

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6129871号
(P6129871)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/054	(2010.01)	HO 1 M	10/054
HO 1 M	10/0566	(2010.01)	HO 1 M	10/0566
HO 1 M	10/0565	(2010.01)	HO 1 M	10/0565
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36

A

請求項の数 16 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-551352 (P2014-551352)
(86) (22) 出願日	平成25年4月17日 (2013.4.17)
(65) 公表番号	特表2015-515081 (P2015-515081A)
(43) 公表日	平成27年5月21日 (2015.5.21)
(86) 國際出願番号	PCT/JP2013/061961
(87) 國際公開番号	W02013/157660
(87) 國際公開日	平成25年10月24日 (2013.10.24)
審査請求日	平成27年4月17日 (2015.4.17)
(31) 優先権主張番号	13/449,195
(32) 優先日	平成24年4月17日 (2012.4.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	13/523,694
(32) 優先日	平成24年6月14日 (2012.6.14)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	000005049 シャープ株式会社 大阪府堺市堺区匠町1番地
(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORKS PATENT & TRADEMARKS INC.
(72) 発明者	ル ユーハオ アメリカ合衆国 ワシントン州 98607, カマス, ノースウェスト パシフィック リム ブールバード 5750 シャープ ラボラトリーズ オブ アメリカ インコーポレイテッド内

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヘキサシアノ金属酸塩正極、および非金属負極を備える、アルカリイオン電池およびアルカリ土類金属イオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘキサシアノ金属酸塩正極、および非金属負極を備える電池であって、以下の構成；
集電体上を覆うヘキサシアノ金属酸塩の粒子を備える正極であって、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、 $A'_{n} \cdot A_m M_1_x M_2_y (CN)_z$ の化学式で示され、かつ、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有する、正極、

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

M 1 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

M 2 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

m は、0.5 ~ 2 の範囲の値であり、

x は、0.5 ~ 1.5 の範囲の値であり、

y は、0.5 ~ 1.5 の範囲の値であり、

n' は、0 ~ 2 の範囲の値である、

A' の陽イオンを伝導し得る電解質、

非金属の負極、および、

10

20

上記正極と上記負極とを分離するイオン透過膜、
を含み、上記 A の陽イオンが、 X イオンであり、上記 X が、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択される、電池。

【請求項 2】

上記 M 1 の金属が、上記 M 2 の金属が選択される群を構成する金属と同じ金属からなる群から選択され、かつ、上記 M 2 の金属とは異なる金属である、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

上記電解質が、非水系電解液およびゲル電解液からなる群から選択される、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

上記イオン透過膜が、 X イオン透過膜であり、

上記電解質が、 X 可溶性の非水系電解液である、請求項 1 に記載の電地。

10

【請求項 5】

上記正極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、 $n' = 0$ である化学式： $\text{A}_m \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ で示されるものである、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

上記正極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、 $m = 0$ である化学式： $\text{A}'_{n'} \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ で示されるものであり、

上記負極は、 A の陽イオンを含んでおり、

上記イオン透過膜は、 A の陽イオンに対して透過性である、請求項 1 に記載の電池。

20

【請求項 7】

上記電池は、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と結合している炭素 (C) を含み、

上記炭素 (C) と上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子との結合が、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 8】

ヘキサシアノ金属酸塩正極、および非金属負極を備える電池であって、以下の構成；

集電体上を覆うヘキサシアノ金属酸塩の粒子を備える正極であって、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、 $\text{A}'_{n'} \text{A}_m \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ の化学式で示され、かつ、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有する、正極、

A の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

30

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

M 1 は、2 倍の状態の金属および3 倍の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

M 2 は、2 倍の状態の金属および3 倍の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

m は、0 . 5 ~ 2 の範囲の値であり、

x は、0 . 5 ~ 1 . 5 の範囲の値であり、

y は、0 . 5 ~ 1 . 5 の範囲の値であり、

40

n' は、0 ~ 2 の範囲の値である、

A の陽イオンを伝導し得る電解質、

非金属の負極、および、

上記正極と上記負極とを分離するイオン透過膜、

を含み、

上記正極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、 $m = 0$ である化学式： $\text{A}'_{n'} \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ で示されるものであり、

上記負極は、 A の陽イオンを含んでおり、

上記イオン透過膜は、 A の陽イオンに対して透過性である、電池。

【請求項 9】

50

ヘキサシアノ金属酸塩正極、および非金属負極を備える電池であって、以下の構成；
集電体上を覆うヘキサシアノ金属酸塩の粒子を備える正極であって、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、 $A'_{n'} \cdot A_m M_1_x M_2_y (CN)_6$ の化学式で示され、かつ、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有する、正極。

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

M_1 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

M_2 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

m は、0.5～2の範囲の値であり、

x は、0.5～1.5の範囲の値であり、

y は、0.5～1.5の範囲の値であり、

n' は、0～2の範囲の値である、

A' の陽イオンを伝導し得る電解質、

非金属の負極、および、

上記正極と上記負極とを分離するイオン透過膜、

を含む電池であって、

上記電池は、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と結合している炭素(C)を含み、

上記炭素(C)と上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子との結合が、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される、電池。

【請求項10】

請求項1に記載の電池のヘキサシアノ金属酸塩正極を作製するための方法であって、以下の工程を含む方法；

$A'_{n'} M_1_x M_2_y (CN)_6$ の化学式で示され、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有し、不純物および H_2O を含んでいる、乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子を提供する工程、

A' は、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

M_1 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

M_2 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

n は、0.5～2の範囲の値であり、

x は、0.5～1.5の範囲の値であり、

y は、0.5～1.5の範囲の値である、

上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と、バインダーおよび電子伝導体の粉末とを、低沸点の溶媒中にて、混合する工程、

上記混合物を乾燥させ、 $A'_{n'} M_1_x M_2_y (CN)_6$ のペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングして、正極を作製する工程、

上記ペーストを乾燥させる工程、

アルカリカチオン、アルカリ土類のカチオンからなる群から選択される塩を含んでいる、有機物の第1の電解液中に上記正極を浸漬する工程、

上記正極と第1の対電極との間の第1の電解液において、第1の電界を受容する工程、

上記第1の電界に応じて、同時に A' の陽イオン、不純物及び水分子が上記ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造内の隙間から除去される工程、

上記正極上を覆う、 $A'_{n'} \cdot M_1_x M_2_y (CN)_6$ 、 $n' < n$ の化学式で示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程。

【請求項11】

10

20

30

40

50

$A'_{n} \cdot M_1^x M_2^y (CN)_6$ を作製する工程に続く、Aの陽イオンを有する塩を含んでいる有機物の第2の電解質中に上記正極を浸漬する工程であって、Aは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択される、工程。

上記正極とA元素を含んでいる第2の対電極との間の第2の電解液において、第2の電界を受容する工程。

上記第2の電界に応じて、 $A'_{n} \cdot M_1^x M_2^y (CN)_6$ の結晶構造の上記隙間の中へAの陽イオンを添加する工程、および、

化学式 $A'_{n} \cdot A_m M_1^x M_2^y (CN)_6$ で示され、mは、0.5~2の範囲の値であるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を用いて、正極を作製する工程、を更に含む、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と、上記バインダーおよび上記電子伝導体の粉末とを混合する工程が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤーおよびグラフェンからなる群から選択され、5nm~10μmの範囲の粒径を有する、電子伝導体の粉末を混合する工程を含んでいる、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

$A'_{n} M_1^x M_2^y (CN)_6$ の化学式で示され、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を備え、不純物およびH₂Oを含んでいる、乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子を提供する工程が、以下の工程を含んでいる、請求項10に記載の方法：

上記のヘキサシアノ金属酸塩の合成中に、導電性の炭素を添加する工程、

炭素-ヘキサシアノ金属酸塩($A'_{n} M_1^x M_2^y (CN)_6$)構造体を収集する工程、

上記炭素-ヘキサシアノ金属酸塩($A'_{n} M_1^x M_2^y (CN)_6$)構造体を脱イオン水にて洗浄する工程、

上記炭素-ヘキサシアノ金属酸塩構造体を乾燥させる工程。

【請求項14】

請求項1に記載の電池の非金属負極を作製する方法であって、以下の工程を含んでいる方法：

乾燥した非金属の電極用粉末を提供する工程、

上記乾燥した非金属の電極用粉末と、バインダーおよび電子伝導性粉末とを、低沸点の溶媒中にて混合する工程、

ペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングして、負極を作製する工程、

上記ペーストを乾燥させる工程、

金属イオンを有する塩を含んでいる第1の有機物電解液中に、上記負極を浸漬する工程、

上記負極と、金属の第1の対電極との間の上記電解液において第1の電界を受容する工程、

上記第1の電界に応じて、上記負極上にて、金属固体電解質中間(SEI)層を作製する工程。

【請求項15】

上記SEI層を作製する工程に続いて、上記負極と上記第1の対電極との間の上記第1の電界とは極性が反対である、第2の電界を受容する工程、

上記SEI層を維持しながら、上記負極から金属イオンを除去する工程、をさらに含んでいる、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

上記負極上にて上記金属のSEI層を作製する工程が、炭素、酸素、水素および上記の元素の組合せからなる群から選択される追加の元素を用いて、SEIを作製する工程を含んでいる、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、電気化学セル、並びに、より詳しくは、ヘキサシアノ金属酸塩正極および非金属負極から形成されるアルカリイオン電池またはアルカリ土類イオン電池に関する。

【0002】

本発明はまた、電気化学セル、並びに、より詳しくは、炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の電池の電極を作製するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換し、かつ、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する電気化学セルである。電池のエネルギー密度は、その電圧および電荷容量によって決定される。リチウムは、-3.04 V vs H₂ / H⁺ の最も低い負のポテンシャルを有し、3860 milli-amp-hours per gram (mAh/g) という、最も大きい重量当たりの容量 (gravimetric capacity) を有する。それらの高いエネルギー密度のために、リチウムイオン電池は、携帯型の電子機器の革命を主導することとなった。しかしながら、リチウム金属の高いコストが、大量のエネルギーを蓄電するデバイスとしてリチウム電池を市販することに対する問題となっている。その上、リチウムおよび鉱物として埋蔵されているリチウムに対する需要によって、代替物としての他の種類の金属イオン電池を確立する必要性が高まっている。

【0004】

リチウムイオン (Liイオン) 電池は、正極 (正極電極) および負極 (負極電極) の材料としてリチウム含有化合物を使用する。電池が1サイクル動作する際、リチウムイオン (Li⁺) は、その正極と負極の間を移動する。Liイオン電池は、セルが充電される際および放電する際に、リチウムイオンが正極と負極との間を「揺れ動く (rock)」ので、ロッキングチャーバッテリーと呼ばれている。正極 (正極電極) の材料は、典型的には、アルミニウムの集電体上における、層状構造を有する金属酸化物 (例えば、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO₂))、または、トンネル型の構造を有する材料 (例えば、リチウムマンガン酸化物 (LiMn₂O₄)) である。負極 (負極電極) の材料は、典型的には、銅の集電体上における、黒鉛型の炭素であり、また、層状の材料もある。充放電プロセスにおいて、リチウムイオンは、活物質における構造内の隙間に導入されるか、あるいは、構造内の隙間から放出される。

【0005】

リチウムイオン電池と同様に、金属イオン電池は、電極材料として金属イオンのホスト化合物を使用し、当該電極材料中を金属イオンは容易かつ可逆的に移動できる。Li⁺イオンに関して、Li⁺イオンは、全ての金属イオンのうちで、最も小さい半径を有する金属イオンの1つであり、多くの材料 (例えば、層状のLiCoO₂、オリビン型構造のLiFePO₄、スピネル構造のLiMn₂O₄等) の隙間に適合できる。大きなサイズを有する他の金属イオン (例えば、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、等) は、何回かの充電 / 放電サイクルにおいて、Liベースの内位添加化合物をひどく歪め、それらの構造を破壊する。それゆえに、大きな構造内の隙間を有する新たな材料が、金属イオン電池における上記金属イオンのホストとして使用されることが必要となるだろう。

