

(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2015-505127

(P2015-505127A)

(43) 公表日 平成27年2月16日 (2015. 2. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010. 01)	HO 1 M 10/058	5 H O 1 7
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/133	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-546176 (P2014-546176)	(71) 出願人	514145394
(86) (22) 出願日	平成24年12月10日 (2012. 12. 10)		カルプツリー・エナジー・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月7日 (2014. 8. 7)		KALPTREE ENERGY, INC.
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/068778		アメリカ合衆国、94551 カリフォルニア州、リバモア、ロンガード・ロード、7693
(87) 国際公開番号	W02013/086508	(74) 代理人	110001195
(87) 国際公開日	平成25年6月13日 (2013. 6. 13)		特許業務法人深見特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/587, 632	(72) 発明者	ウパディアヤ, ディーパク
(32) 優先日	平成24年1月17日 (2012. 1. 17)		アメリカ合衆国、94539 カリフォルニア州、フリーモント、ピア・サン・ガブリエル、41974
(33) 優先権主張国	米国 (US)	F ターム (参考)	5H017 AA03 CC18 EE01
(31) 優先権主張番号	13/708, 137		最終頁に続く
(32) 優先日	平成24年12月7日 (2012. 12. 7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/587, 659		
(32) 優先日	平成24年1月18日 (2012. 1. 18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池および金属ワイヤー上の電池活性構成要素

(57) 【要約】

導電性金属ワイヤー (12) 上の電池および5 ~ 500 マイクロメートルの円形断面直径の導電性金属ワイヤー (12) 上の電池の素子、ならびに電池および電池素子を作製する方法が開示される。一実施形態では、電池は、電池におけるイオン交換を補助する多孔質のアノード (42) またはカソード層 (74) を特色とする。多孔質のアノードまたはカソード層を形成する方法は、加熱された金属ワイヤー上に不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層を堆積することと、次いで不活性ガスもしくは水素濃縮炭素シリコン層をアニールすることを含む。ワイヤー (901) 上の電池のバンドル (900) を有するエネルギー蓄積装置 (902) および他のエネルギー蓄積装置も開示される。

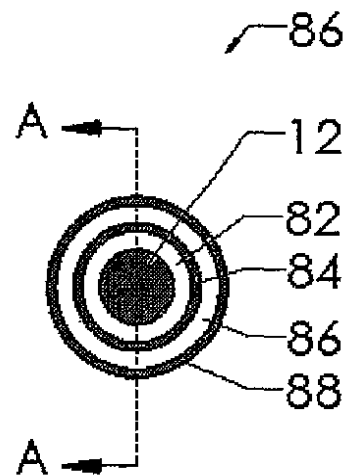


Fig. 8a

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電池であって、

円形断面を有する 5 ～ 500 マイクロメートルの範囲の直径の導電性金属ワイヤーと、
前記金属ワイヤー上に配置された第 1 の層と、

前記第 1 の層上に形成された第 2 の層とを備え、前記第 1 および第 2 の層のうち一方は炭素であり、他方はシリコンであり、前記金属ワイヤーと前記第 1 および第 2 の層とは第 1 の電極を形成し、さらに、

前記第 1 の電極から離間された円筒型の第 2 の電極と、

前記第 1 および第 2 の電極間の空間を占める電解質とを備える、電池。

10

【請求項 2】

前記第 1 および第 2 の層には細孔が形成されており、前記細孔は、前記第 1 および第 2 の電極の間のイオン交換に、拡大した領域を提供する、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

炭素層が前記第 1 の層であり、シリコン層が前記第 2 の層であるとき、前記シリコン層上に配置された第 2 の炭素層をさらに含む、請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記第 2 の炭素層上に配置された別のシリコン層をさらに備える、請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記第 1 の層は、不活性ガスもしくは水素濃縮シリコンまたは炭素層である、請求項 1 に記載の電池。

20

【請求項 6】

電極アセンブリを形成する方法であって、

円形断面を有する導電性金属ワイヤーを加熱することと、

活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層のいずれかを、前記金属ワイヤー上に堆積して、円形断面を有する電極層を形成することと、

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層および金属ワイヤ集電体をアニールすることとを含み、アニールは前記電極層に細孔を作成し、前記細孔は、電池におけるイオン交換に、拡大した領域を提供する、方法。

30

【請求項 7】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層上にカソード物質を堆積して、アニール前にカソード層を形成することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記電極層はアノード層である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

アニールは真空アニールを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層を堆積する前に、金属ワイヤーの酸化物を水素エッチングすることをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記導電性金属ワイヤーを抵抗加熱することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

アルゴン濃縮炭素層がワイヤー上に堆積され、前記アルゴン濃縮炭素層をアニールした後で、水素濃縮シリコン層を濃縮炭素層上に堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

前記水素濃縮シリコン層が前記金属ワイヤー上に堆積され、アルゴン濃縮炭素層をアニールした後で、水素濃縮シリコン層上に前記アルゴン濃縮炭素層を堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

50

【請求項 14】

炭素コーティング応力対応層を前記水素濃縮シリコン層上に堆積することをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記水素濃縮シリコン層は、10%～80%の範囲の割合の水素を有して堆積される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 16】

アルゴン濃縮炭素層は、10%～80%の範囲の割合のアルゴンを有して堆積される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 17】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層を堆積する前に、シリコン接着層を堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 18】

水素またはヘリウムを含む所望の量の冷却ガスを、導電性金属ワイヤーがそこを通過して移動しているリアクタの各蒸着室に導入し、それによってリアクタチャンバ温度を制御することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 19】

電池において使用するための電気化学装置であって、

直径が5～500マイクロメートルの範囲であり、円形断面を有する導電性金属ワイヤーと、前記金属ワイヤー上に配置され、円形断面を有する電極層とを含む電極素子を備える、電気化学装置。

【請求項 20】

前記電極層は、炭素層およびシリコン層を含むアノード層であり、前記炭素層および前記シリコン層の一方は前記金属ワイヤー上に配置され、他方は前記炭素層および前記シリコン層の他方上に配置される、請求項 19 に記載の電気化学装置。

【請求項 21】

直径が5～500マイクロメートルの範囲であり、円形断面を有する導電性金属ワイヤーと、前記金属ワイヤー上に配置され、円形断面を有する電極層とを含む第2の電極素子をさらに備え、少なくとも前記第1および第2の電極素子は、複数の電極素子を含み、前記第2の電極素子は、前記第1の電極素子に接続され、第1および第2の電気化学素子の双方はアノードまたはカソードを含む、請求項 19 に記載の電気化学装置。

【請求項 22】

複数の電極素子がウィーピングによって接続される、請求項 21 に記載の電気化学装置。

【請求項 23】

前記複数の電極素子が積層に配置される、請求項 22 に記載の電気化学装置。

【請求項 24】

前記複数の電極素子は、箔状のカソードまたはアノードの他方および前記複数の電極素子を分離する電解質と電気化学的に通じるアノードまたはカソードを形成する、請求項 21 に記載の電気化学装置。

【請求項 25】

前記電極層はカソード層である、請求項 21 に記載の電気化学装置。

【請求項 26】

前記電極層は細孔が形成されている、請求項 19 に記載の電気化学装置。

【請求項 27】

エネルギー蓄積装置であって、

電池のアレイを備え、各電池は、円形断面の導電性金属ワイヤーと、導電性金属ワイヤーで形成された第1の電極と、前記第1の電極から離間された円筒型の第2の電極と、前記第1および第2の電極間の空間を占める電解質とを有し、第1の電極はすべて第1の出力電極において接続され、第2の電極はすべて第2の電極出力において接続される、エネ

10

20

30

40

50

ルギ蓄積装置。

【請求項 28】

各電池の前記金属ワイヤーは、前記第1の出力電極と並行に電氣的に接続される、請求項27に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 29】

前記第2の電極は外側集電体を含み、アレイ中のすべての外側集電体は、物理的および電氣的に互いに接触し、かつ前記第2の出力電極に電氣的に接続される、請求項27に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 30】

第2のアレイの電池をさらに備え、各電池は、円形断面の導電性金属ワイヤーと、前記導電性金属ワイヤーで形成された第1の電極と、前記第1の電極から離間された円筒型の第2の電極と、前記第1および第2の電極間の空間を占める電解質とを有し、第1の電極はすべて第1の出力電極において接続され、第2の電極はすべて第2の電極出力において接続され、前記第2のアレイの電池は、前記第1のアレイの電池と直列に電氣的に接続される、請求項27に記載のエネルギー蓄積装置。

10

【請求項 31】

電池のアレイのうち少なくとも1つの選択電池は、当該電池のアレイの他の電池とは長さおよび/または断面直径が異なる、請求項27に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 32】

前記第1のアレイの電池は、安全回路と直列に電気接続する、請求項27に記載のエネルギー蓄積装置。

20

【請求項 33】

電池であって、

円形断面を有し、隔離板によって包囲されたアノードワイヤを含む第1の電極と、

中空チャンバを規定する表面を含む取外し可能なマンドレルチューブとを備え、第1の電極ワイヤーは、前記取外し可能なマンドレルチューブに巻付けられ、さらに、

円形断面を有するカソードワイヤーを含む第2の電極を備え、前記第2の電極は、前記第1の電極に巻付けられ、さらに、

前記第1および第2の電極および前記取外し可能なマンドレルチューブを収容するケーシング材料と、

30

中空チャンバに配置された電解質とを備える、電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、電池、特に充電式電池および充電式電池素子、主に電極、ならびにフェールセーフ破損耐久性充電式電池および充電式電池素子を作製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

