

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6210868号
(P6210868)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-258383 (P2013-258383)	(73) 特許権者	502096543
(22) 出願日	平成25年12月13日(2013.12.13)		パロ・アルト・リサーチ・センター・イン コーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2014-130812 (P2014-130812A)		P a l o A l t o R e s e a r c h C e n t e r I n c o r p o r a t e d
(43) 公開日	平成26年7月10日(2014.7.10)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94 304、パロ・アルト、コヨーテ・ヒル・ ロード 3333
審査請求日	平成28年12月13日(2016.12.13)		
(31) 優先権主張番号	13/727, 960	(74) 代理人	100079049
(32) 優先日	平成24年12月27日(2012.12.27)		弁理士 中島 淳
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084995
早期審査対象出願			弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共押し出し印刷により製造した高性能で高出力、高エネルギーの電池電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、

前記負極に隣接する分離体と、

前記分離体に隣接しており前記負極の反対側にある正極と、

を含み、

前記正極は、リチウムコバルト酸化物(LCO)、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NCM)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(NCA)、リチウムマンガン酸化物(LMO)、及びリチウム鉄リン酸塩(LFeP)から選択された活性正極材料である、第1の材料と第2の材料との交互嵌合した縞模様を含み、

前記第2の材料のリチウム濃度は、前記第1の材料のリチウム濃度より低く、

前記活性正極材料の粒子間の隙間である隙間空間によって形成されるリチウムイオンの伝達経路であるポアチャンネルが前記第1の材料及び第2の材料の何れか一方に形成される、

電池。

【請求項 2】

前記負極と前記正極とに隣接しており前記分離体の反対側にある電流コレクタをさらに含む、請求項1に記載の電池。

【請求項 3】

前記ポアチャンネルは、前記第1の材料により形成されている、請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、交互嵌合した縞模様の材料により製造されたバッテリー電極に関する。

【背景技術】

【0002】

電池電極の設計では、出力密度とエネルギー密度の間でトレードオフを行う必要がある場合が多い。エネルギー密度は、所与のシステムまたは空間領域の単位質量あたりに蓄えられるエネルギー量と一般に見なされる。出力密度は、材料が電流を導く能力の尺度である。通常、高エネルギー密度、すなわち、高い貯蔵容量を有する装置が素早く放電することはなく、この装置が同時に高出力を有することはないことを意味している。

10

【0003】

電源用途では、体積エネルギー密度を増大させたりリチウムイオン（ Li イオン）電池に対する強い需要が存在している。この需要は、長距離走行可能な電気自動車（ EV ）、ハイブリッド EV 、およびコードレス電動工具など方々で生じている。特に、 EV に関しては、 Li イオンを動力源とする EV を使用してもよい距離が体積エネルギー密度に直接関連している。現在の Li イオン電池は、米国高性能電池コンソーシアム（ USABC ）の電源条件の目標を満たしているか、または上回っているが、このコンソーシアムの体積エネルギー密度の推奨目標に関しては、その60%を満たしているに過ぎない。 Li イオン電池の体積エネルギー密度を高めるには、 Li イオン電池内の不活性な構成要素の体積を低減することが重要である。

20

【0004】

図1は典型的な Li イオン電池10を示しており、陰極18の活性材料がリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、および陽極部分の活性材料がグラファイト20で構成されている。不活性な構成要素は、電解質、結合剤、炭素、分離体14、ならびに正および負の電流コレクタ12および16で構成されている。図2は、放電中に Li イオン輸送が図1の液体電解質の部分20を通して陽極電極から陰極電極までどのように起こるかを示している。導電性の高密度電極により、液体電解質24内のイオンの局所的減少が発生する可能性がある。この現象は限界電流密度を制限し、この限界電流密度により、電流がさらに増加するとき、結果的に放電容量が減少することになる可能性がある。この効果を軽減するために、従来の Li イオン電池では、より短い Li イオン拡散距離22を有する約100マイクロメートルのより薄い電極を使用している。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