【0006】

図1は、金属イオン電池における、大きな隙間を有する電極材料の骨組みを示す (従来技術)。示されるように、これらの材料内の大きな隙間が、水分子および不純物のイオンを容易に吸収することは、避けられない。水分子はまた、電極材料内の格子位置を占めている。これらのオープンスペースは、大きな金属イオンのインターラーションに非常に適しているが、上記の水分子および不純物のイオンが、その電気化学的性能を低下させる。この例において、立方晶 / 正方晶 / 六方晶の骨組みを備えるブルシアンブルーの類似物質 (PbS) は、Na⁺ / K⁺ のイオンをその骨組み内にて容易にかつ可逆的に移動させ

10

20

30

40

50

ることを可能とする、隙間のある「ゼオリチック」格子を有する。

【0007】

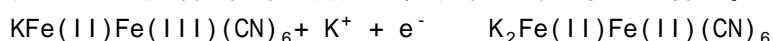
図2は、ブルシアンブルーおよびその類似物質の結晶構造を示す（従来技術）。それらの一般的な分子式は、 $AM_1M_2(CN)_6 \cdot zH_2O$ であり、当該分子式において、4面体型に配位されるAは、アルカリイオンまたはアルカリ土類イオンであり、M1およびM2は、金属イオンである。M1およびM2の金属は、3次元的にチエッカーボード状のパターンに配列され、2次元パターンを示す。結晶構造は、 ABX_3 のペロブスカイトの結晶構造に類似する。M1およびM2の金属イオンは、Bの位置に規則正しく配列する状態で存在する。M1のイオンは、CN⁻基の窒素末端に、8面体型に配位され、M2のイオンは、CN⁻基の炭素末端に配位される。M1のイオンとM2のイオンとは、C-Nによって結合されており、大きな隙間を有するブルシアンブルーの骨組みを形成する。
10

【0008】

M1とM2との割合は、任意の値であり得る。シアンの配位子(C-N)は、M1およびM2を8面体型に配位し、大きな隙間を有する立方体型の骨組みを構成する。「A」にあたる金属イオンまたは分子は、上記の隙間の中に位置し、局所的な電荷のバランスをとり得る。ブルシアンブルーおよびその類似物質におけるA:M1:M1:H₂Oの割合は、正確には1:1:1:0ではないが、簡単にするために、 $AM_1M_2(CN)_6$ の典型的な化学式を本明細書では用いる。 $AM_1M_2(CN)_6$ の典型的な化合物には、ブルシアンホワイト($K_2Fe(II)Fe(III)(CN)_6$)、ブルシアンブルー($KFe(II)Fe(III)(CN)_6$)、ベルリングリーン($Fe(II)Fe(III)(CN)_6$)およびそれらの類似物質が挙げられる。C-Nにおける結合双極子モーメントは、およそ3.0 Debyeであり、当該結合双極子モーメントは、上記の骨組み内において異なる спин状態のM1およびM2のイオンの配列(ordering)を形成する。 $AM_1M_2(CN)_6$ の物質は、光学的、磁気的および電気化学的において、種々の興味深い機能を示している。
20

【0009】

電極の構成要素として $AM_1M_2(CN)_6$ を有する電気化学セルにおいて、(1)酸化還元対が、上記の構造中に存在する場合、(2)イオンが、上記の構造の中へ/外に移動し得る場合、(3)電子が、その電荷を中性になるようにバランスをとるために移動し得る場合、に限り、電気化学的な反応が発生する。例えば、ブルシアンブルー内において発生する電気化学的な反応は、以下の式で示され得る。：
30



ブルシアンブルーにおいて、酸化還元対は、 Fe^{2+}/Fe^{3+} である。還元反応において、 Fe^{3+} イオンは、電子を得て、 Fe^{2+} にまで還元され、カリウムイオンは、電荷のバランスをとるために、上記化合物の構造内の隙間へ移動する。一旦、イオンの拡散または電子の伝導が非常に遅くなると、反応電圧は、平衡状態から逸脱し(過電圧)、 $V = V_{eq} - V_{over}$ (「 V_{eq} 」は、電気化学的な反応の平衡電位であり、「 V_{over} 」は、過電圧である)の電圧を示す。イオンまたは電子のより遅い移動が、結果として高い過電圧および低い反応電圧を招く。電池に関して、そのエネルギーは、 $E = V \times I = (V_{eq} - V_{over}) \times I$ (ここで、「I」は、電流である)で示される。高い過電圧および小さい電流は、結果として電気化学的な反応における低出力を招く。
40

【0010】

$AM_1M_2(CN)_6$ の物質は、イオンがその格子内およびその格子外へ容易に移動し得る大きな構造内の隙間を有する。イオンの移動は、電気化学的な反応における動力学的なパラメータに影響を及ぼす限定要因ではない。一方、 $AM_1M_2(CN)_6$ は、価電子帯と伝導帯との間に大きなバンドギャップを有する。このことは、 $AM_1M_2(CN)_6$ が、導電伝導性が非常に乏しいことを意味する。例えば、乾燥したブルシアンブルーは、絶縁体であり、ブルシアンホワイトおよびベルリングリーンは、半導体である。M1-N-C-M2の骨格に沿った遅い電子移動は、 $AM_1M_2(CN)_6$ を含んでいる系において、電気化学的な低出力という結果を招く。
50

【0011】

上記の大きな構造内の隙間は、大きなサイズのアルカリイオンまたはアルカリ土類イオン(A)のホストとなり得る。水分子はまた、P B の類似物質において、格子位置を占め得る。上記の隙間とつながっているイオンの経路は、溶媒和された、アルカリイオン(例えば、ナトリウム、カリウム) およびアルカリ土類イオン(例えば、マグネシウム、カルシウム) と大きさが類似しており、上記格子全体にわたるそれらのイオンの迅速な移動を可能としている。それゆえに、P B は、ナトリウム / カリウム / マグネシウム / カルシウムのイオン電池において電極材料として良好な選択である。それにもかかわらず、熱重量分析(T G) は、それぞれの P B 分子が、4 ~ 6 個の水分子を含んでいることを示している。これらの材料における、水および不純物のイオンの占有は、金属イオンのホストとなるための空間を間違いなく減少させ、結果として、これらの電極材料の容量を低下させる。それゆえに、K C u F e (C N)₆ は、85.2 mAh / g の理論的な容量を有しているが、その実際の容量は、60 mAh / g よりも小さい。加えて、水は、インターラーションされた金属イオンと反応し得、金属イオン電池のクーロン効率およびエネルギー効率を減少させ得る。従来、金属イオン電池に関して、ヘキサシアノ金属酸塩電極材料における大きな隙間および格子位置から水および不純物のイオンを除去する方法は報告されていない。結果として、ヘキサシアノ金属酸塩電極を有するたいていの金属イオン電池は、電解液として水溶液を使用する。これらの電池は、小さな比容量および低い電圧を有する。

【0012】

遷移金属のヘキサシアノ金属酸塩における開かれた隙間のある骨組みの構造は、アルカリイオンおよびアルカリ土類イオン(A_x)について、より迅速かつ可逆的なインターラーションのプロセスを提供する。金属イオン電池の構造において、金属イオンは、組み立て前に、負極電極または正極電極のどちらかの電極に蓄えられる必要がある。LiCoO₂、LiFePO₄ および LiMn₂O₄ の正極電極を有するリチウム電池の場合において、Liイオンが、正極電極の中に蓄えられ、負極電極は炭素である。それゆえに、これらの電池は、放電状態にて組み立てられる。これらの電池は、放電のためのいくつかの電力を有する前に、Liイオンを炭素の負極電極まで移動させるために、充電サイクルを一通り実行することを必要とする。Li-S、Li-空気およびNa-S電池の場合において、金属イオンは、負極電極に蓄えられる。実際に、これらの負極電極は、Li金属およびNa金属からなる。これらの電池は、充電状態にて組み立てられ、このことは、電池が、組み立て後すぐに放電できることを意味している。アルカリ金属(例えば、Li、Na および K)、他にはアルカリ土類金属(例えば、Mg および Ca)は、水蒸気および酸素と非常によく反応し、上述の電池の製造コストは、その製造は制御された環境下にて行われる必要があるため、法外なほどに高くなる。

【0013】

正極電極材料としてヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)₆)を有するナトリウムイオン電池およびカリウムイオン電池の場合において、金属イオン電池のための金属の負極電極を使用することは容易なことである。例えば、Naイオン電池は、ナトリウムの負極電極およびKFe₂(CN)₆ の正極電極から作製され得、Kイオン電池は、カリウムの負極電極およびKFe₂(CN)₆ の正極電極を有し得る。しかしながら、これらの電池は、金属の負極電極を使用する場合、制御された環境下(H₂O除去、酸素除去)にて組み立てられなければならない。

【0014】

アルカリイオン電池およびアルカリ土類イオン電池が、ヘキサシアノ金属酸塩(A_xM₁M₂(CN)₆)および非金属の負極電極から作製され得るのなら、それは有利なことであろう。

【0015】

AM1M2(CN)₆ の電池電極において、電子移動が改善され得るのなら、それは有利なことであろう。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0016】

本明細書には、 $A_xM_1M_2(CN)_6$ の正極電極を有するアルカリイオン電池（例えば、ナトリウムイオン電池またはカリウムイオン電池）が記載される。ここで、Aの陽イオンは、NaまたはKであり得る。例えば、ここで、 $x = 0 \sim 2$ であり、負極電極は非金属である。また、 $A_xM_1M_2(CN)_6$ の正極電極を有するアルカリ土類イオン電池（例えば、マグネシウムイオン電池またはカルシウムイオン電池）が開示される。ここで、Aの陽イオンは、MgまたはCaである。例えば、ここで、 $x = 0 \sim 1$ であり、負極電極は非金属である。負極（負極電極）のための非金属材料としては、炭素質物質、酸化物、硫化物、等が挙げられる。

10

【0017】

上記電池は、高いエネルギー、長期のサイクル寿命および低いコストを示す。また、初期にはナトリウムイオンまたはカリウムイオンが存在しない、ヘキサシアノ金属酸塩に関するイオン源として働く電極の製造方法が開示される。非水系電極、ポリマー電極または固体電極が、上記電池において使用され得る。M1およびM2は、同一または異なる金属イオンである。M1およびM2のいくつかの例は以下に示すものである。：M1、M2 = Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、等。M1とM2との割合は、任意の値であり得る。上記電池は、非水系電解液の使用によって、高い電圧を示す。

【0018】

20

従って、ヘキサシアノ金属酸塩の電池の正極電極を製造するための方法が示される。その方法は、不純物および H_2O を含み、ブルシャンブルーのヘキサシアノ金属酸塩結晶構造を備える、 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ の化学式にて示される、乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子を提供する。A'は、アルカリまたはアルカリ土類の陽イオンである。M1は、2価の状態の金属または3価の状態の金属である。同様に、M2は、2価の状態の金属または3価の状態の金属である。（n）は、0.5～2の範囲内の値であり、xは、0.5～1.5の範囲内の値であり、yは、0.5～1.5の範囲内の値である。ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、バインダーおよび電子伝導体の粉末と、低沸点の溶媒中にて混合される。上記混合物を乾燥させることによって、 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ のペーストが形成される。金属の集電体は、上記ペーストを用いてコーティングされ、正極電極を形成する。上記ペーストを乾燥させた後、正極電極は、アルカリまたはアルカリ土類の陽イオンを有する塩を含む、有機の第1の電解液に浸漬され、第1の電界が、正極電極と第1の対電極との間の第1の電解液にて発生する。第1の電界に応じて、上記の方法では、同時にA'の陽イオン、不純物および水分子がブルシャンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造における構造内の隙間および格子位置から除去される。 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ の化学式（ここで、 $n' < n$ ）で示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、正極電極上に形成される。

30

【0019】

上記方法では、その後、正極電極Aの陽イオン（Aは、アルカリまたはアルカリ土類の陽イオンである）を有する塩を含む、有機の第2の電解液に浸漬される。正極電極と、Aの元素を含む第2の対電極との間の第2の電解液にて発生する第2の電界に応じて、Aの陽イオンは、 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ の結晶構造における隙間内へ添加される。結果として、正極電極は、 $A'_nA_mM_1xM_2y(CN)_6$ の化学式（ここで、mは、0.5～2の範囲内の値である）にて示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を用いて、形成される。