40

エネルギー蓄積システムにおける効率向上の要望により、エネルギー密度が上昇し、放電深度が増大し、サイクルが長寿命化し、形状因子が軽量化および柔軟化した電池の開発が推進されている。他の種類の充電式電池の化学的性質と比較してより高い固有のエネルギー密度および多数の充放電サイクル後の無視できる記憶効果から、最新の研究努力は、リチウムイオン電池（LIB）に向けられている。したがって過去20年間、活電極物質の電気化学性能を向上させ、より安全な電極および電解質を開発し、LIBの製造費用を低下させることに著しい資源が向けられてきた。しかし、LIBは、特定の適用要件を満たすように設計されており、高エネルギー密度対高出力、充放電速度対容量およびサイクル寿命、安全性対費用などといった各種パラメータ間でしばしばトレードオフが行われる。主として活物質、電解質および隔離板の電気化学的特性ならびに電池製造方法によって課される

50

制限により、これらのトレードオフが必要となる。

【 0 0 0 3 】

多様な形状および寸法のリチウムイオン電池（L I B）が様々な種類の携帯用電子装置、医療装置に広く使用され、電気自動車での使用、ならびに太陽光発電システム、スマート電気グリッド、および電気工具での使用について検討されている。しかし、現在の技術水準（S O A）のリチウムイオン電池技術は、エネルギー容量、充電速度、および製造費用の点から制限されている。エネルギー省（D O E）の報告書、10年間の努力、およびリチウムイオン電池開発への数十億の投資に基づいて、L I Bの製造費用は著しくは減少しておらず、D O E目標よりも依然として3倍～6倍高い（目標150ドル/kWhに対して現在の700ドル/kWh）。また、リチウムイオン電池の性能は、特にスケーラブルな製造プラットフォームについて予測通りには改善されていない。20年以上前に開発されていたロールツーロール箔積層を用いた同じ従来の電池製造技術に対する継続的な依拠が、価格停滞および性能停滞状態をもたらしている重要な要因である。別の要因は、電池費用の40～50%を構成する粉末ベースの活電極物質の合成である。したがって、新しい電池設計および製造パラダイムは費用の問題に対処することが必要とされている。また、技術水準の黒鉛アノードベースのリチウムイオン電池技術は、エネルギー容量、充電速度、および安全性の点で制限されている。制限されたアノード容量によって、電池はより一層充電を必要とする。競合的なアノード溶液は根本的な課題を克服しておらず、カレンダー寿命が制限され、充電が遅くなる。

【 0 0 0 4 】

昇温アニールがカソード物質を結晶化させると、適切な条件下での基体上のカソード物質のアニールにより電池性能が向上することが報告されている。しかし、昇温アニールによってカソード製造の費用が上昇する。したがって必要なのは、たとえば、性能および安全性の向上のための所望の結晶構造を有する低費用のカソード製造方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

リチウムイオン電池は、大量のエネルギーが蓄積される箔ベース構造のために、本質的に安全ではない。電池への損傷は、大量のエネルギーを放出し、熱暴走、火災および爆発をもたらす短絡回路につながる恐れがある。

【 0 0 0 6 】

したがって、次世代のリチウムイオン電池は、たとえば電池および電池素子のための費用効率の高い連続的な製造方法、ならびにたとえばフェールセーフ電池設計を有するより高容量のアノード溶液を必要とする。

【 0 0 0 7 】

関連する技術の説明

柔軟な形状因子の必要性に対処するケーブル型電池が当該分野において知られている。たとえば、A h n他の韓国特許公開番号第10 - 2005 - 0099903号は、内側集電体上に形成された内部電極と、内部電極上に形成された電解質と、内部電極上に形成された外部電極と、外側集電体とを有するスレッド型電池を開示し、保護コーティング部が外部電極上に形成される。K w o n他の米国特許公開番号第2012 / 0100408号も、円形断面の長細いワイヤ形状を有する第1の極性の集電体と、第1の極性の集電体上に形成された少なくとも2つの第1の極性の電極活物質層と、第1の極性の電極活物質層を包囲するように充填された電解質層と、電解質層上に形成された少なくとも2つの第2の極性の活物質と、第2の極性の電極活物質層の外周を包囲するように構成された第2の極性の集電体とを有する電極アセンブリを含むケーブル型二次電池を開示している。K w a n他の米国特許公開番号第2012 / 0009331号は、電極スラリーの使用を含む、ケーブル型二次電池を製造するための方法を開示している。これらの電池および電池素子の欠点は、イオン交換のための領域が拡大した小規模の電池を提供していない点である。

【 発明の概要 】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施形態は、長円形断面の金属ワイヤーを固体電池の電極用の基体として使用する電池素子を含む。ワイヤー上の薄膜は、カソード、アノード、および電解質を形成することができる。そのような電池をエネルギーワイヤーと規定し、実施形態は、たとえば、固体電池の優れた性能特徴（優れたサイクルおよびカレンダー寿命、高放電深度、迅速な充電速度）を、粉末ベースの活物質を使用して製造された高エネルギー容量の従来の電池と組合せる電池構造体をもたらす。金属ワイヤー基体は電気化学セルの集電体として動作することができる。発明の一実施形態は、たとえば、アモルファス三次元多孔質シリコン炭素複合アノード活物質を製造する低費用の方法を含む。一実施形態は、多孔質アノード構造が作成される方法について説明する。一実施形態では、堆積されたカソード物質を熱処理するための革新的な低費用のアニール技術が提供され、所望の結晶質および構造の多孔性をもたらす。高密度電池を製造することについての説明が示され、破損耐久性の電池の形成を可能にする。本発明の実施形態の性質および利点のさらなる理解は、明細書の後半部分および添付図面を参照することによって実現され得る。

10

【0009】

一実施形態では、本発明は、金属ワイヤー上に形成された第1および第2の多孔質層のための導電性金属ワイヤー基体と、当該金属ワイヤーと、第1の円筒型の電極を形成する第1および第2の層と、第1の電極から離間された円筒型の第2の電極と、第1および第2の電極の間に配置された電解質とを有する電池を含む。多孔質層は、第1および第2の電極の間のイオン交換に、拡大した領域を提供する。

20

【0010】

一実施形態では、本発明は、多孔質電極アセンブリを作製する方法を含む。

別の実施形態では、本発明は、円形断面の導電性金属ワイヤーと、金属ワイヤー上に配置された多孔質電極層とを有する電気化学アセンブリを含む、電池において使用するための電気化学装置を備える。電気化学装置は、アノードまたはカソードを形成し得る。1つ以上の追加的な電気化学装置に並列または直列に接続され得る。一接続形態は、たとえば、隣接する電気化学装置の部材のウィーピングである。電気化学装置は、異なる種類の電池を形成するために使用してもよい。

【0011】

30

発明の一実施形態は、電池のアレイを有し、各電池は、導電性金属ワイヤー上に形成された第1および第2の円筒型の電極を有し、第1の電極はすべて第1の出力電極において接続され、第2の電極はすべて第2の電極出力において接続される、エネルギー蓄積装置を備える。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】金属ワイヤー基体の側面図である。

【図2】金属ワイヤー基体を処理するためのシステムの正面図である。

【図3a】アノード素子の実施形態の断面側面図である。

【図3b】アノード素子の別の実施形態の断面側面図である。

40

【図3c】アノード素子の別の実施形態の断面側面図である。

【図4a】蒸着室を通過するカバーを有する複数の金属ワイヤー基体の斜視図である。

【図4b】図4aの金属ワイヤー基体の部分断面正面図である。

【図4c】図4bの金属ワイヤー基体の部分断面側面図である。

【図5a】アノード素子の断面側面図である。

【図5b】A-A線に沿った図5aのアノード素子の部分断面図である。

【図6】カソード素子のためのアニールシステムの正面図である。

【図7a】非多孔質カソード素子の断面側面図である。

【図7b】A-A線に沿った図7aのカソード素子の部分断面図である。

【図7c】多孔質カソード素子の断面側面図である。

50

【図 7 d】B - B 線に沿った図 7 c のカソード素子の部分断面図である。

【図 8 a】ワイヤ基体上に形成されたアノード層を特色とする電池の断面頂面図である。

【図 8 b】A - A 線に沿った図 8 a の電池の断面正面図および回路構成のブロック図である。

【図 8 c】ワイヤ基体上に形成されたカソード層を特色とする電池の断面頂面図である。

【図 8 d】A - A 線に沿った図 8 c の電池の断面正面図および回路構成のブロック図である。

【図 8 e】アノード素子および箔ベースのカソードを特色とする電池の正面図である。

【図 8 f】カソード素子および箔ベースのアノードを特色とする電池の正面図である。

【図 9 a】電池バンドルの電池アセンブリの斜視図および回路構成のブロック図である。

【図 9 b】図 9 a の電池バンドルの部分断面図である。

【図 9 c】図 9 b の部分 A の拡大図である。

【図 9 d】エネルギー蓄積装置の斜視図および部分切取図である。

【図 9 e】図 9 d のエネルギー蓄積装置の回路構成のブロック図である。

【図 10】電池バンドルのためのブロック回路構成図である。

【図 11 a】マンドレルを有して形成された電池の断面図である。

【図 11 b】マンドレルのない図 11 a の電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

発明の詳細な説明

本発明の実施形態は、導電性金属ワイヤー基体上の固体リチウムイオン電池の製造に関し、カソード、アノード、電解質、および集電体のための種々の材料はすべてワイヤーと関連付けられる。図 1 は、金属ワイヤー基体 1 の円形断面積を示す。金属ワイヤー 1 は、5 ミクロン ~ 500 ミクロンの範囲を有する直径 D の集電体として作用する。堆積前には、金属ワイヤーは、清掃され、電極コーティングと基体との間の機械的および化学的結合を高めるために、ビードブラストなどの機械的な方法または化学的エッチング法などの化学的な方法を用いて、所望の表面粗さにテクスチャード加工することができる。円形断面の電極を有することによって、従来の電極製造における平坦な矩形の金属シートまたは箔電極と比較して、表面積が増大する。アノード膜厚の減少と対となる表面積の増大により、等価エネルギー密度のための重量および体積の減少として、高速充電能力が L I B に与えられる。金属ワイヤー上に固体電池を製造するためのこの新規な手法により、破損耐久性の高密度電池の設計が可能となる。

