

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-534722

(P2018-534722A)

(43) 公表日 平成30年11月22日 (2018. 11. 22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80	C 5 H O 1 7
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z 5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-512333 (P2018-512333)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/050053
 (87) 国際公開番号 W02017/040894
 (87) 国際公開日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)
 (31) 優先権主張番号 62/213, 470
 (32) 優先日 平成27年9月2日 (2015. 9. 2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 509009692
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニヴァシ
 ティ オブ ミシガン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 9 ミシガン州
 アナーバー ヒューロン パークウェイ
 1 6 0 0 ビルディング 5 2 0 セカ
 ンド フロア

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元の電極基板を含む電気化学的装置

(57) 【要約】

電極は、多孔質金属基板と、前記多孔質金属基板に配置された導電性電極材料とを備える。前記導電性電極材料は、電気化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物を備える活性材料と、オキシ水酸化コバルトを備える導電剤とを含む。この電極は、リチウムイオン電池、コンデンサおよびセンサーのような電気化学的装置の構造に用いられ得る。

【選択図】 図 1

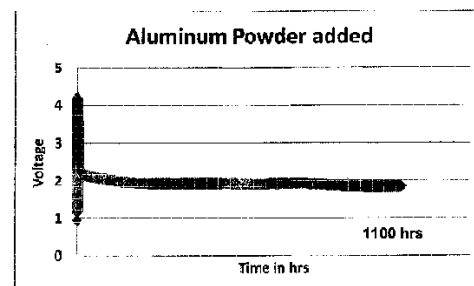


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質金属基板と、

前記多孔質金属基板に配置された導電性電極材料と、を備え、

前記導電性電極材料は、電気化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物を備える活性材料と、オキシ水酸化コバルトを備える導電剤とを含む、電極。

【請求項 2】

前記活性材料は、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、チタン酸リチウム、リチウムバナジウム酸化物、フルオロリン酸鉄リチウム、リン酸鉄ナトリウム、フルオロリン酸鉄ナトリウム、フルオロリン酸バナジウムナトリウム、フルオロリン酸クロムバナジウムナトリウム、ヘキサシアノ金属酸ナトリウム、ヘキサシアノ金属酸カリウム、および $R_3 - m$ の空間群と $\alpha - NaFeO_2$ 構造に基づいた六方対称を有するリチウムを含有する層状化合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の電極。

10

【請求項 3】

前記活性材料は、コバルト酸リチウムである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+4 の酸化状態である、請求項 1 に記載の電極。

20

【請求項 5】

前記導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+3 の酸化状態である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記多孔質金属基板は多孔質アルミニウム材料を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】

前記多孔質金属基板は多孔質ニッケル材料を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】

前記基板は、アルミニウム、銅、銀、鉄、亜鉛、ニッケル、チタン、および金から選択される金属を含む、請求項 1 に記載の電極。

30

【請求項 9】

前記多孔質金属基板は泡から構成されている、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】

前記多孔質金属基板は複数の結合された繊維から構成されている、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 11】

前記電極材料は前記多孔質金属基板の中へ浸透し、それにより平坦な孔の無い基板と比べてより大きなローディングサーフェイスエリアを与える、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 12】

前記導電性電極材料は炭素を含まない、請求項 1 に記載の電極。

40

【請求項 13】

前記導電性電極材料は、結合剤としてフッ化ポリビニリデンを更に含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 14】

前記電極はカソードである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 15】

前記導電性電極材料は、金属粉末の形状の添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 16】

前記金属粉末はアルミニウム粉末である、請求項 15 に記載の電極。

50

【請求項 17】

正極としての請求項 1 に記載の電極と、
負極と、
非水電解質と
を含む、電気化学的装置。

【請求項 18】

前記負極は、リチウム金属、黒鉛、リチウム金属酸化物、硬質炭素、錫 / コバルト合金
およびシリコン / 炭素からなる群から選択された負極活性材料を含む、請求項 17 に記載
の電気化学的装置。

【請求項 19】

前記電気化学的装置はリチウムイオン電池である、請求項 17 に記載の電気化学的装置
。

【請求項 20】

前記電気化学的装置はコンデンサである、請求項 17 に記載の電気化学的装置。

【請求項 21】

前記電気化学的装置はセンサーである、請求項 17 に記載の電気化学的装置。

【請求項 22】

導電性ペーストを多孔質金属基板へ適用する工程を含み、前記導電性ペーストは、電気
化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物と水酸化コバル
トを含む導電剤とを含む活性材料を含む、電極の製造方法。

【請求項 23】

オキシ水酸化コバルトを形成するために前記水酸化コバルトを酸化する工程を更に含む
、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは + 3 の酸化状態を有し
、前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは + 4 の酸化状態を有す
る、請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願]

