつかの実施形態では、カソード電極層およびアノード電極層のそれぞれの密度は、独立して約 1.0 g/cm^3 から約 6.5 g/cm^3 である。ある実施形態では、カソード電極層およびアノード電極層のそれぞれの厚さは、約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0019】

ある実施形態では、少なくとも1つのカソードは、極性有機溶媒を含まず、前記極性有機溶媒は、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトフェノン、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、または、これらの組合せからなるグループから選択される。

10

【0020】

いくつかの実施形態では、電極アセンブリの含水量は、前記電極アセンブリの総重量を基準にして、20ppm未満の重量比率である。

【0021】

ある実施形態では、電解質は、ビニレンカーボネート、ジエチルスチルベストロール、ブタンスルトン、ジメチルスルフィド、および、これらの組合せからなるグループから選択される添加物を含む。いくつかの実施形態では、添加物は、前記電解質の総重量または総体積を基準にして、約0.5%から約5%の重量比率または体積比率の量で存在する。

20

【0022】

いくつかの実施形態では、各リチウムイオンバッテリーセルは、カソードに結合された第1の導電性タブとアノードに結合された第2の導電性タブとを独立して備え、前記第1の導電性タブおよび前記第2の導電性タブのそれぞれの幅は、独立して2cmより大きい。

【0023】

ある実施形態では、バッテリーモジュールの容量維持率は、55で7日間保存後で、その初期容量の50%以上である。

【0024】

いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、各リチウムイオンバッテリーセルに接続された温度センサーを備えるセーフティモジュールをさらに備える。

30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、例1のバッテリーモジュール内のリチウムイオンバッテリーセルの直並列接続の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

一般的な定義

用語「電極」は、「カソード」または「アノード」をいう。

【0027】

用語「正極」は、カソードと置き替え可能に使用される。同様に、用語「負極」は、アノードと置き替え可能に使用される。

40

【0028】

用語「バインダー材料」は、電極活物質、例えば、カソード物質またはアノード物質および導電剤、を所定の位置に保持するために使用される化学物質または物質をいう。

【0029】

用語「集電体」は、電極活物質をコーティングするための支持体および二次電池の放電または充電中に電極に流れる電流を維持するための化学的に不活性な高電子導電体をいう。

【0030】

用語「レート」は、セルまたはバッテリーの充電または放電レートをいい、その総蓄

50

電容量の A h または m A h での観点から表したものである。例えば、1 C のレートは、1 時間で蓄積されたエネルギーを全て利用することを意味し、0.1 C は、1 時間で 10 % のエネルギー、または、10 時間で全エネルギーを利用することを意味し、5 C は、12 分で全エネルギーを利用することを意味する。

【0031】

用語「容量」は、バッテリーセルまたはバッテリーモジュールなどの電気化学セルに蓄積することができる電荷の総量をいう。容量は、通常アンペア・アワー (A h) の単位で表される。

【0032】

用語「電気化学セル」は、化学エネルギーを電気エネルギーに、または、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する装置をいう。電気化学セルのいくつかの限定しない例には、一次電池、二次電池、リチウムバッテリー、および、リチウムイオンバッテリーなどが含まれる。

10

【0033】

用語「アンペア・アワー (A h)」は、バッテリーの蓄電容量を特定するのに使用される単位をいう。例えば、容量 1 A h のバッテリーは、1 時間で 1 アンペア、または、2 時間で 0.5 A などの電流を供給することができる。したがって、1 アンペア・アワー (A h) は、3,600 クーロンの電荷に相当する。同様に、用語「ミリアンペア・アワー (m A h)」も、バッテリーの蓄電容量の単位をいい、アンペア・アワーの 1 / 1000 である。

20

【0034】

用語「スラリー」は、溶媒中の固体材料の分散物をいう。

【0035】

用語「塗布された」または「塗布する」は、表面上に物質を置くまたは広げる行為をいう。

【0036】

用語「ドクターブレード」は、硬質またはフレキシブルの基材上に大面積フィルムを製作するためのプロセスをいう。コーティング厚さは、コーティングブレードとコーティング表面との間の調節可能なギャップ幅により制御することができ、それにより、可変ウェット層厚さの堆積が可能になる。

30

【0037】

用語「トランスファーコーティング」または「ロールコーティング」は、硬質またはフレキシブルの基材上に大面積フィルムを製作するためのプロセスをいう。スラリーは、コーティングローラーの表面から圧力でコーティングを転写することにより基材上に塗布される。コーティング厚さは、メタリングブレードとコーティングローラーの表面との間の調節可能なギャップ幅により制御することができ、それにより、可変ウェット層厚さの堆積が可能になる。メタリングロールシステムでは、コーティングの厚さは、メタリングローラーとコーティングローラーとの間のギャップを調節することにより制御される。

【0038】

用語「バッテリーサイクル寿命」は、公称容量がその初期定格容量の 80 % を下回る前に、バッテリーが実行することができる完全な充電 / 放電サイクルの回数をいう。

40

【0039】

用語「放電電流」は、電気化学セルが放電されるとき電流をいう。放電電流はアンペアの単位で表すことができる。

【0040】

用語「最大パルス放電電流」は、満充電状態の電気化学セルが、12 V または 24 V に等しいような公称電圧で、または、短時間例えば 3 秒、5 秒または 10 秒に渡り電気化学セルの公称電圧より高い電圧で、放電することができる最大電流をいう。

【0041】

用語「最大パルス放電レート」は、満充電状態の電気化学セルが、12 V または 24 V

50

に等しいような公称電圧で、または、短時間例えば3秒、5秒または10秒に渡り電気化学セルの公称電圧より高い電圧で、放電することができる最大電流レートをいう。

【0042】

用語「連続放電レート」は、満充電状態の電気化学セルが、12Vまたは24Vに等しいような公称電圧で、または、電気化学セルの公称電圧より高い電圧で、放電することができる最大レートをいう。

【0043】

用語「公称電圧」は、負荷が掛かったときのセルの端子間の（定格）電圧をいい、具体的には、セルの放電曲線のプラトー(plateau)の平均電圧をいう。

【0044】

用語「充電電流」は、バッテリーを充電して利用可能な容量を回復するために印加される電流をいう。

【0045】

用語「最大充電レート」は、完全放電状態の電気化学セルが充電されて電気化学セルの上限電圧および電気化学セルの公称容量の80%以上の容量に達する最大電流レートをいう。

【0046】

用語「公称容量」は、バッテリーセルまたはバッテリーモジュールに理論上蓄えることができる最大電荷をいう。

【0047】

用語「電極アセンブリ」は、少なくとも1つの正極、少なくとも1つの負極、および、正極と負極との間に挿入された少なくとも1つのセパレータを備えた構成をいう。

【0048】

用語「室温」は、約18 から約30 、例えば、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、または、30 の室内温度をいう。いくつかの実施形態では、室温は、約20 + / - 1 または+ / - 2 または+ / - 3 の温度をいう。他の実施形態では、室温は、約22 または約25 の温度をいう。

【0049】

以下の説明では、ここに開示される全ての数字は、「約」または「近似」という語がそれに関連して使用されるかどうかにかかわらず、おおよその値である。それらは、1パーセント、2パーセント、5パーセント、または場合によっては10パーセントから20パーセント、変化することがある。下限 R^L および上限 R^U を有する数値範囲が開示されるときは、いかなる場合も、範囲内の任意の数が具体的に開示される。特に、範囲内の次のような数値が具体的に開示される： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ 、ここで、 k は1パーセントから100パーセントの範囲の変数であって1パーセントずつ増加する、すなわち、 k は1パーセント、2パーセント、3パーセント、4パーセント、5パーセント、...、50パーセント、51パーセント、52パーセント、...、95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、または100パーセントである。さらに、上記で定義した2つの R の数によって定義される任意の数値範囲も、また具体的に開示される。

【0050】

ここで提供されるバッテリーモジュールは、外側ハウジングと、前記外側ハウジングに封入された複数の相互接続されたりチウムイオンバッテリーセルと、各りチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を調整するために各りチウムイオンバッテリーセルに結合された電圧調整装置とを備え、前記バッテリーモジュールは、約5秒間のパルス放電期間に渡り25 で測定された最大パルス放電電流の15%以上の-30 で測定された最大パルス放電電流を有する。

【0051】

他の実施形態では、ここに開示されたバッテリーモジュールの-30 で測定された最大パルス放電電流は、約5秒間のパルス放電期間に渡り25 で測定された最大パルス放

10

20

30

40

50

電流の 17%以上、18%以上、19%以上、20%以上、25%以上、または、30%以上である。

【0052】

現在、鉛蓄バッテリーは、標準的な車両用バッテリーおよび他の電力機器として依然として一般的に使用されている。しかしながら、鉛蓄バッテリーの欠点には、高い自己放電、寒い天候での不十分な性能、および、経年による著しい劣化が含まれる。リチウムイオンバッテリーは、現在、燃焼機関始動用途のための鉛蓄バッテリーの潜在的な代替品と考えられている。これまでのところ、先行技術文献には、低温で高性能であり、かつ、低い自己放電レートを有するリチウムイオンバッテリーは記載されていない。許容動作温度範囲を広げれば、リチウムイオンバッテリーの有用性を拡大させることができる。

10

【0053】

ある実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは、少なくとも1つのアノード、少なくとも1つのカソード、および、前記少なくとも1つのアノードと少なくとも1つのカソードとの間に挿入された少なくとも1つのセパレータを備え、前記少なくとも1つのアノードは、アノード集電体と、アノード物質、バインダー材料および導電剤を備えるアノード電極層とを備え、前記少なくとも1つのカソードは、カソード集電体と、カソード物質、バインダー材料および導電剤を備えるカソード電極層とを備える。

【0054】

いくつかの実施形態では、カソード物質は、 LiCoO_2 (LCO)、 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 (LMO)、および、これらの組合せからなるグループから選択され、各 x は独立して 0.3 から 0.8 であり、各 y は、独立して 0.1 から 0.45 であり、各 z は独立して 0 から 0.2 である。ある実施形態では、カソード物質は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、および、これらの組合せからなるグループから選択され、各 x は独立して 0.4 から 0.6 であり、各 y は独立して 0.2 から 0.4 であり、各 z は独立して 0 から 0.1 である。いくつかの実施形態では、カソード物質は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ であり、各 x は 0 から 0.2 であり、各 y は 0 から 0.15 である。ある実施形態では、カソード物質は、0.5 以上の Li/Mn 比を有するリチウムマンガン酸化物である。他の実施形態では、カソード物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、または、 LiMn_2O_4 ではない。いくつかの実施形態では、カソード物質は、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC333)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC442)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)、または、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) である。さらなる実施形態では、カソード物質は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、または、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ではなく、各 x は独立して 0.3 から 0.8 であり、各 y は独立して 0.1 から 0.45 であり、各 z は独立して 0 から 0.2 である。

20

30

【0055】

異なるカソード物質の中で、Ni、Mn 及び Co を含有するリチウム三元遷移金属酸化物は、単位重量当たりの容量が大きい。一方、LMO には、原料として豊富にあり、低コストで安全な代替品であるマンガンを使用するという利点がある。

40

【0056】

一般に、エンジン始動用途のためのバッテリーモジュールは、エンジンに近接して実装されかつ維持される。したがって、スターターバッテリーは、高温でも作動できなければならない。LMO は、電解質へのマンガンの溶解のために、高温での容量低下および乏しいサイクル性能の問題を有する。さらに、インターカレーションおよびデインターカレーションプロセス中に生じる LMO の相転移は、結晶構造の歪みをもたらし、LMO の構造的完全性に影響を及ぼす。低温では、電極と電解質の導電性が低下する。したがって、機械エンジンに電力を供給するために高温および低温で優れた電気化学的性能を有するカソード物質として LMO を使用するバッテリーモジュールが必要とされる。

【0057】

50

高温において、容量低下を抑制し、サイクル安定性を改善するために、カソード物質にドーピング元素をドーピングしてもよい。ドーピングされたカソード物質は、より高い構造安定性を有する。したがって、特に高温での電解質へのマンガンの溶解が減少し、極端な温度でのLMOのようなリチウムイオンバッテリーの性能が向上する。ある実施形態では、ドーピングされたカソード物質を含むカソードは、低温(0 から - 30)での改善された導電性を有する。いくつかの実施形態では、カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素を含む。ある実施形態では、カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、および、Tiから選択される少なくとも1つのドーピング元素でドーピングされる。いくつかの実施形態では、カソード物質は、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、および、Geから選択される少なくとも1つのドーピング元素でドーピングされる。他の実施形態では、ドーピング元素は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、または、Tiではない。さらに他の実施形態では、ドーピング元素は、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、または、Geではない。いくつかの実施形態では、カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ag、Cr、Co、Cu、Ti、および、Zrから選択される少なくとも2つの異なる元素でドーピングされる。更なる実施形態では、カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、および、Tiから選択される少なくとも2つの異なる元素でドーピングされる。

