

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5559533号  
(P5559533)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/131 (2010.01)  
 HO 1 M 4/485 (2010.01)  
 HO 1 M 4/505 (2010.01)  
 HO 1 M 4/525 (2010.01)  
 HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/131  
 HO 1 M 4/485  
 HO 1 M 4/505  
 HO 1 M 4/525  
 HO 1 M 4/66

A

請求項の数 16 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-511554 (P2009-511554)  
 (86) (22) 出願日 平成19年5月18日 (2007.5.18)  
 (65) 公表番号 特表2009-537963 (P2009-537963A)  
 (43) 公表日 平成21年10月29日 (2009.10.29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2007/051299  
 (87) 国際公開番号 W02007/135331  
 (87) 国際公開日 平成19年11月29日 (2007.11.29)  
 審査請求日 平成21年8月18日 (2009.8.18)  
 (31) 優先権主張番号 0604693  
 (32) 優先日 平成18年5月24日 (2006.5.24)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 504462489  
 エレクトリシテ・ドゥ・フランス  
 フランス・F-75008・パリ・アヴニ  
 ュ・ドゥ・ワグラン・22-30  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維電極及びそれを備えた蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 周期表の第Ⅴ族から第ⅩⅡ族の一つ以上の遷移金属を含み、ワイヤの形態の電子コレクタと；

(b) ナノ粒子または該ナノ粒子のクラスタを含むナノ構造転換層の形態で前記電子コレクタの表面上に存在する電気化学的活物質であって、前記ナノ粒子は1から1000nmの間の平均直径を有しており、前記電気化学的活物質は、前記電子コレクタ内に存在する少なくとも一つの前記遷移金属の化合物、または遷移金属を含んでいる電気化学的活物質と；

を備えた電極であって、前記電極は前記電子コレクタ、及びその表面上の前記電気化学的活物質から形成されたシート状の繊維電極であり、

前記電極は、幾何学的表面あたりの単位面積質量を、 $1000\text{ g/m}^2$ より小さい範囲で有しており、

ここで、前記幾何学的表面は、前記シート状の繊維電極の巨視的規模で参照する面積であり、

前記電極は、電極の幾何学的表面の単位表面あたりで示される比表面積を、 $2$ から $100\text{ m}^2/\text{m}^2$ の間で有しており、

ここで、前記幾何学的表面は、前記シート状の繊維電極の巨視的規模で参照する面積であり、

前記電極は、電極の単位質量あたりの展開表面を、 $10^{-3}$ から $5\text{ m}^2/\text{g}$ の間で有し

10

20

ており、

ここで、前記展開表面は、微視的規模での金属繊維の表面を示す面積、すなわち、前記電子コレクタと転換層の形成前の周囲環境との間の実際の接触面積、または前記電子コレクタの表面に形成された転換層と周囲環境との間の接触面積を示すことを特徴とする電極。

【請求項 2】

前記金属ワイヤの繊維はウーブン、非ウーブン、またはニット繊維であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

活物質の転換層で被覆された前記繊維電極のファイバまたはワイヤの断面の等価直径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$  から  $1\text{ mm}$  の間であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記電子コレクタの前記遷移金属は、ニッケル、コバルト、マンガン、銅、クロム、及び鉄から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5】

前記遷移金属化合物は、カルコゲニド及びハロゲン化合物から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 6】

前記遷移金属化合物は、酸化物から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記遷移金属 (M) の化合物は、 $x$  が  $1 \leq x \leq 3$  であり、 $y$  が  $1 \leq y \leq 5$  である化学式  $M_x O_y$  から選択され、または化学式  $A B_2 O_4$  のスピネル構造、及び三二酸化物  $M' O_3$  から選択され、ここで、 $A$  は  $Fe, Mn, Cr, Ni, Co$ 、及び  $Cu$  よりなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属であり、 $B$  は  $Fe, Cr$ 、及び  $Mn$  よりなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属であり、及び、 $M'$  は  $Fe, Mn, Cr, Ni, Co$  及び  $Cu$  から選択される少なくとも一つの遷移金属であることを特徴とする請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】

前記遷移金属化合物は化学式  $Fe_{x'} Cr_{y'} Mn_{z'} O_4$ 、及び  $Cr_2 O_3$  から選択され、ここで、 $x'$  は  $0 \leq x' \leq 1$ 、 $z'$  は  $0 \leq z' \leq 1$ 、及び  $x' + y' + z' = 3$  であることを特徴とする請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】

前記電気化学的活物質は、厚さが  $30\text{ nm}$  から  $15000\text{ nm}$  の間の厚さを有する転換層の形態で、前記電子コレクタの表面を完全に被覆していることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 10】