40

【0020】

上述の方法およびヘキサシアノ金属酸塩の正極電極および非金属の負極電極を備える電池の更なる詳細は、以下に記載されている。

【0021】

本明細書には、 $AM_1M_2(CN)_6$ の材料における電子移動経路を減少させ、電気化

50

学的な用途におけるその機能を改善するための方法が記載されている。上記方法によって、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の材料の均一かつ小さなサイズの粒子が生成され、その粒子が良好な導電体となる。また、上記方法によって、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の電気化学的な反応に関して、過電圧は低下し、電流は増加する。

【0022】

従って、炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の電池用電極を形成するための方法が示される。上記方法において、ヘキサシアノ金属酸塩を合成する間に導電性の炭素を添加する。炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩 ($\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$) の構造物は、収集され、脱イオン水にて洗浄され、その後乾燥される。1局面において、ヘキサシアノ金属酸塩を合成する間に導電性の炭素を添加する工程は、以下の工程を含んでいる。¹⁰：導電性の炭素とフェリシアン酸カリウム溶液とを混合し、第1の溶液を作製する工程、第1の溶液を攪拌する工程、 Fe^{2+} の溶液を調製する工程、 Fe^{2+} の溶液を第1の溶液と混合し、第2の溶液を作製する工程、第2の溶液を攪拌する工程。収集される炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩 ($\text{AM}_1\text{xM}_2\text{y}(\text{CN})_6$) 構造体は、第2の溶液から収集される。

【0023】

上記方法は、以下の付加的な工程を含み得る。炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が、バインダーおよび電子伝導体の粉末と、低沸点の溶媒中にて混合され、炭素 - $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ のペーストを形成する。金属の集電体は、上記ペーストを用いてコーティングされ、次いで、当該ペーストが乾燥されて電極が形成される。

【0024】

上述の方法の更なる詳細は、電池電極の用途に関する炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩と本質的に関連する事項、および、炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を形成するための他の方法と共に、以下に記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、金属イオン電池において大きな隙間を有する電極材料に関する骨格を示す(従来技術)。

【図2】図2は、プルシアンブルーおよびその類似物質の結晶構造を示す(従来技術)。

【図3】図3は、ヘキサシアノ金属酸塩の正極電極および非金属負極電極を備える電池の部分断面図である。³⁰

【図4】図4は、 Na^+ イオン透過膜によって分離される $\text{Na}_x\text{M}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の正極および非金属負極を備える、放電状態における Na イオン電池の部分断面図である。

【図5A】図5Aは、3種類の電池の構成を示す。

【図5B】図5Bは、3種類の電池の構成を示す。

【図5C】図5Cは、3種類の電池の構成を示す。

【図6】図6は、ヘキサシアノ金属酸塩の電池用正極電極を作製するための方法を示すフローチャートである。

【図7】図7は、非金属の電池用負極電極を作製するための方法を示すフローチャートである。

【図8A】図8Aは、電池電極の用途のための炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体と本質的に関連する種々の変化を示す概略図である。⁴⁰

【図8B】図8Bは、電池電極の用途のための炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体と本質的に関連する種々の変形型を示す概略図である。

【図9A】図9Aは、コーティングされていない、および、導電体のコーティングを施されている、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の粒子における対照的な電子移動を示す図である。

【図9B】図9Bは、コーティングされていない、および、導電体のコーティングを施されている、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の粒子における対照的な電子移動を示す図である。

【図10】図10は、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の合成中における、ヘキサシアノ金属酸塩のコーティング法の1工程を示す概略図である。

【図11】図11は、 $\text{AM}_1\text{M}_2(\text{CN})_6$ の粒子上における、導電体のフィルム・コー⁵⁰

ティングを示す図である。

【図12】図12は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極（1例としてKFe(II)Fe(III)(CN)₆が用いられる）を作製するための方法を示すフローチャートである。

【図13】図13は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための代替的な方法を示すフローチャートである。

【図14】図14は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための別変形型の方法を示すフローチャートである。

【図15A】図15Aは、KNiFe(CN)₆における走査型電子顕微鏡(SEM)の画像である。
10

【図15B】図15Bは、KNiFe(CN)₆における走査型電子顕微鏡(SEM)の画像である。

【図16A】図16Aは、2つの電池における充電および放電の挙動を示す。

【図16B】図16Bは、2つの電池における充電および放電の挙動を示す。

【発明を実施するための形態】

【0026】

【実施形態1】

図3は、ヘキサシアノ金属酸塩の正極電極および非金属の負極電極を備える電池の部分断面図である。電池100は、集電体106上に存在するヘキサシアノ金属酸塩の粒子104を備える正極電極102を含んでいる。ヘキサシアノ金属酸塩の粒子104は、 $A_n A_m M_1 x M_2 y (CN)_6$ の化学式にて示され、ブルシアンブルー状のヘキサシアノ金属酸塩結晶構造(図2を参照)を有する。Aの陽イオンは、アルカリまたはアルカリ土類のどちらかの陽イオンであり得る。一方、A'の陽イオンも、アルカリまたはアルカリ土類のどちらかの陽イオンであり得る。例えば、AおよびA'の陽イオンは、Na⁺、K⁺、Mg²⁺またはCa²⁺であり得る。AおよびA'の陽イオンは、同種の物質であるか、あるいは異なる種類の物質であり得る。
20

【0027】

M1は、2価または3価の状態の金属である。一方、M2も、2価または3価の状態の金属である。例えば、M1およびM2の金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaまたはMgであり得る。M1の金属は、M2の金属と同種の金属であるか、あるいは異なる種類の金属であり得る。
30

【0028】

上述のヘキサシアノ金属酸塩の化学式に基づいて、mは、0.5~2の範囲内の値であり、xは、0.5~1.5の範囲内の値であり、yは、0.5~1.5の範囲内の値であり、n'は、0~2の範囲内の値である。1局面において、正極電極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子104は、n'=0である、 $A_m M_1 x M_2 y (CN)_6$ の化学式で示される。

【0029】

電池100は、Aの陽イオン110を伝導し得る電解液108を、さらに含んでいる。イオン透過膜112は、正極電極102から非金属の電極114を分離する。負極電極の材料のいくつかの例には、炭素質物質、酸化物、硫化物、窒化物、シリコン、金属ナノ粒子と炭素質物質とを含む複合材料、および炭素質物質を有するシリコンナノ構造体が挙げられる。電解液108は、非水系、有機、ゲル、ポリマー、固体電極または水系の電解液であり得る。
40

【0030】

電極の1例において、Aの陽イオンは、Na⁺の陽イオンであり、イオン透過膜112は、Na⁺イオン透過膜であり、電解液108は、Na⁺溶解性の非水系電解液である。正極電極に関する一般的な式は、Na₂M₁M₂(CN)₆、NaM₁M₂(CN)₆、NaKM₁M₂(CN)₆またはM₁M₂(CN)₆(M₁、M₂=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、等)であり得る。M₁およびM₂の割
50

合は、任意の値であり得る（例えば、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 、 $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ 、 $\text{NaKFe}_2(\text{CN})_6$ および $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ ）。

【0031】

別の例において、Aの陽イオンは、 K^+ の陽イオンであり、イオン透過膜112は、 K^+ イオン透過膜であり、電解液108は、 K^+ 溶解性の非水系電解液である。正極電極に関する一般的な式は、 $\text{K}_2\text{M1M2}(\text{CN})_6$ 、 $\text{KM1M2}(\text{CN})_6$ 、 $\text{NaKM1M2}(\text{CN})_6$ または $\text{M1M2}(\text{CN})_6$ （M1、M2 = Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、等）であり得る。M1およびM2の割合は、任意の値であり得る（例えば、 $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 、 $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ および $\text{NaKFe}_2(\text{CN})_6$ ）。

10

【0032】

別の例において、Aの陽イオンは、 Mg^{2+} の陽イオンであり、イオン透過膜112は、 Mg^{2+} イオン透過膜であり、電解液108は、 Mg^{2+} 溶解性の非水系電解液である。正極電極に関する一般的な式は、 $\text{MgM1M2}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{M1M2}(\text{CN})_6$ または $\text{M1M2}(\text{CN})_6$ （M1、M2 = Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、等）であり得る。M1およびM2の割合は、任意の値であり得る（例えば、 $\text{MgFe}_2(\text{CN})_6$ 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 、または $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ ）。

【0033】

Aの陽イオンが、 Ca^{2+} である場合、イオン透過膜112は、 Ca^{2+} イオン透過膜であり、電解液108は、 Ca^{2+} 溶解性の非水系電解液である。 Ca イオン電池の一般的な式は、Mgイオン電池と同様の式であり、上述の式において、MgとCaを単に交換した式である。

20

【0034】

1局面において、正極電極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子104は、 $m=0$ である、 $\text{A}'_{n+x}\text{M1}_x\text{M2}_y(\text{CN})_6$ の化学式にて示される。負極電極114は、Aの陽イオンを含み、イオン透過膜112は、Aの陽イオンを透過し得る。より明確には、イオン透過膜112は、負極電極114にて用いられるAの陽イオンを透過し得る。本明細書にて用いられるように、負極電極は、金属を含む複合材料であっても、非金属の負極電極として定義される。

30

【0035】

従って、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンの電池は、 $\text{A}_x\text{M1M2}(\text{CN})_6$ の正極（正極電極）、非金属材料の負極（負極電極）、正極電極と負極電極とを分離するイオン透過膜、電解液を備えることが開示される。 $\text{A}_x\text{M1M2}(\text{CN})_6$ の材料は、図2にて示されるように、M1-N-C-M2骨格および大きな隙間からなるフレームにて示される。M1およびM2は、同種または異なる種類の金属イオンであり（M1、M2 = Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、等）、それらの割合は、任意の値であり得る。Aイオン（Na、K、MgおよびCa）は、上記の隙間内へ、容易に、かつ、可逆的に移動し得る。負極電極は、非金属材料である。非金属材料は、炭素質物質、酸化物、硫化物または窒化物であり得る。電池において高電圧を得るために、非水系の電解液（例えば、有機、ゲル、ポリマー、固体等の電解液）が、上記電池において使用され得る。

40

【0036】

図4は、 Na^+ イオン透過膜112によって分離される $\text{Na}_x\text{M1M2}(\text{CN})_6$ の正極102および非金属負極114を備える、放電状態におけるNaイオン電池の部分断面図である。高電圧を得るために、 Na^+ 溶解性の非水溶液108、ポリマー、または固体の電解液が、Naイオン電池において使用され得る。非金属性の負極114は、炭素質物質、酸化物、硫化物等である。充電/放電のプロセスにおいて、 Na^+ イオンは、正極102と負極114との間を「揺れ動く」。同様に、Kイオン電池は、 $\text{K}_x\text{M1M2}(\text{CN})_6$ の正極、非金属負極、および、正極電極と負極電極とを分離する K^+ イオン透過膜を

50

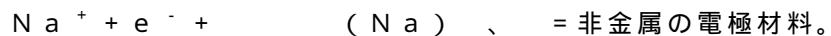
有する。正極電極および負極における電池充電反応は、以下に示される。

【0037】

ナトリウムイオン電池において、正極では、



負極では、

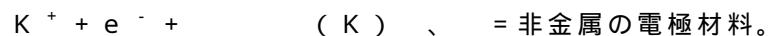


【0038】

カリウムイオン電池において、正極では、

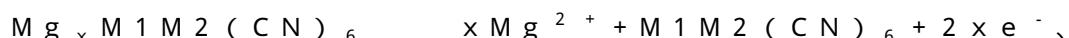


負極では、



【0039】

マグネシウムイオン電池において、正極では、

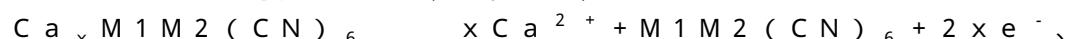


負極では、



【0040】

カルシウムイオン電池において、正極では、



負極では、



【0041】

放電プロセスにおいて、全ての反応が、逆方向に進行する。

【0042】

正極の製造工程は、以下の示すものである。乾燥した $\text{A}'_n \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ ($\text{A}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$ または Ca) の、粒径 $5 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である、粉末が、低沸点の溶媒中にて、バインダー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTEF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、等）および電子伝導体の粉末と混合され、ペーストを作製する。電子伝導体の粉末は、粒径が $5 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー、グラフェン、等であり得る。