【0058】

ドーピング元素の量が多すぎると、カソード物質の結晶構造が実質的に変化し、それにより、充電および放電中のカソード物質の構造安定性に影響を及ぼす。ある実施形態では、ドーピング元素は、ドーピングされたカソード物質の総重量を基準にして、約0.5%から約5%、約0.5%から約4.5%、約0.5%から約4%、約0.5%から約3.5%、約0.5%から約3%、約0.5%から約2.5%、約0.5%から約2%、約1%から約5%、約1%から約4%、約1%から約3%、約1.5%から約4%、約1.5%から約3%、約2%から約4%、または、約2%から約3%の重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、ドーピング元素は、ドーピングされたカソード物質の総重量を基準にして、5%未満、4.5%未満、4%未満、3.5%未満、3%未満、2.5%未満、2%未満、1.5%未満、または、1%未満の重量%の量で存在する。ある実施形態では、ドーピング元素は、ドーピングされたカソード物質の総重量を基準にして、0.5%より多い、1%より多い、1.5%より多い、2%より多い、2.5%より多い、3%より多い、3.5%より多い、4%より多い、または、4.5%より多い重量%の量で存在する。

【0059】

いくつかの実施形態では、ドーピング元素は、カソード電極層の総重量を基準にして、約0.1%から約5%、約0.1%から約4%、約0.1%から約3%、約0.1%から約2%、または、約0.1%から約1%の重量%の量で存在する。ある実施形態では、ドーピング元素は、カソード電極層の総重量を基準にして、5%未満、4%未満、3%未満、2%未満、または、1%未満の重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、ドーピング元素は、カソード電極層の総重量を基準にして、0.1%より多い、0.5%より多い、1%より多い、2%より多い、3%より多い、または、4%より多い重量%の量で存在する。

【0060】

コア-シェル構造を有するカソード物質も、高温での、電解質へのMnイオンの溶解および容量低下を抑制することができる。いくつかの実施形態では、カソード物質は、コアとシェルの構造を有するコア-シェル複合材料であるか、これを備え、コアおよびシェルは、それぞれ独立して、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、および、これらの組合せからなるグループから選択されたりチウム遷移金属酸化物を備え、各xは独立して0.3から0.8であり、各yは独立して0.1から0.45であり、各zは独立して0から0.2である。他の実施形態では、コアおよびシェルは、それぞれ独立して、2つ以上のリチウム遷移金属酸化物を備える。コアおよびシェル中の2つ以上のリチウ

ム遷移金属酸化物は同じでもよく、または異なっても部分的に異なってもよい。いくつかの実施形態では、2つ以上のリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一に分布している。ある実施形態では、2つ以上のリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一に分布していない。

【0061】

いくつかの実施形態では、コアおよびシェル中のリチウム遷移金属酸化物のそれぞれは、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されたドーピング元素で独立してドーピングされる。

【0062】

ある実施形態では、カソード物質のコアの直径は、約5 μm から約45 μm 、約5 μm から約40 μm 、約5 μm から約35 μm 、約5 μm から約30 μm 、約5 μm から約25 μm 、約10 μm から約50 μm 、約10 μm から約45 μm 、約10 μm から約40 μm 、約10 μm から約35 μm 、約10 μm から約30 μm 、約15 μm から約45 μm 、約15 μm から約30 μm 、約15 μm から約25 μm 、約20 μm から約50 μm 、約20 μm から約40 μm 、約20 μm から約30 μm 、または、約20 μm から約35 μm である。いくつかの実施形態では、カソード物質のコアの直径は、50 μm 未満、40 μm 未満、30 μm 未満、または、20 μm 未満である。ある実施形態では、カソード物質のコアの直径は、10 μm より大きい、20 μm より大きい、30 μm より大きい、または、40 μm より大きい。

【0063】

カソード物質のシェルの厚さが厚すぎると、リチウムイオン導電性が低下する。いくつかの実施形態では、カソード物質のシェルの厚さは、約0.1 μm から約5 μm 、約0.1 μm から約4.5 μm 、約0.1 μm から約4 μm 、約0.1 μm から約3 μm 、約0.1 μm から約2.5 μm 、約0.5 μm から約5 μm 、約0.5 μm から約4 μm 、約0.5 μm から約3 μm 、約0.5 μm から約2 μm 、約1 μm から約5 μm 、または、約1 μm から約3 μm である。ある実施形態では、カソード物質のシェルの厚さは、5 μm 未満、4.5 μm 未満、4 μm 未満、3.5 μm 未満、3 μm 未満、2.5 μm 未満、2 μm 未満、または、1.5 μm 未満である。いくつかの実施形態では、カソード物質のシェルの厚さは、0.1 μm より大きい、0.5 μm より大きい、1 μm より大きい、1.5 μm より大きい、2 μm より大きい、2.5 μm より大きい、3 μm より大きい、3.5 μm より大きい、4 μm より大きい、または、4.5 μm より大きい。

【0064】

ある実施形態では、シェルの厚さに対するコアの直径の比率は、約5から約25、約5から約20、約5から約15、約5から約12、約5から約10、約10から約25、約10から約20、約10から約15、または、約12から約20である。いくつかの実施形態では、シェルの厚さに対するコアの直径の比率は、25未満、20未満、15未満、または、12未満である。ある実施形態では、シェルの厚さに対するコアの直径の比率は、10より大きい、12より大きい、15より大きい、または、20より大きい。

【0065】

ある実施形態では、カソード物質は、約10 μm から約50 μm 、約10 μm から約45 μm 、約10 μm から約40 μm 、約10 μm から約35 μm 、約10 μm から約30 μm 、約15 μm から約50 μm 、約15 μm から約40 μm 、約20 μm から約50 μm 、約25 μm から約50 μm 、約25 μm から約40 μm 、約15 μm から約40 μm 、または、約20 μm から約40 μm の粒度D50を有する。いくつかの実施形態では、カソード物質は、50 μm 未満、45 μm 未満、40 μm 未満、35 μm 未満、30 μm 未満、25 μm 未満、または、20 μm 未満の粒度D50を有する。ある実施形態では、カソード物質は、10 μm より大きい、15 μm より大きい、20 μm より大きい、25 μm より大きい、30 μm より大きい、35 μm より大きい、または、40 μm より大きい粒度D50を有する。より小さいカソード粒度は、カソードにおけるより短いリチウムイオン輸送経路のためにより高い充電/放電能力をバッテリーに与える。しかしながら、

より大きいカソード粒度は、電解質とのより少ない反応のために高温でのバッテリー安定性を改善、それにより電解質へのMnイオンの溶解の減少を助ける。

【0066】

いくつかの実施形態では、カソード物質は、約3 μmから約20 μm、約3 μmから約10 μm、約3 μmから約8 μm、約1 μmから約10 μm、約1 μmから約8 μm、約1 μmから約5 μm、約2 μmから約10 μm、約2 μmから約5 μm、または、約2 μmから約8 μmの粒度D10を有する。

【0067】

ある実施形態では、カソード物質は、約20 μmから約80 μm、約30 μmから約80 μm、約40 μmから約80 μm、約50 μmから約80 μm、約30 μmから約70 μm、約30 μmから約60 μm、約20 μmから約50 μm、約20 μmから約60 μm、または、約40 μmから約60 μmの粒度D90を有する。

10

【0068】

電圧は、カソードとアノードのハーフセル電位の間差であるので、アノード物質の性質は、結果として生じるバッテリーの電圧に影響を与える。いくつかの実施形態では、アノード物質は、グラファイト、天然グラファイト粒子、合成グラファイト粒子、ハードカーボン、メソフェーズカーボン、Sn(スズ)粒子、Li₄Ti₅O₁₂(LTO)粒子、Si(シリコン)粒子、Si-C複合粒子、および、これらの組合せからなるグループから選択される。他の実施形態では、アノード物質は、天然グラファイト粒子、合成グラファイト粒子、ハードカーボン、メソフェーズカーボン、Sn(スズ)粒子、Li₄Ti₅O₁₂粒子、Si(シリコン)粒子、または、Si-C複合粒子ではない。

20

【0069】

ある実施形態では、カソード物質およびアノード物質のそれぞれの量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、少なくとも50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、または、少なくとも95%の重量%である。いくつかの実施形態では、カソード物質およびアノード物質のそれぞれの量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、最大50%、最大55%、最大60%、最大65%、最大70%、最大75%、最大80%、最大85%、最大90%、または、最大95%の重量%である。

30

【0070】

いくつかの実施形態では、カソード物質の量は、カソード電極層の総重量を基準にして、50%と95%の間、70%と95%の間、70%と92%の間、75%と90%の間、80%と95%の間、80%と90%の間、85%と95%の間、85%と90%の間、または、90%と95%の間の重量%である。

【0071】

電極層中の導電剤およびバインダー材料のような他の成分も、違うレートで経時的にリチウムイオンバッテリーの性能に影響を与える。電極層中の導電剤は、電極の導電性を高めるためのものである。いくつかの実施形態では、導電剤は、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、グラファイト化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボン、および、これらの混合物からなるグループから選択される。ある実施形態では、導電剤は、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、グラファイト化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、または、メソポーラスカーボンではない。

40

【0072】

電極層中のバインダー材料は、集電体上で電極活物質と導電剤とを一緒に結合する役割を果たす。いくつかの実施形態では、バインダー材料は、スチレン-ブタジエンゴム(S

50

BR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、アクリロニトリルコポリマー、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリロニトリル、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)、ラテックス、LA132、LA133、アルギン酸の塩、および、これらの組合せからなるグループから選択される。ある実施形態では、アルギン酸の塩は、Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al、または、これらの組合せから選択されるカチオンを含む。

【0073】

いくつかの実施形態では、バインダー材料は、SBR、CMC、PAA、アルギン酸の塩、または、これらの組合せである。ある実施形態では、バインダー材料は、アクリロニトリルコポリマーである。いくつかの実施形態では、バインダー材料は、ポリアクリロニトリルである。ある実施形態では、バインダー材料は、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、アクリロニトリルコポリマー、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリロニトリル、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロペン(PVDF-HFP)、ラテックス、LA132、LA133、または、アルギン酸の塩を含まない。

10

【0074】

ある実施形態では、カソード電極層またはアノード電極層中の導電剤およびバインダー材料のそれぞれの量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、少なくとも1%、少なくとも2%、少なくとも3%、少なくとも4%、少なくとも5%、少なくとも6%、少なくとも7%、少なくとも8%、少なくとも9%、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも30%、少なくとも35%、少なくとも40%、少なくとも45%、または、少なくとも50%の重量%である。ある実施形態では、カソード電極層またはアノード電極層中の導電剤およびバインダー材料のそれぞれの量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、最大1%、最大2%、最大3%、最大4%、最大5%、最大6%、最大7%、最大8%、最大9%、最大10%、最大15%、最大20%、最大25%、最大30%、最大35%、最大40%、最大45%、または、最大50%の重量%である。

20

【0075】

いくつかの実施形態では、カソード電極層およびアノード電極層中のそれぞれの導電剤の量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、約0.05%から約0.5%、約0.1%から約1%、約0.25%から約2.5%、約0.5%から約10%、約0.5%から約7.5%、約0.5%から約5%、約2%から約10%、約2%から約7.5%、約2%から約5%、約3%から約7%、約4%から約10%、約4%から約8%、約4%から約6%、または、約5%から約10%の重量%である。

30

【0076】

ある実施形態では、カソード電極層およびアノード電極層中のそれぞれのバインダー材料の量は、カソード電極層またはアノード電極層の総重量を基準に、独立して、約1%から約8%、約1%から約6%、約1%から約5%、約1%から約3%、約1.5%から約3%、約2.5%から約5%、約2.5%から約4.5%、約2.5%から約4%、約3.7%から約7.5%、約5%から約10%、約7.5%から約12.5%、約10%から約20%、または、約17.5%から約25%の重量%である。

40

【0077】

集電体は、電極活物質の電気化学反応により生成された電子を収集するか、または、電気化学反応に必要な電子を供給するように作用する。いくつかの実施形態では、正極および負極のそれぞれの集電体は、箔、シートまたはフィルムの形態にすることができ、独立して、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅、または、導電性樹脂である。ある実施形態では、正極の集電体は、アルミニウム薄膜である。いくつかの実施形態では、負極の集電体は、銅薄膜である。ある実施形態では、集電体の表面は、前処理されない。

【0078】

50

いくつかの実施形態では、集電体は、厚さがバッテリー内の集電体および電極活物質の量により占め体積、ひいてはバッテリーの容量に影響を与えるので、約6 μmから約30 μmの厚さを有する。

【0079】

スラリーが集電体上に塗布されて、集電体上にコーティングされたフィルムを形成することができる。スラリーに使用される溶媒は、任意の極性有機溶媒にすることができる。極性有機溶媒のいくつかの限定しない例には、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトフェノン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、および、ジメチルスルホキシドなどが含まれる。