本出願は、2015 年 9 月 2 日に出願された米国特許出願第 62 / 213, 470 号の
利益およびこれに対する優先権を主張する。この仮出願は参照により本明細書に援用され
る。

【0002】

[連邦政府による資金提供を受けた研究開発の記載]

該当なし

【0003】

本発明はより有用な電気化学的装置に関し、当該電気化学的装置は 3 次元の基板および
実質的に炭素を含まない導電剤を有する。

【背景技術】

【0004】

リチウムイオン電池は、例えば消費者の電子装置、産業的な利用、および電動の乗り物
の携帯電源として広く使われている。

【0005】

リチウムイオン電池は、一般的には陽極、陰極および電解質を含む。前記陰極はさまざ
まな活性材料を用いることができる（例えば、コバルト酸リチウム、合成された酸化リチ
ウム、リン酸鉄リチウムなど）。前記陽極は、リチウム金属から製造され得るが、リチウ
ム化黒鉛（lithiated graphite）が標準であり、リチウム金属と本質的に同じ電圧と性能
を提供する。前記電解質は、一般的には 1 M のヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF

10

20

30

40

50

6.)である。セパレーターは隣接した陽極と陰極をお互いに隔離するために用いられ(短絡を防ぐ)、セルコンパートメント(a cell compartment)は、前記陽極、陰極、電解質およびセパレーターを収容する。

【0006】

電気を生み出すために電池を放電する間中、リチウムイオンは電気化学的に電池の陽極から電池の陰極へ引き抜かれており、電池の端子の間に電流が流れ、電池が取り付けられた装置に電力を供給する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

リチウムイオン電池における現状の陰極の技術では、40~50%の稼働率を示すにすぎない。これは半分以上の活性エネルギーが無駄になることを意味する。

【0008】

ここで、変更された電極構造が開示されており、その電極構造は、その新しい炭素を含まない伝導体とより高い導電性を示す発泡体基板を用いることにより得られた相乗効果の結果として、80~90%に近い非常に改善された稼働率を提供する。この電池性能の劇的な向上とは別として、炭素の除去は電池の発熱の可能性を低下させる。

【0009】

より具体的には、稼働率は陰極で用いられる伝導体を従来の炭素からオキシ水酸化コバルトへ変更することによって向上される。オキシ水酸化コバルトは従来の炭素よりもかなり可燃性が低い。この新しい電極材料が、従来の2次元の平面の金属箔(traditional two-dimensional planar foils)と置き換えるための三次元の多孔質基板と共に用いられると、稼働率においてこのようなすばらしい改善を実現することができる。これらの多孔質基板は、例えば、金属発泡体とすることができ、また、接着された金属フィラメントから形成されることができ、そしてペーストと基板との間において表面積を増やすことができる。

【0010】

最初のテストは一貫性のある80~90%に近い稼働率レベルを示す。現在は、テスト電池はこの改善を1.3V~2Vの範囲内で体験する。しかしながら、最初の実験はニッケル発泡体を用いて行われた。この範囲は家電(2.25V~2.5V)の操作電圧に上昇され得ることが期待され、例えば、ニッケル発泡体基板をアルミニウム発泡体(アルミニウムはニッケルよりも3倍導電性がある)および/または追加の導電性金属素子をペーストに加える、といった電極材料の修正がこの電圧の問題にとっても対処することができる。

【0011】

ある態様によれば、電極は、多孔質金属基板と前記多孔質金属基板に配置された導電性電極材料とを有して提供される。前記導電性電極材料は、電気化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物を備える活性材料と、オキシ水酸化コバルトを備える導電剤とを含む。前記電極はカソードであってもよい。

【0012】

前記電極の一例として、前記活性材料は、コバルト酸リチウム(lithium cobalt oxide)、リン酸鉄リチウム(lithium iron phosphate)、リチウムマンガン酸化物(lithium manganese oxide)、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物(lithium nickel manganese cobalt oxide)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(lithium nickel cobalt aluminum oxide)、チタン酸リチウム(lithium titanate)、リチウムバナジウム酸化物(lithium vanadium oxide)、フルオロリン酸鉄リチウム(lithium iron fluorophosphates)、リン酸鉄ナトリウム(sodium iron phosphate)、フルオロリン酸鉄ナトリウム(sodium iron fluorophosphates)、フルオロリン酸バナジウムナトリウム(sodium vanadium fluorophosphates)、フルオロリン酸クロムバナジウムナトリウム(sodium vanadium chromium fluorophosphates)、ヘキサシアノ金属酸ナトリウム(sodium hexacy