前記電子コレクタはステンレススチールから作られていることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 10 のいずれか一項に記載の前記シート状の繊維電極を備えた電気化学的半蓄電池であって、前記電極の全体表面はセパレータで被覆され、前記セパレータは、前記繊維電極の開口の少なくとも  $50\%$  を前記セパレータによって閉塞させないように保護することを特徴とする電気化学的半蓄電池。

【請求項 12】

前記セパレータは陽イオンポリマーを備えていることを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学的半蓄電池。

【請求項 13】

電気化学的蓄電池であって、

(i) 請求項 11 または 12 に記載の半蓄電池と；

10

20

30

40

50

( i i ) 前記半蓄電池の前記セパレータを含浸させる液体電解質と；  
( i i i ) 電解質で含浸された前記セパレータの表面を完全に被覆する半蓄電池と反対の極性の電極と；  
を備えたことを特徴とする電気化学的蓄電池。

【請求項 1 4】

( i ) セパレータを有するアノードを備えた請求項 1 1 または 1 2 に記載の半蓄電池と；  
( i i ) リチウム塩を含み、前記半蓄電池の前記セパレータを含浸させる液体電解質と；  
( i i i ) カソードとして、リチウムイオン挿入物質、及びポリマーバインダー及び、二次電子伝導体を備えており、電解質で含浸された前記セパレータの表面を被覆する混合物と；  
( i v ) アルミニウムから作られた前記カソードの電流コレクタと；  
を備えたことを特徴とする請求項 1 3 に記載の電気化学的蓄電池であって、  
前記電気化学的蓄電池がリチウムイオン蓄電池である、電気化学的蓄電池。

【請求項 1 5】

請求項 1 ないし 1 0 のいずれか一項に記載された電極を備えている超コンデンサ。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の蓄電池をバッテリーとして使用したハイブリッド自動車、電気自動車、または携帯デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はナノ構造表面を有し金属ファイバ及び／またはワイヤの繊維 ( t e x t i l e ) に基づく新しい電極に関し、及びそのような電極を備えた半蓄電池及び蓄電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯用電子デバイスの市場における並外れた成長は、充電可能なバッテリーまたは蓄電池の分野における大きな競争をますます上流へ引き起こしている。輝かしい成長を経験した携帯電話に加えて、1 年あたり 2 0 % の増加を有するポータブルコンピュータはその電源供給システムの性能に対して新たな要求を求めている。これは、再充電可能なバッテリーを一般的にますます必要としているカムレコーダ、デジタル写真デバイス、C D プレイヤー、ワイヤレスデバイス、及び多くの玩具の市場における発展にも加えられる。最後に、2 1 世紀は、熱機関からの汚染物質排出や温室効果を考慮して次第に厳しくなった国際規制の結果により出現した電気自動車、ハイブリッド自動車、及び電力網 ( p o w e r g r i d ) で再充電可能なハイブリッド自動車、の大きな発展を予想している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】 仏国特許出願公開第 2 8 7 0 6 3 9 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

電子デバイスの新世代は、増大した自立性、対象物の最小化を可能にする柔軟な形態で同時に薄い蓄電池の発展を必要としている。電気自動車、ハイブリッド自動車、及び電力網で再充電可能なハイブリッド自動車の市場に対して、従来の動力化ソリューションと競うための競争価格で、かつ同時に軽く、コンパクトで、安全である蓄電池を有することが重要である。

【0 0 0 5】

用語「リチウム金属」（またはLi金属）は一般的に、アノードまたは負極が金属を備え、電解質がリチウムイオンを含み、及びカソードまたは正極がリチウムと可逆的な電気化学反応をする少なくとも一つの物質を備えているような技術を定義している。リチウムと可逆的な電気化学反応をする物質は、例えば、リチウムを含むか、または含まない挿入物質（insertion material）である。電解質は液体であるか、またはリチウム塩に満ちたポリマーであるかに関わらず、一般的にリチウムイオンを含んでいる。後者の場合はドライポリマーとして一般的に呼ばれている。

【0006】

用語「リチウムイオン」（またはLiイオン）は一般的に、カソードがリチウムを備える挿入物質を具備し、アノードがリチウムと可逆的な電気化学反応をする少なくとも一つの物質を備えており、及び電解質はリチウムイオンを含んでいるような技術を定義している。リチウムと電気化学反応をする物質は、例えば、リチウムまたはカーボンを含むか、または含まない挿入物質である。電解質は一般的に、電解質が液体であるかまたは液体で充満されたポリマーの形態であるかに関わらず、リチウムイオンを含んでいる。後者の場合は、プラスチック電解質として一般的に呼ばれている。