10

【0080】

スラリーを生成するために水性溶媒を使用することもできる。水性ベースプロセスへの移行は、揮発性有機化合物の放出を減らすのに望ましいかもしれないが、処理効率を高めるかもしれない。本発明のカソードは、溶媒として水を用いて作製することができる。ある実施形態では、スラリーに使用される溶媒は、主成分として水を含み、水に加えて副成分として、アルコール、低級脂肪族ケトン、低級アルキルアセテートなどのような揮発性溶媒を含む溶液である。いくつかの実施形態では、水の量は、水および水以外の溶媒の総量に対して、少なくとも50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、または、少なくとも95%の量である。ある実施形態では、水の量は、水および水以外の溶媒の総量に対して、最大55%、最大60%、最大65%、最大70%、最大75%、最大80%、最大85%、最大90%、または、最大95%である。いくつかの実施形態では、溶媒は水のみからなり、すなわち、溶媒中の水の割合は100体積%である。

20

【0081】

任意の水混和性溶媒を副成分として使用することができる。副成分(すなわち、水以外の溶媒)のいくつかの限定しない例には、アルコール、低級脂肪族ケトン、低級アルキルアセテート、および、これらの組合せが含まれる。アルコールのいくつかの限定しない例には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、および、これらの組合せなどのC₁-C₄アルコールが含まれる。低級脂肪族ケトンのいくつかの限定しない例には、アセトン、ジメチルケトン、および、メチルエチルケトンが含まれる。低級アルキルアセテートのいくつかの限定しない例には、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、および、プロピルアセテートが含まれる。

30

【0082】

本発明の利点の1つは、カソードスラリーの製法は、界面活性剤を使用せずに水中での粒子の凝集を防ぎ、集電体上にコーティングされた場合にカソードスラリーの急速な乾燥を可能にすることである。NMPのような従来の溶媒を使用することから水に変更するとき、カソードスラリー成分の粒子の凝集が生じるかもしれない。すべての成分間の表面張力は、相溶性を高めるためにできるだけ低くするべきである。粒子の凝集は、高温および低温でのバッテリーの電気化学的性能に影響を与える可能性がある。例えば、カソードスラリーの表面張力を低下させるために分散剤を添加することにより、この問題に取り組むために様々な方法が提案されてきた。いくつかの実施形態では、カソードスラリーは添加物を含まない。ある実施形態では、カソードスラリーは、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤を含まない。

40

【0083】

カソードスラリー用の溶媒として水を使用することは、溶媒としてNMPを使用することよりも環境に優しい。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのカソードは、極性有機溶媒を含まず、前記極性有機溶媒は、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトフェノン、NMP、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ま

50

たは、これらの組合せからなるグループから選択される。

【0084】

コーティングされた電極を乾燥させた後、カレンダーロール、ダイを有するプレス機、または、他の適切な処理装置を使用して乾燥された電極をプレスし、電極を所望の厚さに圧縮することができる。電極厚さを横切るリチウムイオンの輸送レートは、電力を制限する。電極厚さが薄いと、充電または放電のためにリチウムイオン拡散距離を短くすることができる。いくつかの実施形態では、カソード電極層およびアノード電極層のそれぞれの厚さは、独立して、約1.0 μmから約40 μmまたは約1.0 μmから約25 μmである。

【0085】

細孔がイオン伝導性電解質で充填されているので、電極層中の有効イオン伝導率は、細孔容積率の減少と共に急速に減少すると考えられている。従って、容量を犠牲にすることなく活物質の体積分率を最適化できることが重要である。ある実施形態では、集電体上のカソード電極層およびアノード電極層のそれぞれの密度は、独立して、約1.0 g/cm³から約6.5 g/cm³、約1.0 g/cm³から約5.0 g/cm³、約1.0 g/cm³から約4.0 g/cm³、約1.0 g/cm³から約3.5 g/cm³、約1.0 g/cm³から約3.0 g/cm³、約1.0 g/cm³から約2.0 g/cm³、約2.0 g/cm³から約5.0 g/cm³、約2.0 g/cm³から約4.0 g/cm³、約3.0 g/cm³から約5.0 g/cm³、または、約3.0 g/cm³から約6.0 g/cm³である。いくつかの実施形態では、集電体上のカソード電極層の密度は、約1.0 g/cm³から約3.5 g/cm³である。このような密度を有する電極層は、電極に所望の多孔性を導入し、それによりイオン輸送を促進する。

【0086】

バッテリーは、負極、正極、および、負極と正極との間に配置されたセパレータを備えることができる。セパレータは、正極と負極との間のイオン輸送を確実にするために、電気絶縁性を有し、かつリチウムイオンに対して透過性でなければならない。いくつかの実施形態では、セパレータは、織布または不織布ポリマーファイバー、天然ファイバー、カーボンファイバー、ガラスファイバー、または、セラミックファイバーを含めてもよい。ある実施形態では、セパレータは、織布または不織布ポリマーファイバーを含む。

【0087】

いくつかの実施形態では、織布または不織布のファイバーは、ポリオレフィン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン/ポリエチレン共重合体、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリオキシメチレン、ポリピニルピロリドン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレン、ポリブチレンナフタレート、または、これらの組合せでできている。

【0088】

ある実施形態では、セパレータは、100 以上、120 以上、140 以上、160 以上、180 以上、200 以上、または、250 以上の融点を有する。高融点のセパレータは、高い熱安定性を示す。

【0089】

いくつかの実施形態では、セパレータは、約1.0 μmから約40 μm、または、約1.0 μmから約25 μmの厚さを有する。より薄いセパレータは、同じ容積でより大きな量のエネルギーを蓄積することができるので、バッテリーパック内の充填密度を高めることを可能にする。

【0090】

ある実施形態では、セパレータは、約1 nmから約350 nm、約1 nmから約100

10

20

30

40

50

nm、約20nmから約100nm、約40nmから約350nm、約40nmから約80nm、約50nmから約80nm、約0.1μmから約70μm、約1μmから約60μm、約1μmから約50μm、約1μmから約40μm、約1μmから約30μm、約1μmから約20μm、約1μmから約10μm、約1μmから約5μm、または、約1μmから約3μmの平均細孔サイズを有する。高い平均細孔サイズを有するセパレータは、良好なイオン透過性を有するバッテリーをもたらすことができる。

【0091】

不織布は、公知の方法で製造してもよい。適切な方法のいくつかの限定しない例としては、乾式法、スパンボンド法、ウォーターニードル法、スパンレース法、湿式法、および、メルトブロー法などが含まれる。いくつかの実施形態では、セパレータは、乾式延伸法、ウェットレイドプロセス、ドライレイドプロセス、または、エレクトロスピンングプロセスにより形成される。他の実施形態では、セパレータフィルムは、多孔質多層フィルムである。

10

【0092】

セパレータは、コーティングされた形態またはコーティングされていない形態にすることができる。ある実施形態では、セパレータはコーティングされ、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面にコーティングされた保護多孔質層とを含み、前記保護多孔質層は、バインダー材料と無機充填剤とを含む。いくつかの実施形態では、無機充填剤は、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、BaO_x、ZnO、CaCO₃、TiN、AlN、および、これらの組合せからなるグループから選択され、xは1または2である。ある実施形態では、セパレータは、コーティングされておらず、保護多孔質層を含まない。

20

【0093】

溶解したリチウム塩を含む電解質が電極アセンブリに加えられる。電極と接触している電解質は、反対極性の電極間のセパレータを通してイオン伝導性を提供する。電極アセンブリおよび電解質は適切な容器内に密封される。

【0094】

ある実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルはパウチバッテリーセルである。パウチバッテリーは、パウチ内に密封されたバッテリー構造を含む。当技術分野において様々な容器が知られている。いくつかの実施形態では、容器はアルミニウム箔バッグである。アルミニウム箔は、パウチ材料に適切な形態および機械的強度を与えることができる。一般に、アルミニウム箔の各面は1つ以上のポリマー層で覆われている。フレキシブルパウチがリチウムバッテリーの容器として使用されるとき、結果として生じるバッテリーの厚さは、容器として缶を使用することと比較して実質的に減少する。さらに、より多くの電極を同じ容積に収容することができる。これにより、バッテリーの蓄電容量が増加する。バッテリーは、容器の可撓性の性質により、任意の所望の形状に容易に製造することができる。したがって、パウチバッテリーは、高エネルギー出力を有するバッテリーパックのコンパクトなデザインを提供することができる。他の実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは円筒形バッテリーセルである。

30

【0095】

所望のバッテリー容量を達成するために、バッテリーは、10から100の正極板を含むように設計することができる。いくつかの実施形態では、パウチバッテリー中の正極板の数は、約15から約80、約15から約60、約20から約70、約20から約50、約25から約60、約25から約50、または、約20から約50である。正極と負極は、交互のパターンで積み重ねられている。

40

【0096】

いくつかの実施形態では、バッテリーモジュール内の各リチウムイオンバッテリーセルの容量は、約5Ahから約30Ah、約5Ahから約25Ah、約5Ahから約20Ah、約5Ahから約15Ah、約7.5Ahから約20Ah、約7.5Ahから約15Ah、約10Ahから約15Ah、または、約9Ahから約12Ahである。ある実施形態では、各リチウムイオンバッテリーセルは、5Ah以上、8Ah以上、10Ah以上、また

50

は、15 Ah以上の容量を有する。

【0097】

車両の内燃機関のパワーに応じて、必要とされるピーク電流は、100アンペアから最大約1,000Aまでであり得る。このような高出力特性で大電流特性を実現するためには、バッテリーの内部抵抗を極力低減することが重要である。リチウムイオンバッテリーセルの集電体は、パウチから延びる導電性タブに電氣的に接続される。いくつかの実施形態では、切断プロセスを使用して、所望の位置に集電体タブを残して集電体の不要な部分を除去することができる。他の実施形態では、電極箔を電極に溶接して集電タブとして機能させることができる。ある実施形態では、導電性タブは、溶接により、正極集電体および負極集電体のコーティングされていない部分に取り付けてもよい。適切な溶接方法のいくつかの限定しない例としては、超音波溶接、レーザー溶接およびスポット溶接が含まれる。いくつかの実施形態では、正極用の導電タブは、アルミニウムまたはアルミニウム合金で形成されてもよく、一方、負極用の導電タブは、ニッケルまたはニッケル合金で形成されてもよい。パウチが密封されると、導電性タブを使用してリチウムイオンバッテリーセルを外部回路に接続することができる。抵抗を減らし、大きい電流を流すことができるように、より広いタブを有することが好ましい。

10

【0098】

いくつかの実施形態では、カソード用およびアノード用のそれぞれの導電性タブは、独立して、約2cmから約7cm、約2cmから約6cm、約2cmから約5cm、約2cmから約4cm、約3cmから約7cm、約3cmから約6cm、または、約3cmから約4.5cmの幅を有する。ある実施形態では、カソード導電タブおよびアノード導電タブのそれぞれは、独立して、2cmより大きい、2.5cmより大きい、3cmより大きい、3.5cmより大きい、または、4cmより大きい幅を有する。他の実施形態では、カソード導電タブおよびアノード導電タブのそれぞれは、独立して、7cm未満、6cm未満、5.5cm未満、5cm未満、または、4.5cm未満の幅を有する。

20

【0099】

パウチバッテリー内の導電性タブと正極集電体および負極集電体のコーティングされていない部分との間の接続点は多数あるので、タブを通して流れる電流に対するインピーダンスは減少する。円筒形バッテリーのいくつかのデザインは、カソードおよびアノードのそれぞれに対してただ1つの集電タブを有する。集電体のタブを増やすと、セルのインピーダンスを下げ、セル全体の性能を向上することができる。この理由のために、ジェリーロールは、インピーダンスを減らすために、巻線ごとに1つの集電タブを有することが好ましい。しかしながら、巻かれたジェリーロールにおける集電タブの配列は、集電タブを配列させるためにロール自体を正確に巻かなければならないので、困難な作業であることが実証されている。このように、複数の集電タブを有する円筒形バッテリーの製造プロセスは高価で複雑である。

30

【0100】

水は、リチウムイオンバッテリーの生産プロセスにおいて厳密にコントロールされるために必要とされる重要な要素の1つである。高い含水量のバッテリーは、電気化学的性能を著しく低下させ、バッテリーの安定性に影響を及ぼす可能性がある。

40

【0101】

乾燥された電極アセンブリおよびリチウムイオンバッテリーセル中の含水量は、厳密にコントロールされなければならない。バッテリー中に存在する水が多すぎると、電解質溶液中にHFが形成されるため、Mnの溶解速度が増加する。本発明の電極アセンブリは、特に低い含水量を有し、リチウムイオンバッテリーの信頼できる性能に寄与する。いくつかの実施形態では、乾燥された電極アセンブリ中の含水量は、乾燥された電極アセンブリの総重量を基準にして、約5ppmから約50ppm、約5ppmから約40ppm、約5ppmから約30ppm、約5ppmから約20ppm、約5ppmから約10ppm、約3ppmから約30ppm、約3ppmから約20ppm、または、約3ppmから約10ppmの重量比率である。

50

【0102】

ある実施形態では、乾燥された電極アセンブリ中の含水量は、乾燥された電極アセンブリの総重量を基準にして、50 ppm未満、40 ppm未満、30 ppm未満、20 ppm未満、19 ppm未満、18 ppm未満、17 ppm未満、16 ppm未満、15 ppm未満、14 ppm未満、13 ppm未満、12 ppm未満、11 ppm未満、10 ppm未満、9 ppm未満、8 ppm未満、7 ppm未満、6 ppm未満、または、5 ppm未満の重量比率である。いくつかの実施形態において、ここに開示される乾燥された電極アセンブリは、乾燥された電極アセンブリの総重量を基準にして、その中に約20 ppm以下の重量比率の水分濃度を有する。