【0043】

$\text{A}'_n \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ ($\text{A}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$ または Ca) の粉末は、乾燥工程後においてさえ、結晶水を包含している。上記の水は、化学式中には示されない。上記ペーストの組成は、60重量% ~ 95重量% の $\text{A}'_n \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ 、0重量% ~ 30重量% の電子伝導体の粉末、および、1重量% ~ 15重量% のバインダーである。上記ペーストは、正極における集電体として使用される金属箔またはメタル・メッキ上にコーティングされる。乾燥後、上記電極は、作製プロセスを受ける。上記作製プロセスは、2つの工程を含んでいる。第1の工程は、 $\text{A}'_n \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ の格子から、イオン (A'_n) および残留した水を除去する工程である。第2の工程は、 $\text{A}'_n \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ の格子内へ、 Na イオン、 K イオン、 Mg イオンまたは Ca イオンを充填する工程である。 Na イオンおよび K イオン (Mg イオンおよび Ca イオン) は、上記の A' の位置を占めており、これらのイオンは、放電 / 充電サイクルの間において、 $\text{A}'_n \text{A}_m \text{MIM}_2(\text{CN})_6$ の格子内または格子外へ移動される。2工程の作製プロセスの付加的な詳細は、合衆国特許出願の出願番号：13/432,993号、題名：ELECTRODE FORMING PROCESSES FOR METAL-ION BATTERY WITH HEXACYANOMETALLATE ELECTRODE、発明者：Yuhao Lu et al.の原出願において示される。

【0044】

上記作製プロセスは、以下のように要約され得る。簡単にするために、 A' の位置におけるイオンがすべて上記の第1の工程において除去されると仮定する。

【0045】

10

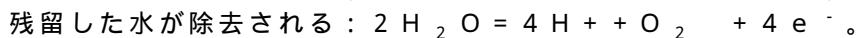
20

30

40

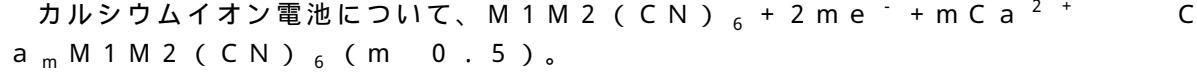
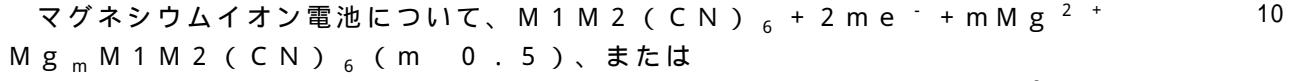
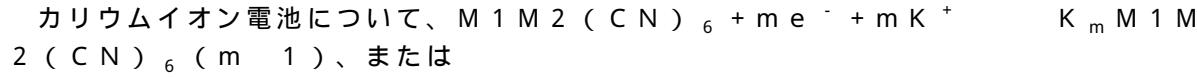
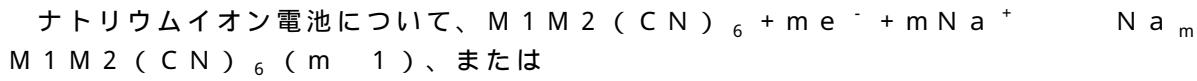
50

第1の工程において、



【0046】

第2の工程において、



【0047】

全ての工程は、水が排除された環境において行われる。上記作製プロセスの後、電極は、電池の組み立てが可能な状態である。

【0048】

ここで留意すべきは、上記作製プロセス前の正極電極材料 ($A'_{n} M_1 M_2 (CN)_6$) における A' イオンと、上記作製プロセス後の $Na_m M_1 M_2 (CN)_6$ における A イオンとが、異なる種類の材料であり得ることである。例えば、 $K_x M_1 M_2 (CN)_6$ が、上記電極作製プロセス前に使用され、 Na イオン電池に適用するための作製プロセス後に $Na_x M_1 M_2 (CN)_6$ または $Na_x K_y M_1 M_2 (CN)_6$ に、上記材料が変化する。

【0049】

負極（負極電極）は、以下のとおりに製造される。乾燥した非金属負極の粉末（例えば、炭素質物質、酸化物または硫化物）は、低沸点の溶媒中にて、バインダー（例えば、PVFE または PVDF、等）および電子伝導体の粉末（粒径 $5 nm \sim 10 \mu m$ の、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー、グラフェン、等）と混合され、ペーストを作製する。上記ペーストの組成は、60重量%～95重量%の非金属の負極電極、0重量%～30重量%の電子伝導体の粉末、および、1重量%～15重量%のバインダーである。上記ペーストは、負極における集電体として使用される金属箔またはメタル・メッシュ（Cu、Ti、Ni、等）上にコーティングされる。負極は、有機電解液を還元し得る非常に低いポテンシャルを有し、負極上にイオン透過層、いわゆる固体電解質中間（SEI）を形成する。SEIは、イオン電池における負極の安定性を改善する。しかしながら、上記還元反応は、正極由来の金属イオン（ Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} または Ca^{2+} ）を消耗させ、正極の容量を低下させる。従って、電極を作製するためのプロセスは、電極スリッティングおよび電池の組み立て前に、負極に対して適用される。上記作製プロセスは、水を排除した環境にて行われる。負極（負極電極）は、金属イオン（ Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）を有する有機電解液を含む、電気化学セルにおいて、対の金属電極（例えば、Na、K、Mg、Ca）と対となる。金属イオンが負極に向けて移動する電気化学セルにおいて、電界を受容するにあたり、金属イオンが、負極内に入り込むか、あるいは、負極と反応する。同時に、電解液も、負極と反応し、負極の表面上において、金属イオン、炭素、酸素および水素を含むSEI層を形成する。続いて、同一の電気化学セルにおいて、逆の電界が適用され、上記金属イオンが負極から除去される。しかしながら、SEI層は、そのまま残る。例えば、Naイオン電池が作製される場合、対の電極は、Na および Na イオンを含む電解液を用いて作製される。上記プロセス後において、イオン透過不活性層が、電極上にて作製される。

【0050】

図5A～図5Cは、3種類の電池の構成を示す。正極および負極が調製された後、電池は組み立てられ得る。膜が、正極と負極とを分離する。膜は、ポリマー、ゲルまたは固体

20

30

40

50

材料のうちの 1 つであり得る。サンドウィッチ型の電極の組み立ては、電池の容器の形状によって、構成され得る。電極の組み立て品は、容器内に入れられる。全ての電極が電解液内において、完全に浸漬された後、容器は、封印される。

【 0 0 5 1 】

すべて固体のナトリウムイオン電池またはカリウムイオン電池には、電極製造のための種々の組成物が使用される。すべて固体のイオン電池は、イオン導電性の固体電解質によつて分離される、正極および負極からなる。例えば、ナトリウムイオン電池において、
- A l₂O₃、NaZr₂(PO₄)₃、Na₄Zr₂(SiO₄)₃ およびそれらの誘導体が、Na⁺イオンの固体電解質として使用され得る。電極内におけるイオンの輸送を改善するために、5重量%～60重量%の固体電荷質の粉末が、正極および負極における上記ペースト内に添加され、電極を調製し得る。電極を得た後、電極らは、上述のとおりに電池に組み立てられ得る。
10

【 0 0 5 2 】

図 6 は、ヘキサシアノ金属酸塩の電池用正極電極を作製するための方法を示すフローチャートである。上記方法は、明確にするために、番号付けされた一連の工程として表されるが、番号付けは、必ずしも、上記工程の順番通りに決定されるわけではない。これらの工程のいくつかは、省略され、平行して実施され、あるいは、順番を厳密に守る必要性なしに実施され得ることは理解されるだろう。しかしながら、典型的には、上記方法は、示された工程における数字の順番に従う。上記方法は、工程 600 にて開始する。
20

【 0 0 5 3 】

工程 602において、不純物およびH₂Oを含み、プルシアンブルー型のヘキサシアノ金属酸塩結晶構造を備える、A'_nM₁_xM₂_y(CN)₆の化学式にて示される、乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子が提供される。A'は、アルカリまたはアルカリ土類の陽イオンであり、M₁は、2価または3価の状態の金属である。一方、M₂も、2価または3価の状態の金属であり、nは、0.5～2の範囲内の値であり、xは、0.5～1.5の範囲内の値であり、yは、0.5～1.5の範囲内の値である。例えば、A'の陽イオンは、Na⁺、K⁺、Mg²⁺またはCa²⁺であり得る。M₁の金属は、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaまたはMgであり得る。一方、M₂の金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaまたはMgであり得る。M₁の金属は、M₂の金属と同種であるか、あるいは、M₂の金属と異なる種類であり得る。乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、典型的には、5nm～10μmの範囲内の粒径を有する。
30

【 0 0 5 4 】

工程 604において、低沸点の溶媒中において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子がバインダーおよび電子伝導体の粉末と混合される。低沸点の溶媒のいくつかの例には、酢酸アミル、アセトン、ジエチルカルボネート、ジメチルカルボネートおよびn-メチル-2-ピロリドン(NMP)が挙げられる。バインダーは、例えば、PTFEまたはPVDFであり得る。典型的には、粒径が5nm～10μmの、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤーまたはグラフェンであり得る。
40

【 0 0 5 5 】

工程 606において、上記混合物が乾燥され、A'_nM₁_xM₂_y(CN)₆のペーストが作製される。1局面において、上記ペーストは、60～95重量%のA'_nM₁_xM₂_y(CN)₆、0～30重量%の電子伝導体の粉末および1～15重量%のバインダーである。
40

【 0 0 5 6 】

工程 608において、上記ペーストを用いて金属の集電体がコーティングされ、正極電極が作製される。工程 610において、上記ペーストが乾燥される。工程 612において、アルカリまたはアルカリ土類のどちらかの陽イオンを有する塩を含む有機の第1の電解液中にて、上記正極電極が浸漬される。工程 614において、上記正極電極と、第1の対電極との間の第1の電解液において、第1の電界が受容される。第1の電界に応じて、工
50

程 616において、同時にA'の陽イオン、不純物及び水分子が上記ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造内の隙間から除去される。工程618において、正極電極上を覆う、 $A'_{n'} \cdot M_1 \times M_2 y (CN)_6$ （ここで、 $n' < n$ ）の化学式にて示される、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子が作製される。

【0057】

1局面において、工程618における $A'_{n'} \cdot M_1 \times M_2 y (CN)_6$ の作製に続いて、工程620において、Aの陽イオンを有する塩を含む有機の第2の電解液中にて、上記正極電極が浸漬される。ここで、Aは、アルカリまたはアルカリ土類のどちらかの陽イオンである。典型的には、Aの陽イオンは、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} または Ca^{2+} である。 A の陽イオンは、 A' の陽イオンと同種であるか、あるいは、 A' の陽イオンと異なる種類であり得る。

【0058】

工程622において、上記正極電極と、Aの元素を含む第2の対電極との間の第2の電解液において、第2の電界が受容される。第2の電界に応じて、工程624において、 $A'_{n'} \cdot M_1 \times M_2 y (CN)_6$ の結晶構造内の隙間へAの陽イオンが添加される。工程626において、 $A'_{n'} \cdot A_m M_1 \times M_2 y (CN)_6$ （ここで、mは、0.5～2の範囲内の値である）の化学式にて示されるヘキサシアノ金属酸塩を有する正極電極が作製される。1局面において、工程626において、 $A_m M_1 \times M_2 y (CN)_6$ （ここで、 $n' = 0$ ）の化学式にて示されるヘキサシアノ金属酸塩を有する正極電極が作製される。

【0059】

図7は、非金属の電池用負極電極を作製するための方法を示すフローチャートである。上記方法は、工程700にて開始する。工程702において、乾燥した非金属の電極用粉末が提供される。工程704において、低沸点の溶媒中において、乾燥した非金属の電極用粉末が、バインダーおよび電子伝導体の粉末と混合される。工程706において、ペーストが作製される。工程708において、上記ペーストを用いて、金属の集電体がコーティングされ、負極電極が作製される。工程710において、上記ペーストが乾燥される。工程712において、金属イオンを有する塩を含む有機の第1の電解液中にて、上記負極電極が浸漬される。工程714において、上記負極電極と、第1の金属の対電極との間の第1の電解液において、第1の電界が受容される。第1の電界に応じて、工程716において、上記負極電極を覆う金属の固体電解質中間（SEI）層が作製される。1局面において、金属のSEI層は、炭素、酸素、水素および上記の元素の組み合わせを、さらに含んでいる。