【0014】

アノード物質の製造

本発明の実施形態は、チタン、鋼、またはタンゲステンもしくはスズでメッキされた銅からなる長円形断面の中実または中空の金属ワイヤーに対して、熱化学蒸着法 (CVD) 技術を用いてシリコン炭素積層複合アノード物質を製造する低費用の方法を含む。今日のリチウムイオン電池のエネルギー密度を向上させる最も有望な手段は、黒鉛ベースのアノードを、シリコンなどのエネルギー密度がより高い物質に置換することである。しかしシリコンのサイクル性能は、大量のリチウムの投入および抽出時の大規模な膨張および収縮によって問題となることが多い。本発明の実施形態は、構造の完全性を維持しつつ、優れた L i 投入 / 抽出性能を得るにあたって必要ないくつかの重要な問題に対処する。さらに、薄いシリコン膜の容量は実際的な目的にとって十分ではない。本発明の実施形態は、シリコン層と電解質との間の反応障壁と、多孔質および / またはナノ結晶のマイクロ構造と、優れた基体 - 膜密着性と、膜構造内の制御された応力状態とをもたらすことに加えて、リチウム化誘発応力の管理のためにインターカレーション化合物および機械的に柔軟な層の両方として炭素層が機能する多層シリコンおよび炭素構造をもたらすことによって、これに対処する。シリコン炭素積層複合アノードの容量は、個々のシリコンおよび炭素層の厚さを変更することによって調整することができる。「アノード・オン・ワイヤー」構造を製造する発明は、優れた L i 投入 / 抽出性能を得るにあたって必要ないくつかの重要な要

10

20

30

40

50

因に対処する。アノード・オン・ワイヤー構造についての適切な類似点は、円筒型の圧力容器である。この比較を用いて、電気化学リチウム化から薄膜において生じるアノード・オン・ワイヤー構造における応力は、組合された圧力荷重により、圧力容器中の応力と類似している。シリコンの膨張および伸縮は、内部および外部圧力荷重にそれぞれたとえることができ、主要な接線またはフープ応力成分をもたらす。円筒形構造の周囲のフープ応力の連続的な性質は、平面形状と比較して、平面アノード構造に共通するエッジ効果および応力集中、つまり円形断面形状のための膜積層体のより低い圧縮応力レベルを排除すると期待される。アノード製造に円形断面ワイヤーを用いることにより、体積膨張に関連する応力への対応を含む従来の平坦なプレートアノード構造と比較して、いくつかの重要な利点が得られる。

10

【0015】

構造的なセラミック膜を様々な基体形態上に堆積する熱CVDの適用は周知の処理である。しかし、たとえば多層薄膜多孔質構造が電気化学活物質として形成される先行技術の方法は本発明の必要性を満たしていない。本発明の一実施形態では、多段リアクタ20(図2)は、そのような電気化学活物質を下記のように作成するように設計されている。

【0016】

発明の一実施形態では、炭素および/またはシリコン含有前駆体が様々な場所に導入されて金属ワイヤー1の周囲にアノード物質を堆積しつつ、ワイヤー1(図1)が抵抗加熱される。シリコン(ジクロロシランなど)および炭素(メタンなど)のための従来のCVD前駆体がリアクタ200(図2)の長さに沿って導入される。前駆体が加熱されたワイヤー表面と接すると、熱的絶縁破壊機構によって前駆体化合物の分解が実現される。RFまたはマイクロ波などの外部プラズマ源を用いて、活前駆体物質の分解速度をさらに補助することもできる。アモルファスおよび/またはナノ結晶シリコン炭素積層複合アノード物質が、堆積パラメータに依存して2~20 μ mの範囲の厚さの移動するワイヤー上に堆積される。移動するワイヤーの速度を変動させて、堆積されるアノード物質の厚さを増少させることができる。堆積温度は、ワイヤが蒸着室を通過して移動している間に、異なる電流密度で金属ワイヤーを抵抗加熱することによって変動させることができる。リアクタ20の異なるチャンバにおける動いているワイヤーの堆積温度は、水素またはヘリウムなどの適切な量の冷却ガスを導入することによって調節することができる。個々のコーティング層の厚さの変動は、処理室内の、水素またはアルゴンなどの希釈ガスに対する化学反応の比率を変動させることによって実現することもできる。下記は、「アノード・オン・ワイヤー」構造を製造するために想定される典型的な処理シーケンスの方法例である。

20

30

1. ワイヤーの抵抗加熱およびチャンバ202における自然酸化物の水素エッチング。
2. チャンバ204におけるシリコン接着層(厚さ20nm~50nmまで)の堆積。
3. チャンバ206における応力対応層としての第1の炭素コーティングの堆積。
4. チャンバ208におけるシリコン層の堆積。
5. チャンバ210における応力対応層としての第2の炭素コーティングの堆積。

説明される製造方法は、リチウムイオン電池のための他の好適な物質に適用可能である。

【0017】

図2は、化学蒸着リアクタ200における蒸着室、たとえばチャンバ202, 204, 206, 208, および210を通過して連続的に移動する金属ワイヤー2を示す。テンショナーを用いて、ワイヤーとリール214および218上に集められたワイヤー供給源との張力を制御してもよい。一実施形態では、炭素およびシリコンのための高蒸気圧前駆体を用いて、アモルファスまたはナノ結晶の炭素シリコン炭素厚膜複合アノードが堆積される。金属ワイヤーの周囲にアノード物質を堆積するために、炭素および/またはシリコン含有ガスを様々な場所に導入しながら、ワイヤーが抵抗加熱される。アノードの炭素成分については、メタンもしくはアセチレンもしくはヘキサンなどのCVDガス、または0.5torrより蒸気圧が大きい任意の炭素原子含有前駆体ガスを使用することができる。液体蒸発器および質量流量コントローラと共に、ジメチルアダマンタンなどの液体前駆体を含有する炭素を使用することもできる。アノードのシリコン成分については、モノ

40

50

シランなどのCVDガスまたはシリコン含有ガス（または高蒸気圧液体）の任意の変異体
が使用される。メチルシランなどの、炭素およびシリコン成分双方を含有するガスを用い
て、炭素 シリコン厚膜複合アノードを形成することもできる。堆積温度は200～20
00 の範囲であり、蒸着室を通して移動している間に金属ワイヤーを抵抗加熱すること
によって実現される。排気ガスは、ポートまたは出口222, 226, 230, 234,
および238を介して排出される。

【0018】

図2を参照して、ワイヤーが抵抗加熱されると、金属ワイヤー2の周囲にアノード物質
が堆積される。ブラシベースの電気接続点240および242により、抵抗加熱のための
電流が供給される。ワイヤー2の水素エッチングのために、入口220を介してH₂ガス
がチャンバ202に導入される。排気ガスは出口222から排出される。シリコン接着層
をワイヤー2上に堆積するために、入口224を介してシリコン前駆体がチャンバ204
に導入される。排気ガスは出口226から排出される。応力対応層としての第1の炭素コ
ーティングをシリコン接着層上に堆積するために、入口228を介して炭素前駆体がチャ
ンバ206に導入される。排気ガスは出口230から排出される。シリコン層を炭素層上
に堆積するために、入口232を介してシリコン前駆体がチャンバ208に導入される。
排気ガスは出口234から排出される。炭素層をシリコン層上に堆積するために、入口2
36を介して炭素前駆体がチャンバ210に導入される。排気ガスは出口238から排出
される。

10

【0019】

別の実施形態では、図3aに示されるように、10nmより厚いが5ミクロンより薄い
炭素層10が金属ワイヤ集電体12上に堆積され、次いで1ミクロン～100ミクロンの
範囲の様々な厚さのシリコン層14が堆積される。図3bに示される別の実施形態では、
10nmより厚いが5ミクロンより薄い薄シリコン層16が堆積され、次いで1ミクロン
～100ミクロンの範囲の厚さの炭素層18が堆積される。図3cに示されるように、交
互の炭素層20およびシリコン層22が10nm～100ミクロンの範囲の厚さで堆積さ
れる。これらの実施形態に基づいて、単一層のシリコンまたは単一層の炭素を上記の金属
ワイヤー上に堆積するなどの、シリコン層および炭素層の様々な他の構成が可能である。

20

【0020】

図4aは、蒸着室32を通して移動し、ガイドローラ33によってチャンバに案内され
た金属ワイヤー12を例示する。金属ワイヤー基体が蒸着室32に入る前に、ワイヤーの
長さに沿った所望の場所において金属ワイヤー上にカバー34を配置して、蒸着室32を
通って移動する金属ワイヤー12の長さに沿った選択された領域での堆積を防ぐ。金属ワ
イヤー基体の長さに沿ったカバー配置間の距離36（図4b）は、特定用途に必要とされ
るアノードワイヤ（図4c）の寸法に依存して変動することができる。このカバーは、セ
ラミックまたは金属シートで作製することができる。堆積が完了すると、蒸着室の出口端
部において、カバー34を除去して下にある金属ワイヤーを露出させることができる。こ
れらのコーティングされていない領域は、電気化学セルにおいて電気接続に使用すること
ができる。