10

20

30

40

50

anometallates)、ヘキサシアノ金属酸カリウム (potassium hexacyanometallates)、および $R_3 - m$ の空間群と $\alpha - NaFeO_2$ 構造に基づいた六方対称を有するリチウムを含有する層状化合物からなる群から選択される。前記電極の一例として、前記活性材料はコバルト酸リチウムである。

【0013】

前記電極の一例として、前記導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+4の酸化状態である。前記電極の一例として、前記導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+3の酸化状態である。

【0014】

前記電極の一例として、前記多孔質金属基板は多孔質アルミニウム材料を含む。前記電極の一例として、前記多孔質金属基板は多孔質ニッケル材料を含む。前記電極の一例として、前記基板は、アルミニウム、銅、銀、鉄、亜鉛、ニッケル、チタン、および金から選択される金属を含む。前記電極の一例として、前記多孔質金属基板は泡から構成されている。前記電極の一例として、前記多孔質金属基板は複数の結合された繊維から構成されている。

10

【0015】

前記電極の一例として、前記電極材料は前記多孔質金属基板の中へ浸透し、それにより平坦な孔の無い基板 (a flat non-porous substrate) と比べてより大きなローディングサーフェイスエリア (a greater loading surface area) を与える。前記電極の一例として、前記導電性電極材料は炭素を含まない。前記電極の一例として、前記導電性電極材料は、結合剤としてフッ化ポリビニリデン (polyvinylidene fluoride) を更に含む。

20

【0016】

前記電極の一例として、前記導電性電極材料は、金属粉末の形状の添加剤を更に含む。前記金属粉末はアルミニウム粉末であってもよい。

【0017】

別の態様によれば、電気化学的装置は、正極としてここで記載されたタイプの電極と、負極と、非水電解質とを有して提供される。前記電気化学的装置の一例として、前記負極は、リチウム金属 (lithium metal)、黒鉛 (graphite)、リチウム金属酸化物 (lithium metal oxides)、硬質炭素 (hard carbon)、錫/コバルト合金 (tin/cobalt alloy) およびシリコン/炭素 (silicon/carbon) からなる群から選択された負極活性材料を含む。前記電気化学的装置はリチウムイオン電池であってもよい。前記電気化学的装置はコンデンサであってもよい。前記電気化学的装置はセンサーであってもよい。

30

【0018】

さらに別の態様によれば、電極の製造方法が提供される。当該方法は、導電性ペーストを多孔質金属基板へ適用する工程を含み、前記導電性ペーストは、電気化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物と水酸化コバルト (cobalt hydroxide) を含む導電剤とを含む活性材料を含む。この水酸化コバルトはオキシ水酸化コバルト (cobalt oxyhydroxide) を形成するために酸化されてもよい。

【0019】

前記方法は、オキシ水酸化コバルトを形成するために前記水酸化コバルトを酸化する工程を更に含む。前記方法において、前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは+3の酸化状態を有することができ、前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは+4の酸化状態を有することができる。

40

【0020】

本発明のこれらのおよびさらに他の長所は、詳細な説明および図面から明らかになるであろう。以下は本発明のいくつかの好ましい実施形態の説明にすぎない。本発明の全範囲を評価するには、これらの好ましい実施形態は特許請求の範囲の記載の範囲内の実施形態のみを意図するものではないものとして、特許請求の範囲をみるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0021】

50

【図 1】図 1 は、実施例のテスト番号 1 に基づいて、導電性を向上させるために多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストとさらにアルミニウム粉末添加剤を採用する電気化学的装置の放電曲線を示すグラフである。

【図 2 A】図 2 A は、実施例のテスト番号 2 ～ 6 に基づいて、多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストを採用する 2 つの電気化学的装置に関する放電曲線を示すグラフである。

【図 2 B】図 2 B は、実施例のテスト番号 2 ～ 6 に基づいて、多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストを採用する 2 つの電気化学的装置に関する放電曲線を示すグラフである。

【図 3 A】図 3 A は、実施例のテスト番号 7 に基づいて、多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストを採用する電気化学的装置に関する様々な時間経過後の放電曲線を示すグラフである。

【図 3 B】図 3 B は、実施例のテスト番号 7 に基づいて、多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストを採用する電気化学的装置に関する様々な時間経過後の放電曲線を示すグラフである。

【図 3 C】図 3 C は、実施例のテスト番号 7 に基づいて、多孔質ニッケル基板と改良された導電性ペーストを採用する電気化学的装置に関する様々な時間経過後の放電曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本願明細書中に開示されているのは電極、この電極を組み込む電気化学的装置、および前記電極の製造に関連した方法である。炭素の無い (carbon-less) 導電性ペーストの製造方法を明確に開示する同じ発明者を含むもう一つの出願は、発明の名称が「オキシ水酸化コバルトを含む電気化学的装置電極」であり、米国特許出願番号 14 / 308, 019 号として 2014 年 6 月 18 日に提出され、米国特許公開公報番号 2015 / 0017544 号として 2015 年 1 月 15 日に公開された。この公開された出願は、出典明記により引用のために本願明細書の全体に組み込まれる。