現在の EV 用途では、従来の薄い電極の多くの層を積み重ねることにより大型電池を生産している。このことは、結果的にこれらの電池内の不活性な構成要素の大部分をもたらすことになる。高価な分離体および重い電流コレクタの量を減らせば、費用と、不活性材料の存在量とを大幅に削減することになる。図4は、36のようなより厚い電極を用いて、不活性材料に対する活性材料の割合を増加させる形で Li イオン電池の体積エネルギー密度を増加させるための直接的で現実的な解決方法を提供する Li イオン輸送経路38を示している。しかしながら、図4は36のようなより厚い電極に関する問題を示している。38のようなより長い拡散経路の結果、拡散経路の複雑な微細構造内の Li イオンの低い伝導性のせいで電解質減少が増大する。現在の産業用製造プロセスのせいで、実行できる改良が電極構造に限定されている。

40

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は、従来の Li イオン電池の先行技術の構成を示している。

【図2】図2は、従来の Li イオン電池の先行技術の構成を示している。

50

【図 3】図 3 は、厚い電極を用いて L i イオン電池の体積エネルギー密度を増加させる先行技術の構成を示している。

【図 4】図 4 は、厚い電極を用いて L i イオン電池の体積エネルギー密度を増加させる先行技術の構成を示している。

【図 5】図 5 は、まっすぐなポアチャンネルを備えた厚い高エネルギー密度電極を有する電池の実施形態を示している。

【図 6】図 6 は、高速 L i イオン経路を提供するまっすぐなポアチャンネルを備えた電極の実施形態の、より詳細な図を示している。

【図 7】図 7 は、充放電プロセス中のまっすぐなポアチャンネルを備えた電極の拡散経路を示している。

10

【図 8】図 8 は、充放電プロセス中のまっすぐなポアチャンネルを備えた電極の拡散経路を示している。

【図 9】図 9 は、電池電極を製造するための方法の実施形態のフローチャートを示している。

【 0 0 0 7 】

図 5 は、異なる種類の電極を有する電池の実施形態を示している。電池 5 0 が、電流コレクタ 5 2 および 5 6 と、陰極 5 8 と、陰極に隣接する分離体 5 4 と、分離体に隣接しており陰極の反対側にある陽極 6 0 と、を有している。この実施形態の陰極 5 8 は、材料の交互嵌合した縞模様で構成されている。

【 0 0 0 8 】

20

これらの種類の電池電極の実施例については、米国特許第 7 , 7 6 5 , 9 4 9 号、第 7 , 7 8 0 , 8 1 2 号、第 7 , 9 2 2 , 4 7 1 号、ならびに米国特許公報第 2 0 1 2 0 1 5 6 3 6 4 号、および第 2 0 1 2 0 1 5 3 2 1 1 号で論じている。米国特許第 7 , 7 6 5 , 9 4 9 号は、基材上に材料を押し出して分配するための装置を開示しており、この装置は材料を受け取るための少なくとも 2 個の通路と、基材上に材料を押し出すための出口ポートと、を有している。米国特許第 7 , 7 8 0 , 8 1 2 号は、平坦化したエッジ表面を有する他のこのような装置を開示している。米国特許第 7 , 9 2 2 , 4 7 1 号は、基材上に堆積した後に沈殿することのない平衡形を有する材料を押し出すための他のこのような装置を開示している。米国特許公報第 2 0 1 2 0 1 5 6 3 6 4 号および第 2 0 1 2 0 1 5 3 2 1 1 号は、2 つ以上の材料の流れを組み合わせ、基材上に、材料の複数の縞模様がある交互嵌合（互いにかみ合った）構造を作る共押し出しヘッドを開示している。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

図 5 の電池 5 0 は、材料の交互嵌合した縞模様を有する陰極を有している。これらの縞模様は、上述の特許および特許公報に開示する、印字ヘッドを指していてもよい、共押し出し装置により形成してもよい。この構造は、他の種類の装置を用いて形成してもよい。さらに、本明細書で開示する実施形態を用いて他の種類の構造を形成してもよい。電池電極は、開示する材料および実施形態に対する利用法のほんの一例で構成されている。

【 0 0 1 0 】

従来の押し出し法では、個々の流体の流れが交互に合流できる印字ヘッドに、粒子で満たされ粘性のある複数のペーストを供給することにより、導電性の接点と、間隔をあけながら交互嵌合している縞模様と、を作り出す、ということができない。上述の超小型共押し出し印字ヘッド内の層流のせいで、2 つの材料は一般的に混ざらない。図 6 は、図 5 の交互嵌合した構造の部分 7 0 の分解図を示している。