【0060】

SEI層の作製に続いて、工程718において、上記負極電極と第1の対電極との間の第1の電界とは極性が反対である、第2の電界が受容される。工程720において、SEI層をそのまま維持しながら、上記負極電極から金属イオンが除去される。

【0061】

1局面において、工程712における、上記負極電極を第1の電解液中にて浸漬する工程は、A（例えば、 Na 、 K 、 Mg または Ca ）の陽イオンを有する第1の電解液中にて浸漬する工程を含んでいる。一方、工程714において、工程712にて使用されたAの陽イオンをさらに含む金属の第1の対電極が使用される。その後、工程716において、工程712および工程714にて使用されたAの陽イオンを含む複合体から上記負極電極が作製される。

【0062】

ヘキサシアノ金属酸塩の正極電極および非金属の負極電極を備える電池は、対応する正極電極製造方法を用いて与えられる。特定の材料およびプロセス中の工程の例は、本発明を説明するために記載されている。しかしながら、本発明は、単にこれらの例によって限定されるものではない。本発明の他の変形例および他の実施形態が、当業者によって想定されるだろう。

【0063】

10

20

30

40

50

[実施形態 2]

図 8 A および図 8 B は、電池電極の用途のための炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体と本質的に関連する種々の変化を示す概略図である。構造体 300' は、炭素 (C) 302' およびヘキサシアノ金属酸塩の粒子 304' を含んでいる。炭素 302' と、ヘキサシアノ金属酸塩 304'との間には、静電気引力によって発生する物理的な結合、または化学反応によって発生する化学的な結合、のどちらかであり得る結合が存在する。ヘキサシアノ金属酸塩の化学式、AM_{1x}M_{2y}(CN)₆に基づいて、x は、0.5 ~ 1.5 の範囲内の値であり、y は、0.5 ~ 1.5 の範囲内の値である。

【0064】

炭素 302' は、粒径が 10 ナノメートル (nm) ~ 20 μm の範囲内である粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子 (10 nm 未満)、ナノチューブまたはワイヤーの形態をとり得る。その言葉の従来の意味のとおりに、ナノチューブは、中空に中心軸を備える。ヘキサシアノ金属酸塩 304' は、炭素 302' よりも小さく、10 nm ~ 10 μm の範囲内の大きさを有する。

【0065】

図 8 A は、それぞれの炭素形態と結合した、複数のヘキサシアノ金属酸塩の粒子を示す。図 8 B は、それぞれのヘキサシアノ金属酸塩の粒子と結合した、複数の炭素形態を示す。

【0066】

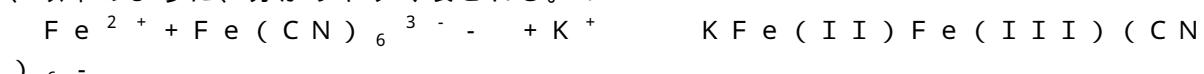
従来、電池の製造には、3つの工程が存在する。第1の工程は、電池電極のための粒子を製造する工程である。AM₁M₂(CN)₆ の粒子の場合において、この工程には、M₁ⁿ⁺ (n = 2 または 3) 溶液および {M₂(CN)₆}^{m-} (m = 3 または 4) 溶液を混合させた後、AM₁M₂(CN)₆ の粒子の沈殿が含まれる。第2の工程は、低沸点の溶媒中にて、AM₁M₂(CN)₆ の粒子を、導電性の炭素の粒子および有機バインダー (ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、等) と混合し、ペーストを作製することである。上記混合は、全ての成分を共に添加し、それらをボールミル瓶内にて混合することによって実施される。第3の工程は、集電体としての金属箔上に、上記ペーストをコーティングすることである。乾燥工程後に、電極は、電気化学セルに使用され得る。しかしながら、上記粒子は、非常に小さいため、導電性の炭素の粒子は、AM₁M₂(CN)₆ の粒子を全体的には覆っていない。

【0067】

C - AM₁M₂(CN)₆ の本質的な接触を形成するために、そして、電子伝導性を改善するために、炭素が添加され得、以下の3つの場合において、AM₁M₂(CN)₆ と本質的な接触を形成する。：AM₁M₂(CN)₆ の合成中、AM₁M₂(CN)₆ の粒子の形成後であって、かつ、電極のプリンティングの前、並びに、電極作製および乾燥の後。図 9 A ~ 図 11 は、C - AM₁M₂(CN)₆ の本質的な接触を形成するための方法を示す。

【0068】

図 10 は、AM₁M₂(CN)₆ の合成中における、ヘキサシアノ金属酸塩のコーティング法である1工程を示す概略図である。電子伝導体 (例えば、グラフェンまたは他の炭素質物質) は、反応溶液中に分散される。一般的に、電子伝導体は、表面積が広く、溶解性の反応物が、均一に吸着され得る。その反応物は、激しく攪拌されながら、反応炉内に非常にゆっくり滴下される。反応後、小さな粒径を有する AM₁M₂(CN)₆ が、電子伝導体の表面上に均一に作製される。例えば、ブルシャンブルーの合成において、反応は、以下のように、分かりやすく表される。：



ここで、 は、電子伝導体である。

【0069】

より明確には、カーボンブラック (表面積: 10 ~ 100 m² / g) は、フェロシアン

10

20

30

40

50

化カリウム溶液（その濃度は、0.0005M～0.5Mにて制御され得る）中にて、拡散される。フェロシアン化カリウムのカーボンブラックに対する割合は、その用途によって決定される。1例において、上記割合は、80：20である。水溶性界面活性剤が、均一な炭素の分散液を得るために、上記溶液に添加され得る。2時間の超音波攪拌の後、上記溶液は、ビュレット内に注ぎ込まれる。他のビュレット内において、Fe²⁺の溶液が調製される。Fe²⁺のフェロシアン化物に対するモル比率は、2：1である。上記の2つの溶液が、激しく攪拌されながら、非常にゆっくりとビーカーに注がれる。上記溶液が完全に注がれた後、ビーカーは、さらに5時間攪拌され続ける。ビーカー内の生成物は、ろ過または遠心分離される。脱イオン水にて少なくとも3回洗浄された後、上記生成物は、一晩中真空乾燥器内にて乾燥される。

10

【0070】

図15Aおよび図15Bは、KNiFe(CN)₆における走査型電子顕微鏡(SEM)の画像である。例に従い、KNiFe(CN)₆は、上述の方法を使用して、カーボンブラックを用いて合成される。図15Aは、KNiFe(CN)₆の粒子が、炭素の粉末によって、表面上にて均一にコーティングされることを示す。カーボンブラックは、KNiFe(CN)₆の電子伝導度を改善するだけでなく、小さくて均一なKNiFe(CN)₆の粒子の形成を助ける。C-KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電池の電気的な性能が、KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電池の電気的な性能と比較された。図15Bは、炭素の粉末のより詳細な画像である。

【0071】

20

図16Aおよび図16Bは、それぞれ、2つの電池における充電と放電の挙動を示す。(修飾された)C-KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電池について、小さな粒径およびより良好な導電性は、(同様に合成された)KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電池と比較して、電極材料の稼働率を改善し、比容量を増大する。C-KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電極の放電容量は、約60mAh/gであるが、純粋なKNiFe(CN)₆の粒子から作製された電極においては、30mAh/gよりも小さい。加えて、C-KNiFe(CN)₆の粒子から作製された電池は、1Cの充電速度(1C charge rate)において約40mAh/gの容量を示す。同一の条件の場合、純粋なKNiFe(CN)₆から作製された電池は、非常に低い容量を示す。

【0072】

30

図11は、AM1M2(CN)₆の粒子上における、導電体のフィルム・コーティングを示す図である。C-AM1M2(CN)₆の本質的な接触は、AM1M2(CN)₆の粒子の合成の後であって、かつ、電極のプリンティングの前に形成され得る。AM1M2(CN)₆304'の小さな粒子は、M1ⁿ⁺(N=2または3)および[M2(CN)₆]^{m-}(m=3または4)のイオンの反応を用いて合成され得る。1度AM1M2(CN)₆の粒子が得られると、電子伝導体(例えば、炭素302')の層は、物理的な結合または化学的な結合を用いて、粒子の表面上をコーティングし得る。例えば、原子層堆積(ALD)、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、水熱合成およびポールミル粉碎法、等が、電子伝導体の層をコーティングするために使用され得る。しかしながら、注目すべき2つの問題点がある。1つは、いくつかの電子伝導体(例えば、炭素質物質)は、非常に高い還元活性を有し、M1およびM2を大きい価数のものから小さい価数のものへと還元し得ることである。例えば、KFe(II)Fe(III)(CN)₆の表面上に炭素の層をコーティングするために水熱法を用いる工程では、上記材料は、K₂Fe(II)Fe(II)(CN)₆に還元され得る。

40

【0073】

別の問題は、コーティングのための電子伝導体の選択である。コーティングの工程の後、電子伝導体層は、均一に、上記粒子上にコーティングされる。AM1M2(CN)₆上にて発生する電気化学的な反応のために、電子伝導体層は、「A」のイオンを透過する必要がある。すなわち、電子伝導体層は、AM1M2(CN)₆の粒子と電解液との間の「A」のイオンの移動を遅延させ得ない。いくつかの場合において、導電性フィルム302

50

’は、AM1M2(CN)₆の粒子が電解液と直接接触し、「A」のイオンがAM1M2(CN)₆の粒子において、容易に挿入／脱離されるから、連續的である必要はない。

【0074】

図9Aおよび図9Bは、コーティングされていない、および、導電体のコーティングをされている、AM1M2(CN)₆の粒子における対照的な電子移動を示す図である。この局面において、導電性フィルムは、電極が形成された後に、堆積され得る。小さくて均一な拡散粒子を得ることは、AM1M2(CN)₆内における電子移動を改善するための工程である。明確にするために、電極400’(正極電極)は、AM1M2(CN)₆の粒子304’のみによって示される。小さなAM1M2(CN)₆の粒子において、電子402’とイオン404’との間の移動経路が、短縮される。イオン(A⁺)404’の伝導は、AM1M2(CN)₆の粒子の周囲の電解液を介するものである。AM1M2(CN)₆の格子内に入った後、A⁺イオン404’は、大きな隙間を通って、より負の準位に向かう方向に移動する。一方、電子402’は、AM1M2(CN)₆の物質内へ移動する。AM1M2(CN)₆の粒子404’内における電子402’の移動は、AM1M2(CN)₆が、電子伝導性は低く、結果として電気化学的な反応が遅くなることが知られている。AM1M2(CN)₆電極の電子伝導性を改善するために、AM1M2(CN)₆の表面上に、良好な電子伝導体406’をコーティングすることが可能である。良好な電子伝導体の1例は、炭素である。電子伝導体406’は、図9Bにて示したとおり、迅速な電子移動のためのハイウェイを与える。AM1M2(CN)₆の還元反応において、「A」のイオンは、上記隙間を通って反応する場所408’に拡散するが、電子402’は、外側の電子伝導体406’を介して反応する場所に移動し得る。それゆえに、電気化学的な反応は、過電流を小さくし、電流を大きくする。
10

【0075】

Aの陽イオンは、アルカリまたはアルカリ土類のどちらかの陽イオンであり得る。例えば、Aの陽イオンは、Na⁺、K⁺、Mg²⁺またはCa²⁺であり得る。M1は、2価または3価の状態の金属である。一方、M2も、2価または3価の状態の金属である。例えば、M1およびM2の金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaまたはMgであり得る。M1の金属は、M2の金属と同種であるか、あるいは、M2の金属と異なる種類であり得る。
20

【0076】

図12は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極(1例としてKFe(II)Fe(III)(CN)₆が用いられる)を作製するための方法を示すフローチャートである。上記方法は、明確にするために、番号付けされた一連の工程として表されるが、番号付けは、必ずしも、上記工程の順番通りに決定されるわけではない。これらの工程のいくつかは、省略され、平行して実施され、あるいは、順番を厳密に守る必要性なしに実施され得ることは理解されるだろう。しかしながら、典型的には、上記方法は、示された工程における数字の順番に従う。上記方法は、工程700’にて開始する。