【0103】

電極アセンブリは、電解質を充填する前に乾燥される。ある実施形態では、電極アセンブリは、約70 から約155 の温度の真空中で乾燥させることができる。いくつかの実施形態では、電極アセンブリは、約80 以上、約90 以上、約100 以上、約110 以上、約120 以上、または、約130 以上の温度の真空中で乾燥させることができる。

【0104】

いくつかの実施形態では、電極アセンブリは大気圧下で乾燥される。ある実施形態では、乾燥は真空状態で行われる。いくつかの実施形態では、真空状態は、約 1×10^{-4} Paから約 5×10^4 Pa、約 1×10^{-4} Paから約 2.5×10^4 Pa、約 1×10^{-4} Paから約 1×10^4 Pa、約 1×10^{-4} Paから約 5×10^3 Pa、約 1×10^{-4} Paから約 1×10^3 Pa、約 1×10^3 Paから約 5×10^4 Pa、約 1×10^3 Paから約 1×10^4 Pa、または、約 1×10^3 Paから約 5×10^3 Paの範囲内の圧力に維持される。

【0105】

予め決められた乾燥期間の後、乾燥室は、ガス入口弁を介して、乾燥空気または不活性ガスを含むガス貯蔵器に直接通気する。ガス充填は、乾燥室からの水蒸気の除去を促進し、それにより、電極アセンブリからの水の除去効率を高め、そして乾燥サイクルを短縮することができる。いくつかの実施形態では、ガス貯蔵器は、窒素ガスボンベである。ある実施形態では、不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、および、これらの組合せからなるグループから選択される。いくつかの実施形態では、乾燥空気または不活性ガスの含水量は、10 ppm以下または5 ppm以下のレベルに維持される。

【0106】

いくつかの実施形態では、乾燥空気または不活性ガスは、乾燥室に入る前に予熱される。ある実施形態では、乾燥空気または不活性ガスの温度は、約70 から約130 、約70 から約110 、約70 から約100 、約70 から約90 、約70 から約80 、または、約80 から約155 である。

【0107】

ある実施形態では、乾燥空気または不活性ガスは、約30秒から約2時間、約1分から約1時間、約5分から約30分、約5分から約15分、または、約5分から約10分の間、乾燥室内に留まる。

【0108】

リチウムイオンバッテリーは、広い温度範囲で動作できなければならない。低温動作でのリチウムイオンバッテリーの不能は、電解質のイオン輸送特性が制限されたことと Li^+ の脱溶媒和が遅いことが原因である可能性がある。いくつかの実施形態では、電解質は、カーボネート系、エステル系、エーテル系、または、他の非プロトン性溶媒から選択される非水性有機溶媒である。広い温度範囲で動作を成功させる1つの理由は、高いイオン伝導性、低い粘度、低い凝固点および高い沸点のような溶媒の基本的性質にある。

【0109】

カーボネート系溶媒のいくつかの限定しない例には、ジメチルカーボネート(DMC)

10

20

30

40

50

、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルプロピルカーボネート（MC）、および、これらの組合せが含まれる。エステル系溶媒のいくつかの限定しない例には、メチルアセテート、プロパン酸メチル、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、および、これらの組合せが含まれる。エーテル系溶媒のいくつかの限定しない例には、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、および、これらの組合せが含まれる。他の非プロトン性溶媒のいくつかの限定しない例には、臭化メチル、臭化エチル、ギ酸メチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、および、これらの組合せが含まれる。非水性有機溶媒は、単独でまたは混合物として使用してもよい。有機溶媒を混合して用いる場合、その混合比は、バッテリーの所望の性能に応じて制御することができる。

10

【0110】

いくつかの実施形態では、電解質組成物は、電解質とその中に溶解したリチウム塩とを含む。リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解し、充電式リチウムバッテリーにリチウムイオンを供給する。電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、または、これらの組合せからなるグループから選択される少なくとも1つのリチウム塩を含めてもよい。リチウム塩は、約0.1Mから約2.0Mの濃度で使用してもよい。電解質中のリチウム塩により引き起こされる凝固点降下のために、より厳しい温度条件、例えば-30が、電解質組成物によりうまく取り扱うことができる。

20

【0111】

ある実施形態では、電解質組成物は、1つ以上の次の添加物をさらに含む、ビニレンカーボネート、ジエチルスチルベストロール、ブタンスルトン、ジメチルスルフィドなど。いくつかの実施形態では、添加物の総量は、電解質の総重量を基準にして、約0.1%から約10%、約0.1%から約8%、約0.1%から約6%、約0.1%から約5%、約0.1%から約4%、約0.1%から約3%、約0.1%から約2%、約0.1%から約1%、約0.5%から約5%、約0.5%から約3%、約1%から約5%、または、約1%から約3%の重量%である。ある実施形態では、添加物の総量は、電解質の総重量を基準にして、5%未満、4%未満、3%未満、2%未満、または、1%未満の重量%である。いくつかの実施形態では、添加物の総量は、電解質の総重量を基準にして、0.5%を超える、1%を超える、2%を超える、3%を超える、または、4%を超える重量%である。LMOカソード物質の安定性を高めるために電極表面に保護層を形成して、それにより電解質中へのMnイオンの溶解を抑制することによって、高電流動作条件下で電極表面を保護するために、1つ以上の添加物を使用することができる。

30

【0112】

バッテリーモジュールは、互いに電氣的に接続された複数のリチウムイオンバッテリーセルを備える。リチウムイオンバッテリーセルの接続は、高出力、大容量および高電圧を提供することができる構造を有するようにリチウムイオンバッテリーセルが接続される限り、特に制限しない。リチウムイオンバッテリーセルは、電圧および蓄電容量の要件に応じて、互いに、並列、直列、または、直並列に接続してもよい。いくつかの実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは、直列構成で接続される。他の実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは、並列構成で接続される。さらに他の実施形態では、リチウムイオンバッテリーセルは、直並列構成で接続される。

40

【0113】

負荷は、個々のリチウムイオンバッテリーセルよりも電圧と電流の両方を必要とする可能性がある。必要な負荷の電圧と電流を達成するために、所望の数のリチウムイオンバッテリーセルを直並列構成で組合せることができる。リチウムイオンバッテリーセルの数は

50

特に限定しない。例えば、リチウムイオンバッテリーセルの数は、2 から 20 にしてもよい。

【0114】

直列に接続されるセルの数は、負荷の電圧要件により決定される。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、互いに直列に接続された3 - 40のリチウムイオンバッテリーセルを備える。ある実施形態では、直列に接続されたセルの数は、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、またはそれ以上である。ある実施形態では、完全充電状態のバッテリーモジュールの開回路電圧は、約12V、約24V、約36V、約48V、約60V、約72V、約80V、または、約96Vである。

10

【0115】

並列に接続されるセルの数は、連続的な放電レートおよび所与の連続的な動作期間に必要とされる総アンペア時間により決定される。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、互いに並列に接続された2 - 10のリチウムイオンバッテリーセルを備える。ある実施形態では、並列に接続されたセルの数は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、またはそれ以上である。

【0116】

電圧調整装置は、各リチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を予め決められた電圧レベルに調整するために、各リチウムイオンバッテリーセルに結合される。ある実施形態では、電圧調整装置も外側ハウジング内に封入される。いくつかの実施形態では、複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、約12V、約24V、約36V、約48V、約60V、約72V、約80V、または、約96Vの公称動作電圧を有する。

20

【0117】

電圧調整装置の動作電流は、200Aから600Aの範囲である。いくつかの実施形態では、電圧調整装置の動作電流は、200Aより大きい、300Aより大きい、400Aより大きい、500Aより大きい、600Aより大きい、または、1000Aより大きい。

【0118】

いくつかの実施形態では、複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、各リチウムイオンバッテリーセルに接続された温度センサーを含むセーフティモジュールを備える。セーフティモジュールは、各リチウムイオンバッテリーセルの温度を監視する。リチウムイオンバッテリーセルの監視された温度が閾値温度、例えば80 に達すると、電池モジュールが過熱するのを防ぐ目的で、バッテリー保護回路は、バッテリーへの又はバッテリーから流れる電流を防ぐことになる。

30

【0119】

複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、前記複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルの少なくとも1つのアノードと電氣的に接触する第1の部分、および、外側ハウジングの外周を越えて延びる第2の部分を含む負電気端子と、前記複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルの少なくとも1つのカソードと電氣的に接触する第1の部分、および、前記外側ハウジングの外周を越えて延びる第2の部分を含む正電気端子とを備える。負電気端子および正電気端子が高電流負荷に耐えることができる、バッテリーモジュールの端子と外部回路との間の信頼性のある接触を確実にすることができることが有利なるだろう。すなわち、大電流に耐えることが可能なこのような端子を得るためには、抵抗率が低く、導電性の高い材料が好ましい。この目的に適した材料には、銅、真鍮、アルミニウム、ステンレス鋼、これらの合金、または、他の類似の高導電性で低抵抗材料が含まれる。

40

【0120】

一般に、電気端子は円筒形であり、平らな頂部を有する。端子の円筒形の壁は、バッテリークランプを収容するのに十分な外周と深さを有する。いくつかの実施形態では、端子

50

は相互接続固定用のねじ山を有する。ある実施形態では、電気端子は、 1 cm^2 以上、 2 cm^2 以上、 3 cm^2 以上、 4 cm^2 以上、 5 cm^2 以上、 6 cm^2 以上、 7.5 cm^2 以上、または、 9 cm^2 以上の断面積を有する。他の実施形態では、電気端子は、4つ以上の辺を有する多角形の断面、例えば長方形、五角形、六角形、または、八角形の形状を有する。

【0121】

これまで、リチウムイオンバッテリーの低温動作を向上させるための努力は限られていた。ここに開示されるバッテリーモジュールは、良好な室温および低温放電特性を有する。ある実施形態では、バッテリーモジュールは、 25 で、 5 C を超える、 7.5 C を超える、 10 C を超える、 12.5 C を超える、 15 C を超える、 20 C を超える、 30 C を超える、 40 C を超える、または、 50 C を超えるレートで連続的に放電することができる。

10

【0122】

いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、 25 で約5秒のパルス放電期間に対して、 10 C 以上、 15 C 以上、 30 C 以上、 45 C 以上、または、 50 C 以上の最大放電レートを有する。

【0123】

低温でエンジンを始動するとき、スターターは、バッテリーモジュールから大量の電流を引き出す。ここに開示されるバッテリーモジュールは、低温で高いレートで放電することができる。ある実施形態では、バッテリーモジュールは、 -20 で、 2 C を超える、 4 C を超える、 6 C を超える、 8 C を超える、 10 C を超える、 15 C を超える、または、 20 C を超えるレートで連続的に放電することができる。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、 -30 で、 1 C を超える、 2 C を超える、または、 3 C を超えるレートで連続的に放電することができる。

20

【0124】

他の実施形態では、バッテリーモジュールは、 -20 で約5秒のパルス放電期間に対して、 4 C を超える、 6 C を超える、 8 C を超える、 10 C を超える、 15 C を超える、または、 20 C を超えるレート最大放電レートを有する。さらに他の実施形態では、バッテリーモジュールは、 -30 で約5秒のパルス放電期間に対して、 1 C を超える、 3 C を超える、 5 C を超える、 7 C を超える、 10 C を超える、 15 C を超える、または、 20 C を超える最大放電レートを有する。

30

【0125】

いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、 25 で、 2 C を超える、 3 C を超える、 4 C を超える、 5 C を超える、 10 C を超える、 15 C を超える、または、 20 C を超える最大充電レートを有する。ある実施形態では、バッテリーモジュールは、 -20 で、 1 C を超える、 2 C を超える、 3 C を超える、 4 C を超える、 5 C を超える、 10 C を超える、 15 C を超える、または、 20 C を超える最大充電レートを有する。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、 -30 で、 0.25 C を超える、 0.5 C を超える、 1 C を超える、または、 2 C を超える最大充電レートを有する。

【0126】

ある実施形態では、各リチウムイオンバッテリーセルは、 5 Ah 以上、 8 Ah 以上、 10 Ah 以上、 15 Ah 以上、または、 20 Ah 以上の容量を有する。

40

【0127】

本発明は、長サイクル寿命で低温充放電用途向けに設計されており、屋外電力機器の内燃機関用の始動システムを対象とし、芝生用トラクター、除雪機、または、他の同様のタイプの機器などであるが、これらに限定されない。

【0128】

バッテリーモジュールの容量維持率は、保存時間および保存温度と共に変化し、長期間不使用後に急速に低下する。ここに開示されるバッテリーモジュールの容量維持率は、長期間にわたり比較的一定のままである。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールの容量維持率は、7ヶ月間の室温保存後、初期容量の、 80% 以上、 85% 以上、または