30

【0021】

一実施形態では、シリコンおよび/または炭素含有前駆体ガスが水素または不活性ガス
などの希釈ガスと共に所定の場所に導入されつつ、移動するワイヤーが抵抗加熱される。
一例では、水素濃縮シリコン層は10～80%の水素を含む。別の例では、アルゴン濃縮
炭素層は10～80%のアルゴンを含む。圧力、温度、流量、および希釈ガスに対する前
駆体ガスの比率などの処理条件を変動させて、成長中のアノード層内に水素および/また
は不活性ガスがトラッピングされる。アノード層の形成後、1000 以上に抵抗加熱し
つつアノードコーティングワイヤーを真空室を通過させる。これにより、アノード層内に
トラッピングされた水素および/または不活性ガスが漏れ、拡散経路および多孔質構造を
もたらす。この方法は、多孔質カソード構造を作成するために適用することができ、より
迅速な電池の充電/放電につながる。この構造は、金属ワイヤー12、アノードコーティ

40

50

ング 4 2 および細孔 4 4 とともに図 5 a および図 5 b に示される。以下の工程は、そのような構造をもたらすために使用される方法例である。

1. ワイヤーの抵抗加熱および自然酸化物の水素エッチング。
2. シリコン接着層の堆積。
3. 炭素前駆体に対するアルゴンの比率を増大させることによる高アルゴン濃縮炭素層の堆積。
4. 次にワイヤーおよびアルゴン濃縮炭素層の真空アニーリングを行うことにより、アルゴンガスが炭素層から漏れ、炭素層内に多孔質経路を作成する。
5. シリコン前駆体に対する水素の比率を増大させることによる高水素濃縮シリコン層の堆積。
6. 次に水素濃縮シリコン層およびワイヤーの真空アニーリングを行うことにより、水素がシリコン層から漏れ、多孔質シリコン層構造を作成する。
7. 応力対応層およびシリコンと電解質との間の反応障壁としての炭素コーティングの堆積。

10

【0022】

カソード物質の製造

本発明の実施形態は、長円形断面の金属ワイヤー基体上にカソード活物質を製造する方法に関連する。この金属ワイヤー基体は、電気化学セルにおいて集電体として機能する。一実施形態では、カソード物質 (LiCoO₂ など) は、上記のアノード形成と同様の方法を採用して、しかしカソード形成前駆体、物理蒸着法、熱溶射、噴霧熱分解、ゾルゲル、ならびにカソード物質および / または、結合物質の有無に関わらずカソード物質前駆体を用いた適用可能な粉末冶金法を用いることにより、金属ワイヤー上に堆積される。液相析出法を使用することもできる。この低費用の製造方法は、積層されたスピネルおよび橄欖石型構造、ならびにリチウムイオン型電池に好適な合金系のカソード物質に適用可能である。一実施形態では、カソード物質は、100 ~ 2000 の範囲の温度で抵抗加熱された金属ワイヤー基体上に堆積される。金属ワイヤー基体の熱膨張係数がカソード物質より高くなるほど、カソード物質内に歪みが導入され、より高レベルの歪み誘起結晶化が実現される。

20

【0023】

一実施形態では、堆積されたカソード物質を熱処理するための革新的な低費用のアニール技術が提供される。金属ワイヤー基体上にカソード物質を堆積した後、連続したステップにおいて、基体を所望の温度に抵抗加熱して、堆積されたカソード物質内で所望の拡散、結晶化、およびボンディングを誘起するために、金属基体に電流を流す。図 6 は、堆積されたカソードのための低費用の昇温アニール方法のための装置の概略図である。連続的な堆積されたカソード金属ワイヤー 50 を、アニール室 52 を介してワイヤリール 54 から受取りリール 56 に通過させる。金属ワイヤーを抵抗加熱する接続点 58 においてコーティングされていない領域 (図 4) を用いて電源 60 によって金属ワイヤーに電流を流す。センサ 62 を用いて温度を監視し、電源 60 へのフィードバックによって制御することができる。堆積された物質を介して設定値電流を適用することもできる。コーティングされた金属ワイヤーの温度は、抵抗加熱のための入力電流を変動させることによって制御することができ、200 ~ 2000 の範囲である。酸素または窒素またはフッ素などの様々な環境をアニーリング処理中に導入することができる。

30

40

【0024】

図 7 a および図 7 b は、ワイヤ基体 12 上のアニールされたカソード物質 70 の縦断面図および側面図である。結晶度は、結晶寸法の増大をもたらす温度および / または時間の増大とともに温度および時間を変動させることによって制御される。

【0025】

一実施形態では、カソード析出に先立って、上記のアノード形成のための水素またはアルゴンなどの不活性ガスと共に化学蒸着リアクタ 200 (図 2) にシリコンおよび / または炭素含有ガスを導入しながら、ワイヤーが抵抗加熱される。成長中の多孔質形成コーテ

50

イング内に水素および／または不活性ガスがトラッピングされるように、処理条件を変動させる。上記の教示の通り、カソード物質の堆積がこれに続く。カソードアニール中に、炭素またはシリコン層内のトラッピングされたガスが漏れ、多孔質カソード構造がもたらされる。図7cおよび図7dは、多孔質構造76を有するアニールされたカソード74と、ワイヤ基体12上に堆積された薄い基材炭素層80とを示す。一例では、炭素層は5マイクロメートルより薄く、図5のアノード形成のために上記したようにカソード物質の堆積前に堆積される。本発明の性質および利点のさらなる理解は、明細書の後半部分および添付図面を参照することによって実現され得る。

【0026】

固体電池の製造

アノードおよびカソードの製造について本開示に記載される教示によれば、円形断面の一体的な高表面積金属ワイヤー基体上に電気化学セル構造が作成されることになる固体電池を製造することができる。本発明の実施形態の利点は、たとえば、固体電池の優れた性能特徴（優れたサイクルおよびカレンダー寿命、高放電深度、迅速な充電速度）を、粉末ベースの活物質を用いて製造された従来の電池の高エネルギー容量と組合せた電池構造をもたらす点である。

【0027】

この低費用の連続的な製造技術を用いて、高容量の多孔質膜系の「バッテリー・オン・ワイヤー」構造の三次元アレイを作成してもよい。高容量電池を形成するために本願によって必要とされるように、直径が異なる個々の「バッテリー・オン・ワイヤー」は、記録密度を向上させるために束ねられ、直列または並列に接続される。束ねられた「バッテリー・オン・ワイヤー」は、個々のワイヤの長さを変更する用途によって必要とされるのと同じ長さにすることができる。

【0028】

「バッテリー・オン・ワイヤー」技術は、十分なエネルギー密度およびサイクル寿命とともに極めて高い充放電速度を有するLIBを作成する可能性を有する。本発明の実施形態は、大きな表面積およびシリコンに基づくアノード容量の増大と結び付けられた多層多孔質膜構造の使用によって電子およびリチウムイオンが移動する経路長を低減することにより、高い充放電速度を達成し得る。本発明の実施形態は、ワイヤー形状を、高容量三次元多孔質シリコン含有アノードおよび2ミクロン未満の厚さの電解質層と組合せることによって「バッテリー・オン・ワイヤー」構造の高い比エネルギー密度を実現してもよく、容積測定および重量測定能力において著しい向上がもたらされる。

【0029】

図8aを参照して、本発明の一実施形態では、固体リチウムイオン電池(80)の製造の方法は、(1)上記の教示において説明したように、活アノード物質82を金属ワイヤー12上に堆積するステップと、(2)標準的な堆積技術を用いて、または適切な電解質前駆体を用いたアノード製造について上記の教示において説明したようにリン酸リチウムオキシナイトライド(LIPON)もしくは他の好適な電解質84を堆積するステップと、(3)上記の教示において説明したように活カソード物質86を堆積するステップと、4)堆積されたカソード物質の昇温アニールを行い、上記の選択された環境において所望のレベルの結晶化を誘起するステップと、5)プラズマ溶射法または物理蒸着法またはスパッタリングなどの確立されている方法によってAl、CuまたはWなどの導電性金属の前駆体を用いて金属集電体電極88を堆積するステップとを含む。

【0030】

図8cにおいて参照される別の実施形態では、1)上記の教示において説明したように、活カソード物質92を金属ワイヤー12上に堆積することと、(2)堆積されたカソード物質12の昇温アニールを行い、上記の選択された環境において所望のレベルの結晶化を誘起することと、(3)標準的な堆積技術を用いて、または適切な電解質前駆体を用いたアノード製造について上記の教示において説明したようにリン酸リチウムオキシナイトライド(LIPON)もしくは他の好適な電解質94などのリチウム塩を堆積することと

、(4)上記の教示において説明したように活カソード物質96を堆積することと、(5)プラズマ溶射法または物理蒸着法またはスパッタリングなどの確立されている方法によってAl、CuまたはWなどの導電性金属の前駆体を用いて金属集電体電極98を堆積することとによって、固体LIB90が製造される。電源は文字Pによって示される。

【0031】

図8eにおいて参照される一実施形態では、LIB101は、LiPF6などの液体電解質102およびLiCoO2などの従来の箔ベースのカソード104とともに、隔離板106を有する銅箔上に上記の教示によって製造された金属ワイヤー上のアノード100で構成されて示される。金属ワイヤー上のアノードは、ウィーピングされた、クロスウィーピングされた、中空の螺旋状、多数の積層体などといった様々な幾何学的形態とすることができる。ワイヤ構造上のアノードは、大きな幾何学的および機能的な能力を製造技術に提供する。

10

【0032】

図8fにおいて参照される別の電池(110)の実施形態では、上記の教示によって製造された金属ワイヤー上のカソード112が、LiPF6などの液体電解質114および黒鉛などの従来の箔ベースのアノード116と共に、隔離板118を有するアルミニウム箔上で使用される。金属ワイヤー上のカソード112は、ウィーピングされた、クロスウィーピングされた、中空の螺旋状、多数の積層体などといった様々な幾何学的形態とすることができる。ワイヤ構造上のカソードは、大きな幾何学的および機能的な能力を製造技術に提供する。