【0077】

工程702’において、ヘキサシアノ金属酸塩の合成の間に、導電性の炭素が添加される。導電性の炭素は、10nm～20μmの範囲内の大きさを有する粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子、ナノチューブまたはワイヤーの形態であり得る。工程704’において、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)₆)の構造体が収集される。工程706’において、脱イオン水にて、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が洗浄される。工程708’において、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が乾燥される。工程710’において、低沸点の溶媒中にて、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が、バインダーおよび電子伝導体の粉末と混合される。工程712’において、炭素-AM1M2(CN)₆のペーストが作製される。工程714’において、金属の集電体が上記ペーストを用いてコーティングされる。工程716’において、上記ペーストが乾燥され、電極が作製される。
40
50

【0078】

1局面において、工程702'における、ヘキサシアノ金属酸塩の合成の間に、導電性の炭素が添加される工程は、副工程を含んでいる。工程702'aにおいて、導電性の炭素とフェリシアン化カリウム溶液とが組み合わされ、第1の溶液が作製される。工程702'bにおいて、第1の溶液が攪拌される。工程702'cにおいて、 Fe^{2+} の溶液が調製される。工程702'dにおいて、 Fe^{2+} の溶液と、第1の溶液とが組み合わされ、第2の溶液が作製される。工程702'eにおいて、第2の溶液が攪拌される。その後の工程704'には、第2の溶液から炭素-ヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)_6)の構造体が収集される工程が含まれる。1局面において、工程702'a~702'eの組み合わせによって、特定の AM1M2(CN)_6 の物質(例えば、 KFeFe(CN)_6)が作製される。工程702'を行うための他の方法は、従来から知られているだろう。

【0079】

工程712'において、それぞれの炭素の形態と結合する複数のヘキサシアノ金属酸塩の粒子を有する炭素- AM1M2(CN)_6 のペーストが作製され得る。ここで、結合は、物理的な結合または化学的な結合である。もう1つの方法としては、工程712'において、それぞれのヘキサシアノ金属酸塩の粒子と(物理的に、あるいは、化学的に)結合する複数の炭素の形態を有する炭素- AM1M2(CN)_6 のペーストが作製され得る。どちらの方法においても、工程712'において、10nm~10μmの範囲内の大きさを有するヘキサシアノ金属酸塩の粒子を備える炭素- AM1M2(CN)_6 のペーストが作製され得る。

【0080】

図13は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための代替的な方法を示すフロー・チャートである。上記方法は、工程800'にて開始する。工程802'において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子が作製される。1局面において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、10nm~10μmの範囲内の大きさを有する。ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、以下の方法のうちの1つを用いて作製され得る。: 鋸型、水熱合成、共沈または音響化学的な合成法。

【0081】

工程804'において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、導電性の炭素を用いてコーティングされる。導電性の炭素は、10nm~20μmの範囲内の大きさを有する粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子、ナノチューブまたはワイヤーの形態であり得る。上記コーティングは、以下の方法のうちの1つを用いて実施され得る。: 原子層堆積(ALD)、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、水熱合成またはボールミル粉碎。工程806'において、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が作製される。工程808'において、低沸点の溶媒中にて、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の構造体が、バインダーおよび電子伝導体の粉末と混合される。工程810'において、炭素- AM1M2(CN)_6 のペーストが作製される。工程812'において、金属の集電体が、上記ペーストを用いてコーティングされる。工程814'において、上記ペーストが乾燥され、電極が作製される。

【0082】

1局面において、工程810'における、炭素- AM1M2(CN)_6 のペーストを作製する工程は、それぞれのヘキサシアノ金属酸塩の分子と結合する複数の炭素原子を有するペーストを作製する工程を含んでいる。ここで、結合は、物理的な結合または化学的な結合である。

【0083】

図14は、炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための別の変形型の方法を示すフロー・チャートである。上記方法は、工程900'にて開始する。工程902'において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子が作製される。1局面において、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、10nm~10μmの範囲内の大きさを有する。工程904'において、

低沸点の溶媒中にて、ヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、バインダーおよび電子伝導体の粉末と混合される。工程906'において、炭素-AM1M2(CN)₆のペーストが作製される。工程908'において、金属の集電体が、上記ペーストを用いてコーティングされる。工程910'において、上記ペーストが乾燥され、電極が作製される。工程912'において、導電性の物質の層を用いて、上記電極がコーティングされる。

【0084】

1局面において、工程912'における、導電性の物質の層を用いて、上記電極をコーティングする工程には、例えば、CVD、気相ALDまたは液相コーティングといった堆積法を用いる工程が含まれる。別の局面において、工程912'において、0.5nm~20nmの範囲内の厚さを有する導電性の物質（ここで、導電性の物質は、炭素、または金属のどちらかの物質である）が用いられる工程が含まれる。電極をコーティングしている導電性の物質におけるC-AM1M2(CN)₆は、AM1M2(CN)₆の粒子の表面上を完全に覆っているか、あるいは、部分的に覆っているか何れかの炭素を含んでいる。

10

【0085】

方法は、炭素-AM1M2(CN)₆の構造体と同様にして、炭素-AM1M2(CN)₆の電池電極を作製することを提供する。特定の材料およびプロセス中の工程の例は、本発明を説明するために記載されている。しかしながら、本発明は、単にこれらの例によつて限定されるものではない。本発明の他の変形例および他の実施形態が、当業者によつて想定されるだろう。

20

【0086】

「ALKALI AND ALKALINE-EARTH ION BATTERIES WITH HEXACYANOMETALLATE CATHODE AND NON-METAL ANODE；発明者：Yuhao Lu et al.；米国特許出願：13/449,195号（出願日：2012年4月17日）；代理人明細書番号：SLA3151号」および「ELECTRODE FORMING PROCESS FOR METAL-ION BATTERY WITH HEXACYANOMETALLATE ELECTRODE；発明者：Yuhao Lu et al.；米国特許出願：13/432,993号（出願日：2012年3月28日）；代理人明細書番号：SLA3146号」は、参考として、本明細書中に援用される。

【0087】

本発明はまた、以下のように構成され得る。

【0088】

30

[1]ヘキサシアノ金属酸塩正極、および非金属負極を備える電池であつて、以下の構成を含む電池；

集電体上を覆うヘキサシアノ金属酸塩の粒子を備える正極であつて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、 $A'_{n'} A_m M_1_x M_2_y (CN)_6$ の化学式で示され、かつ、ブルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有する、正極、

A の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

A' の陽イオンは、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

M_1 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

40

M_2 は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

m は、0.5~2の範囲の値であり、

x は、0.5~1.5の範囲の値であり、

y は、0.5~1.5の範囲の値であり、

n' は、0~2の範囲の値である、

A の陽イオンを伝導し得る電解液、

非金属負極、および、

上記正極と上記負極とを分離するイオン透過性の膜。

50

【0089】

[2] 上記Aの陽イオンが、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} からなる第1の群から選択され、

上記A'の陽イオンが、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} からなる第1の群から選択される、[1]に記載の電池。

【0090】

[3] 上記M1の金属が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaおよびMgからなる群から選択され、

上記M2の金属が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、CaおよびMgからなる群から選択される、[1]に記載の電池。 10

【0091】

[4] 上記M1の金属が、上記M2の金属が選択される群を構成する金属からなる群から選択され、かつ、上記M2の金属とは異なる金属である、[1]に記載の電池。

【0092】

[5] 上記負極の材料が、炭素質物質、酸化物、硫化物、窒化物、シリコン、炭素質物質を有する金属ナノ粒子を含有する複合材料、および炭素質物質を有するシリコンナノ構造からなる群から選択される、[1]に記載の電池。

【0093】

[6] 上記電解液が、非水系電解液、有機電解液、ゲル電解液、高分子電解液、固体電解質および水系電解液からなる群から選択される、[1]に記載の電池。 20

【0094】

[7] 上記Aの陽イオンが、 Na^+ イオンであり、

上記イオン透過膜が、 Na^+ イオン透過膜であり、

上記電解液が、 Na^+ 可溶性の非水系電解液である、[1]に記載の電地。

【0095】

[8] 上記Aの陽イオンが、 K^+ イオンであり、

上記イオン透過膜が、 K^+ イオン透過膜であり、

上記電解液が、 K^+ 可溶性の非水系電解液である、[1]に記載の電地。 30

【0096】

[9] 上記Aの陽イオンが、 Mg^{2+} イオンであり、

上記イオン透過膜が、 Mg^{2+} イオン透過膜であり、

上記電解液が、 Mg^{2+} 可溶性の非水系電解液である、[1]に記載の電地。

【0097】

[10] 上記Aの陽イオンが、 Ca^{2+} イオンであり、

上記イオン透過膜が、 Ca^{2+} イオン透過膜であり、

上記電解液が、 Ca^{2+} 可溶性の非水系電解液である、[1]に記載の電地。

【0098】

[11] 上記Aの陽イオンが、上記A'の陽イオンが選択される群を構成する物質と同じ物質からなる群から選択され、かつ、上記A'の陽イオンとは異なる物質である、[1]に記載の電池。 40

【0099】

[12] 上記正極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、 $n' = 0$ である化学式： $\text{A}_m \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ で示されるものである、[1]に記載の電池。

【0100】

[13] 上記正極のヘキサシアノ金属酸塩の粒子が、 $m = 0$ である化学式： $\text{A}'_{n'} \text{M}_1 \times \text{M}_2 \text{y} (\text{CN})_6$ で示されるものであり、

上記負極は、Aの陽イオンを含んでおり、

上記イオン透過膜は、Aの陽イオンに対して透過性である、[1]に記載の電池。

【0101】

[14] ヘキサシアノ金属酸塩電池の正極を作製するための方法であって、以下の工程を含む方法；

$A'_{n} M1_x M2_y (CN)_6$ の化学式で示され、プルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造を有し、不純物および H_2O を含んでいる、乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子を提供する工程、

A' は、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択され、

$M1$ は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

$M2$ は、2価の状態の金属および3価の状態の金属からなる群から選択される金属であり、

n は、0.5～2の範囲の値であり、

x は、0.5～1.5の範囲の値であり、

y は、0.5～1.5の範囲の値である、

上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と、バインダーおよび電子伝導体の粉末とを、低沸点の溶媒中にて、混合する工程、

上記混合物を乾燥させ、 $A'_{n} M1_x M2_y (CN)_6$ のペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングして、正極を作製する工程、

上記ペーストを乾燥させる工程、

アルカリカチオン、アルカリ土類のカチオンからなる群から選択される塩を含んでいる、有機物の第1の電解液中に上記正極を浸漬する工程、

上記正極と第1の対電極との間の第1の電解液において、第1の電界を受容する工程、上記第1の電界に応じて、同時に A' の陽イオン、不純物及び水分子が上記プルシアンブルーのヘキサシアノ金属酸塩の結晶構造内の隙間から除去される工程、

上記正極上を覆う、 $A'_{n'} M1_x M2_y (CN)_6$ 、 $n' < n$ の化学式で示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程。

【0102】

[15] $A'_{n'} M1_x M2_y (CN)_6$ を作製する工程に続く、 A の陽イオンを有する塩を含んでいる有機物の第2の電解質中に上記正極を浸漬する工程であって、 A は、アルカリカチオンおよびアルカリ土類のカチオンからなる群から選択される、工程、

上記正極と A 元素を含んでいる第2の対電極との間の第2の電解液において、第2の電界を受容する工程、

上記第2の電界に応じて、 $A'_{n'} M1_x M2_y (CN)_6$ の結晶構造の上記隙間の中へ A の陽イオンを添加する工程、および、

化学式 $A'_{n'} A_m M1_x M2_y (CN)_6$ で示され、 m は、0.5～2の範囲の値であるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を用いて、正極を作製する工程、を更に含む、[14] に記載の方法。

【0103】

[16] A の陽イオンを有する塩を含んでいる第2の電解液中に上記正極を浸漬する工程では、上記 A の陽イオンが、上記 A' の陽イオンが選択される群を構成する物質と同じ物質からなる群から選択され、かつ、上記 A' の陽イオンとは異なる物質である、[15] に記載の方法。