【0023】

本願明細書では、リチウムイオンバッテリーにおける活性材料利用の著しく向上する方法および電気化学的装置のホストが提供される (例えば、コンデンサ、センサー、半導体電極、およびその他を含む)。この向上は、多孔質基板と併用して電極材料中で電気化学的に制御可能であり、かつ動的に調整可能である電子的な導電剤 (つまり、水酸化コバルト、酸化後の、オキシ水酸化コバルト) を用いることにより得られることができる。よって、この開示は、陰極材料の中で新しい電子伝導体の存在下で電気化学的環境を制御することによって、リチウムイオンバッテリーにおいて有益な効果をもたらす方法を提供する。

【0024】

さらに、内部抵抗の著しい減少は、その場 (in situ) かまたは完全なアルゴンのカバーを持っているグローブボックス中の離れた調整電池 (a separate conditioning cell) で活性材料の利用を強化することによって達成されることができる。よって、前記その場の調整は、コイン電池のような完成品の電池において行われる。前記調整電池での処理 (treatment done) は、まず全てのバッテリーが組み立てられる事無く行われることができ、そして陰極の調整が完了した後、完全なバッテリーが続いて製造され得る。陰極の内部抵抗の著しい減少が得られる場合には、とても高い水準の活性材料利用数に達することとなる。本願明細書に記載された改良されたペーストおよび基板の利用は、従来のバッテリーの状態において観察される 40 % という低い利用から 90 % に達する利用水準へ増加する結果を得ることができる。

【0025】

この有益な点の大部分は、前記改良された導電性電極材料が単に静的な伝導体 (a static conductor) になるよりも力強い伝導体となるように、陰極ペーストにおいて炭素に代

10

20

30

40

50

えて水酸化コバルトおよび／またはオキシ水酸化コバルトのような電子伝導体を利用することで、生じた。この改良された電子伝導体は、厳選された電気化学的環境に依存してさまざまな程度の導電性を生み出すために、陰極内部で機能する能力がある。よって、静的なものに比べて可変の伝導体となる。現在用いられている、導電性電極材料のほとんどの従来型の伝導体は炭素であり、炭素が伝導性の固定された量のみを生み出すことができる。このようにして、炭素をベースとしたペーストが静的な伝導体として参照されることがある。

【 0 0 2 6 】

改良された陰極動作の方法は、半導体にドーピングすることにやや類似する。ドーピングは、P P Mレベルのドーパントが（シリコンのような）インシュレーターに加えられるときに、半導体の導電性の改良のために半導体に用いられる。絶縁体が著しくより導電する状態になるので、半導体のバンドギャップは大幅に減少する、シリコンの場合には、シリコンはドーパントの選択によってp型またはn型にドーブされ得る。

10

【 0 0 2 7 】

改良された導電性ペーストの場合、水酸化コバルトはオキシ水酸化コバルトを形成するために酸化されることができ、導電性を改良させることとなるベースの+2を超えて+3および+4の酸化状態をもたらすこととなる。+2 / +3の量の状態は電気化学的手段によって制御可能である。

【 0 0 2 8 】

よって、ある態様によれば、電極は多孔質金属基板と、前記多孔質金属基板に配置された導電性電極基板を有して構成されることができ、導電性ペーストは、電気化学的反応のためにアルカリ金属イオンを提供するアルカリ金属化合物と、オキシ水酸化コバルトを含む導電剤を含む。

20

【 0 0 2 9 】

このタイプの電極は陰極として役立ち得ることが期待される。さらに、この改良された導電性電極材料を、（表面積を増やすために）入り組んだ構造による3次元的な多孔質基板に用いることで、かなりの相乗的な利益が得られことが期待でき、この改良されたペーストはまた、フラットなホイル基板にも用いられ得ることが期待される。

【 0 0 3 0 】

電極の形状によっては、前記活性材料は、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、チタン酸リチウム、リチウムバナジウム酸化物、フルオロリン酸鉄リチウム、リン酸鉄ナトリウム、フルオロリン酸鉄ナトリウム、フルオロリン酸バナジウムナトリウム、フルオロリン酸クロムバナジウムナトリウム、ヘキサシアノ金属酸ナトリウム、ヘキサシアノ金属酸カリウム、および $R_3 - m$ の空間群と $\alpha - NaFeO_2$ 構造に基づいた六方対称を有するリチウムを含有する層状化合物からなる群から選択されることができ。