20

【0033】

別の実施形態では、上記の教示によって製造された別個の金属ワイヤー上のアノードおよびカソードの双方を、隔離板に加えて、LiPF6または重合体電解質などの液体電解質と共に用いて、リチウムイオン電池を製造することができる。金属ワイヤー上のアノードおよびカソードは両方とも、ウィーピングされた、クロスウィーピングされた、中空の螺旋状、多数の積層体などといった様々な幾何学的形態とすることができる。ワイヤ構造上の活性構成要素形成は、大きな幾何学的および機能的な能力を製造技術に提供する。また、金属ワイヤー基体を通る電流によって誘起される磁界は、金属ワイヤー電池を並列、直列、またはクロスウィーブパターンに配置して電気化学セルの内部電位を高めることによって、取り入れることができる。

30

【0034】

本明細書に記載される例示的な構成は例示目的であり、本開示の原理に従って実現することができる可能な構成および組合せの全範囲を限定することは意図していない。これらの教示の原理は、電極もしくは電解質などの個々の構成要素、またはそれらの任意の組合せについて適用することができる。

【0035】

フェールセーフ破損耐久性電池設計

本発明の実施形態は、破損耐久性であり本質的に安全な電池構造体の製造を可能にする、単一および複数バンドルレベルの双方において充電および安全性のための制御回路構成の実施を容易にする。既存の箔ベースのセルは、アノード カソード短絡の場合に熱暴走および/またはセル破壊を防ぐことを、外部保護回路構成に要求する。これらの外部保護回路は、所与のセルの体積効率を低下させ、保護されているセルから寄生電流を引出すことを必要とすることが多い。提案されている「バッテリー・オン・ワイヤー」セル構造は、熱スイッチの原理に基づいて、一体化された保護回路として作用することができる。「バッテリー・オン・ワイヤー」の通電容量は、アノード カソード短絡の場合にはあらかじめデザインされた場所でワイヤーが溶融して回路を開き、バンドル中の各個々の「バッテリー・オン・ワイヤー」が有効に熱スイッチとなるように、適切なワイヤー径を選択することによって設計されることになる。既存の箔ベースのセルと比較して、「バッテリー・オン・ワイヤー」構造は、優れた安全性、体積効率の向上をもたらし、外部保護回路の維持のために寄生電流の引出しを必要としないことが期待される。

40

50

【 0 0 3 6 】

図 9 a ~ 図 9 e において参照される一実施形態では、記録密度を向上させるために直径が異なる多数の低エネルギー密度ワイヤー電池 9 0 1 のアレイまたはバンドル 9 0 0 が共に束ねられて、電子機器、車両、医療、防衛、およびエネルギー蓄積用途に好適な高密度電池 9 0 2 を形成する。図 9 a ~ 図 9 c を参照して、バンドル 9 0 0 の各電池 9 0 1 は、導電性金属ワイヤー基体 9 0 4、カソード物質層 9 1 0 から離間された金属ワイヤー基体上に堆積されたアノード物質層 9 0 6、アノード物質層とカソード層との間の空間に配置された電解質 9 0 8、および頂部集電体 9 1 2 を含む。バンドル 9 0 0 内の金属ワイヤー 9 0 4 の直径は、2 ~ 5 0 0 ミクロンの範囲であり、バンドル内の記録密度を向上させるように適切に選択される。図 9 a は、並列に接続されたバッテリー・オン・ワイヤーのアレイの単一のバンドル 9 0 0 を示す。バンドルは重合体ケーシング 9 0 3 を含む。適用要件に依存して、個々のワイヤの直径および長さ、ならびにバンドル中のワイヤー数を変更することができる。

10

【 0 0 3 7 】

図 9 d および図 9 e を参照して、高密度電池 9 0 2 は、重合体シース 9 1 4 にパッケージングされ得る。アノード端子 9 0 4、アノード接続ワイヤー 9 0 6、およびカソード接続がモノリシック電池 9 0 2 を形成するものとして示される。単一ワイヤー電池 9 0 1 は、用途によって必要である場合には並列に接続することができる。これらの束ねられたワイヤー電池は、個々のワイヤー電池の長さによって制限されて必要とされるのと同じ長さとするすることができる。

20

【 0 0 3 8 】

バンドル 9 0 0 において、各エネルギーワイヤー 9 0 1 の最も外側または頂部の集電体 9 1 2 (図 9 e) は互いに接触しており、エネルギーワイヤーの長さに沿った多数の場所において電子が取入れられる。頂部集電体 9 1 2 は、たとえば鋼、タングステンもしくはコーティングされた金属を含む導電性金属、またはセラミックワイヤーからなる。何百もの単一の電池ワイヤーを並列に接続して、1つの電池バンドル 9 0 0 を形成することができる。電流要件に依存して、用途によって必要とされるようにワイヤーの数および長さを増大させることができる一方、適切な単一の電池ワイヤ径を選択して、単一のバンドルの記録密度を向上させることができる。たとえば、個々の電池 9 0 1 は、直径が 5 0 マイクロメートルより大きくてもよく、長さが 1 0 マイル以内であってもよい。さらに、いくつかのバンドル 9 0 0 を直列に接続して、必要とされる印加電圧を生成することができる。図 9 e に示されるいくつかのバンドルは、より高容量の電池を作製するために直列に接続される。適用要件に依存して、電池中のバンドル数を増大させることができる。

30

【 0 0 3 9 】

この概念は、破損耐久性であり本質的に安全な電池構造体の製造を可能にする、単一および複数バンドルレベルの双方において充電および安全性のための制御回路構成の実施を容易にする。ロバストな電池のためにアノードおよびカソードの局所的な短絡を防ぐため、束ねられた端部から金属芯材を分離することが、各グループの端領域において必要とされる。これは、ワイヤーが図 4 a および図 4 b で説明した蒸着室に入る前に、金属ワイヤー上にカバーまたはスペーサを配置することによって実現される。本明細書に記載される例示的な構成は例示目的であり、本開示の原理に従って実現することができる可能な構成および組合せの全範囲を限定することは意図していない。

40

【 0 0 4 0 】

本開示に記載され、図 1 0 で参照される教示によれば、破損耐久性の電池設計実施形態が説明される。用途によって必要であれば、単一のエネルギーワイヤーのバンドル 1 0 0 0 a ~ e が直列接続 1 4 2 によって直列接続されて、たとえば電源 1 3 2 に接続された高密度エネルギー電池 1 0 0 2 を形成する。図 1 0 に示すように、多数の低エネルギー密度ワイヤー電池を含む上記の高エネルギー密度電池の製造は、エネルギー出力はより低いものの、損傷したワイヤー電池 1 0 0 0 a および 1 0 0 0 c のみが機能を果たさなくなる一方で他のバンドルワイヤー電池 1 0 0 0 b , 1 0 0 0 d , および 1 0 0 0 e は動作する電池 1 0 0 2 に損

50

傷 1 3 4 を与える。本発明の適用により、エネルギーワイヤーバンドル内でのアノードとカソードとの短絡による大量のエネルギーの放出が防止される。大量のエネルギーを放出することができる箔ベースの設計と比較して、損傷によるアノード カソード短絡は、損傷した単一ワイヤー電池バンドルからのみ低エネルギーを放出させる。

【 0 0 4 1 】

本発明の実施形態は、従来手法と比較して高度の柔軟性を提示し、図 1 1 a および図 1 1 b の電気化学セルにおいて示されるような著しい利点を提示する。たとえば、アノードおよびカソードワイヤーを用いて、スパイラル構造を作成することができる。本開示に記載され、図 1 1 a で参照される教示によれば、一体化された隔離板 1 5 2 を有するアノードワイヤ 1 5 1 が、穴を有するマンドレルチューブ 1 5 0 に巻付けられる。この後、カ
10
ソードワイヤー 1 5 3 およびケーシング材料 1 5 4 を巻付ける。アノードワイヤ 1 5 1 およびカソードワイヤー 1 5 3 は集電体として使用される。アノードおよびカソードの双方は、たとえば導電性金属、コーティングされた金属、金属がコーティングされた酸化物、またはカーボンワイヤからなり得る。マンドレルチューブ 1 5 0 は、L i P F 6 などの標準的な電解質で充填されて、スパイラルワイヤ電池を作製する。これらのスパイラルワイヤ電池は、マンドレルチューブ 1 5 0 の長さによって制限されて必要とされるのと同じ長さとすることができる。そのような手法のいくつかの他の変更例が想定される。図 1 1 b
20
で説明される別の実施形態では、中空のマンドレルチューブ 1 5 0 は、ケーシング材料 1 5 8 が封じ込めを提供する状態で液体電解質 1 5 7 で充填した後に除去される。そのようなスパイラル構造は、上記の方法を用いてマンドレルチューブ 1 5 0 の有無に関わらず固体電池ワイヤー（図 8）を用いて作成することもできる。本明細書に記載される例示的な構成は例示的であり、本開示の原理に従って実現することができる可能な構成および組合せの全範囲を限定することは意図していない。