【0104】

[17] 上記 A' の陽イオンが、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} からなる群から選択される、請求項 [14] に記載の方法。

【0105】

[18] 上記 A の陽イオンが、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} からなる群から選択される、[15] に記載の方法。

【0106】

[19] 上記 $M1$ の金属が、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ca および Mg からなる群から選択され、

10

20

30

40

50

上記M 2 の金属が、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、C aおよびM g からなる群から選択される、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 0 7 】

[2 0] 上記M 1 の金属が、上記M 2 の金属が選択される群を構成する金属と同じ金属からなる群から選択され、かつ、上記M 2 の金属とは異なる金属である、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 0 8 】

[2 1] 上記乾燥したヘキサシアノ金属酸塩の粒子を提供する工程が、5 nm ~ 10 μm の範囲の大きさを有する粒子を提供する工程を含んでいる、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 0 9 】

[2 2] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と、上記バインダーおよび上記電子伝導体の粉末とを混合する工程が、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)およびP V D F からなる群から選択されるバインダーを混合する工程を含んでいる、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 1 0 】

[2 3] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子と、上記バインダーおよび上記電子伝導体の粉末とを混合する工程が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤーおよびグラフェンからなる群から選択され、5 nm ~ 10 μm の範囲の粒径を有する、電子伝導体の粉末を混合する工程を含んでいる、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 1 1 】

[2 4] 上記 $A'_{n}M1_xM2_y(CN)_6$ のペーストを作製する工程が、60 ~ 95重量(w t)% の $A'_{n}M1_xM2_y(CN)_6$ 、0 ~ 30 w t % の電子伝導体の粉末および1 ~ 15 w t % のバインダーを用いてペーストを作製する工程を含んでいる、[1 4]に記載の方法。

【 0 1 1 2 】

[2 5] $A_mA'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ の化学式で示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を形成する工程が、 $n' = 0$ である、 $A_mM1_xM2_y(CN)_6$ の化学式で示されるヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程を含んでいる、[1 5]に記載の方法。

【 0 1 1 3 】

[2 6] 非金属の電池の負極を作製する方法であって、以下の工程を含んでいる方法：30
乾燥した非金属の電極用粉末を提供する工程、

上記乾燥した非金属の電極用粉末と、バインダーおよび電子伝導性粉末とを、低沸点の溶媒中にて混合する工程、

ペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングして、負極を作製する工程、

上記ペーストを乾燥させる工程、

金属イオンを有する塩を含んでいる第1の有機物電解液中に、上記負極を浸漬する工程、

、
上記負極と、金属の第1の対電極との間の上記電解液において第1の電界を受容する工程、40

上記第1の電界に応じて、上記負極上にて、金属固体電解質中間(S E I)層を作製する工程。

【 0 1 1 4 】

[2 7] 上記S E I 層を作製する工程に続いて、上記負極と上記第1の対電極との間の上記第1の電界とは極性が反対である、第2の電界を受容する工程、

上記S E I 層を維持しながら、上記負極から金属イオンを除去する工程、をさらに含んでいる、[2 6]に記載の方法。

【 0 1 1 5 】

[2 8] 上記第1の電解液中に、上記負極を浸漬する工程では、上記金属イオンはN a、K、M g およびC a からなる群から選択され、

10

20

30

40

50

上記第1の電界を受容する工程が、上記負極と、上記選択される金属イオンを有する上記対電極との間の上記電解質を受容する工程を含んでいる、[26]に記載の方法。

[0116]

[29] 上記負極上を覆う上記金属のSEI層を作製する工程が、炭素、酸素、水素および上記の元素の組合せからなる群から選択される追加の元素を用いて、SEIを作製する工程を含んでいる、[26]に記載の方法。

[0117]

[30] 上記第1の電解質中にて上記負極を浸漬する工程が、Na、Ka、MgおよびCaからなる群から選択されるAの陽イオンを備える第1の有機物電解質中にて浸漬する工程を含んでおり、10

上記第1の電界を受容する工程が、上記負極と、上記の選択されるAの陽イオンを追加的に備える、金属の第1の対電極との間の上記第1の電界を受容する工程を含んでおり、

上記金属のSEI層を作製する工程が、上記選択されるAの陽イオンを有する複合体から上記負極をさらに作製する工程を含んでいる、[26]に記載の方法。

[0118]

[31] 炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための方法であって、上記方法は、以下の工程を含む：

ヘキサシアノ金属酸塩の合成の間に導電性の炭素を添加する工程、

炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)₆)の構造体を収集する工程、20

上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体を脱イオン水にて洗浄する工程、

上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩構造体を乾燥させる工程。

[0119]

[32] ヘキサシアノ金属酸塩の合成中に、導電性の炭素を添加する工程が、以下の工程を含んでおり：

導電性の炭素とフェリシアン酸カリウム溶液とを混合し、第1の溶液を作製する工程

、

上記第1の溶液を攪拌する工程、

Fe²⁺の溶液を調製する工程、

上記Fe²⁺の溶液を上記第1の溶液と混合し、第2の溶液を作製する工程、

上記第2の溶液を攪拌する工程、30

上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)₆)構造体を収集する工程が、上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩(AM1M2(CN)₆)構造体を上記第2の溶液から収集する工程を含んでいる、[31]に記載の方法。

[0120]

[33] 以下の工をさらに含む、[31]に記載の方法：

上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩を、低沸点の溶媒中にて、バインダーおよび伝書伝導体の粉末と混合する工程、

炭素 - AM1M2(CN)₆のペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、集電体をコーティングする工程、

上記ペーストを乾燥させ、電極を作製する工程。40

[0121]

[34] 上記の導電性の炭素を添加する工程では、上記の導電性の炭素は、10ナノメートル(nm) ~ 20 μmの範囲の大きさを有する粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子、ナノチューブおよびワイヤーからなる群から選択される形態である、[31]に記載の方法。

[0122]

[35] 上記炭素 - AM1M2(CN)₆のペーストを作製する工程が、それぞれの炭素の形態と結合している複数個のヘキサシアノ金属酸塩の粒子を用いてペーストを作製する工程を含んでおり、

上記結合が、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される、[34]に記載50

の方法。

【0123】

[36] 上記炭素 - A M 1 M 2 (C N)₆ のペーストを作製する工程が、それぞれのヘキサシアノ金属酸塩の粒子と結合している複数個の炭素の形態を用いてペーストを作製する工程を含んでおり、

上記結合が、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される、[33]に記載の方法。

【0124】

[37] 上記炭素 - A M 1 M 2 (C N)₆ のペーストを作製する工程が、10 nm ~ 10 マイクロメートルの範囲の大きさを有するヘキサシアノ金属酸塩の粒子を用いてペーストを形成する工程を含んでいる、[33]に記載の方法。

【0125】

[38] 電池電極の用途のための、本質的に接触した炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体であって、上記構造体は、以下の構成を含む：

炭素 (C)、

ヘキサシアノ金属酸塩 (A M 1 M 2 (C N)₆) の粒子、

上記炭素と上記ヘキサシアノ金属酸塩との間の結合、ここで、結合は、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される。

【0126】

[39] 上記炭素は、10 ナノメートル (nm) ~ 20 μm の範囲の大きさを有する粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子、ナノチューブおよびワイヤーからなる群から選択される形態である、[38]に記載の構造体。

【0127】

[40] 複数個のヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、それぞれの炭素の形態と結合している、[38]に記載の構造体。

【0128】

[41] 複数個の炭素の形態は、それぞれのヘキサシアノ金属酸塩の粒子と結合している、[38]に記載の構造体。

【0129】

[42] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子は、炭素よりも小さく、10 nm ~ 10 μm の範囲の大きさを有する、[38]に記載の構造体。

【0130】

[43] 炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための方法であって、上記方法は、以下の工程を含む：

ヘキサシアノ金属酸塩 (A M 1 M 2 (C N)₆) の粒子を作製する工程、

導電性の炭素を用いて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子をコーティングする工程、

炭素 - A M 1 M 2 (C N)₆ の構造体を作製する工程、

[44] 以下の工程をさらに含む、[43]に記載の方法：

上記炭素 - ヘキサシアノ金属酸塩の構造体を、バインダーおよび電子伝導体の粉末と、低沸点の溶媒中にて、混合する工程、

炭素 - A M 1_x M 2_y (C N)₆ のペーストを作製する工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングする工程、

上記ペーストを乾燥させ、電極を作製する工程。

【0131】

[45] 導電性の炭素を用いて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子をコーティングする工程は、10 ナノメートル (nm) ~ 20 μm の範囲の大きさを有する粒子、カーボンシート、グラフェン、ナノ粒子、ナノチューブおよびワイヤーからなる群から選択される形態である導電性の炭素を使用する工程を含む、[43]に記載の方法。

【0132】

[46] 上記炭素 - A M 1_x M 2_y (C N)₆ のペーストを作製する工程は、それぞれ

10

20

30

40

50

のヘキサシアノ金属酸塩の分子と結合している複数個の炭素原子を有するペーストを作製する工程を含み、

上記結合が、物理的結合および化学的結合からなる群から選択される、[44]に記載の方法。

【0133】

[47] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程は、鋳型、水熱合成、共沈および音響化学的な合成法からなる群から選択される方法を用いて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程を含んでいる、[43]に記載の方法。

【0134】

[48] 上記導電性の炭素を用いて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子をコーティングする工程は、原子層堆積(ALD)、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、水熱合成およびポールミル粉碎からなる群から選択される方法を用いる工程を含む、[43]に記載の方法。

【0135】

[49] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程は、10nm～10μmの範囲の大きさを有するヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程を含む、[43]に記載の方法。

【0136】

[50] 炭素-ヘキサシアノ金属酸塩の電池電極を作製するための方法であって、上記方法は、以下の工程を含む：

ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程、

上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を、低沸点の溶媒中にて、バインダーおよび電子伝導体の粉末と混合する工程、

炭素-AM1M2(CN)₆のペーストを作製する工程

導電性の炭素を用いて、上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子をコーティングする工程、

上記ペーストを用いて、金属の集電体をコーティングする工程、

上記ペーストを乾燥させ、電極を作製する工程、

導電性物質の層を用いて、上記電極をコーティングする工程。

【0137】

[51] 上記導電性物質の層を用いて、上記電極をコーティングする工程は、化学蒸着(CVD)、気相原子層堆積(ALD)または液相コーティングからなる群から選択される堆積法を使用する工程を含む、[50]に記載の方法。

【0138】

[52] 上記導電性物質の層を用いて、上記電極をコーティングする工程は、0.5ナノメートル(nm)～20nmの範囲の厚さを有し、上記物質が、炭素(C)および金属の物質からなる群から選択される導電性物質を使用する工程を含む、[50]に記載の方法。

【0139】

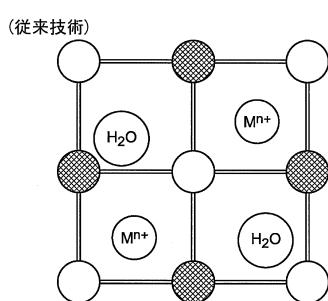
[53] 上記導電性物質の層を用いて、上記電極をコーティングする工程は、AM1M2(CN)₆の粒子の表面を完全に覆うこと、および、部分的に覆うことからなる群から選択される方法にて、炭素を用いてコーティングする工程を含む、[50]に記載の方法。

【0140】

[54] 上記ヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程は、10nm～10μmの範囲の大きさを有するヘキサシアノ金属酸塩の粒子を作製する工程を含む、[50]に記載の方法。

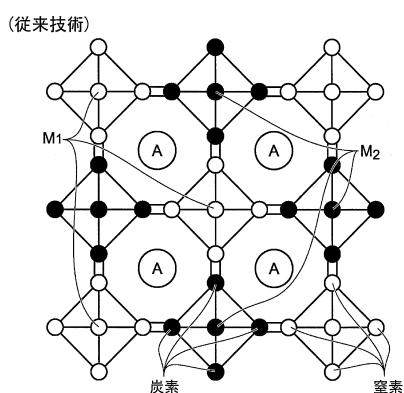
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【図 3】