50

、 90%以上である。

【0129】

バッテリーが高温で保存されれば、自己放電は加速されるであろう。ここに開示されるバッテリーモジュールは、高温で1週間保存後、初期容量の50%を超える維持をする良好な容量維持率を示す。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールの容量維持率は、55で7日間保存後、初期容量の、50%以上、60%以上、または、70%以上である。

【0130】

内燃機関を始動させることは、通常、大電流を必要とし、そのために大電力を必要とする。ある実施形態では、ここに開示されるバッテリーモジュールは、25で、250W/L以上、350W/L以上、480W/L以上、または、950W/L以上の体積電力密度を有する。

10

【0131】

別の態様では、ここに提供されるバッテリーモジュールは、外側ハウジング、前記外側ハウジング内に封入された複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセル、および、各リチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を調整するために各リチウムイオンバッテリーセルに結合された電圧調整装置を備え、前記バッテリーモジュールの容量維持率は、55で7日間保存後、初期容量の、50%以上、60%以上、または、70%以上である。

【0132】

ある実施形態では、各リチウムイオンバッテリーセルは、5Ah以上、8Ah以上、10Ah以上、または、15Ah以上の容量を有する。

20

【0133】

いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールの容量維持率は、7ヶ月間の室温保存後、初期容量の、80%以上、85%以上、または、90%以上である。

【0134】

ここに提供されるバッテリーモジュールは、外側ハウジング、前記外側ハウジング内に封入された複数の相互接続されたリチウムイオンバッテリーセル、および、各リチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を調整するために各リチウムイオンバッテリーセルに結合された電圧調整装置を備え、前記バッテリーモジュールは、25で約5秒のパルス放電期間に対して、10C以上、15C以上、20C以上、30C以上、40C以上、または、50C以上の最大放電レートを有する。

30

【0135】

ここに開示されるバッテリーモジュールは、アイドル時にオフにされた内燃機関を再始動することができるハイブリッド自動車における始動 - 停止用途に使用することができる。ここに開示されるバッテリーモジュールも、加速のために何らかの電力供給を提供する。さらに、車両を減速または停止させる必要がある場合、回生ブレーキを使用してバッテリーモジュールを充電し、それにより燃料を節約する。いくつかの実施形態では、始動 - 停止用途に使用するためのバッテリーモジュールは、約12Vから約96Vまたは約12Vから約48Vの動作電圧を有する。ある実施形態では、始動 - 停止用途のためのバッテリーモジュールは、約12V、約24V、約36V、約48V、約60V、約72V、約84V、または、約96Vの動作電圧を有する。

40

【0136】

以下の例は、本発明の実施形態を例示するために提示されるが、記載された特定の実施形態に本発明を限定するものではない。反対の指示がない限り、全ての部及びパーセンテージは重量による。すべての数値は近似値である。数値範囲が示されている場合、記載された範囲外の実施形態はなお本発明の範疇に含まれると理解すべきである。各例に記載された特定の詳細は、本発明の必要な特徴と解釈すべきではない。

例

例1

50

A) 正極の作製

【0137】

92重量%の13 μmの粒度D50を有するカソード物質LMO (LiMn₂O₄、フアグワン・ハンコエン・リテック社(HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd.)、中国・青島から入手)と、導電剤として4重量%のカーボンブラック (Super P (登録商標); ティンカル社(Timcal Ltd)スイス・ボディオから入手)と、バインダーとして4重量%のポリフッ化ビニリデン (PVDF; Solef (登録商標) 5130、ソルベイS.A. (Solvay S.A.)、ベルギーから入手)とを混合し、これらをN-メチル-2-ピロリドン (NMP; 純度 99%、シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国)の中に分散させて、固形分50重量%を有するスラリーを形成することにより、正極スラリーが作製された。

10

【0138】

均質化されたスラリーは、約40 mg/cm²の面密度でトランスファーコーターを使用して、厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面にコーティングされた。アルミニウム箔上のコーティングされたフィルムを、約4メートル/分のコンベア速度で運転されたトランスファーコーターのサブモジュールとして長さ24メートルのコンベア熱風乾燥オープンにより6分間乾燥させて、正極を得た。温度プログラムオープンは、65 の入口温度から80 の出口温度まで温度が徐々に上昇する制御可能な温度勾配を可能にした。次に、電極をプレスしてコーティングの密度を高め、密度は2.98 g/cm³であった。

20

B) 負極の作製

【0139】

90重量%のハードカーボン (HC; 純度99.5%、ルイフト・テクノロジー社(Ruifute Technology Ltd.)、中国広東省深センから入手。)と、バインダーとして1.5重量%のカルボキシメチルセルロース (CMC、BSH-12、DKS社、日本)及び3.5重量%のSBR (AL-2001、日本A&L社、日本)と、導電剤として5重量%のカーボンブラックとを混合し、これらを脱イオン水に分散させて、固形分50重量%を有する他方のスラリーを形成することにより、負極スラリーが作製された。スラリーを、約15 mg/cm²の面密度でトランスファーコーターを使用して、厚さ9 μmの銅箔の両面にコーティングした。銅箔上のコーティングされたフィルムを約10メートル/分のコンベア速度で運転された長さ24メートルのコンベア熱風乾燥機により約50 で2.4分間乾燥させて、負極を得た。次に電極をプレスしてコーティングの密度を高め、密度は1.8 g/cm³であった。

30

C) 電極アセンブリの組立て

【0140】

得られたカソードフィルムおよびアノードフィルムは、個々の電極板に切断することにより、カソードおよびアノードをそれぞれ作製するために使用された。幅3 cm、長さ2 cm、厚さ0.5 mmのアルミニウム製の導電性タブを、正極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。同様に、正極用導電性タブと同じサイズのニッケル製の導電性タブを、負極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。上記正極板と負極板とをセパレータを介して交互に積層した。正極板(20枚)、負極板(21枚)および連続セパレータシートを積層して、電極アセンブリを構成した。セパレータは、約35 μmの厚さを有する、不織布(セパリオン(SEPARION)、エボニックインダストリーズ(Evonik Industries)、ドイツ)製のセラミックコーティングされたPET微多孔膜であった。電極アセンブリをグローブボックス内の真空オープン内で10 × 10³ Paの圧力で102 で3時間乾燥させた。次に、乾燥室を、5 ppmの含水量および85 の温度を有する熱い乾燥室素で満たした。乾燥室を排気する前に、熱い乾燥室素を5分間乾燥室内に保持した。このサイクルを10回繰り返した。

40

D) パウチ型バッテリーの組立て

【0141】

アルミニウム-プラスチックのラミネートフィルムで作られたケース内に乾燥された電

50

極アセンブリをパッケージすることにより、パウチセルが組立てられた。次いで、1 ppm未滿の水分および酸素含有量の高純度アルゴン雰囲気中で、パックされた電極を保持するケースに電解質を充填した。電解質は、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジメチルカーボネート(DMC)の1 : 1 : 1の体積比で添加物としてビニレンカーボネート(VC)が加えられた添加された溶媒混合物中にLiPF₆を加えて作製され、LiPF₆の濃度は1 . 0 Mであった。ビニレンカーボネートの添加量は、電解質の総重量を基準にして1 . 5 重量%であった。電解質充填後、パウチセルを真空シールし、標準的な四角形のパンチツールを用いて機械的にプレスした。

E) バッテリーモジュールの組立て

【0142】

バッテリーモジュールは、6つのパウチセルから構成され、セルは図1に示されるように直列/並列構成に接続された。2つの並列接続されたセル(2)の3つのグループ(1)は、プラス電圧出力端子とマイナス電圧出力端子との間に直列に接続された。相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、プラスチックハウジング内に封入され、ハウジングは、前述のハウジングから突出して外部環境に露出された負端子および正端子を有していた。各端子の断面積は約1 . 7 cm²であった。バッテリーモジュールの公称電圧は12 Vであった。

F) 電極アセンブリの含水量の測定

【0143】

電極アセンブリ中の含水量は、カールフィッシャー滴定によって測定した。電極アセンブリを、アルゴンガスを充填したグローブボックス内で、1 cm x 1 cmの薄片にカットした。1 cm x 1 cmのサイズを有するカットされた電極アセンブリをサンプルバイアル中で秤量した。次に、カールフィッシャークーロメトリー水分分析計(831KFクーロメーター、メトローム(Metrohm)、スイス)を使用してカールフィッシャー滴定のための滴定容器に、秤量した電極アセンブリを加えた。測定を3回繰り返して平均値を求めた。電極アセンブリ中の含水量を表4に示す。

例2

電気化学的測定

I) 公称容量

【0144】

例1で作製されたりチウムイオンバッテリーセルを、3 . 0 Vから4 . 2 Vのバッテリーテスター(BTS - 5 V 2 0 A、ニューエア・エレクトロニクス社(Neware Electronics Co. Ltd)、中国から入手)で、25 で、C / 2の電流密度で定電流で試験した。平均公称容量は約9 . 6 A hであった。

【0145】

例1で作製されたバッテリーモジュールを、9 . 0 Vから12 . 6 Vのバッテリーテスター(CT - 4 0 0 1 - 1 5 V 3 0 0 A - NA、ニューエア・エレクトロニクス社(Neware Electronics Co. Ltd)、中国から入手)で、25 で、C / 2の電流密度で試験した。公称容量は約19 . 8 A hであった。

II) 室温での充電能力

【0146】

バッテリーモジュールは、最初に12 . 6 Vまで完全に充電され、次に25 でC / 2で9 . 0 Vまで放電された。十分に放電されたバッテリーモジュールを所定の電流密度で12 . 6 Vまで充電し、その放電容量をバッテリーテスターを用いて25 でC / 2で測定した。最大充電レートが特定されるまで、完全に放電されたバッテリーモジュールを様々な充電電流密度で充電することによりこの手順を繰り返した。得られた最大充電レートは、約3 . 8 Cであった。

III) 室温での放電能力

【0147】

バッテリーモジュールの放電容量の決定は、バッテリーモジュールを異なる電流密度で

10

20

30

40

50

放電することにより得られた放電曲線を比較することによって実施された。バッテリーモジュールは、最初に完全に放電され、次に 25 °C で C / 2 で 12.6 V まで充電された。完全に充電されたバッテリーモジュールを 25 °C で予め決められた電流密度で 9.0 V まで放電し、バッテリーテスターを用いてその放電容量を測定した。連続放電レートおよび最大パルス放電レートが特定されるまで、様々な放電電流密度で完全に充電されたバッテリーモジュールを放電することによりこの手順を繰り返した。

【0148】

バッテリーモジュールの連続放電レートは 11.5 C であった。約 5 秒のパルス放電期間のバッテリーモジュールの最大放電レートは約 35 C であった。バッテリーモジュールの体積は約 3.5 L であり、対応する体積電力密度は約 780 W / L であった。

10

IV) 低温放電能力

【0149】

バッテリーモジュールは、25 °C で C / 2 で完全に充電された。次に、バッテリーモジュールを温度室 (T - HWS - 150 U、ティエンイ・インスツルメント・アンド・イクイップメント社(Tianyi Instrument and Equipment Co. Ltd.)、中国、東莞) に入れ、-30 °C で 24 時間保持した。バッテリーモジュールの最大放電レートは、バッテリーテスター (CT - 4001 - 15V300A - NA、ネウエア・エレクトロニクス社(Neware Electronics Co. Ltd)、中国から入手) を用いて、約 5 秒のパルス放電期間に渡り -30 °C で 9.0 V まで異なる電流密度でモジュールを放電することにより測定した。得られた最大放電レートは 7 C (~138 A) であった。

20

V) 高温および室温で保存後の容量の減衰

【0150】

バッテリーモジュールは、25 °C で C / 2 で完全に充電された。次に、バッテリーモジュールを温度室 (T - HWS - 150 U、ティエンイ・インスツルメント・アンド・イクイップメント社(Tianyi Instrument and Equipment Co. Ltd.)、中国、東莞) に入れ、55 °C で 7 日間保持した。室内を 40 % の相対湿度に維持した。その後、バッテリーモジュールを約 25 °C に冷却し、C / 2 で 9.0 V まで放電した。55 °C で 7 日間保存後の容量は、約 16 Ah であり、容量維持率は、初期容量の約 81 % であった。

【0151】

バッテリーモジュールは、25 °C で C / 2 で完全に充電された。次に、バッテリーモジュールを温度室に入れ、25 °C で 7 ヶ月間保持した。室内を 40 % の相対湿度に維持した。その後、バッテリーモジュールを、C / 2 で 9.0 V まで放電した。25 °C で 7 ヶ月間保存後の容量は、約 17.4 Ah であり、容量維持率は、初期容量の約 88 % であった。

30

例 3

A) 正極の作製

【0152】

カソード物質として、65 重量%の 17 μm の粒度 D50 を有する LiMn₂O₄ (LMO) (ファグワン・ハンユエン・リテック社(HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd.)、中国・青島から入手) および 25 重量%の 17 μm の粒度 D50 を有する LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC333) (TLM310、シンシアン・ティエンリー・エネルギー社(Xinxiang Tianli Energy Co. Ltd.)、中国から入手) と、導電剤として、5.5 重量%のカーボンブラック (Super P; ティンカル社(Timcal Ltd)スイス・ボディオから入手) と、バインダーとして、1.5 重量%のポリアクリル酸 (PAA、#181285、シグマ・アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国から入手) 及び 3 重量%のポリアクリロニトリル (LA132、成都インディゴ・パワーソース社(Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd.)、中国) とを混合し、これらを脱イオン水に分散させて、固形分 50 重量%を有するスラリーを形成することにより、正極スラリーが作製された。スラリーを遊星型攪拌ミキサーで均質化した。