【0007】

リチウム金属及びリチウムイオン技術は、電気自動車、ハイブリッド自動車、及び電力網で再充電可能なハイブリッド自動車の要求に対応することができるが、用いる物質の性質や十分な安全レベルを考慮するとコストは高いままである。

【0008】

Wh/kgで表される上記蓄電池の比エネルギー密度は、電力輸送、例えば電気自動車、電氣的自立性（再充電可能またはその他）を有したハイブリッド自動車または電気バスなどの適用に対してバッテリーの重要な制限が残っている。リチウムイオンタイプの最も主流なバッテリーは100から120Wh/kgの間の比エネルギー密度を有しており、利用する規模が大きくなるとコストも増大する。

【0009】

本出願人の出願である特許文献1は、電子コレクタを形成する金属と、電子コレクタの表面に、例えば酸化物のような化合物より成るナノ粒子を含む電気化学的活性「ナノ構造」物質の層の存在を特徴とする、リチウムイオンまたはリチウム金属蓄電池の電極を開示している。電気化学的活物質の特有の構造は、出力及び比エネルギー密度に関して改善された性能を可能にしている。

【0010】

しかしながら、これらのバッテリーの比エネルギー密度は、とりわけ電極の限られた比容量に起因して常に制限されている。

【0011】

バッテリーのkgあたりのWhで現されるこれらのバッテリーの比エネルギー密度は、電極のkgあたりのAhで現される正及び負極の比容量の増大関数である。言い換えると、負極の比容量の増加はバッテリーのエネルギー密度の増加を導く。負極の比容量は以下の式で表される。

【0012】

【数1】

$$C_m = C_s \frac{S_{geo}}{m_-} \quad (1)$$

【0013】

ここで、

$C_m$  は負極の比容量である（Ah/kg）。

$C_s$  は負極の表面容量である（Ah/m<sup>2</sup>）。

$S_{geo}$  は負極の幾何学的表面である（m<sup>2</sup>）。

$m$  は負極の質量である ( k g )。

【 0 0 1 4 】

本願で「幾何学的表面」との用語は、金属繊維の巨視的規模で寸法を参照する繊維電極を示すために用いられる。この幾何学的表面は繊維構造、すなわちそれを構成するワイヤの数、形及び大きさ、または繊維模様のサイズ、から独立している。

【 0 0 1 5 】

負極の表面容量は以下の式で表される。

【 0 0 1 6 】

【数 2】

$$C_s = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}} \quad (2)$$

10

【 0 0 1 7 】

ここで、

$C$  は負極の容量である ( A h )。

$S_{dev}$  は負極の展開表面 ( developed surface ) である (  $m^2$  )。

$S_{geo}$  は負極の幾何学的表面である (  $m^2$  )。

【 0 0 1 8 】

「展開表面」との用語は、微視的規模での金属繊維の表面、言い換えると、金属ワイヤ ( 電子コレクタ ) と ( 転換層の形成前の ) 周囲環境との間の実際の接触面、または金属ワイヤの表面に形成された転換層と周囲環境との間の接触面を示している。この表面は  $m^2$  で現される。

20

【 0 0 1 9 】

BET法によって決定され、「展開表面」と「幾何学的表面」との間の比に一致する、 $m^2 / m^2$  で表される「比表面積」を介して前記金属繊維は特性化もされる。

【 0 0 2 0 】

式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) を結合して以下の式を導く。

【 0 0 2 1 】

【数 3】

$$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-} \quad (3)$$

30

【 0 0 2 2 】

比  $C / S_{dev}$  の値は電極に存在する電気化学的活物質の化学的性質、及び厚さに関連している。実際に、それは活物質の単位質量当たりの容量 (  $C / m_{ma}$  )、及び単位展開表面当たりの活物質の質量 (  $m_{ma} / S_{dev}$  ) の積として書かれうる。

【 0 0 2 3 】

【数 4】

$$C_{m-} = \frac{C}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$

40

【 0 0 2 4 】

活物質の単位質量当たりの容量 (  $C / m_{ma}$  ) は、電極で発生する電気化学的反応に対する反応式に含まれる電子の数に比例している。それは電気化学的活物質の化学的性質によって固定される。

