

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5539516号  
(P5539516)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.	F I
B 6 0 L 11/18 (2006.01)	B 6 0 L 11/18 G
H O 1 G 11/24 (2013.01)	B 6 0 L 11/18 A
H O 1 G 11/36 (2013.01)	H O 1 G 11/24
H O 1 G 11/56 (2013.01)	H O 1 G 11/36
H O 1 M 10/44 (2006.01)	H O 1 G 11/56

請求項の数 12 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-523174 (P2012-523174)	(73) 特許権者 512031611 オーツェー エリコン バルザーズ アー ゲー リヒテンシュタイン、エフエルー 9 4 9 6 バルザーズ、イラマリ 1 8
(86) (22) 出願日 平成22年8月3日 (2010.8.3)	
(65) 公表番号 特表2013-501489 (P2013-501489A)	
(43) 公表日 平成25年1月10日 (2013.1.10)	
(86) 国際出願番号 PCT/CH2010/000188	
(87) 国際公開番号 W02011/014971	(73) 特許権者 512031622 マルティエッセン、ロザリンダ ドイツ連邦共和国、ドレイーイッヒ 6 3 3 0 3、フィリップ ホルズマン ストラ ッセ 2 0
(87) 国際公開日 平成23年2月10日 (2011.2.10)	
審査請求日 平成25年5月20日 (2013.5.20)	
(31) 優先権主張番号 61/232,068	(74) 代理人 110000877 龍華国際特許業務法人
(32) 優先日 平成21年8月7日 (2009.8.7)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
(31) 優先権主張番号 61/232,071	
(32) 優先日 平成21年8月7日 (2009.8.7)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池／スーパーキャパシタ／車両推進用の電池動力システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

車両用の動力システムであって、  
スーパーキャパシタと、  
前記スーパーキャパシタに動作可能に接続されており、前記スーパーキャパシタにエネルギーを供給する電池充電部と、  
前記スーパーキャパシタに動作可能に接続されており、前記スーパーキャパシタの内部インピーダンスを低減させるべく前記スーパーキャパシタを加熱するべくエネルギーを供給する加熱部と、  
前記電池充電部に動作可能に接続されている充電装置と、  
前記車両および前記スーパーキャパシタに動作可能に接続されているモータと、  
前記加熱部、前記スーパーキャパシタおよび前記モータに動作可能に接続されているフィードバックループコントローラと、  
を備え、  
前記スーパーキャパシタは、  
複数のナノコンポジット電極と、  
前記複数のナノコンポジット電極と接触している電解質と、  
導電材料とを有し、  
少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成され、前記第1の電解質は、融解塩を含む車両用の動力システム。

## 【請求項 2】

前記融解塩は、融点が摂氏 60 度から摂氏 200 度の範囲内である  
請求項 1 に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 3】

前記複数のナノコンポジット電極と接触している電解質は、液体状電解質を含浸させている多孔質固体を含む請求項 1 または 2 に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 4】

前記複数のナノコンポジット電極と接触している電解質は、融解塩を含浸させている多孔質固体を含む請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 5】

前記融解塩は、融点が摂氏 60 度から摂氏 200 度の範囲内である請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 6】

前記複数のナノコンポジット電極と接触している電解質は、ナノコンポジットを含む請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 7】

前記ナノコンポジットは、強誘電体材料および電解質を含む請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 8】

前記強誘電体材料は、リラクサ強誘電体材料を含む請求項 7 に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 9】

前記充電装置は、燃料電池を含む請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 10】

前記燃料電池は、前記加熱部に動作可能に接続されている請求項 9 に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 11】

前記燃料電池は、第 2 の加熱部に動作可能に接続されている請求項 9 または 10 に記載の車両用の動力システム。

## 【請求項 12】

前記複数のナノコンポジット電極と接触している電解質は、複数のアルカリ金属硝酸塩の混合物、アルカリ金属塩化アルミニウムと

塩化アルミニウムの混合物、ならびに、塩化アルミニウムおよび塩化亜鉛の混合物から成る群から選択される請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の車両用の動力システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願】

## 【0001】

本願は、所有者が同じである米国仮特許出願第 61 / 232, 068 号（出願日：2009 年 8 月 7 日、発明の名称：「全て固体の電気化学二重層スーパーキャパシタ」）および米国仮特許出願第 61 / 232, 071 号（出願日：2009 年 8 月 7 日、発明の名称：「燃料電池 / スーパーキャパシタ / 車両推進用の電池電源システム」）に基づき優先権を主張するとともに、両仮特許出願に関連している。両仮特許出願は、参照により本願に組み込まれる。