40

【0153】

均質化されたスラリーは、約 40 mg/cm² の面密度でトランスファーコーターを使用し

50

て、厚さ 20 μm のアルミニウム箔の両面にコーティングされた。アルミニウム箔上のコーティングされたフィルムを、約 4 メートル/分のコンベア速度で運転されたトランスファーコーターのサブモジュールとして長さ 24 メートルのコンベア熱風乾燥オープンにより 4 分間乾燥させて、正極を得た。温度プログラムオープンは、65 の入口温度から 80 の出口温度まで温度が徐々に上昇する制御可能な温度勾配を可能にした。次に、電極をプレスしてコーティングの密度を高め、密度は 3.05 g/cm^3 であった。

B) 負極の作製

【0154】

ハードカーボンの代わりにアノード物質として天然グラファイトを使用し、銅箔上のコーティングされたフィルムを 2.4 分間ではなく 2.6 分間乾燥させ、電極のコーティングの密度は 1.8 g/cm^3 ではなく 1.9 g/cm^3 であったこと以外は、例 1 に記載された方法により、負極が作製された。

10

C) 電極アセンブリの組立て

【0155】

得られたカソードフィルムおよびアノードフィルムは、個々の電極板に切断することにより、カソードおよびアノードをそれぞれ作製するために使用された。幅 4 cm 、長さ 2 cm 、厚さ 0.5 mm のアルミニウム製の導電性タブを、正極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。同様に、正極用導電性タブと同じサイズのニッケル製の導電性タブを、負極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。上記正極板と負極板とをセパレータを介して交互に積層した。正極板 (20 枚)、負極板 (21 枚) および連続セパレータシートを積層して、電極アセンブリを構成した。セパレータは、約 20 μm の厚さを有する、コーティングされていない PET 不織布 (三菱製紙株式会社、日本から入手) であった。電極アセンブリをグローブボックス内の真空オープン内で $10 \times 10^3 \text{ Pa}$ の圧力下で 100 で 3 時間乾燥させた。次に、乾燥室を、5 ppm の含水量および 85 の温度を有する熱い乾燥室素で満たした。乾燥室を排気する前に、熱い乾燥室素を 5 分間乾燥室内に保持した。このサイクルを 10 回繰り返した。

20

D) パウチ型バッテリーの組立て

【0156】

1.5 重量%の VC の代わりに 0.5 重量%のジエチルスチルベストロール (DES) を電解質添加物として使用したことを除いて、例 1 に記載した方法によりパウチセルを組立てた。

30

E) バッテリーモジュールの組立て

【0157】

バッテリーモジュールは、直列に接続された 7 つのパウチセルから構成された。相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、プラスチックハウジング内に封入され、ハウジングは、前述のハウジングから突出して外部環境に露出された負端子および正端子を有していた。各端子の断面積は約 1.2 cm^2 であった。バッテリーモジュールの公称電圧は 2.4 V であった。

例 4

電気化学的測定

40

I) 公称容量

【0158】

例 3 で作製されたリチウムイオンバッテリーセルの平均公称容量を例 2 に記載の方法で試験した。平均公称容量は約 10.8 Ah であった。

【0159】

例 3 で作製されたバッテリーモジュールを、2.1 V から 2.9.4 V のバッテリーテスター (CT-4001-30V200A-NA、ニューエア・エレクトロニクス社 (Neware Electronics Co. Ltd)、中国から入手) で、25 で、C/2 の電流密度で試験した。公称容量は約 10.8 Ah であった。

II) 室温での充電能力

50

【0160】

バッテリーモジュールの充電能力は、バッテリーモジュールを12.6Vまで完全に充電した後に9Vまで放電する代わりに、最初に29.4Vまで完全に充電し、次に21Vまで放電することを除いて、例2に記載の方法により試験した。得られた最大充電レートは約4.5Cであった。

III) 室温での放電能力

【0161】

バッテリーモジュールの放電能力は、バッテリーモジュールを9Vまで完全に放電した後に12.6Vまで充電する代わりに、最初に21Vまで完全に放電し、次に29.4Vまで充電することを除いて、例2に記載された方法により試験された。

10

【0162】

バッテリーモジュールの連続放電レートは13.7Cであった。約5秒のパルス放電期間のバッテリーモジュールの最大放電レートは約28.5Cであった。バッテリーモジュールの体積は約3.5Lであり、対応する体積電力密度は約1,015W/Lであった。

IV) 低温放電能力

【0163】

バッテリーモジュールの低温放電能力は、バッテリーモジュールの最大放電レートが、9Vの代わりに21Vまで異なる電流密度でモジュールを放電することにより測定されたことを除いて、例2に記載された方法により試験された。得られた最大放電レートは5.4C(～58.3A)であった。

20

V) 高温および室温で保存後の容量の減衰

【0164】

高温および室温で保存後のバッテリーモジュールの容量維持率は、完全に充電されたバッテリーモジュールを保存後に9Vではなく21Vまで放電したことを除いて、例2に記載された方法により試験された。

【0165】

55 で7日間保存後の容量は、約7.35Ahであり、容量維持率は、その初期容量の約68%であった。25 で7ヵ月間保存後の容量は、約10.4Ahであり、容量維持率は、初期容量の約96%であった。

例5

30

A) カソード物質の作製

【0166】

粉末状の LiMn_2O_4 (LMO) (フアグワン・ハンユエン・リテック社(HuaGuan Heng Yuan LiTech Co. Ltd.)、中国・青島から入手)、 Li_2CO_3 (ティエンチー・リチウム(Tianqi Lithium)、中国・深センから入手)、および、MgO (99%、シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国から入手)を混合し、得られた混合物を900 で18時間焼成することにより、粒状カソード物質Mgドープされたスピネルリチウムマンガン酸化物が作製された。 LiMn_2O_4 、 Li_2CO_3 およびMgOの混合比率は、所望のドーピング量に応じて変えてもよい。焼成された生産物をジェットミル(LNJ-6A、メンヨウ・リウネン・パウダー・イクイップメント社(Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd.)、中国・四川省から入手)で約1時間粉碎した後、270メッシュのこしきに粉碎した生産物を通過させて、約2.5重量%のMgがドープされたカソード物質を得た。得られたカソード物質は、約40 μm の粒度D50を有する。

40

B) 正極の作製

【0167】

カソード物質として、88重量%のMgドープされた LiMn_2O_4 と、導電剤として、6重量%のカーボンブラック(Super P; ティンカル社(Timcal Ltd)スイス・ボディオから入手)と、バインダーとして、3重量%のポリアクリル酸(PAA、#181285、シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国から入手)及び3重量%のポリアクリロニトリル(LA132、成都インディゴ・パワーソース社(Chengdu Indigo Power Sourc

50

es Co., Ltd.)、中国)とを混合し、これらを脱イオン水に分散させて、固形分50重量%を有するスラリーを形成することにより、正極スラリーが作製された。スラリーを遊星型攪拌ミキサーで均質化した。

【0168】

均質化されたスラリーは、約40 mg/cm²の面密度でトランスファーコーターを使用し、厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面にコーティングされた。アルミニウム箔上のコーティングされたフィルムを、約4.5メートル/分のコンベア速度で運転されたトランスファーコーターのサブモジュールとして長さ24メートルのコンベア熱風乾燥オープンにより4分間乾燥させて、正極を得た。温度プログラムオープンは、65の入口温度から80の出口温度まで温度が徐々に上昇する制御可能な温度勾配を可能にした。次に、電極をプレスしてコーティングの密度を高め、密度は3.15 g/cm³であった。

10

C) 負極の作製

【0169】

例1に記載された方法で負極が作製された。

D) 電極アセンブリの組立て

【0170】

得られたカソードフィルムおよびアノードフィルムは、個々の電極板に切断することにより、カソードおよびアノードをそれぞれ作製するために使用された。幅4.5 cm、長さ2 cm、厚さ0.5 mmのアルミニウム製の導電性タブを、正極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。同様に、正極用導電性タブと同じサイズのニッケル製の導電性タブを、負極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。上記正極板と負極板とをセパレータを介して交互に積層した。正極板(28枚)、負極板(29枚)および連続セパレータシートを積層して、電極アセンブリを構成した。セパレータは、約30 μmの厚さを有する、セラミックコーティングされたPET微孔性セパレータ(三菱製紙株式会社、日本から入手)であった。電極アセンブリをグローブボックス内の真空オープン内で10 × 10³ Paの圧力下で100で3時間乾燥させた。次に、乾燥室を、5 ppmの含水量および85の温度を有する熱い乾燥室素で満たした。乾燥室を排気する前に、熱い乾燥室素を5分間乾燥室内に保持した。このサイクルを10回繰り返した。

20

E) パウチ型バッテリーの組立て

【0171】

1.5重量%のVCの代わりに0.5重量%のDESおよび1.5重量%のVCを電解質添加物として使用した以外は、例1に記載された方法によりパウチセルが組立てられた。

30

F) バッテリーモジュールの組立て

【0172】

バッテリーモジュールは、直列に接続された3つのパウチセルから構成された。相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、プラスチックハウジング内に封入され、ハウジングは、前述のハウジングから突出して外部環境に露出された負端子および正端子を有していた。各端子の断面積は約1.8 cm²であった。バッテリーモジュールの公称電圧は1.2 Vであった。

40

例6

電気化学的測定

I) 公称容量

【0173】

例5で作製されたりチウムイオンバッテリーセルおよびバッテリーモジュールを例2に記載された方法で試験した。リチウムイオンバッテリーセルおよびバッテリーモジュールの平均公称容量は約12.5 Ahであった。

II) 室温での充電能力

【0174】

バッテリーモジュールの充電能力を例2に記載された方法で試験した。得られた最大充電レートは約5.7 Cであった。

50

III) 室温での放電能力

【0175】

バッテリーモジュールの放電能力を例2に記載された方法で試験した。

【0176】

バッテリーモジュールの連続放電レートは15.8Cであった。約5秒のパルス放電期間のバッテリーモジュールの最大放電レートは約48.5Cであった。バッテリーモジュールの体積は約2Lであり、対応する体積電力密度は約1,185W/Lであった。

IV) 低温放電能力

【0177】

バッテリーモジュールの低温放電能力を例2に記載された方法で試験した。得られた最大放電レートは9.7C (~121.3A)であった。

10

V) 高温および室温で保存後の容量の減衰

【0178】

高温および室温で保存した後のバッテリーモジュールの容量維持率を、例2に記載された方法で試験した。

【0179】

55 で7日間保存後、容量は、約11.13Ahであり、容量維持率は、その初期容量の約89%であった。25 で7ヵ月間保存後、容量は、約11.3Ahであり、容量維持率は、初期容量の約90.4%であった。

例7

20

A) コア - シェルカソード物質の作製

【0180】

コア - シェルカソード物質のコアは、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ (NMC532) であり、共沈法により作製した。コア - シェルカソード物質のシェルは、 $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であり、コアの表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿物を形成して前駆体を形成し、前駆体を Li_2CO_3 (ティエンチー・リチウム(Tianqi Lithium)、中国・深センから入手) と混合して混合物を得て、そして混合物を900 で焼成することにより作製された。焼成された生産物をジェットミル(LNJ-6A、メンヨウ・リウネン・パウダー・イクイップメント社(Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd.)、中国・四川省から入手) で約1時間粉碎した後、270メッシュのこしきに粉碎した生産物を通過させて、約38 μm の粒度D50を有するカソード物質を得た。コア - シェルカソード物質中のアルミニウムの含有量は、シェルの外側表面から内側コアに向かって徐々に減少する。シェルの厚さは約3 μm である。

30

B) 正極の作製

【0181】

88重量%の上述で作製されたコア - シェルカソード物質と、導電剤として、6重量%のカーボンブラック(Super P; ティンカル社(Timcal Ltd)スイス・ボディオから入手) と、バインダーとして、6重量%のポリアクリロニトリル(LA132、成都インディゴ・パワーソース社(Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd.)、中国) とを混合し、これらを脱イオン水に分散させて、固形分50重量%を有するスラリーを形成することにより、正極スラリーが作製された。スラリーを遊星型攪拌ミキサーで均質化した。

40

【0182】

均質化されたスラリーは、約40 mg/cm^2 の面密度でトランスファーコーターを使用して、厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面にコーティングされた。アルミニウム箔上のコーティングされたフィルムを、約4.4メートル/分のコンベア速度で運転されたトランスファーコーターのサブモジュールとして長さ24メートルのコンベア熱風乾燥オープンにより5.5分間乾燥させて、正極を得た。温度プログラムオープンは、70 の入口温度から85 の出口温度まで温度が徐々に上昇する制御可能な温度勾配を可能にした。次に、電極をプレスしてコーティングの密度を高め、密度は約3 g/cm^3 であった。