【 0 0 2 5 】

単位展開表面当たりの活性物質の質量 (  $m_{ma} / S_{dev}$  ) は、電気化学的活物質の厚

50

さと活物質の密度の積に一致する。それ故、層の厚さを決定する活物質の化学的性質、及びその製造方法によって固定される。

【0026】

本出願人は、特許文献1で開示されているような電気化学的に活性で、ナノ構造な物質の層を備える金属ファイバ及び/またはワイヤ(電子コレクタ)に基づく繊維の形態で蓄電池の電極の一つを構成することによって、リチウムイオンまたはリチウム金属タイプの蓄電池に対する電極の比容量を増加させ、及びその結果、これらの蓄電池のエネルギー密度を増加させる手段を発見している。

【0027】

実際にそのようなリチウムイオンまたはリチウム金属蓄電池の電極の一つを繊維型の構造とする選択は、活物質の層の化学的性質及び所定の厚さに対して、電極の質量当たりの電子コレクタと電気化学的活物質の間の接触領域( $S_{d \ e \ v} / m$ )の大きな増加を可能とする。

【課題を解決するための手段】

【0028】

それ故、本発明の課題はリチウムイオンまたはリチウム金属蓄電池に対する電極であって、

(a) 周期表の第I V族から第X I I族の一つ以上の遷移金属を含む電子コレクタと;

(b) ナノ粒子または該ナノ粒子のクラスタを含むナノ構造転換層の形態で前記電子コレクタの表面上に存在する電気化学的活物質であって、前記ナノ粒子は1から1000nmの間、好ましくは10から300nmの間の平均直径を有しており、前記電気化学的活物質は、前記電子コレクタ内に存在する少なくとも一つの前記遷移金属の化合物、または遷移金属を含んでいる電気化学的活物質と、を備えており、

前記電極は金属ファイバ及び/またはワイヤから形成される繊維であることを特徴としている。

【0029】

本発明の改良元となる特許文献1で述べられたように、電子コレクタ内に存在する少なくとも一つの遷移金属の化合物のナノ粒子を含むナノ構造層は、転換層、すなわち、基板金属表面の化学的または電気化学的な転換を介して得られた層である。そのような転換層の周知の利点は特に、基板に形成された表面層の良好な接着性、及びそのような層は初期金属のシンプルな工程によって製造されうる容易さである。金属表面処理技術で知られるこれらの利点に加えて、本発明の電極の微細な繊維構造に関連した特有の利点を生じる。これは、電気化学的活物質の形成の間に、電極の繊維構造を保護すること、すなわち、繊維の開口または模様がふさがれることによってそれらが消えてしまうことを引き起こさないことが不可欠だからである。繊維構造上に被覆物を堆積することによる電気化学的活物質被覆の形成は、そのような繊維構造の固有の利点を無効にしてしまうような繊維内の開口(織物)を閉じる重大なリスクを伴う。繊維の開口を閉じるこのリスクは、より小さな開口に対して明らかにより大きくなる。繊維の開口を閉じるリスクを制限させる金属でも他のどの物質でも無い転換層を形成することによる活物質の製造は、外側から導入され、このようにして、電極(電子コレクタ+活物質)の微視的寸法(ワイヤの直径及び間隔)は、最初に用いられる繊維のものと近似的に一致している。

【0030】

本発明による電極を形成するために用いられた金属ワイヤの繊維は、ウーブン(woven)、非ウーブン、またはニット(knitted)繊維であってもよい。好ましくはウーブン繊維である。

【0031】

本発明の電極を形成するために用いられる金属繊維は好ましくは、互いに比較的低い分離度で、非常に薄いワイヤから形成される。実際、ワイヤをより薄くするほど、上で定義されるように表面当たりのワイヤの数が大きくなり、BETの比表面積をより高くする(幾何学的表面 $m^2$ あたりの展開表面)。しかしながら、ワイヤの薄化は、ワイヤの引き伸

10

20

30

40

50

ばしのために用いられる金属または合金の能力によって制限される。クロム及びニッケルで合金にされた銅、アルミニウム、青銅、真ちゅう、及びいくつかのスティールは、それ自身がワイヤの引き伸ばしによく役立ち、及びそれ故、非常に薄いワイヤの形態で得られうる一方で、通常のスティールのような他の金属や合金は、ワイヤの引き伸ばしに対して難しく、数百マイクロメートルオーダと同等の直径を有する比較的薄いワイヤの形態を得ることが出来るだけである。