## 【技術分野】

## 【0002】

本発明は、固体のエネルギー貯蔵装置に関し、より具体的にはエネルギー貯蔵装置の電解質フィルムに関する。本発明はまた、車両を推進するために当該貯蔵装置を利用する方法およびシステムに関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 3 】

全世界で周知の石油埋蔵量は、発展途上国の産業化が進んで需要が高まるにつれて、減少の一途を辿っている。石油価格は、2008年には1バレル当たり100ドルを超え、今後さらに値上がりする可能性が非常に高い。発電方法としては、石油火力発電に代わる技術が数多くあり、天然ガス、石炭、原子力および水力を利用した発電所が既に、米国等の産業国で広範囲にわたって配備されている。しかし、天然ガスおよび石炭を共に燃焼させると、大気中の二酸化炭素レベルの上昇につながり、地球温暖化が加速するので、政府はこの懸念の増大に対処する方策を検討している。近年では、太陽光、風力および潮力等の再生可能エネルギー源に対する関心が高くなっている。

## 【 0 0 0 4 】

今日利用されている大半の自動車は、原油から製造されるディーゼル燃料またはガソリン燃料を利用している。このような車両の燃料を他の種類のエネルギーに変更することができなければ、我々が利用する移動手段は高騰する石油価格に大きな影響を受けることになるだろう。未来の車としては、水素、天然ガス、液化石油ガス、バイオ燃料または電気を燃料にするものが考えられるであろう。本発明は、燃料電池、キャパシタおよび電池のさまざまな利点を利用する車両推進手段であって、動力システムの製造時および動作時の実質エネルギーバランスが最適化される車両推進手段を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 5 】

燃料電池は化学エネルギーを電気に非常に高効率で変換する装置であると広く理解されている。現時点において利用可能な燃料電池技術のうち最も効率が高く可撓性が高いものは、多くのさまざまな種類の炭化水素または水素ガスを利用して動作する固体酸化物燃料電池(SOFC)である。SOFCの主な問題点は、動作温度が高温であり、炭化水素燃料を使用するとCO<sub>2</sub>を排出する点である。メタノール直接噴射式燃料電池および水素燃料電池等、他の種類の燃料電池は、動作温度がはるかに低い。メタノール直接噴射式燃料電池も依然として、結果的には化学反応( $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ )でCO<sub>2</sub>を生成する。

## 【 0 0 0 6 】

車両で燃料電池を利用する際の問題点としては他に、発電量1ワット当たりのコストが、電池またはキャパシタと比べて、非常に高いことがある。車両推進用に必要な燃料電池がどのくらいの大きさにするか考慮する際、必要な最大平均電力に応じて燃料電池のサイズを決定して、加速、急勾配等の際に余分に電力を供給するべくエネルギー貯蔵手段を副次的に供給するのが最もコスト抑制効果が高い。

## 【 0 0 0 7 】

今日のハイブリッド方式の電気プラグ接続式の電気自動車は主に、ニッケル金属水素化物(NiMH)電池またはLiイオン電池を利用する。比較的安価だが重い鉛酸電池を利用していた初期のモデルは、大半が姿を消した。大部分の評論家は、今後、大半の電気自動車がテスラ社のロードスター(Tesla Roadster)またはまもなく発表されるシボレー・ボルト(Chevrolet Volt)で利用されているものと同様のLiイオン電池を利用することになると確信している。こういった車の電池パックは、非常に高価であり、製造時に多量のエネルギーが必要となる。しかし、携帯電話およびラップトップコンピュータでリチウムイオン電池を利用するユーザの大半が証明するように、リチウムイオン電池は容量および性能が経時劣化するという問題点がある。電気自動車用に特別に開発された最新式のリチウムイオン電池の寿命がどれくらいのものなのかはまだ不明である。研究施設で測定したサイクル寿命および有効寿命は、通常の運転条件下であれば発生し得る予想外の事態が多いので、実用時の寿命を必ず反映したものとはならない。

## 【 0 0 0 8 】

今日製造している電気自動車が製造時に要するエネルギーを節約できないのではないという懸念は非常に現実的なものである。電池の寿命が短ければ、実質エネルギーバランスがマイナスになる可能性が高い。CO<sub>2</sub>総排出量を低減することに貢献する代わりに、

10

20

30

40

50

大型で短寿命の電池を備えた電気自動車は実際には、エネルギー消費量を増加させ、地球温暖化を加速している可能性がある。電気自動車の電池は、平均して1日に1サイクル利用される場合、サイクル寿命は5000サイクルをはるかに超え、電気自動車の動作期間は10年間に及ぶことが保証される。多くの車所有者は、10年間よりはるかに長期間にわたって自分の車を運転できるものと期待している。30年間にわたって運転されている車も珍しくはない。古い電気自動車の電池を交換するコストが非常に高い場合、大半の所有者はあきらめて新しい車を購入することになるが、一から自動車を製造するのに必要なエネルギーは、電池のみを製造するのに必要なエネルギーよりもはるかに多い。このため、今後の車両用動力システムで利用される高価で必須の部品は、化学電池が実現可能であった寿命をはるかに上回る寿命を持ち口バストであることが望ましい。