30

【 0 0 3 1 】

電極の形状によっては、導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+4の酸化状態であってもよく、そして／または少なくとも導電剤のオキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは、+3の酸化状態である。

40

【 0 0 3 2 】

電極の形状によっては、多孔質金属基板は多孔質のアルミニウム材料または多孔質のニッケル材料を含んでもよい。形状によっては、多孔質金属基板は泡から構成され得ることや、または複数の結合された繊維から構成され得ることが期待される。前記基板は、アルミニウム、銅、銀、鉄、亜鉛、ニッケル、チタン、および金から選択される金属を含むでもよい。電極材料は多孔質金属基板の中へ浸透し、それにより平坦な孔の無い基板と比べてより大きなローディングサーフェイスエリアを与える。一部分において、多孔質材料は十分に利用可能な改良された導電性ペーストによってより大きなインターフェースを提供するため、金属多孔質構造の使用は、従来の集電体の現状を超えていくつかの付加的なおよ

50

びわずかな改善を示す。

【0033】

潜在的に期待される構造のもう1つの例としては、金属発泡体（例えば、アルミニウム発泡体）を住友金属発泡体技術（Sumitomo Metal Foam Technology）から入手することができ、動的な方法でバッテリーの内部抵抗を制御するために、改良された導電性ペーストと共に用いられ得る。

【0034】

改良された導電性電極材料について、上記したように、当該導電性電極材料は炭素を含まないことができる。

【0035】

しかしながら、電極材料は活性材料のみではなくオキシ水酸化コバルトを含むことができる。導電性電極材料は、バインダーとしてさらにポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene fluoride）を含んでもよい。形状によっては、導電性電極材料はさらに金属粉末状（例えば、アルミニウム粉末）の添加剤を含んでもよいことが期待され、添加剤は電極の導電性特性を更に変えることができる。

【0036】

水酸化コバルトは当初はペースト中に存在し、例えば米国特許公開公報番号2015/0017544に記載されたような酸化ステップにより、最終的にはオキシ水酸化コバルトを形成することは更に留意される。この公報は参照によって包含される。

【0037】

列挙された特徴のさまざまな組み合わせは、単一の電極内で機能するものとして期待される。例えば、電極材料を形成するペーストの作成中に金属粉末添加剤と結合することのできるポリフッ化ビニリデンの、バインダーとしての使用が評価される。

【0038】

もう一つの態様によると、正極としての上記のタイプの電極と、負極と、非水電解質を含む電気化学的装置が提供される。

【0039】

電極に関する上記したさまざまな特徴（例えば、ペースト中における付加的な材料、基板の材料、その他）が、さまざまな有効なお互いの組み合わせにて、この電気化学的装置の電極中で実行されることは、認識されるだろう。

【0040】

電気化学的装置の形状によっては、負極はリチウム金属およびリチウム合金から選択される負極活性材料を含んでもよい。

【0041】

電気化学的装置は、多くの電気化学的装置のうちのいずれかを含んでもよく、リチウムイオン電池、コンデンサおよびセンサーに限定されない。

【0042】

さらにもう一つの態様によると、電極の製造方法が提供される。この方法は、導電性ペーストを多孔質金属基板へ適用する工程を含み、前記導電性ペーストは、電気化学的な反応のためにアルカリ金属イオンを供給するアルカリ金属化合物と水酸化コバルトを含む導電剤とを含む活性材料を含む。

【0043】

前記方法は、オキシ水酸化コバルトを形成するために、さらに前記水酸化コバルトを酸化するステップを含んでもよい。

【0044】

この方法を用いて製造された前記電極において、前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは+3の酸化状態を有し、前記オキシ水酸化コバルト中の少なくともいくつかのコバルトは+4の酸化状態を有することができる。

【0045】

形状によっては、電気化学的な状態は、新規の泡構造および異なるセルを用いて電子伝

10

20

30

40

50

導体の量を変化させる（例えば、水酸化コバルトを加える）ことにより、さらによくなるかもしれない。0～30重量%の水酸化コバルトが加えられることが期待される。さらに、前記電気化学的な状態は、使用する活性材料の量やそれらのタイプを変えることや、お互いに様々な組み合わせの活性材料を用いることにより、さらによくなるかもしれない。

【0046】

そのままの状態、および電気化学的な状態または異なる陽極（チタン酸リチウム、グラファイト、リチウムシリコンオキサイド（lithium silicon oxides）、その他）に変更するために用いることのできるコンディショニング電池（conditioning cells）の両方に用いられる電解質の濃度およびタイプを変えることを利用し得ることが、さらに期待される。