#### 【 0 0 3 2 】

一般的に言うと、初期繊維を形成する金属ファイバまたはワイヤ、または活性物質の転換層で被覆された繊維電極のワイヤの断面の等価直径は  $5 \mu\text{m}$  から  $1 \text{ mm}$  の間、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  から  $100 \mu\text{m}$  の間であり、及び特に  $15 \mu\text{m}$  から  $50 \mu\text{m}$  の間である。「等価直径」との用語はワイヤの断面積として同じ領域を有する円の直径を意味するものとして理解される。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明の電極を形成するワイヤの小さな等価直径は、蓄電池での利用を目的として、電極の質量を有利的に制限することを可能にしている。そのようにして、転換層で被覆された電子コレクタより成る本発明に従った電極は、幾何学的表面あたり  $1000 \text{ g/m}^2$  より小さく、好ましくは  $10$  から  $500 \text{ g/m}^2$  の間の単位面積質量を有利的に有している。

#### 【 0 0 3 4 】

序文で述べられたように、本発明の主な目的は、最小の電子コレクタ質量（金属原材料に関連したコスト減少）、及び最小のバルク（蓄電池の最小化）に対して最大の活性表面を有するリチウムイオンまたはリチウム金属蓄電池に対する電極を提供することである。上述したような金属繊維を用いることによって、出願人は、電極の幾何学的表面あたり  $2$  から  $100 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 、好ましくは  $20$  から  $80 \text{ m}^2/\text{m}^2$  の間の比表面積（単位表面あたりで現される）、または電極の単位質量あたり  $10^{-3}$  から  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $10^{-2}$  から  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  の間の展開表面を有する電極を製造することに成功した。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明による電極は、主にその繊維構造に至る出願人の特許文献 1 によって開示及び請求されたものと区別される。電子コレクタ及び転換層の化学組成に関して、本発明の電極の技術的特性は、本発明で開示されるワイヤの引き伸ばし及びウーブンとなる適切な能力を有した金属及び合金から選ばれる必要があることを除いて、特許文献 1 で開示されたものと類似している。

#### 【 0 0 3 6 】

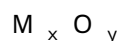
本発明の好ましい実施形態において、電子コレクタの前記遷移金属はニッケル、コバルト、マンガン、銅、クロム、及び鉄から選ばれ、好ましくは鉄及びクロムから選ばれる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明による電極の活物質を形成する転換層の形成の間に、これらの金属は、以下でより詳細に開示される適切な工程によって前記遷移金属の化合物に転換される。この化合物は好ましくは無機化合物であり、有利的にはカルコゲニド及びハロゲン化合物から選択され、好ましくはカルコゲニド（酸素、硫黄、セレン、テルル）から選択され、転換層に存在する金属化合物は特に好ましくは金属酸化物である。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明の特に好ましい実施形態において、遷移金属化合物は以下の化学式である。



ここで、 $x$  は  $1$  から  $3$  であり、 $y$  は  $1$  から  $5$ 、好ましくは  $1$  から  $4$  である。 $M$  は少なくとも一つの遷移金属である。この化合物は好ましくは、スピネル構造  $\text{AB}_2\text{O}_4$  よりなる群、及び/または三二酸化物  $\text{M}'_2\text{O}_3$  よりなる群から選択される。ここで、 $A$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Cu}$  よりなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属であり、 $B$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$  及び  $\text{Mn}$  よりなる群から選択される少なくとも一つの金属であり、 $M'$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Cu}$  よりなる群から選択される少なくと

10

20

30

40

50

も一つの遷移金属である。

【0039】

前記遷移金属化合物は特に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  か、または以下の化学式に一致する化合物である。



ここで、 $x'$  は  $0 < x' \leq 1$ 、 $z'$  は  $0 < z' \leq 1$  であり、 $x' + y' + z' = 3$  である。

【0040】

Mの価数は好ましくは2または3に等しく、特に3に等しい。化学式  $\text{Fe}_x \cdot \text{Cr}_y \cdot \text{Mn}_z \cdot \text{O}_4$  の化合物は、例えば化学式  $\text{Fe}_x \cdot \text{Cr}_{1-x} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$  を包含する。こ

10

【0041】

前に述べたように、本発明の繊維電極の転換層は、平均直径が1から1000nm、好ましくは10から300nmの間を有するナノ粒子を含む「ナノ構造」層である。そのようなナノ構造層は荒さや多孔質構造で区別され、ナノ粒子を少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%含んでいる。

【0042】

繊維電極の転換層において、前記ナノ粒子は好ましくは再配置され及び互いにクラスタ化される。前記クラスタは好ましくは1から10000nm、特に10から3000nmの間の平均サイズを有する。ナノ粒子クラスタに基づく前記多孔質構造は、例えば走査型電子顕微鏡によって実証される。

20

【0043】

前記転換層（電気化学的活物質）は、電子コレクタの表面を好ましくは完全に被覆し、好ましくは厚さが30nmから15000nm、特に30nmから12000nmの間を有する。