10

#### 【0009】

電気化学電池の寿命が限られてしまう主な理由は、充放電時に電極で化学変化が発生するためである。このような化学変化は、相の変化、構造の変化および/または体積の変化として発生するが、これらは全て、時間が経過すると電極の質が大幅に劣化することにつながる可能性があり、電池の容量が少なくなってしまう。最新型のリチウムイオン電池での充放電プロセスは、慎重に制御しなければならない。過充電または過放電が発生すると、性能が制限される可能性があり、早期故障となる場合がある。

#### 【0010】

これとは対照的に、キャパシタは、電極に電荷としてエネルギーを貯蔵する。化学変化は発生せず、大半のキャパシタのサイクル寿命は、百万サイクル以上で放電深度は100%である。キャパシタは、電気化学電池よりも数桁高速に充放電が可能であり、回生ブレーキ等で高速に放出されるエネルギーを捕獲する場合に特に適切だと見なされる。今日のハイブリッド式の電気自動車、プラグ接続式のハイブリッド電気自動車、純粋な電気自動車の多くは既に、この目的でスーパーキャパシタを利用する。これは、キャパシタの口バスト性およびサイクル寿命の更なる裏づけとなる。ブレーキは、非常に高温になることが多く、1日に1回といわず何度もブレーキを利用するであろう。

20

#### 【0011】

従来の静電キャパシタおよび電解キャパシタは、多くの電気回路で用いられているが、単位重量または単位体積当たりのエネルギー貯蔵量が比較的少ない。電気化学二重層(EDL)キャパシタの登場によって、従来の電気化学電池に代わるものとして実現可能なデバイスが見つかった。従来の電気化学電池は、電力密度およびサイクル寿命がエネルギー密度よりも重要である。最新世代のEDLスーパーキャパシタは、比エネルギーが約25Wh/kgであり、鉛酸電気化学電池と略同じである。

30

#### 【0012】

##### < 先行技術 >

本明細書で説明している動力システムを実現する上で鍵となる技術は、通常は動作温度が外囲温度よりも高く、電気化学電池と同等の高い比エネルギーを持つ融解塩電解質をベースとするスーパーキャパシタを利用する。先行技術は、今日の車両を駆動するのに利用されている動力システムと、スーパーキャパシタとの両方で構成される。現在の技術水準のスーパーキャパシタは、動力システムの主要動力供給部として利用するには不適切である。

40

#### 【0013】

今日利用されている車両の大半は、内燃エンジン(ICE)を動力源とする車両、内燃エンジンと電池パックとを共に利用しているハイブリッド方式の電気車両、充電式の電気化学電池を利用しているプラグ接続式のハイブリッド方式の電気車両および純粋な電気車両、燃料電池を動力源とする車両というカテゴリーのうちいずれか1つに当てはまる。これらの車両の多くは既に、ブレーキ利用時にエネルギーを回復するためにスーパーキャパシタを利用する回生ブレーキシステムを備えている。

#### 【0014】

電解質と不可逆電極との間の界面には非常に大きなキャパシタンスが存在すると長い間

50

考えられていた。アール・コッツ (R. K o t z) およびエム・カーレン (M. C a r l e n)、「電気化学キャパシタの原理および用途」、エレクトロキミカ・アクタ 45 (E l e c t r o c h i m i c a A c t a 45)、2483 - 2498 (2000)を参照されたい。

【0015】

今日市販されている電気化学二重層 (E D L) スーパーキャパシタ (「ウルトラキャパシタ」と呼ぶこともある) では、この現象を利用している。「電気エネルギー貯蔵についての基礎研究の必要性」、電気エネルギー貯蔵での基礎エネルギー科学ワークショップの報告書、米国エネルギー省、2007年4月を参照されたい。

【0016】

今日認められているメカニズムは、フォン・ヘルムホルツ (v o n H e l m h o l t z) が電気化学二重層を発見した1853年まで遡る。エイチ・フォン・ヘルムホルツ (H. v o n H e l m h o l t z)、A n n. P h y s. (ライプチヒ) 89 (1853) 211を参照されたい。

【0017】

2個の電極を電解質に浸漬すると、電解質からの負イオンの層が一層、正極に近接して形成され、電解質から正イオンの別の層が一層、上記の負イオンの近傍に形成される。こうして、いわゆる「ヘルムホルツ二重層」が形成される。同様のプロセスが反対側の負極でも発生するが、この場合は、正イオンが電極の最も近い層を形成する。この様子は、図1に概略的に示している。