10

【0047】

さらに、充電および放電の間に変化する電圧の処理状態が、前記電気化学的な状態を変化させ、さらに向上させるために活用されることが期待される。

【0048】

さらに、さまざまな異なる電池の構成方法は、電気化学的な状態を変化させるために用いられ得る。例えば、低レート充電、低/高レートの調整の複合（a mixed low/high rate conditioning）または充電状態および放電状態に最後に戻すことが行われ得る。

【0049】

水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトは、電気化学的処理によって活性材料を浸透可能とすることが期待される。この浸透は、表面または前記活性材料（コバルト酸リチウム）の内部のいずれかで可能である。表面にアクセスする場合、これは表面コーティングと呼ばれ、大部分が浸透する場合にはドーピングと呼ばれる。

20

【実施例】

【0050】

さまざまに調整されたテストサンプルの性能を示して、具体例が以下に示される。これらの例は説明に役立つ目的のために提示されるのであり、本願発明の範囲を限定しようとするものではない。実際には、本願明細書にて示され記載された発明に加えて、本願発明のさまざまな変更をすることが、本願明細書のこれまでの記載、以下の実施例、および添付された特許請求の範囲より、当業者によって明らかに可能である。

【0051】

30

[実施例 1]

7つのテストサンプルが用意された。この7つのテストサンプルの全てが、中国のリヤオヤンにあるDalian Thrive Metallurgy Import & Export Co., LTDから入手可能な、連続したニッケル発泡体基板に用意された。このニッケル発泡体基板は、1インチあたり10の細孔を有する99.5%多孔性であり、厚さ1.6mm、幅200mmである。一般的には、これらのサンプルは長いロール（一般的には1ロールあたり167m）に準備され、所望の長さにカットできる。

【0052】

導電性ペーストは、内部に浸透し実質的に細孔を満たすように、ニッケル発泡体基板の表面に提供される。テストサンプル1を除く全てのテストサンプルにおいて、使用した導電性陰極ペースト組成物は、5重量%の水酸化コバルト、5重量%のバインダー（ポリビニリデンフルオライド、PVDF）、および90重量%のコバルト酸リチウムである。テストサンプル1における導電性陰極ペースト組成物はわずかに変更され、ペーストの組成が10重量%の水酸化コバルト、10重量%のバインダー（ポリビニリデンフルオライド、PVDF）、5重量%のアルミニウム粉末および残部がコバルト酸リチウムとなるように、アルミニウム粉末を含んだ。前記アルミニウム粉末は、アラバマ州のハンツビルのRocket City Chemical, Inc.より入手され、300ミクロンから500メッシュの間の粒子径を有する。アルミニウム粉末は水酸化コバルトに加えて伝導するため、アルミニウム粉末の添加は伝導性の改良のために行われた。

40

【0053】

50

下記の表 1 にみられるように、さまざまなテスト条件が試され、さまざまなサンプルは全て 8×10^{-4} アンペアで 4.2 ボルトに充電され、(テスト番号およびサンプル 1、7 の場合は) 4×10^{-8} アンペアでまたは (テスト番号およびサンプル 2 ~ 6 の場合は) 4×10^{-6} アンペアでカットオフ電圧 1 ボルトへ向けて放電された。7 つのテストは以下のサンプルで行われた。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

テスト 番号	充電電流 (A)	放電電流 (A)	予想され る容量 (mA)	標準を超え る向上 (%)	電圧 (V)	試験時間 (h)	カットオフ電圧 (V)
1	8×10^{-4}	4×10^{-8}	5	試験継続中	1.8	1100	1
2	8×10^{-4}	4×10^{-6}	10	50%超	1.25	625	1
3	8×10^{-4}	4×10^{-6}	10	50%超	1.25	625	1
4	8×10^{-4}	4×10^{-6}	10	50%超	1.23	625	1
5	8×10^{-4}	4×10^{-6}	10	50%超	1.3	625	1
6	8×10^{-4}	4×10^{-6}	10	50%超	1.27	625	1
7	8×10^{-4}	4×10^{-8}	4	50%超	1.98	1250	1

10

【 0 0 5 5 】

図 1 に、テスト番号 1 の放電曲線を示す。放電 1100 時間後において、ちょうど 2 V より低い、残り約 1000 時間の放電が可能な約 1.8 V の電圧が残っていることが確認できた。放電曲線は、他のサンプルと比べても非常に一貫性のある(すなわち、長い時間をかけて一定の電圧に近い)ことが観察され、これはより低いレートでの放電およびこのサンプルにおいて導電性を高めるアルミニウム粉末の使用の両方に起因するものと考えられた。

20

【 0 0 5 6 】

図 2 A および図 2 B は、テスト番号 2 ~ 6 の放電曲線を示しており、お互いに非常に統一性のある曲線を示した。この統一性は、表 1 において放電 625 時間後のそれぞれが示す電圧が同様なものであることから、理解することができる。放電曲線は、電圧のほんのわずかな低下とその後の上昇を伴うことが注目され、これは長い時間をかけた陰極の調整に起因することが予想された。