【0044】

一つの特に有利な実施形態に従って、電子コレクタはクロムを含む合金、例えば鉄とクロムの合金から形成された繊維である。前記電子コレクタは好ましくはステンレススチールから作られる。

【0045】

上述したようなナノ構造転換層の形成の後で、リチウムイオンまたはリチウム金属蓄電池の電極として用いることのできる遷移金属に基づく金属繊維は従来技術で知られており、及び市場、例えば以下の種類、プレーン・スクウェア・ウィーブ (plain square weave)、ツイル・スクウェア・ウィーブ (twill square weave)、プレーン・ウェフト・リブ (plain weft rib)、ツイル・ウェフト・リブ (twill weft rib)、プレーン・ワープ・リブ (plain warp rib)、ツイル・ワープ・リブ (twill warp rib) をもとに手に入れられる。

30

【0046】

ナノ構造転換層の形成は、特許文献1において開示されている。前記文献で利用された処理は、さらなる予防または修正もなく上述した金属繊維に適用できる。前記転換処理は、例えば、還元性、中性または酸化性雰囲気での高温加熱処理である。これらの処理は当業者に周知の処理であり、共通に利用される。

40

【0047】

前記処理は、例えば、水素内で温度が500から1000の間、好ましくは600から800の間、例えば700近くで、1時間から16時間の処理であってもよい。

【0048】

前記処理は、例えば、空気内で温度が600から1200、好ましくは800から1150の間、例えば1000近くで1分から16時間の加熱処理であってもよい。

【0049】

50



前記酸化または還元加熱処理の最後に形成された転換層は、本発明の繊維電極に求められる最終的なナノ構造をした構造を一般的に有していない。電極の最終的なナノ構造、すなわちナノ粒子の形成は、蓄電池の最初の放電の間にだけ起こる。繊維電極がリチウム蓄電池内に組み込まれる前に、そのような放電を受けることはもちろん可能である。この最初の放電は、例えば、リチウム塩を含む有機電解質内で、リチウム電極に対して最大20 mVの電位差の低電流密度（電極の幾何学的表面の0.05から0.5 mA/cm<sup>2</sup>）で、リチウム電極に対して繊維電極を還元し、それから、リチウム電極に対して最大3000 mVの電位差の低電流密度（電極の幾何学的表面の0.05から0.5 mA/cm<sup>2</sup>）で前記繊維電極を酸化することによって達成される。

【0050】

10

本発明の課題は、加えて、上述したような繊維電極を含む電気化学的半蓄電池（half-accumulator）及び電気化学的蓄電池である。

【0051】

本発明による電気化学的半蓄電池は、前述したようなナノ構造転換層を有する繊維電極を備え、前記繊維電極は、バッテリー電極を分離する機能を保証する被覆物で表面全体が被覆されている。この被覆は蓄電池の二つの電極を電気的に分離するために設計される。このセパレータはさらに、少なくとも一つのリチウム塩を備える液体電解質で含浸されることが可能であるべきであり、それ故、好ましくは前記電解質によって膨張されうる多孔質構造またはポリマー構造を有する。本発明の電極の繊維構造に直接起因する利点、すなわち、大きな比容量と比エネルギー密度に転換する高い比表面積、を維持するために、この繊維構造がいつも半蓄電池内で見えるようにさせる方法でセパレータの堆積を実行することが必要となる。言い換えると、セパレータの堆積は電極を形成する金属繊維の開口または模様を塞いではならず、好ましくは、初期金属繊維における開口を少なくとも50%、特に70%、理想的には全てを保護しなければならない。これらの開口の前記閉塞または保護は、とりわけ堆積したセパレータの厚さに依存する。これは繊維電極の開口の少なくともいくつかの前記セパレータによって閉塞されないほど十分小さな厚さを有するべきである。

20

【0052】

そのようなセパレータの堆積は、浸漬、噴霧、または化学気相蒸着のような様々な方法によって実行することができるが、この被覆の堆積は好ましくは電気化学的手段、及び特に電気泳動という名で知られる技法によって実行される。被覆される金属構造またはワイヤが、堆積させる被覆の基本要素を含む水溶液内にカソードとして導入されるこの技法は、非常に複雑な形状を有していても、構造の表面全体を被覆する非常に薄く、均一で、連続的な堆積を実際に可能にしている。カソード方向、すなわち、被覆される構造またはワイヤに向かって移動させることを可能にするため、堆積される要素は正の電荷を有していなければならない。例えば、カソード上の堆積、及びポリマー化の後で不溶性ポリマーの被覆を形成できる陽イオンモノマーを利用することが知られている。