【 図 1 】

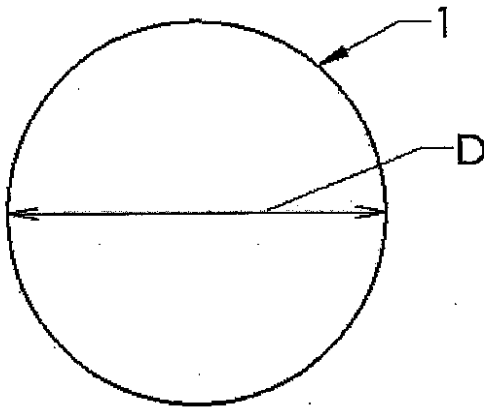


Fig. 1

【 図 2 】

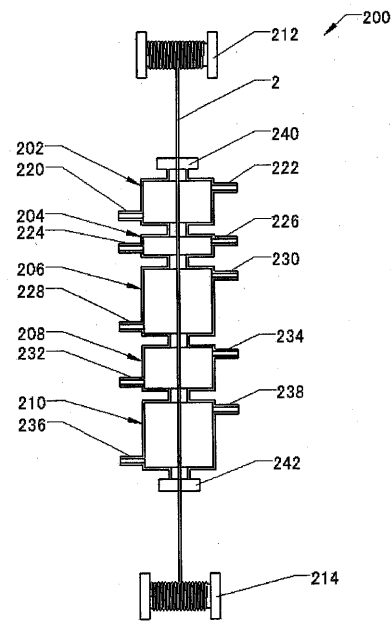


Fig. 2

【図 3 a】

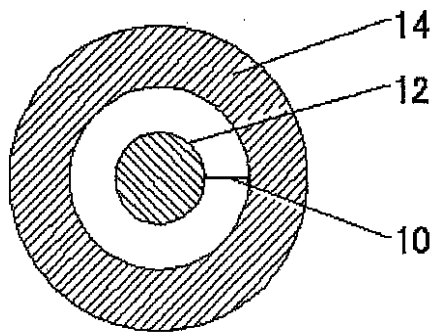


Fig. 3a

【図 3 b】

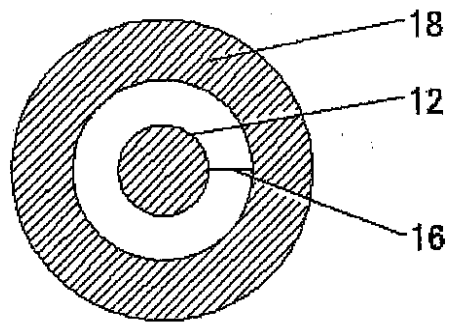


Fig. 3b

【図 3 c】

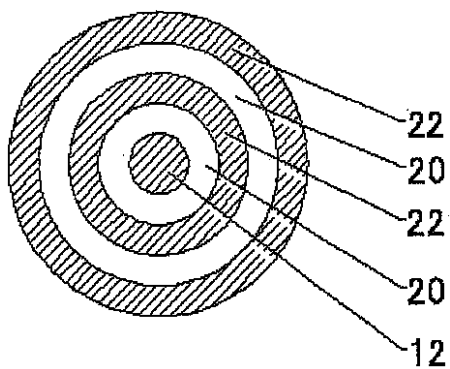


Fig. 3c

【図 4 b】

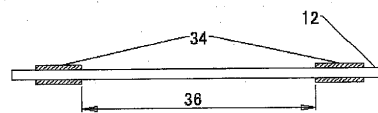


Fig. 4b

【図 4 c】

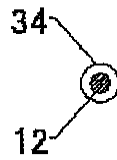


Fig. 4c

【図 4 a】

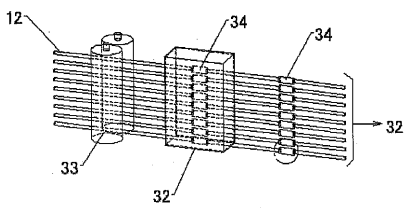


Fig. 4a

【図 5 a】

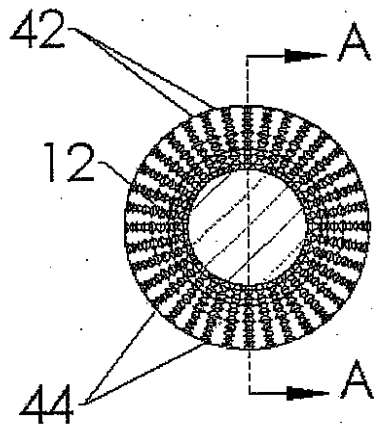


Fig. 5a

【図 5 b】

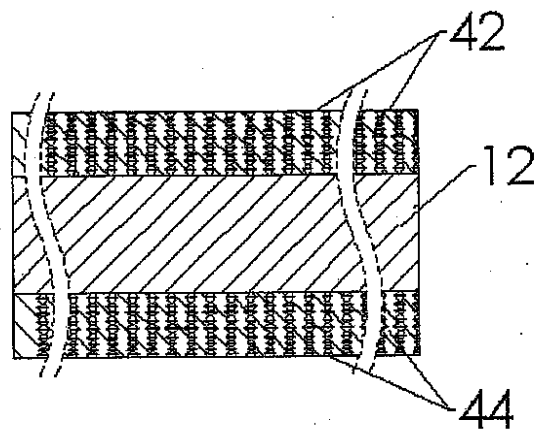


Fig. 5b

【図 6】

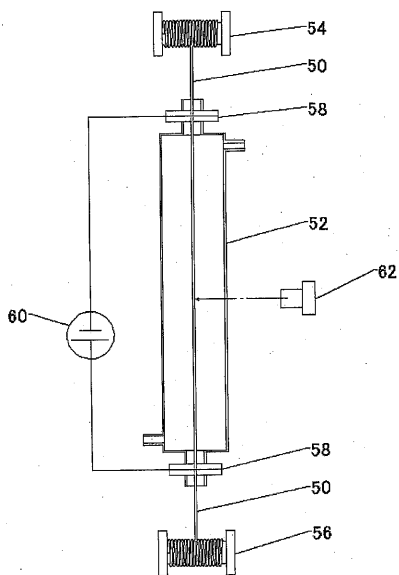


Fig. 6

【図 7 a】

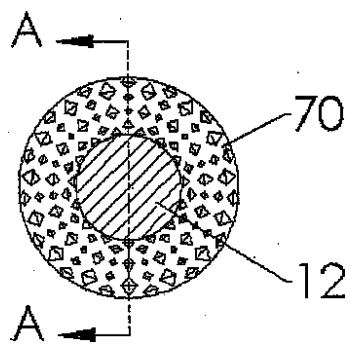


Fig. 7a

【図 7 b】

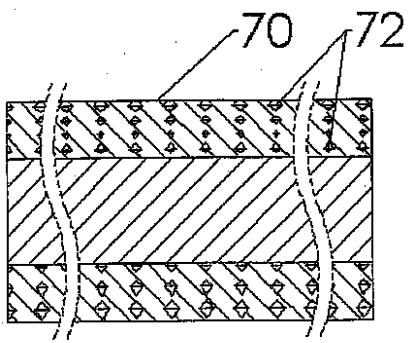


Fig. 7b

【図 7 c】

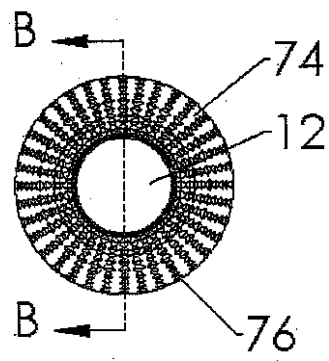


Fig. 7c

【図 7 d】

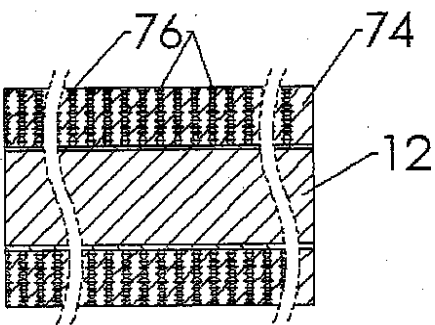


Fig. 7d

【図 8 a】

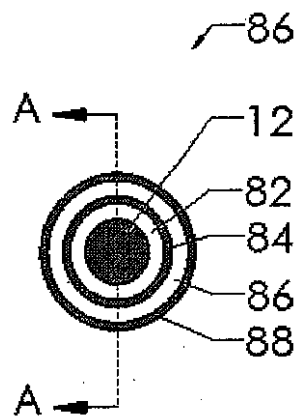


Fig. 8a

【図 8 b】

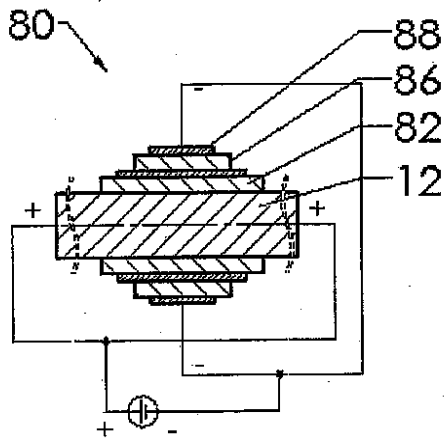


Fig. 8b

【図 8 c】

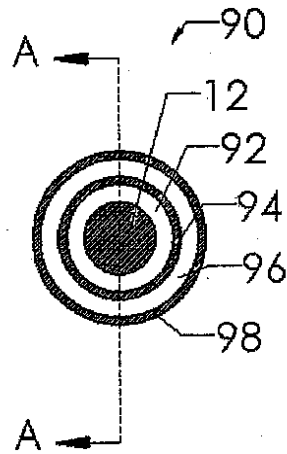


Fig. 8c

【図 8 d】

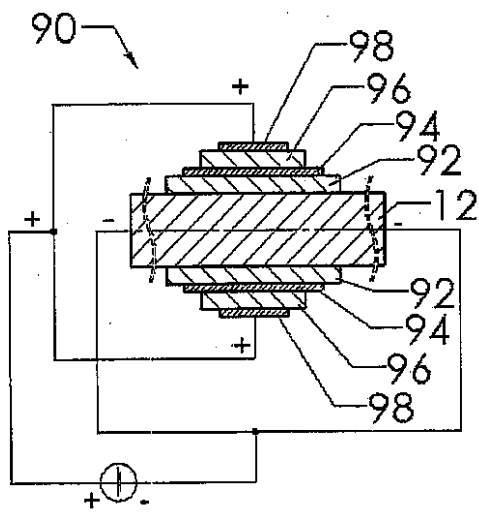


Fig. 8d

【図 8 e】

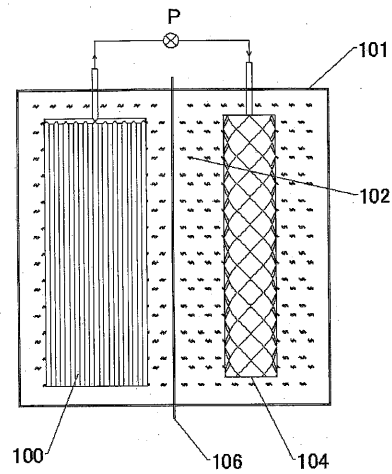


Fig. 8e

【図 8 f】

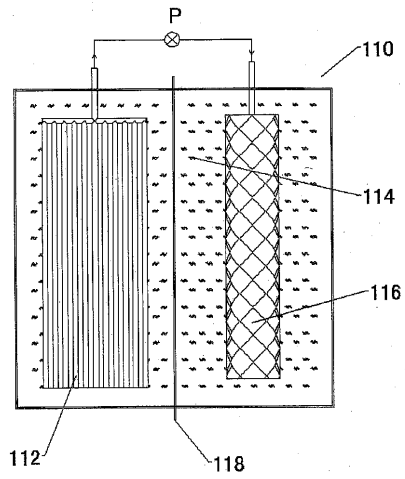


Fig. 8f

【図 9 a】

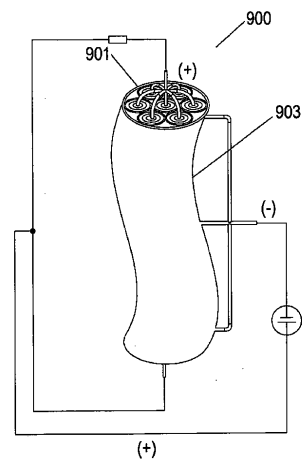


Fig. 9a

【図 9 b】

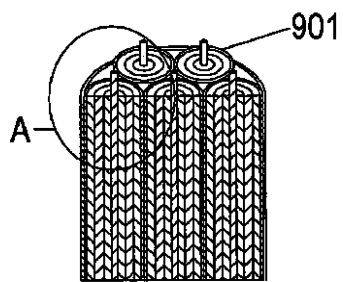


Fig. 9b

【図 9 c】

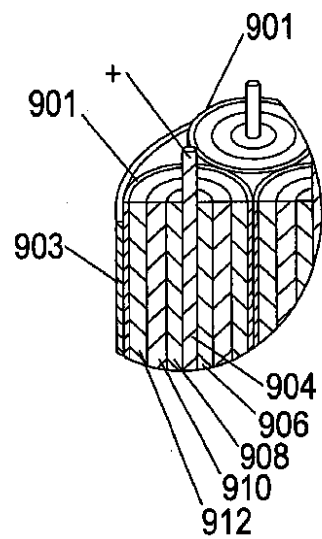


Fig. 9c

【図 9 d】

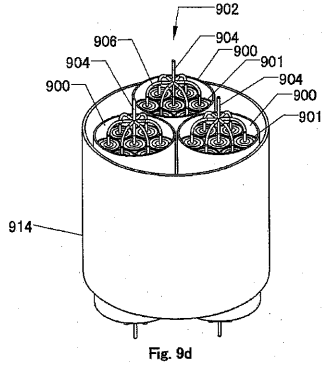


Fig. 9d

【図 9 e】

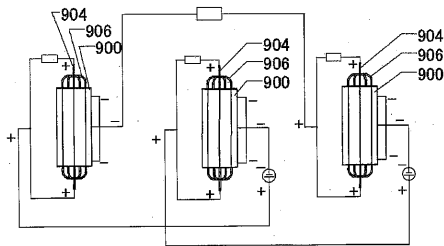


Fig. 9e

【図 10】

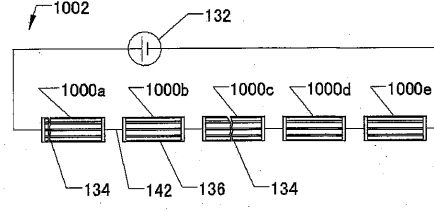


Fig. 10

【図 11 a】

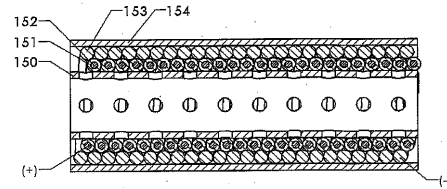


Fig. 11a

【図 11 b】

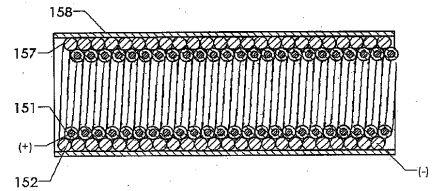


Fig. 11b

【手続補正書】

【提出日】平成25年10月2日(2013.10.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【図 1】金属ワイヤー基体の側面図である。

【図 2】金属ワイヤー基体进行处理するためのシステムの正面図である。

【図 3 a】アノード素子の実施形態の断面側面図である。

【図 3 b】アノード素子の別の実施形態の断面側面図である。

【図 3 c】アノード素子の別の実施形態の断面側面図である。

【図 4 a】蒸着室を通過するカバーを有する複数の金属ワイヤー基体の斜視図である。

【図 4 b】図 4 a の金属ワイヤー基体の部分断面正面図である。

【図 4 c】図 4 b の金属ワイヤー基体の部分断面側面図である。

【図 5 a】アノード素子の断面側面図である。

【図 5 b】A - A 線に沿った図 5 a のアノード素子の部分断面図である。

【図 6】カソード素子のためのアニールシステムの正面図である。

【図 7 a】非多孔質カソード素子の断面側面図である。

【図 7 b】A - A 線に沿った図 7 a のカソード素子の部分断面図である。

【図 7 c】多孔質カソード素子の断面側面図である。

【図 7 d】B - B 線に沿った図 7 c のカソード素子の部分断面図である。

【図 8 a】ワイヤ基体上に第一に形成されたアノード層とその後の電解質、カソードおよび集電体とを特色とする電池の断面頂面図である。

【図 8 b】A - A 線に沿った図 8 a の電池の断面正面図および回路構成のブロック図である。