30

【 0 0 5 7 】

前記の電圧は、商業の電子機器における使用に要求される電圧と比べて相対的に低いことを認識しなければならない。しかしながら、上記したように、多孔性ニッケル基板を多孔性アルミニウム基板(ニッケル基板の約 3 倍の導電性を有する)に変更すること、および/または、前記導電性ペーストに更に導電性粉末を添加すること(例えばテストサンプル 1 にて用いられたアルミニウム粉末)によって、電圧は潜在的に上向きに調整されるかもしれない。従って、技術的な調整によって、より商業的に望ましい電圧に達するかもしれないことが期待される。

40

【 0 0 5 8 】

図 3 A ~ 3 C において、テスト番号 7 のさまざまな区間の時間における放電曲線が示されている。それぞれのチャートは試験における部分的な継続時間のみカバーしているので、分離したグラフが用いられている。図 3 A は最初の 500 時間、図 3 B は 501 時間 ~ 700 時間、図 3 C は 701 時間から 1200 時間に向かって結果が示されている。

【 0 0 5 9 】

これらのテストは、炭素含有ペーストを標準的な 2 次元の、薄いホイルに貼り付ける(pasting)ことによって調整された陰極よりも、すでに利用の大幅な改良が示されている。

【 0 0 6 0 】

[実施例 2]

50

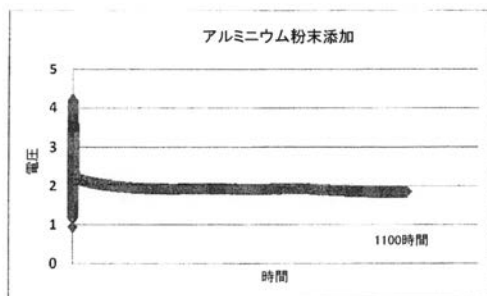
基板としてのアルミニウムと銅の発泡体の材料が、今回試験された。その目的は、ニッケル発泡体と対応する、アルミニウムと銅の発泡体の密度と多孔性を複製することである。ニッケル発泡体は、 0.92 グラム / cc であった。我々が入手したアルミニウムと銅の発泡体のサンプルは、 0.14 および 0.2 グラム / cc である。これらは相当に少ないが、銅発泡体によって放電中により高い電圧を示す。これらのテストは継続中である。同等の効果を示すアルミニウムと銅の発泡体を得るための試みが始まっている。

【0061】

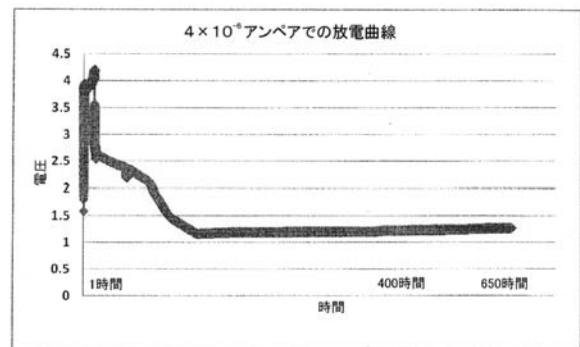
より好ましい実施形態へのさまざまな他の変更や変化は、精神および本願発明の範囲内で実施可能であることを理解するべきである。したがって、本願発明は上記の実施形態に限定されるものではない。本願発明の全範囲を確定するには、以下の特許請求の範囲を参照すべきである。