C) 負極の作製

50

【 0 1 8 3 】

例 1 に記載された方法により負極が作製された。

D) 電極アセンブリの組立て

【 0 1 8 4 】

得られたカソードフィルムおよびアノードフィルムは、個々の電極板に切断することにより、カソードおよびアノードをそれぞれ作製するために使用された。幅 4 . 5 c m、長さ 2 c m、厚さ 0 . 5 m m のアルミニウム製の導電性タブを、正極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。同様に、正極用導電性タブと同じサイズのニッケル製の導電性タブを、負極のコーティングされていない部分に超音波溶接した。上記正極板と負極板とをセパレータを介して交互に積層した。正極板 (2 6 枚)、負極板 (2 7 枚) および連続セパレータシートを積層して、電極アセンブリを構成した。セパレータは、約 3 0 μ m の厚さを有し、セラミックコーティングされた P E T 微孔性セパレータ (三菱製紙株式会社、日本から入手) であった。電極アセンブリをグローブボックス内の真空オープン内で $9 \times 1 0^3$ P a の圧力下で 1 0 0 で 6 時間乾燥させた。次に、乾燥室を、5 p p m の含水量および 8 5 の温度を有する熱い乾燥室素で満たした。乾燥室を排気する前に、熱い乾燥室素を 5 分間乾燥室内に保持した。このサイクルを 1 0 回繰り返した。

10

E) パウチ型バッテリーの組立て

【 0 1 8 5 】

パウチセルを例 5 に記載された方法で組立てた。

F) バッテリーモジュールの組立て

20

【 0 1 8 6 】

バッテリーモジュールは、直列に接続された 3 つのパウチセルから構成された。相互接続されたリチウムイオンバッテリーセルは、プラスチックハウジング内に封入され、ハウジングは、前述のハウジングから突出して外部環境に露出された負端子および正端子を有していた。各端子の断面積は約 2 . 4 c m² であった。バッテリーモジュールの公称電圧は 1 2 V であった。

例 8電気化学的測定I) 公称容量

【 0 1 8 7 】

30

例 7 で作製されたりチウムイオンバッテリーセルおよびバッテリーモジュールを例 2 に記載された方法で試験した。リチウムイオンバッテリーセルおよびバッテリーモジュールの平均公称容量は約 1 1 . 5 A h であった。

II) 室温での充電能力

【 0 1 8 8 】

バッテリーモジュールの充電能力を例 2 に記載された方法で試験した。得られた最大充電レートは約 5 . 1 C であった。

III) 室温での放電能力

【 0 1 8 9 】

バッテリーモジュールの放電能力を例 2 に記載された方法で試験した。

40

【 0 1 9 0 】

バッテリーモジュールの連続放電レートは 1 3 C であった。約 5 秒のパルス放電期間のバッテリーモジュールの最大放電レートは約 5 1 . 3 C であった。バッテリーモジュールの体積は約 2 L であり、対応する体積電力密度は約 9 4 5 W / L であった。

IV) 低温放電能力

【 0 1 9 1 】

バッテリーモジュールの低温放電能力を例 2 に記載された方法で試験した。得られた最大放電レートは 8 . 2 C (~ 9 4 . 4 A) であった。

V) 高温および室温で保存後の容量の減衰

【 0 1 9 2 】

50

高温および室温で保存した後のバッテリーモジュールの容量維持率を、例 2 に記載された方法で試験した。

【 0 1 9 3 】

5 5 で 7 日間保存後、容量は、約 8 . 2 1 A h であり、容量維持率は、初期容量の約 8 3 % であった。2 5 で 7 ヶ月間保存後、容量は、約 1 0 . 4 A h であり、容量維持率は、初期容量の約 9 0 . 4 % であった。

例 9

【 0 1 9 4 】

カソード物質として、9 1 重量%の 3 5 μ m の粒度を有する LiMn_2O_4 (L M O) と、導電剤として、5 重量%のカーボンブラック (S u p e r P ; ティンカル社(Timcal Ltd) スイス・ボディオから入手) と、バインダーとして、4 重量%のポリアクリロニトリル (L A 1 3 2、成都インディゴ・パワーソース社(Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd.)、中国) とを混合し、これらを脱イオン水に分散させて、固形分 5 0 重量%を有するスラリーを形成することにより、正極スラリーが作製された。スラリーを遊星型攪拌ミキサーで均質化した。

10

【 0 1 9 5 】

例 1 に記載された方法に従ってスラリーをコーティングし乾燥させることにより、正極を作製した。

例 1 0

A) カソード物質の作製

20

【 0 1 9 6 】

粉末状の LiMn_2O_4 (L M O) (フアグワン・ハンユエン・リテック社(HuaGuan Heng Yuan LiTech Co. Ltd.)、中国・青島から入手)、 Li_2CO_3 (ティエンチー・リチウム(Tianqi Lithium)、中国・深センから入手)、および、 CoO_2 (9 9 %、シグマ - アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国から入手) を混合し、得られた混合物を 7 5 0 で 3 . 5 時間焼成することにより、粒状カソード物質 C o ドープされたスピネルリチウムマンガン酸化物が作製された。 LiMn_2O_4 、 Li_2CO_3 および CoO_2 の混合比率は、所望のドーピング量に応じて変えてもよい。焼成された生産物をジェットミル (L N J - 6 A、メンヨウ・リウネン・パウダー・イクイップメント社(Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd.)、中国・四川省から入手) で約 1 時間粉碎した後、2 7 0 メッシュのこしきに粉碎した生産物を通過させて、約 2 重量%の Co がドープされたカソード物質を得た。得られたカソード物質は、約 3 1 μ m の粒度 D 5 0 を有した。

30

B) 正極の作製

【 0 1 9 7 】

例 9 の L M O の代わりに例 1 0 のカソード物質を使用したことを除いて、例 9 に記載された方法で正極が作製された。

例 1 1

A) カソード物質の作製

【 0 1 9 8 】

粉末状の LiMn_2O_4 (L M O) (フアグワン・ハンユエン・リテック社(HuaGuan Heng Yuan LiTech Co. Ltd.)、中国・青島から入手)、 Li_2CO_3 (ティエンチー・リチウム(Tianqi Lithium)、中国・深センから入手)、および、 Al_2O_3 (9 9 %、シグマ - アルドリッチ(Sigma-Aldrich)、米国から入手) を混合し、得られた混合物を 8 5 0 で 3 時間焼成することにより、粒状カソード物質 A 1 ドープされたスピネルリチウムマンガン酸化物が作製された。 LiMn_2O_4 、 Li_2CO_3 および Al_2O_3 の混合比率は、所望のドーピング量に応じて変えてもよい。焼成された生産物をジェットミル (L N J - 6 A、メンヨウ・リウネン・パウダー・イクイップメント社(Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd.)、中国・四川省から入手) で約 1 . 5 時間粉碎した後、2 7 0 メッシュのこしきに粉碎した生産物を通過させて、約 2 . 5 重量%の A 1 がドープされたカソード物質を得た。得られたカソード物質は、約 2 7 μ m の粒度 D 5 0 を有した。

40

50

B) 正極の作製

【0199】

例9のLMOの代わりに例11のカソード物質を使用したことを除いて、例9に記載された方法で正極が作製された。

例12A) カソード物質の作製

【0200】

コア-シェルカソード物質のコアは、 LiMn_2O_4 であり、共沈法により作製した。コア-シェルカソード物質のシェルは、 Al_2O_3 であり、コアの表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿物を形成して前駆体を形成し、前駆体を Li_2CO_3 (ティエンチー・リチウム(Tianqi Lithium)、中国・深センから入手)と混合して混合物を得て、そして混合物を850 で焼成することにより作製された。焼成された生産物をジェットミル(LNJ-6A、メンヨウ・リウネン・パウダー・イクイップメント社(Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd.)、中国・四川省から入手)で約1時間粉碎した後、270メッシュのこしきに粉碎した生産物を通過させて、約40 μm の粒度D50を有するカソード物質を得た。コア-シェルカソード物質中のアルミニウムの含有量は、シェルの外側表面から内側コアに向かって徐々に減少する。シェルの厚さは約2 μm であった。

10

B) 正極の作製

【0201】

例9のLMOの代わりに例12のカソード物質を使用したことを除いて、例9に記載された方法で正極が作製された。

20

例13A) カソード物質の作製

【0202】

例12のLMOの代わりに40 μm の粒度D50を有する2.5重量%のMgドーブされたLMOを使用したことを除いて、例12に記載された方法でコア-シェルカソード物質が作製された。

B) 正極の作製

【0203】

例9のLMOの代わりに例13のカソード物質を使用したことを除いて、例9に記載された方法で正極が作製された。

30

例14A) 負極の作製

【0204】

ハードカーボンの代わりにLTOをアノード物質として使用したことを除いて、例1に記載された方法で負極が作製された。

B) 正極の作製

【0205】

例9に記載された方法で正極が作製された。

例9-13の負極の作製

40

【0206】

例1に記載された方法で負極が作製された。

例9-14の電極アセンブリの組立て

【0207】

例3に記載された方法で電極アセンブリが作製された。

例9-14のパウチ型バッテリーの組立て

【0208】

例5に記載された方法でパウチ型バッテリーが作製された。

例9-14のバッテリーモジュールの組立て

【0209】

50

例 1 に記載された方法でバッテリーモジュールが作製された。

例 2 - 1 4 の電極アセンブリの含水量の測定

【 0 2 1 0 】

例 1 に記載された方法で電極アセンブリの含水量が測定された。

比較例 1

A) 負極の作製

【 0 2 1 1 】

2 . 5 重量 % の M g がドーブされた L M O の代わりに、6 重量 % の M g がドーブされた L M O をカソード物質として使用したことを除いて、例 5 に記載された方法で正極が作製された。

10

B) 電極アセンブリとバッテリーモジュールの組立て

【 0 2 1 2 】

例 5 に記載された方法で電極アセンブリとバッテリーモジュールが作製された。

比較例 2

【 0 2 1 3 】

コア - シェルカソード物質のシェルの厚さが 2 μ m ではなく 0 . 4 μ m であることを除いて、例 1 2 に記載された方法で正極が作製された。

比較例 3

【 0 2 1 4 】

コア - シェルカソード物質のシェルの厚さが 2 μ m ではなく 5 . 5 μ m であることを除いて、例 1 2 に記載された方法で正極が作製された。

20

比較例 4

【 0 2 1 5 】

下記の表 1 に記載された電極物質の異なる重量パーセントを使用したことを除いて、例 9 に記載された方法で正極が作製された。

比較例 5

【 0 2 1 6 】

下記の表 3 に記載された異なる乾燥条件を使用したことを除いて、例 9 に記載された方法で電極アセンブリが作製された。

比較例 6

【 0 2 1 7 】

0 . 5 重量 % の D E S および 1 . 5 重量 % の V C の代わりに 2 重量 % の D E S および 4 重量 % の V C を電解質添加物として使用したことを除いて、例 9 に記載された方法でパウチ型バッテリーが作製された。

30

比較例 7

【 0 2 1 8 】

正極および負極の両方の導電性タブの幅が 4 c m ではなく 1 . 5 c m であることを除いて、例 9 に記載された方法で電極アセンブリが作製された。

比較例 5 - 7 の正極の作製

【 0 2 1 9 】

例 9 に記載された方法で正極が作製された。

40

比較例 1 - 7 の負極の作製

【 0 2 2 0 】

例 1 に記載された方法で負極が作製された。

比較例 2 , 4 - 6 の電極アセンブリの組立て

【 0 2 2 1 】

例 3 に記載された方法で電極アセンブリが作製された。

比較例 1 - 5 , 7 のパウチ型バッテリーの組立て

【 0 2 2 2 】

例 5 に記載された方法でパウチ型バッテリーが作製された。

50

比較例 2 - 7 のバッテリーモジュールの組立て

【 0 2 2 3 】

例 1 に記載された方法でバッテリーモジュールが作製された。

比較例 1 - 7 の電極アセンブリの含水量の測定

【 0 2 2 4 】

例 1 に記載された方法で電極アセンブリの含水量が測定された。

例 9 - 1 4 と比較例 1 - 7 のリチウムイオンバッテリーセルの電気化学的測定

【 0 2 2 5 】

リチウムイオンバッテリーセルの平均公称容量は、例 1 に記載された方法で測定された例 9 - 1 4 と比較例 1 - 7 のバッテリーモジュールの電気化学的測定

10

。

【 0 2 2 6 】

バッテリーモジュールの電気化学的性能は、例 1 に記載された方法で測定された。

【 0 2 2 7 】

例 1 - 1 4 および比較例 1 - 7 のカソード電極層およびアノード電極層の調合を、下記の表 1 および表 2 にそれぞれ示す。例 1 - 1 4 および比較例 1 - 7 の電極アセンブリの乾燥条件を下記の表 3 に示す。例 1 - 1 4 および比較例 1 - 7 の電極アセンブリのパラメータ、電解質添加物の組成およびリチウムイオンバッテリーセルの容量を下記の表 4 に示す。例 1 - 1 4 および比較例 1 - 7 のバッテリーモジュールのバッテリー接続構成および電気化学的測定値を下記の表 5 に示す。