30

【0053】

本発明の半蓄電池の好ましい実施形態において、セパレータは、そのような陽イオンモノマー、好ましくは第4級アミン機能を有する陽イオンモノマーを含む水溶液から電気泳動によって堆積される。

40

【0054】

本発明の半蓄電池の好ましい実施形態において、セパレータは前に述べたように前記水溶液から電気泳動によって、ナノ構造転換層を有する繊維電極上に堆積される。しかしながら、前記水溶液から電気泳動によって、ナノ構造転換層を有する金属ファイバまたはワイヤ上へのセパレータの堆積を、前述したように、繊維構造を製造するためにウィービングまたはニット技術によりそれらが組み立てられる前に行う実施形態を考え付くことも可能である。

【0055】

セパレータで被覆された繊維電極で形成された上述の半蓄電池は、半蓄電池のセパレー

50

タを含浸させる液体電解質と、及び前記電解質によって含浸されたセパレータの表面を好ましくは完全に被覆している前記半蓄電池の電極と向かい合って対立する電極と、を備えている本発明の課題であり、前記半蓄電池は別の、電気化学的蓄電池内に組み込まれる。

【0056】

本発明のより好ましい実施形態において、前記蓄電池はリチウムイオン蓄電池であって、

- (i) セパレータを有するアノードを備えている上述したような半蓄電池と；
  - (ii) リチウム塩を含み、前記半蓄電池のセパレータを含浸する液体電解質と；
  - (iii) カソードとして、リチウムイオン挿入物質と、ポリマーバインダーと、及び二次電子導電体を備え、電解質で含浸されたセパレータの表面を被覆する混合物と；
  - (iv) 例えばアルミニウムで作られるカソードからの電流のコレクタと；
- を備えている。

【0057】

リチウムイオン蓄電池で用いられるリチウム塩を備える液体電解質は当業者には既に周知である。例として、リチウム塩を  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、及び  $\text{LiBF}_6$  として言及することが可能である。前記塩はより好ましくは  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_6$  である。

【0058】

一般的に、前記塩は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、及びエチレンカーボネートのさまざまな比率の混合物よりなる無水有機溶媒内に一般的に溶解されている。そのようにして、前記電解質は当業者に周知のように、少なくとも一つの環式または非環式カーボネート、好ましくは環式カーボネートを一般的に備えている。例えば、前記電解質は、EC（エチレンカーボネート）と、DMC（ジメチルカーボネート）と、及び  $\text{LiPF}_6$  の塩と、1モルの塩及び溶媒の重量に対して50% / 50%の溶液と、を備えるメルク（Merck）社の市販の化合物LP30である。

【0059】

リチウムイオン蓄電池のカソードは、例えば既知の方法で、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  または  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  または  $\text{LiMX}_2$  型の化合物のような少なくとも一つのリチウムイオン挿入物質を備えている。ここで、Mは遷移金属であり、Xはハロゲン原子を表している。

【0060】

前に説明したものと対照的に、繊維電極上へのセパレータの堆積に対して、反対電荷の電極、特にリチウムイオン蓄電池のカソードを形成する物質の堆積の後で、前記電極の前記繊維構造が常にはっきり見えることは必須ではない。言い換えると、繊維電極の電荷とは反対の極性を有する電極を形成する物質は、半蓄電池の少なくともいくつかの開口または模様を満たし、蓄電池はそれから、各々が上述した繊維構造を含んでいる連続的なシートまたはシートの集積体の形をして見える。

【0061】

本発明の蓄電池の一つの具体的な実施形態において、前記蓄電池は、電極とセパレータ機能、すなわち、半蓄電池機能だけでなく、反対極性の電極に対して電流コレクタの機能も提供する繊維構造を備えている。前記半蓄電池機能はそれから、例えば、繊維構造のワイプワイヤによって提供され、及び、反対極性の電極に対する電流コレクタの機能は、ウェフトワイヤによって提供されるか、またはその逆によって提供される。この場合、前記ワイプワイヤは、前に述べたように、周期表のIV族からXII族の一つ以上の遷移金属よりなり、ナノ構造転換層を有して、及び、セパレータ被覆でオーバレイされた金属ワイヤである。ウェフトワイヤは、例えばアルミニウムで作られた正電極に対して電流コレクタとして働くことが可能な金属ワイヤである。