【図 8 c】ワイヤ基体上に第一に形成されたカソード層とその後の電解質、アノードおよび集電体とを特色とする電池の断面頂面図である。

【図 8 d】A - A 線に沿った図 8 c の電池の断面正面図および回路構成のブロック図である。

【図 8 e】アノード素子および箔ベースのカソードを特色とする電池の正面図である。

【図 8 f】カソード素子および箔ベースのアノードを特色とする電池の正面図である。

【図 9 a】電池バンドルの電池アセンブリの斜視図および回路構成のブロック図である。

【図 9 b】図 9 a の電池バンドルの部分断面図である。

【図 9 c】図 9 b の部分 A の拡大図である。

【図 9 d】エネルギー蓄積装置の斜視図および部分切取図である。

【図 9 e】図 9 d のエネルギー蓄積装置の回路構成のブロック図である。

【図 10】電池バンドルのためのブロック回路構成図である。

【図 11 a】マンドレルを有して形成された電池の断面図である。

【図 11 b】マンドレルのない図 11 a の電池の断面図である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池であって、

円形断面を有する 5 ～ 500 マイクロメートルの範囲の直径の導電性金属ワイヤー集電体と、

前記金属ワイヤー集電体上に同心円状に形成された第 1 の薄膜層と、

前記第 1 の薄膜層上に同心円状に形成された第 2 の薄膜層とを備え、前記第 1 および第 2 の薄膜層のうち一方は炭素であり、他方はシリコンであり、前記金属ワイヤーと前記第 1 および第 2 の薄膜層とは第 1 の電極を形成し、さらに、

前記第 1 の電極から離間された円筒型の第 2 の電極と、

前記第 1 および第 2 の電極と接して前記第 1 の電極上に同心円状に形成され、前記第 1 および第 2 の電極間の空間を占める電解質とを備え、前記第 2 の電極は、前記電解質上に同心円状に形成される、電池。

【請求項 2】

前記第 1 および第 2 の層には細孔が形成されており、前記細孔は、前記第 1 および第 2 の電極の間のイオン交換に、拡大した領域を提供する、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

炭素層が前記第 1 の層であり、シリコン層が前記第 2 の層であるとき、前記シリコン層上に配置された第 2 の炭素層をさらに含む、請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記第 2 の炭素層上に配置された別のシリコン層をさらに備える、請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記第 1 の層は、不活性ガスもしくは水素が濃縮されたシリコンまたは炭素層である、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

電極アセンブリを形成する方法であって、

円形断面を有する導電性金属ワイヤーを加熱することと、

活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層のいずれかを、前記金属ワイヤー上に

堆積して、円形断面を有する電極層を形成することと、

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層および金属ワイヤ集電体をアニールすることを含み、アニールは前記電極層に細孔を作成し、前記細孔は、電池におけるイオン交換に、拡大した領域を提供する、方法。

【請求項 7】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層上にカソード物質を堆積して、アニール前にカソード層を形成することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記電極層はアノード層である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

アニールは真空アニールを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層を堆積する前に、金属ワイヤーの酸化物を水素エッチングすることをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

前記導電性金属ワイヤーを抵抗加熱することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

アルゴン濃縮炭素層がワイヤー上に堆積され、前記アルゴン濃縮炭素層をアニールした後で、水素濃縮シリコン層を濃縮炭素層上に堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

前記水素濃縮シリコン層が前記金属ワイヤー上に堆積され、アルゴン濃縮炭素層をアニールした後で、水素濃縮シリコン層上に前記アルゴン濃縮炭素層を堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 14】

炭素コーティング応力対応層を前記水素濃縮シリコン層上に堆積することをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記水素濃縮シリコン層は、10%～80%の範囲の割合の水素を有して堆積される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 16】