20

【 0 2 2 8 】

例 1 - 1 4 のバッテリーモジュールは、- 3 0 でかなり強化された放電特性を示し、低温保存後に屋外電力機器のエンジンを始動させるための十分な電力を実証する。さらに、室温でのバッテリーモジュールのレート能力およびサイクル性は犠牲にされない。

【 0 2 2 9 】

例 1 - 1 4 のバッテリーモジュールは、高温保存で長期間の不使用の後に、屋外電力機器のエンジンを始動させるために十分な電力を実証する。

30

40

50

【表 1】

表1

	カソード電極層の構成要素										電極物質の重量%	
	カソード物質					カソード電極層の構成要素					カソード物質	バインダー材料
	D50 (μm)	ドーパント	ドーパントの重量%	コアシェルカソード物質のシエル	シエルの厚さ(μm)	導電剤	バインダー材料	カソード物質	導電剤			
例1	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	PVDF	92	4	4	
例3	LMO+NMC333	/	/	/	/	/	カーボンブラック	PAA+LA132	90	5.5	4.5	
例5	LMO	Mg	2.5	/	/	/	カーボンブラック	PAA+LA132	88	6	6	
例7	NMC532	/	/	/	$Li_{0.97}Ni_{0.8}Mn_{0.32}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$	3	カーボンブラック	LA132	88	6	6	
例9	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
例10	LMO	Co	2	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
例11	LMO	Al	2.5	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
例12	LMO	/	/	/	Al_2O_3	2	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
例13	LMO	Mg	2.5	/	Al_2O_3	2	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
例14	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
比較例1	LMO	Mg	6	/	/	/	カーボンブラック	PAA+LA132	88	6	6	
比較例2	LMO	/	/	/	Al_2O_3	0.4	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
比較例3	LMO	/	/	/	Al_2O_3	5.5	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
比較例4	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	93.5	1.5	5	
比較例5	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
比較例6	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	
比較例7	LMO	/	/	/	/	/	カーボンブラック	LA132	91	5	4	

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	アノード電極層の構成要素					
	電極物質			電極物質の重量%		
	アノード物質	導電剤	バインダー材料	アノード物質	導電剤	バインダー材料
例1,5,7,9-13と比較例1-7	ハードカーボン	カーボンブラック	CMC+SBR	90	5	5
例3	天然グラファイト	カーボンブラック	CMC+SBR	90	5	5
例14	LTO	カーボンブラック	CMC+SBR	90	5	5

10

【表 3】

表3

	電極アセンブリ乾燥条件						
	真空乾燥			ガス充填		サイクル回数	トータル時間(時)
	圧力(Pa)	温度(°C)	時間(時)	ガス温度(°C)	時間(分)		
例1	10,000	102	3	85	5	10	30.8
例3,5,9-14、比較例1-4,6-7	10,000	100	3	85	5	10	30.8
例7	9,000	100	6	85	5	10	60.8
比較例5	1,000	75	2	100	10	10	21.7

20

【表 4】

表4

	バッテリーセル						
	電極アセンブリ			含水量(ppm)	電解質		公称容量(Ah)
	導電性タブの寸法				添加物	添加物の重量%	
	長さ(cm)	幅(cm)	厚さ(mm)				
例1	2	3	0.5	13	VC	1.5	9.6
例3	2	4	0.5	15	DES	0.5	10.8
例5	2	4.5	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	12.5
例7	2	4.5	0.5	7	DES+VC	0.5+1.5	11.5
例9	2	4	0.5	14	DES+VC	0.5+1.5	10
例10	2	4	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.2
例11	2	4	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	8.9
例12	2	4	0.5	14	DES+VC	0.5+1.5	10
例13	2	4	0.5	15	DES+VC	0.5+1.5	9.6
例14	2	4	0.5	12	DES+VC	0.5+1.5	5.1
比較例1	2	4.5	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.8
比較例2	2	4	0.5	15	DES+VC	0.5+1.5	9.2
比較例3	2	4	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	10.2
比較例4	2	4	0.5	16	DES+VC	0.5+1.5	9.2
比較例5	2	4	0.5	102	DES+VC	0.5+1.5	9.1
比較例6	2	4	0.5	16	DES+VC	2+4	10.4
比較例7	2	1.5	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.7

30

40

50

【表5】

表5

		バッテリーモジュール電気化学的測定										
例1-2 例3-4 例5-6 例7-8 例9 例10 例11 例12 例13 例14 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6 比較例7	バッテリー接続構成	公称電圧 (V)	試験電圧 (V)	室温				低温		[2]/[1] x 100 (%)	保存後の容量維持率(%)	
				公称容量 (Ah)	最大充電レート(C)	最大放電レート(C)[1]	連続放電レート(C)	最大放電レート(C)[2]	高温で7日間		室温で7か月間	
例1-2	図1	12	9-12.6	19.8	3.8	35	11.5	7	20	81	88	
例3-4	直列の7つのバッテリー	24	21-29.4	10.8	4.5	28.5	13.7	5.4	18.9	68	96	
例5-6	直列の3つのバッテリー	12	9-12.6	12.5	5.7	48.5	15.8	9.7	20	89	90.4	
例7-8	直列の3つのバッテリー	12	9-12.6	11.5	5.1	51.3	13	8.2	16	83	90.4	
例9	図1	12	9-12.6	20	5.2	39	9.7	6.8	17.4	82	87	
例10	図1	12	9-12.6	18.4	6.5	41	11.5	8.8	21.5	91	86	
例11	図1	12	9-12.6	17.8	6.1	37	12.3	8.1	21.9	90	86	
例12	図1	12	9-12.6	20	4.4	25	8.9	5.25	21.0	90	90	
例13	図1	12	9-12.6	19.2	4.6	27	7.8	7.3	27.1	95	89	
例14	図1	12	9-12.6	10.2	11.2	72	49	38.4	53.3	73.5	87	
比較例1	直列の3つのバッテリー	12	9-12.6	9.8	3.2	43.5	7.7	3.3	7.6	51	64	
比較例2	図1	12	9-12.6	18.4	4.5	36	8.1	3.7	10.3	62.5	71	
比較例3	図1	12	9-12.6	20.4	2.7	19.2	5.9	1.4	7.3	92	89	
比較例4	図1	12	9-12.6	18.4	3	13.9	4.7	0.9	6.5	80	79	
比較例5	図1	12	9-12.6	18.2	3.3	26.4	7.7	2.9	11.0	37	49	
比較例6	図1	12	9-12.6	20.8	4.9	33	8.4	2.7	8.2	61	74.3	
比較例7	図1	12	9-12.6	19.4	2.7	12.5	3.5	0.76	6.1	87	83	

【0230】

本発明を限られた数の実施形態に関して説明したが、一実施形態の特定の特徴は、本発明の他の実施形態に起因するものではない。記載された実施形態からの変形および変更が存在する。添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲内に含まれる全ての変更および変形を包含するものとする。

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1]

バッテリーモジュールであって、
外側ハウジングと、

10

20

30

40

50

前記外側ハウジングに封入された複数の相互接続されたりチウムイオンバッテリーセルと、

各りチウムイオンバッテリーセルの充電電圧および/または放電電圧を調整するために各りチウムイオンバッテリーセルに結合された電圧調整装置とを備え、

前記バッテリーモジュールは、約5秒間のパルス放電期間に渡り25で測定された最大パルス放電電流の15%以上の-30で測定された最大パルス放電電流を有する。

[2]

前記りチウムイオンバッテリーセルは、電極アセンブリおよび電解質を備え、前記電極アセンブリは、少なくとも1つのアノード、少なくとも1つのカソード、および、前記少なくとも1つのアノードと前記少なくとも1つのカソードとの間に挿入された少なくとも1つのセパレータを備え、前記少なくとも1つのアノードは、アノード集電体と、アノード物質、バインダー材料および導電剤を備えるアノード電極層とを備え、前記少なくとも1つのカソードは、カソード集電体と、カソード物質、バインダー材料および導電剤を備えるカソード電極層とを備える、

[1]に記載のバッテリーモジュール。

[3]

前記カソード物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、これらの複合材料、および、これらの組合せからなるグループから選択され、各xは独立して0.3から0.8あり、各yは独立して0から0.45であり、各zは独立して0から0.2である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[4]

前記カソード物質は、0.5以上のLi/Mn比を有するスピネルリチウムマンガン酸化物である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[5]

前記カソード物質は、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素を含むドーピングされたカソード物質である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[6]

前記ドーピング元素は、前記ドーピングされたカソード物質の総重量を基準にして、約0.5重量%から約5重量%の量で存在する、

[5]に記載のバッテリーモジュール。

[7]

前記カソード物質は、コアとシェルを備えるコア-シェル構造を有し、前記コアおよび前記シェルはそれぞれ、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、これらの複合材料、および、これらの組合せからなるグループから独立して選択され、各xは独立して0.3から0.8であり、各yは独立して0から0.45であり、各zは独立して0から0.2である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[8]

前記シェルの厚さに対する前記コアの直径の比は、約1.0から約2.5である、

[7]に記載のバッテリーモジュール。

[9]

前記コア-シェル構造の前記コアは、Fe、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、および、これらの組合せからなるグループから選択されるドーピング元素を含むドーピングされたカソード物質である、

10

20

30

40

50

[7]に記載のバッテリーモジュール。

[1 0]

前記カソード物質の粒度D50は、約10 μ mから約50 μ mである、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 1]

前記アノード物質は、グラファイト、天然グラファイト粒子、合成グラファイト粒子、ハードカーボン、メソフェーズカーボン、Sn粒子、Li₄Ti₅O₁₂粒子、Si粒子、Si-C複合粒子、および、これらの組合せからなるグループから選択される、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 2]

前記カソード層および前記アノード層のそれぞれの導電剤は、前記カソード層または前記アノード層の総重量を基準にして、独立して約4重量%から約10重量%の量で存在する、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 3]

前記カソード電極層および前記アノード電極層のそれぞれの密度は、独立して約1.0g/cm³から約6.5g/cm³である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 4]

前記カソード電極層および前記アノード電極層のそれぞれの厚さは、独立して約1.0 μ mから約25 μ mである、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 5]

前記少なくとも1つのカソードは、極性有機溶媒を含まず、前記極性有機溶媒は、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトフェノン、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、および、これらの組合せからなるグループから選択される、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 6]

前記電極アセンブリの含水量は、前記電極アセンブリの総重量を基準にして、20ppm未満の重量比率である、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 7]

前記電解質は、ビニレンカーボネート、ジエチルスチルベストロール、ブタンスルトン、ジメチルスルフィド、および、これらの組合せからなるグループから選択される添加物を含む、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[1 8]

前記添加物は、前記電解質の総重量または総体積を基準にして、約0.5%から約5%の重量比率または体積比率の量で存在する、

[1 7]に記載のバッテリーモジュール。

[1 9]

各前記リチウムイオンバッテリーセルは、前記カソードに結合された第1の導電性タブと前記アノードに結合された第2の導電性タブとを独立して備え、前記第1の導電性タブおよび前記第2の導電性タブのそれぞれの幅は、独立して2cmより大きい、

[2]に記載のバッテリーモジュール。

[2 0]

各リチウムイオンバッテリーセルに接続された温度センサーを備えるセーフティモジュールをさらに備える、

10

20

30

40

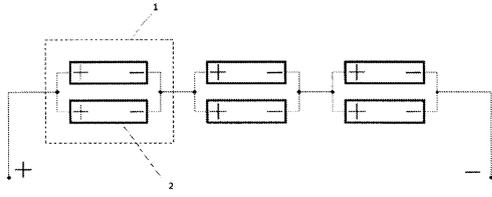
50

[1]に記載のバッテリーモジュール。

【図面】

【図 1】

図 1



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/587(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/587	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/62	Z
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0567(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0567	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/44 (2006.01)</i>	H 0 1 M	10/44	Z
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/20 (2021.01)</i>	H 0 1 M	50/20	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/531(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/531	

早期審査対象出願

中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テリトリーズ、シャティン、ホンコン・サイエンス・パーク、サイエンス・パーク・イースト・アヴェニュー・ナンバー 2、フォトニクス・センター、2 / フロア、ユニット 2 1 2

(72)発明者

ワン、ランシ

中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テリトリーズ、シャティン、ホンコン・サイエンス・パーク、サイエンス・パーク・イースト・アヴェニュー・ナンバー 2、フォトニクス・センター、2 / フロア、ユニット 2 1 2

(72)発明者

シェン、ペイファ

中華人民共和国、カントン 5 1 1 3 4 0、カンゾウ、ゼンチェン、シンタン、フェニックス・シティ、フェンシアンユアン、ストリート・ナンバー 1 9、ビルディング・ナンバー 1

合議体

審判長 山田 正文

審判官 山本 章裕

審判官 須原 宏光

(56)参考文献

特開 2 0 0 7 - 2 1 3 8 6 6 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 9 5 8 9 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 6 8 6 7 (W O , A 1)

特開 2 0 0 8 - 1 1 2 5 9 4 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 5 2 5 5 4 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 1 8 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B 名)

H01M 4/00-4/62