40

【 0 0 1 1 】

材料の交互嵌合した縞模様の材料のうちの 1 つが、電極構造の中の微細構造としてポアチャンネルを形成する。この構造をもたらすために使用する縞模様および材料の形成については、より詳細に後述する。6 4 のようなポアチャンネルが、L i イオンの動きを促進するための吸い込み（s i n k）または湧きだし（s o u r c e）として重要な役割を果たす。ポアチャンネルを通して他の材料 6 2 から L i イオンを移動させるとき、これらのチャネ

50

ルは、より短く、ずっと少ない蛇行経路をもたらす。このようにポアチャネルを用いることは、ポアチャネルを用いなかった場合よりも厚い電極の利用を可能にする。結果として得られる陰極が、高出力および高体積エネルギー密度を有している。

【0012】

図7および図8は、吸い込み場所または湧きだし場所に対する拡散経路を示している。図7は、充電プロセス中に基質62を通してポアチャネル64に向かう拡散経路80を示している。図8は、放電プロセス中にポアチャネル64から基質62に向かう拡散経路82を示している。陰極内の他の材料の縞模様である基質との間を行き来する経路がより短くなり、ポアチャネルは非常に速く拡散できる経路を可能にする。

【0013】

ここまでの議論では構造を扱ってきたが、ここからはこれらのような構造の製造方法を扱う。図9は、交互嵌合した電極を製造するための実施形態の全体のフローチャートを示している。一般的に、プロセスは、90で、第1の活性材料を溶媒と混ぜて、第1の電極活性材料を作り出すことを含んでいる。溶媒は、共押し出し装置の中を通して材料がより容易に流れることを可能にするように材料を薄めることができる。第1の活性材料および第2の活性材料は、一般的に同じ材料であるが、しかしながら異なる濃度であってもよい。この議論の目的上、第1の活性材料の方が、より高い濃度を有する材料である。

【0014】

92で、同じように第2の活性材料を準備する。その後、94で、上述のまたは他の種類の共押し出し装置または印字ヘッドを用いて2つの活性材料をいっしょに押し出す。いったん材料が基材上の所定の位置に配置されると、溶媒を除去して、活性材料を基材上のそれぞれの位置に残す。その後、98で分離体を提供し、および100で陽極を提供することにより電池を完成させる。

【0015】

プロセスの目標の1つが、低濃度の活性材料を有する材料の縞模様内にポアチャネルを形成するために、分散した粒子の大きさに、すき間間隔 (interstitial spacing) を提供することである。このプロセスは、いくつかの異なる方法で行われてもよい。この議論では常温法および高温プロセスを扱う。室温の実施形態では、活性陰極材料が、リチウムコバルト酸化物 (LCO)、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM)、または2つの混合物で構成されていてもよい。他の材料として、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (NCA)、リチウムマンガン酸化物 (LMO)、またはリチウム鉄リン酸塩 (LFeP) が挙げられる。本明細書の活性材料の多くはリチウムであるが、これらの技術はナトリウムイオン電池およびマグネシウムイオン電池に適用できる。陽極材料が、グラファイトおよびチタン酸リチウム (LTA) であってもよい。この特定の実施形態では、材料をポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結合剤と混ぜて、溶媒がN-メチル-2-ピロリドン (NMP) で構成されている。Brij 98としても知られているポリオキシエチレン・オレイル・エーテルの形の分散剤を加えてもよい。電気伝導率を高めるためにカーボンブラックを加えてもよい。

【0016】

これらの材料は2つの異なるスラリーに形成され、一方のスラリーは残りのもう一方のスラリーよりも高い濃度の活性材料を有している。共押し出し装置は基材上にスラリーを堆積させて、その後、溶媒が除去される。室温の実施形態では、スラリーから溶媒を乾燥させて、材料をそれぞれの位置に残す。

【0017】

高温の実施形態では、活性材料がLCOで構成されている。この実施形態で使用する結合剤は、ダウケミカル社製のEthocel (商標) などのエチルセルロース樹脂である。この特定の実施形態で使用する溶媒は、セバシン酸ジエチルおよびブチルカルビトールの混合物で構成されている。分散剤は、リノレン酸で構成されていてもよい。混合物を堆積させて、その後、溶媒を除去して材料を残すために混合物を高温で焼結する。