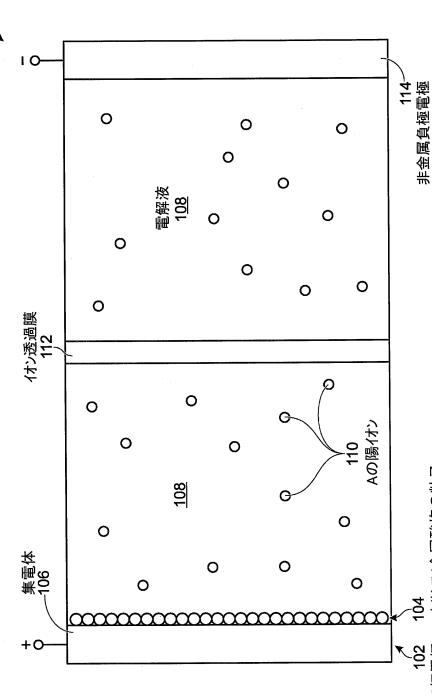


図 3

【図 4】

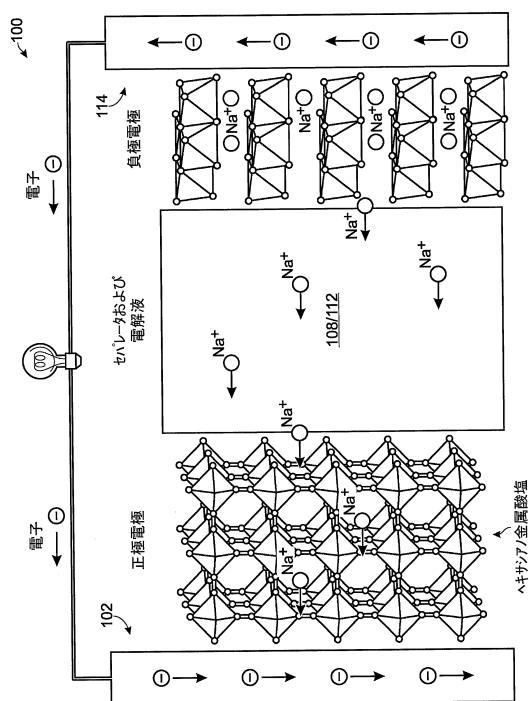
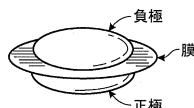


図 4

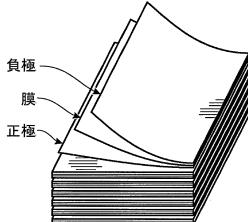
【図 5 A】

図 5A



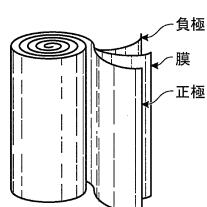
【図 5 B】

図 5B



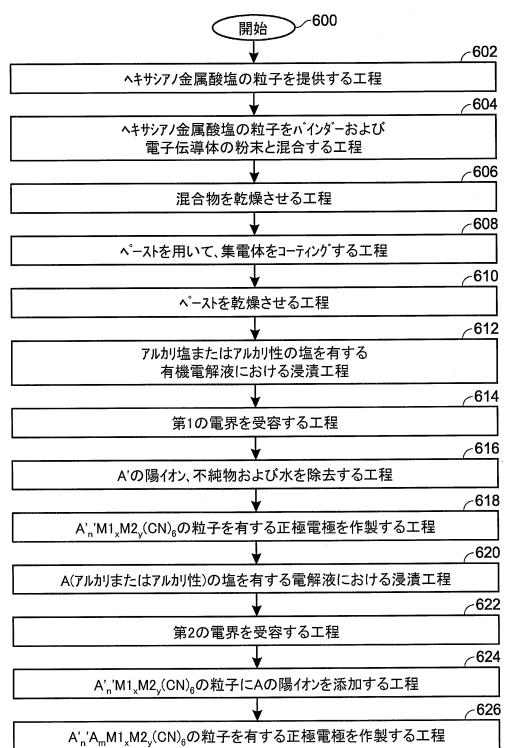
【図 5 C】

図 5C



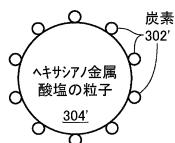
【図6】

図6



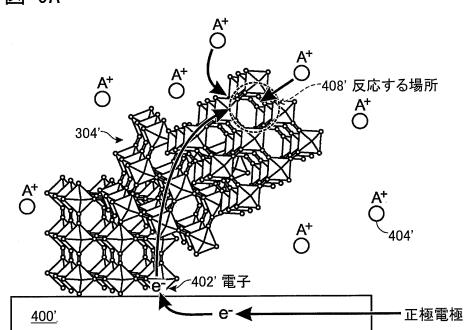
【図8B】

図8B



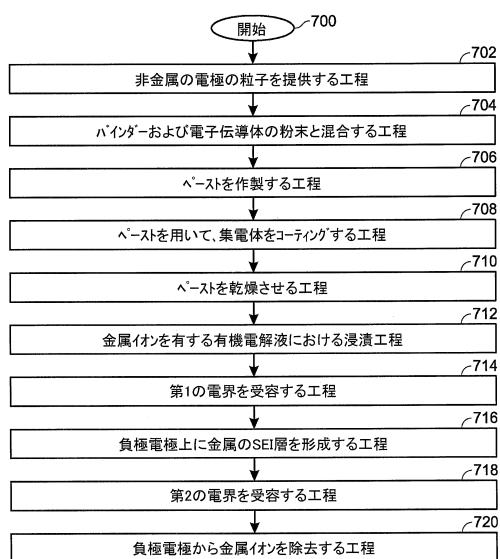
【図9A】

図9A



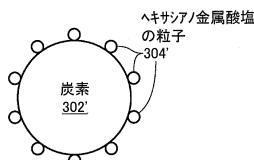
【図7】

図7



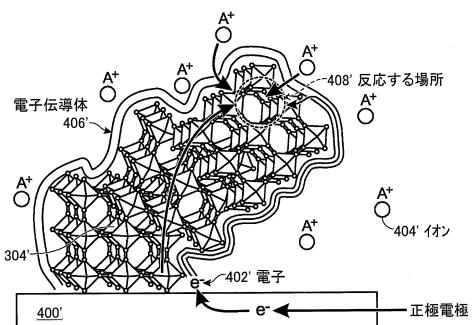
【図8A】

図8A



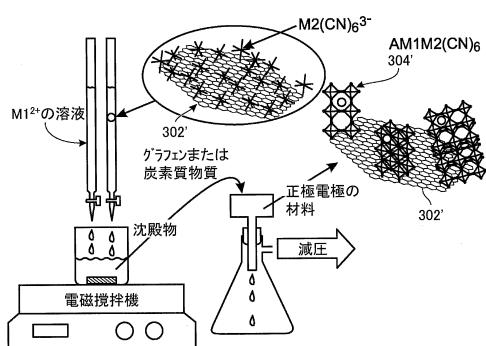
【図9B】

図9B



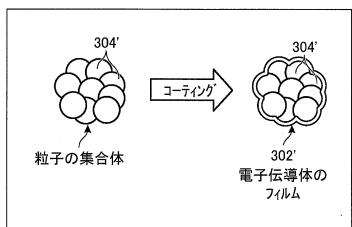
【図10】

図10



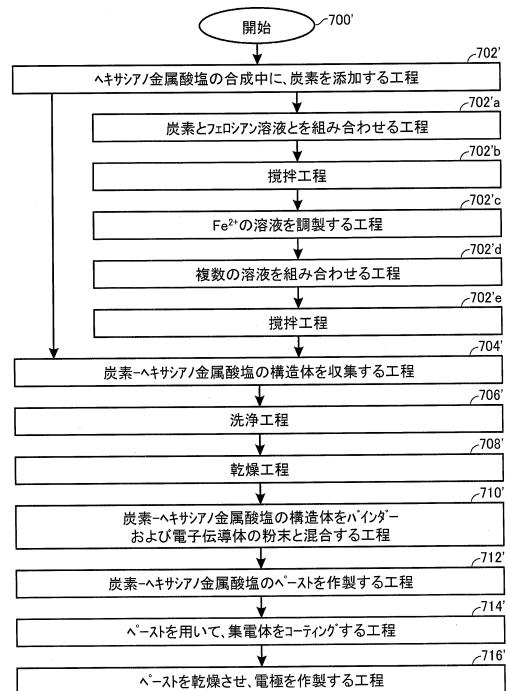
【図11】

図11



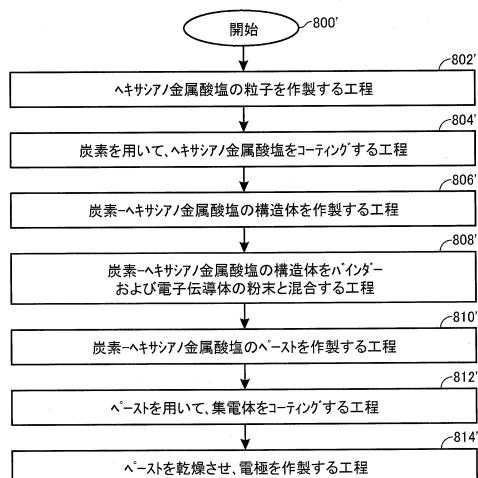
【図12】

図12



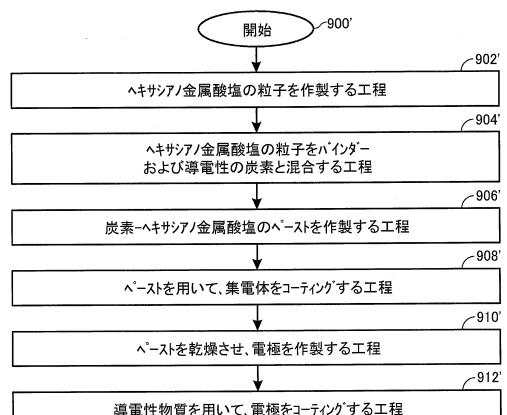
【図13】

図13



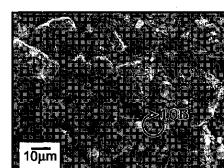
【図14】

図14



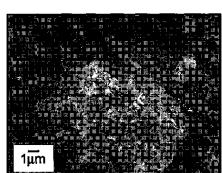
【図15A】

FIG. 15A



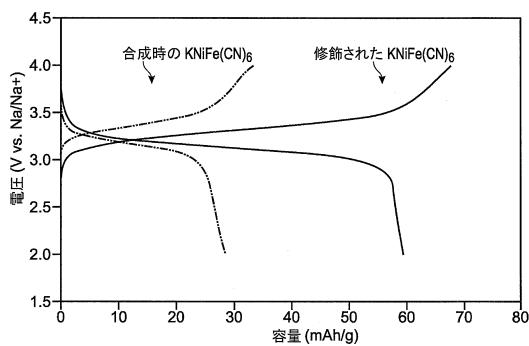
【図 15B】

FIG. 15B



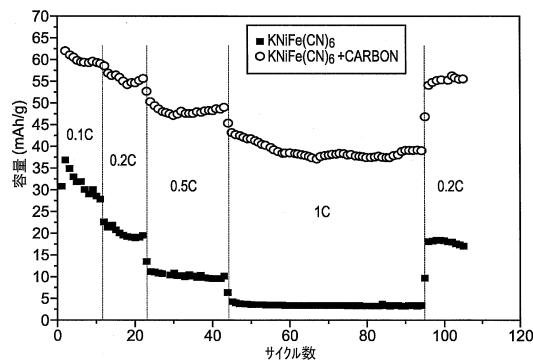
【図 16A】

図 16A



【図 16B】

図 16B



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 4/1397 (2010.01)	H 01M 4/1397
H 01M 4/62 (2006.01)	H 01M 4/62 Z
H 01M 2/16 (2006.01)	H 01M 2/16 P
H 01M 4/139 (2010.01)	H 01M 4/139

(72)発明者 リー ジョン ジャン
アメリカ合衆国 ワシントン州 98607, カマス, ノースウェスト パシフィック リム ブ
ールバード 5750 シャープ ラボラトリーズ オブ アメリカ インコーポレイテッド内

(72)発明者 西島 主明
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
(72)発明者 柿本 誠三
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平10-021898 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 10/05 - 10/0587
H 01M 4/00 - 4/62