アルゴン濃縮炭素層は、10%～80%の範囲の割合のアルゴンを有して堆積される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 17】

前記不活性ガスもしくは水素濃縮炭素またはシリコン層を堆積する前に、シリコン接着層を堆積することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 18】

水素またはヘリウムを含む所望の量の冷却ガスを、導電性金属ワイヤーがそこを通過して移動しているリアクタの各蒸着室に導入し、それによってリアクタチャンバ温度を制御することをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 19】

電池において使用するための電気化学装置であって、

直径が5～500マイクロメートルの範囲であり、円形断面を有する導電性金属ワイヤー集電体と、前記金属ワイヤー集電体上に同心円状に形成された少なくとも1つの薄膜層を含み、円形断面を有する電極層とを含む電極素子を備える、電気化学装置。

【請求項 20】

前記電極層は、炭素層およびシリコン層を含むアノード層またはカソード層であり、前記炭素層および前記シリコン層の一方は前記金属ワイヤー上に配置され、他方は前記炭素層および前記シリコン層の他方上に配置される、請求項 19 に記載の電気化学装置。

【請求項 21】

直径が 5 ～ 5 0 0 マイクロメートルの範囲であり、円形断面を有する導電性金属ワイヤーと、前記金属ワイヤー上に配置され、円形断面を有する電極層とを含む第 2 の電極素子をさらに備え、少なくとも前記第 1 および第 2 の電極素子は、複数の電極素子を含み、前記第 2 の電極素子は、前記第 1 の電極素子に接続され、第 1 および第 2 の電気化学素子の双方はアノードまたはカソードを含む、請求項 1 9 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 2】

複数の電極素子がウィーピングによって接続される、請求項 2 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 3】

前記複数の電極素子が積層に配置される、請求項 2 2 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 4】

前記複数の電極素子は、箔状のカソードまたはアノードの他方および前記複数の電極素子を分離する電解質と電気化学的に通じるアノードまたはカソードを形成する、請求項 2 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 5】

前記電極層はカソード層である、請求項 2 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 6】

前記電極層は細孔が形成されている、請求項 1 9 に記載の電気化学装置。

【請求項 2 7】

エネルギー蓄積装置であって、

電池の円筒型のアレイを備え、各電池は、円形断面および直径が 2 ～ 5 0 0 ミクロンの範囲の導電性金属ワイヤー集電体と、導電性金属ワイヤー集電体上に同心円状に形成された第 1 の電極と、前記第 1 の電極から離間された円筒型の第 2 の電極と、前記第 1 および第 2 の電極と接して前記第 1 の電極上に同心円状に形成され、前記第 1 および第 2 の電極間の空間を占める電解質とを有し、前記第 2 の電極は、前記電解質上に同心円状に形成され、第 1 の電極はすべて第 1 の出力電極において接続され、第 2 の電極はすべて第 2 の電極出力において接続される、エネルギー蓄積装置。

【請求項 2 8】

各電池の前記金属ワイヤーは、前記第 1 の出力電極と並行に電気的に接続される、請求項 2 7 に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 2 9】

前記第 2 の電極は外側集電体を含み、アレイ中のすべての外側集電体は、電気的に互いに接触し、かつ前記第 2 の出力電極に電気的に接続され、前記アレイ中のすべての隣接する外側集電体は、物理的に互いに接触する、請求項 2 7 に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 3 0】

第 2 のアレイの電池をさらに備え、各電池は、円形断面の導電性金属ワイヤーと、前記導電性金属ワイヤーで形成された第 1 の電極と、前記第 1 の電極から離間された円筒型の第 2 の電極と、前記第 1 および第 2 の電極間の空間を占める電解質とを有し、第 1 の電極はすべて第 1 の出力電極において接続され、第 2 の電極はすべて第 2 の電極出力において接続され、前記第 2 のアレイの電池は、前記第 1 のアレイの電池と直列に電気的に接続される、請求項 2 7 に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 3 1】

電池のアレイのうち少なくとも 1 つの選択電池は、当該電池のアレイの他の電池とは長さおよび/または断面直径が異なる、請求項 2 7 に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 3 2】

前記第 1 のアレイの電池は、安全回路と直列に電気接続する、請求項 2 7 に記載のエネルギー蓄積装置。

【請求項 3 3】

電池であって、

円形断面を有し、隔離板によって包囲されたアノードワイヤを含む第 1 の電極と、

中空チャンバを規定する表面を含む取外し可能なマンドレルチューブとを備え、第 1 の電極ワイヤーは、前記取外し可能なマンドレルチューブに巻付けられ、さらに、

円形断面を有するカソードワイヤーを含む第 2 の電極を備え、前記第 2 の電極は、前記第 1 の電極に巻付けられ、さらに、

前記第 1 および第 2 の電極および前記取外し可能なマンドレルチューブを収容するケーシング材料と、

中空チャンバに配置された電解質とを備える、電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/68778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 10/00 (2013.01) USPC - 429/208 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) USPC: 429/208 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 429/208; 136/205, 236.1; 977/762 (text search - see terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase; PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Search Terms: lithium ion, li ion, carbon, silicon, layer, wire, anode, electrode, cathode, hydrogen, inert gas, argon, weaving, stack, battery, array, parallel, mandrel, electrolyte, wrap		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y --- A	US 3,542,604 A (ARRANCE et al.) 24 November 1970 (24.11.1970), entire document especially Figs 1-2; col 2, lns 32-56; col 3, lns 6-9	1-2, 19-20, 26-32 ----- 3-18, 21-25, 33
Y -- A	US 2005/0084759 A1 (MIYACHI et al.) 21 April 2005 (21.04.2005), entire document especially Figs 1, 4; paras [0008], [0034], [0038], [0059]	1-2, 19-20, 26 ----- 3-18, 21-25, 33
Y	US 4,675,259 A (TOTTY) 23 June 1987 (23.06.1987), entire document especially Fig 9; col 9, lns 50-62	27-32
Y	US 5,510,212 A (DELNICK et al.) 23 April 1996 (23.04.1996), entire document especially Abstract; col 2, lns 35-39	2, 26
Y	US 5,909,104 A (SCOTT) 01 June 1999 (01.06.1999), entire document especially Abstract; Fig 1	32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 14 March 2013 (14.03.2013)		Date of mailing of the international search report 08 APR 2013
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/68778

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-5 and 19-32 directed to a battery and electrochemical apparatus comprising a conductive metal wire with a diameter in the range of 5-500 micrometers having a circular cross section; a cylindrical second electrode spaced apart from the first electrode.

Group II: Claims 6-18 directed to a method of forming an electrode assembly comprising heating a conductive metal wire having a circular cross section; depositing either an inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer on the metal wire to form an electrode layer having a circular cross section; and annealing the inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer and the metal wire current collector, wherein annealing creates pores in the electrode layer, the pores providing an enlarged area for ion exchange in a battery.

-- Please See Continuation Sheet --

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/68778

Continuation of BOX No. III

Group III: Claim 33 directed to a battery, comprising: a first electrode including an anode wire having a circular cross section and surrounded by a separator; a removable mandrel tube including a surface defining a hollow chamber, the first electrode wire wrapped around the removable mandrel tube; a second electrode including a cathode wire having a circular cross section, the second electrode wrapped around the first electrode; a casing material encasing the first and second electrodes and the removable mandrel tube; and an electrolyte disposed in the hollow chamber.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding technical features for the following reasons:

Group I does not include the inventive concept of forming an electrode assembly comprising heating a conductive metal wire having a circular cross section; and depositing either an inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer on the metal wire to form an electrode layer having a circular cross section; and annealing the inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer and the metal wire current collector, wherein annealing creates pores in the electrode layer, the pores providing an enlarged area for ion exchange in a battery as recited by Group II; or a removable mandrel tube including a surface defining a hollow chamber, the first electrode wire wrapped around the removable mandrel tube; a casing material encasing the first and second electrodes and the removable mandrel tube; and an electrolyte disposed in the hollow chamber as recited by Group III.

Group II does not include the inventive concept of a conductive metal wire with a diameter in the range of 5-500 micrometers having a circular cross section; and a cylindrical second electrode spaced apart from the first electrode as recited by Group I; or a removable mandrel tube including a surface defining a hollow chamber, the first electrode wire wrapped around the removable mandrel tube; a casing material encasing the first and second electrodes and the removable mandrel tube; and an electrolyte disposed in the hollow chamber as recited by Group III.

Group III does not include the inventive concept of a conductive metal wire with a diameter in the range of 5-500 micrometers having a circular cross section; and a cylindrical second electrode spaced apart from the first electrode as recited by Group I; or forming an electrode assembly comprising heating a conductive metal wire having a circular cross section; and depositing either an inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer on the metal wire to form an electrode layer having a circular cross section; and annealing the inert gas or hydrogen enriched carbon or silicon layer and the metal wire current collector, wherein annealing creates pores in the electrode layer, the pores providing an enlarged area for ion exchange in a battery as recited by Group II.

Groups I-III therefore lack unity under PCT Rule 13 because they do not share the same or corresponding special technical feature.

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 4/134 (2010.01)	H 0 1 M 4/134	
H 0 1 M 4/1393 (2010.01)	H 0 1 M 4/1393	
H 0 1 M 4/1395 (2010.01)	H 0 1 M 4/1395	
H 0 1 M 4/75 (2006.01)	H 0 1 M 4/75	Z

(31)優先権主張番号 61/569,228

(32)優先日 平成23年12月10日(2011.12.10)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ06 AL06 AL11 AL18 AM07 AM12 BJ16 CJ02
HJ01 HJ03
5H050 AA07 AA09 AA12 BA16 BA17 CB07 CB11 CB29 FA08 GA02
HA01 HA03