【0018】

いずれの場合でも、結果として得られる材料は低濃度において幅広い粒子径分布を有している。このことが、電極内に微細構造としてポアチャンネルを形成することを可能にする。結果として得られる電極は、高速 Li^+ イオン拡散経路を提供する高度に制御された微細構造を有しており、電解質減少問題を解決して、高エネルギーで高出力の電極を作る。これらの電極は、従来の電池電極よりはるかに優れた電気化学的性能を示す。

【0019】

対照的に、従来の電池電極は、電流コレクタ箔上にテープキャストを用いて薄く塗ったペーストから通常製造するせいで、単純な一体型の微細構造のみを有している。

【図1】

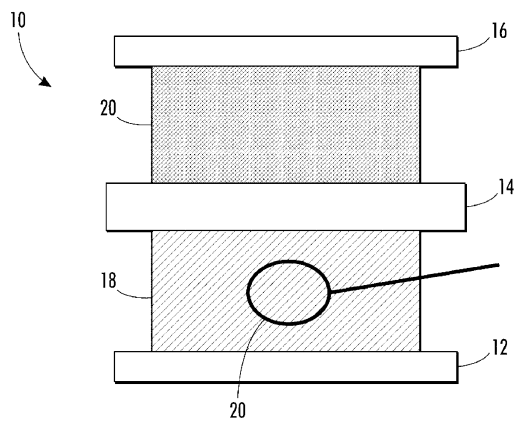


図1
先行技術

【図2】

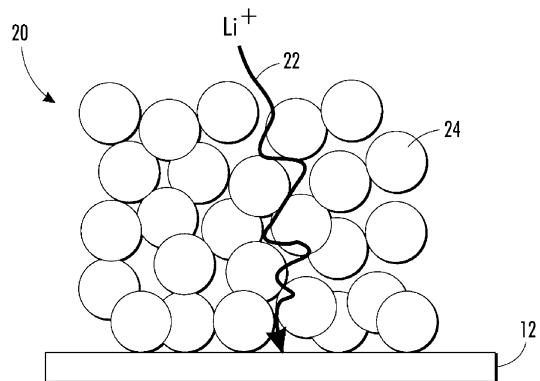


図2
先行技術

【図 3】

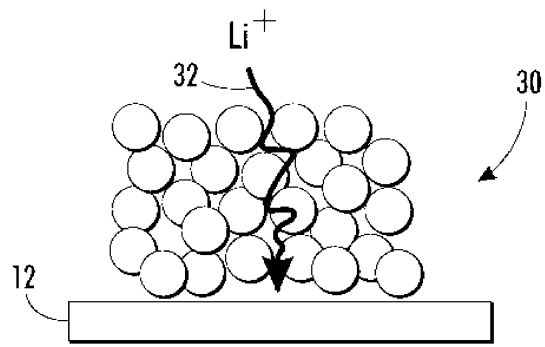


図 3

【図 4】

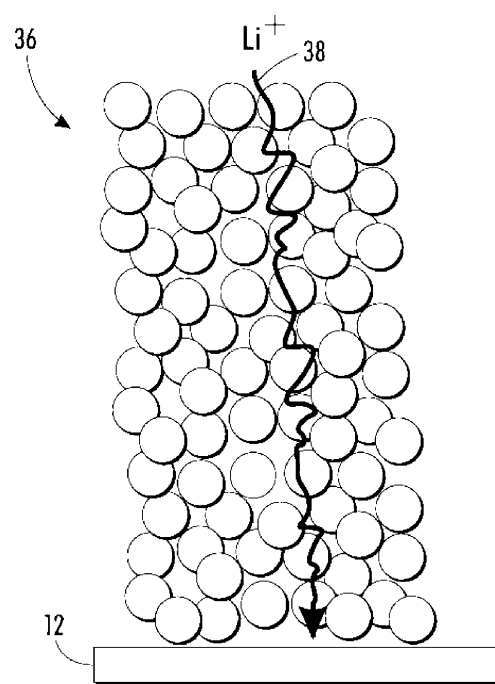


図 4

【図 5】

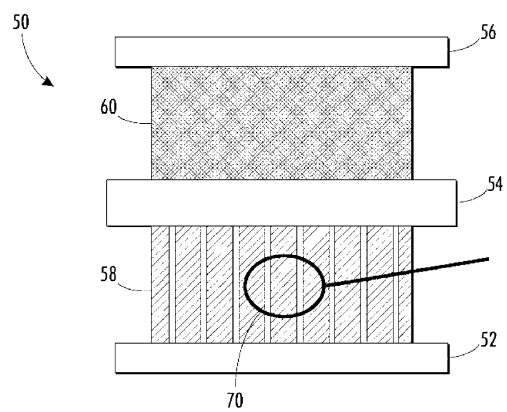


図 5

【図 6】

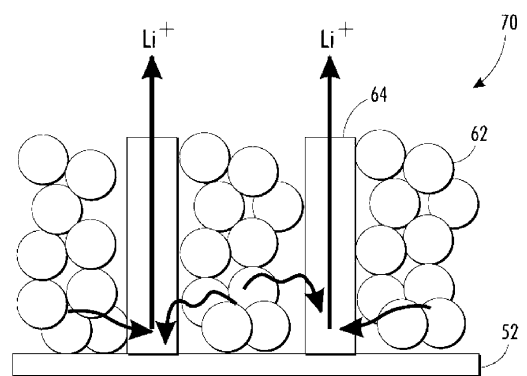


図 6

【図 7】

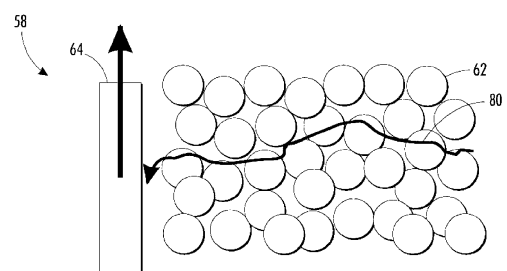


図 7

【図 8】

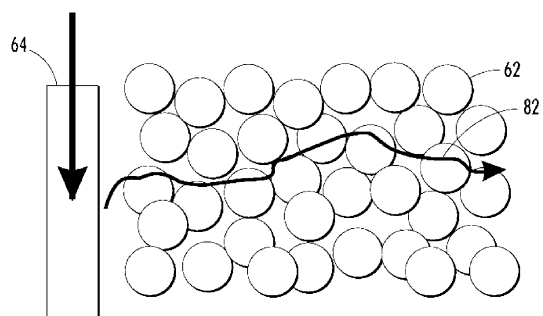


図 8

【図 9】

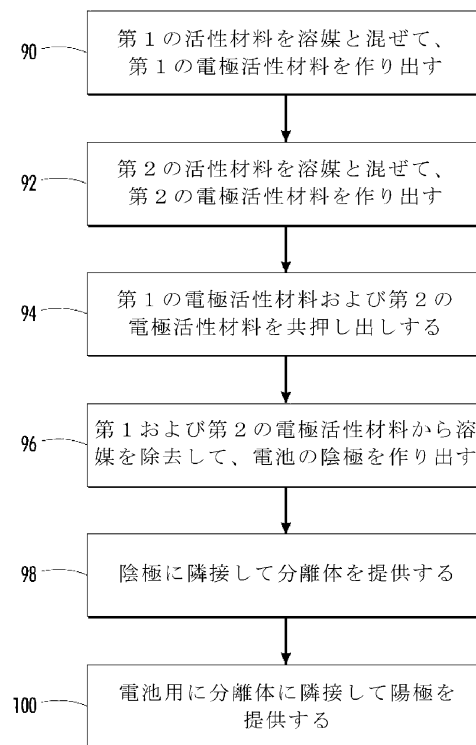


図 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0585 (2010.01) H 0 1 M 10/0585

(72)発明者 チャン・ジュン・ベ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 4 パロ・アルト コヨーテ・ヒル・ロード 3 3
3 3 パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内
(72)発明者 エリック・ジェイ・シュレーダー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 4 パロ・アルト コヨーテ・ヒル・ロード 3 3
3 3 パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内
(72)発明者 コリエ・リン・コブ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 4 パロ・アルト コヨーテ・ヒル・ロード 3 3
3 3 パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開2012-134141(JP,A)
特表2005-525674(JP,A)
特開2009-252498(JP,A)
特開2011-029075(JP,A)
特開2010-092622(JP,A)
特表2004-525481(JP,A)
特開2009-181877(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 1 3 6
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 5 8
H 0 1 M 4 / 0 2