【0062】

それ故、本発明の課題はさらにリチウムイオン蓄電池であって、

10

20

30

40

50

( i ) ( a ) 周期表の第 I V 族から第 X I I 族の一つ以上の遷移金属を含み、1 から 1 0 0 0 n m の平均直径を有するナノ粒子を含むナノ構造転換層を有し、及び、前記遷移金属の少なくとも一つの化合物を含み、負極機能を提供する金属ワイヤであって、セパレータによってその表面全体が被覆されている金属ワイヤ ( a ) と；正電極に対する電子コレクタとして適した金属ワイヤ ( b ) と、の二つを備えた繊維構造と、

( i i ) リチウム塩を含み、前記半蓄電池のセパレータを含浸させる液体電解質と、

( i i i ) カソードとして、リチウムイオン挿入物質、ポリマーバインダー、及び二次電子伝導体を備えた混合物であって、電解質 ( i i ) で含浸された前記セパレータを備えている前記繊維構造 ( i ) の表面全体を被覆する混合物と、

を備えたリチウムイオン蓄電池である。

10

#### 【 0 0 6 3 】

本発明の課題は、加えて、前に述べたように、ハイブリッド自動車（再充電可能またはその他）、電気自動車、携帯デバイス、及び固定された応用システム ( s t a t i o n a r y a p p l i c a t i o n s ) に対するバッテリーとしての蓄電池の利用である。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明の課題は最終的に、本発明による繊維電極を備えた超コンデンサである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 6 5 】

【図 1】図 1 A は本発明による半蓄電池の上から見た略図であり、図 1 B は図 1 A の線 A A ' を介した断面図である。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 6 6 】

そのような半蓄電池 2 0 0 は、一般的に図 1 A 内のその断片に見られる繊維形態で、その表面上に活物質の層 1 0 1 が形成されている電子コレクタ 1 0 0 を備えている。活物質のこの層は、コレクタ 1 0 0 を例えば高温の空気で加熱処理することによって製造される。前記コレクタ 1 0 0 は一般的にステンレススチールで作られる。コレクタ 1 0 0 の構成要素であるクロム ( C r )、鉄 ( F e )、及びマンガン ( M n ) は、ナノ粒子の形態で主にクロムに基づく酸化物を形成するために、空気で酸素 ( O <sub>2</sub> ) と反応する。カーボンブラックのような二次電子伝導体、バインダー、または他の金属のような追加の物質は加えられない。一般的に電気泳動工程によって、金属繊維のワイヤの表面を転換層で完全に覆う薄いフィルムの形態で、コレクタ 1 0 0 及びナノ構造化した転換層 1 0 1 上にセパレータフィルム 1 0 2 が堆積される。この被覆 1 0 2 は繊維の開口 1 0 3 を閉塞しないように堆積され、これは図 1 で識別できる。リチウムイオンバッテリーに対して、このセパレータは液体電解質で含浸させることができるという特定の特性を有している。

30

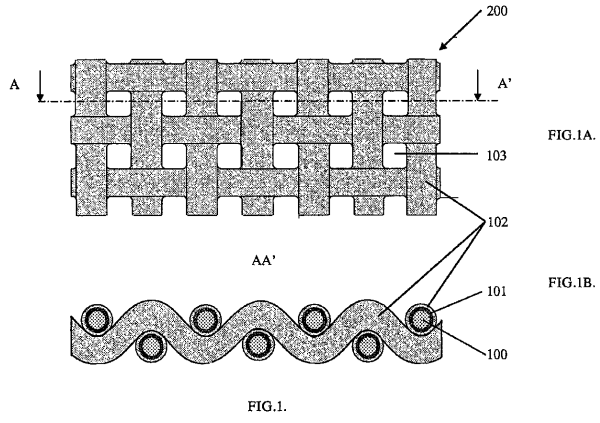
#### 【符号の説明】

#### 【 0 0 6 7 】

- 1 0 0 コレクタ
- 1 0 1 ナノ構造転換層
- 1 0 2 セパレータフィルム
- 1 0 3 開口
- 2 0 0 半蓄電池

40

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/75</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/75</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>2/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>2/16</i>	<i>P</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/22</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/22</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/66</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/66</i>	

(72)発明者 エロディー・ヴィダル  
フランス・77690・モンティグニー・シュール・ロワン・リュ・オルジアッツィ・54

(72)発明者 ステファーン・ラスコー  
フランス・77300・フォンテーヌブロー・リュ・ペランジェ・1

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 国際公開第2005/114766(WO, A2)  
特開平09-045334(JP, A)  
特開平09-143510(JP, A)  
特開平01-239770(JP, A)  
特開平07-065819(JP, A)  
特開2001-110445(JP, A)  
特開2003-317794(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
*H 0 1 M* 4/00 - 4/66  
*H 0 1 M* 4/75  
*H 0 1 M* 10/00  
*H 0 1 M* 2/16  
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)