10

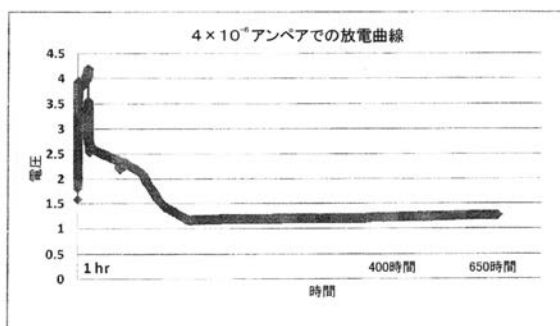
【図 1】



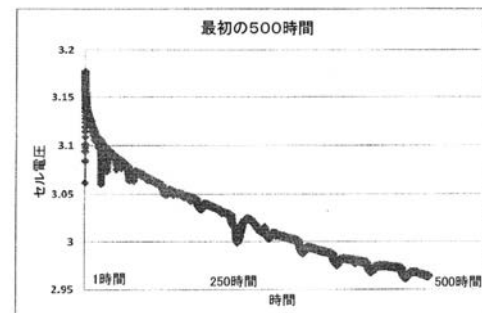
【図 2 B】



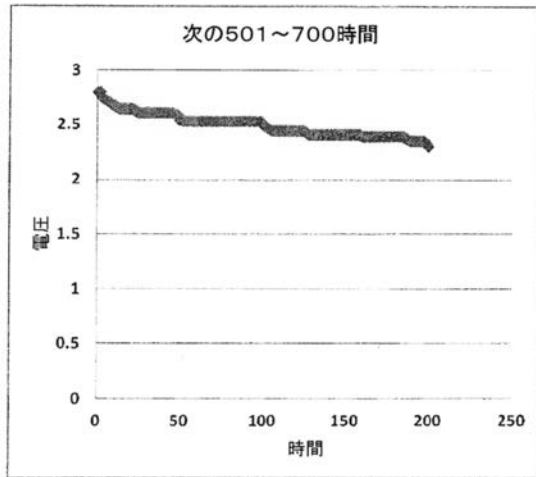
【図 2 A】



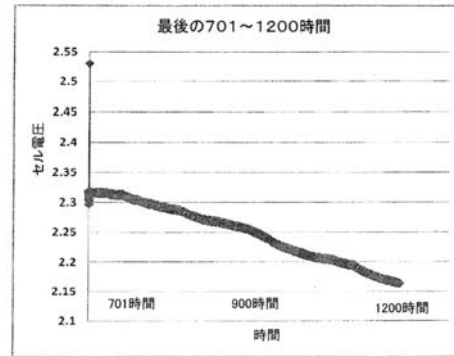
【図 3 A】



【図 3 B】



【図 3 C】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2016/050053
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/131; H01M 4/52; H01M 4/136; H01M 4/485 (2016.01) CPC - H01M 4/02; H01M 4/36; H01M 4/52; H01M 4/381 (2016.08) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC - H01M 4/131; H01M 4/52; H01M 4/136; H01M 4/485 CPC - H01M 4/02; H01M 4/36; H01M 4/52; H01M 4/381 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC- 429/163, 208, 218, 223, 232 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar Search terms used: battery, lithium, porous, active, cobalt oxyhydroxide, oxidation state, foam, fibers		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0029864 A1 (MATSUMOTO et al) 09 February 2006 (09.02.2006) entire document	1, 7-9, 11, 12, 14, 22, 23
---		---
Y		2-6, 10, 13, 15-21, 24
Y	US 2015/0017544 A1 (PRASAD et al) 15 January 2015 (15.01.2015) entire document	2-6, 13, 17-21, 24
Y	US 2004/0241545 A1 (OCHIAI et al) 02 December 2004 (02.12.2004) entire document	10
Y	US 2013/0323578 A1 (FDK TWICELL CO, LTD.,) 05 December 2013 (05.12.2013) entire document	15, 16
A	US 2013/0295450 A1 (KAKEYA et al) 07 November 2013 (07.11.2013) entire document	1-24
A	US 6,221,529 B1 (YASUDA) 24 April 2001 (24.04.2001) entire document	1-24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 October 2016		Date of mailing of the international search report 10 NOV 2016
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/136 (2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M 4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A
H 0 1 M 4/40 (2006.01)	H 0 1 M	4/40	
H 0 1 M 4/587 (2010.01)	H 0 1 M	4/587	
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M 4/1391 (2010.01)	H 0 1 M	4/1391	
H 0 1 M 4/1397 (2010.01)	H 0 1 M	4/1397	
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 G 11/46 (2013.01)	H 0 1 G	11/46	
H 0 1 G 11/86 (2013.01)	H 0 1 G	11/86	
H 0 1 G 11/32 (2013.01)	H 0 1 G	11/32	

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

(71)出願人 518071947
 バッテリー ナノ テクノロジーズ, インコーポレイテッド
 BATTERY NANO TECHNOLOGIES, INC.
 アメリカ合衆国 48111 ミシガン州 ベルヴィル スワヴェッジ ロード 510
 510 Swavage Road Belleville, MI 48111 U.S.A.

(74)代理人 100134832
 弁理士 瀧野 文雄

(74)代理人 100165308
 弁理士 津田 俊明

(74)代理人 100115048
 弁理士 福田 康弘

(72)発明者 ブラサド ビナイ
 アメリカ合衆国 48315 ミシガン州 シェルビー タウンシップ パートン ドライブ 1
 4066

F ターム(参考) 5E078 AB02 AB06 BA18 BA27 BA30 BA38 BA56 DA02 FA04 FA13
 5H017 AA03 AS02 CC25 CC28 EE01 EE02 EE04 EE05
 5H050 AA02 BA16 BA17 CA01 CA03 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08
 CB11 CB12 DA04 DA10 DA11 EA02 EA12 EA24 FA09 FA13
 GA15 HA07