【0018】

この二重層は電極と電解質との間の界面にのみ形成されるので、この界面領域を最大限大きくする構造を構成することが必要である。従来のE D Lスーパーキャパシタは、表面積が大きい炭素粉末および水溶性電解質で構成されていた。ビー・イー・コンウェイ (B. E. C o n w a y)、電気化学スーパーキャパシタ - 科学的基礎および技術的用途、クルーワー (K l u w e r)、ニューヨーク、1999を参照されたい。

【0019】

しかし、E D Lスーパーキャパシタのキャパシタンスは、常に表面積と連動しているわけではない。B E T法で測定した結果、最も表面積が大きく最も多孔質な炭素粉末は、キャパシタンスが表面積がより小さい他の材料よりも小さくなる場合があることがわかった。これは大抵の場合、一部の孔のサイズが二重層構造を形成するには不適切であるためと考えられる。

【0020】

より新しいE D Lスーパーキャパシタは、有機溶媒をベースとした電解質 (ケイ・ユヤマ (K. Y u y a m a)、ジー・マスダ (G. M a s u d a)、エイチ・ヨシダ (H. Y o s h i d a) およびティー・サト (T. S a t o)、「テトラフルオロホウ酸塩の陰イオンを含むイオン液体は、電気二重層キャパシタでの性能および安定性が最も良い」、ジャーナル・オブ・パワー・ソース 162、1401 (2006)) を利用しているか、または、ポリマー電解質 (「ポリマーキャパシタがエネルギー密度に関してリチウムイオン電池に追いつきつつある」、[http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20090615/171726/](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20090615/171726/)) を利用して、電解質の電気分解を開始することなく電極間の最大電圧を大きくする。これによって、キャパシタに貯蔵され得るより多く最大エネルギーが増加する。近年になって、イーメックス株式会社 (E a m e x C o r p o r a t i o n) は、ポリマー電解質から可動性のリチウムイオンを可逆的に取り込むことが可能な負極を備えるハイブリッドE D Lスーパーキャパシタについて600Wh/リットルというエネルギー密度を実現したと主張している。

【0021】

米国特許第5,585,999号は、可逆的な酸化還元活性の正極として薄膜パラジウム電極を利用すると共に、有機クロロアルミン酸塩の融解塩を利用するスーパーキャパシタを開示している。米国特許第5,585,999号、エイチ・シー・デュ・ロング (H

10

20

30

40

50

．C．De Long）およびアール・ティー・カーリン（R．T．Carlin）、「スーパーキャパシタの電気化学セル」（1996）を参照されたい。

【0022】

このセルは、ハイブリッドキャパシタまたは擬似キャパシタとして機能する。というのは、充電時にPd薄膜がPdCl<sub>2</sub>に変換されて、放電時にPdCl<sub>2</sub>がPdに還元される。放電時にはこれに付随して負極からAlが電解質に溶解し、充電時にメッキしなければならない。

【0023】

< 先行技術の問題点 >

残存する石油供給を賢明に利用する必要があることは明らかである。実現可能な代替案があるにも関わらず残存している石油を内燃エンジンで燃焼させて使うのは、無分別な選択である。しかし、ハイブリッド式の電気車両、プラグ接続式のハイブリッド電気車両、および、純粋な電気車両の実質エネルギーバランスがプラスにならない限り、つまり、ICEを動力源とする車両に代えて上記の電気車両を利用することによって、これらの車両の電池を製造するために消費するエネルギーより多くのエネルギーを節約しなければ、電気車両技術が「環境に優しい」技術であるという誤った考えにとらわれてしまうことになる。また、電池の寿命が少なくとも車両の残りの部品と同様の長さでなければ、多くの車両が必要な時点より早くに廃車になってしまう。電池パックの寿命が長いほど、実質エネルギーバランスがプラスになる可能性が高くなる。今日のLiイオン電池およびNiMH電池は、サイクル寿命が限られているので、多くの車両の寿命が尽きる前に交換する必要がある。

【0024】

現実世界の運転状況に十分な最大動力出力を供給するためのコスト以外には、燃料電池を動力源とする車両にはほとんど問題点はない。しかし、本発明は、燃料電池のみを動力源とする車両を改善したシステムを説明することを目的とする。例えば、総エネルギー効率を改善するべく車両の外面に設けられる太陽光発電パネルまたは回生ブレーキシステムを利用したいと考える場合、燃料電池に加えて電池および/またはキャパシタが必要となる。本明細書で説明する本発明は、燃料電池と組み合わせることで車両用の動力システムとして機能するのに適切な、電気化学電池のエネルギー貯蔵密度を持つ新しい種類のスーパーキャパシタを利用する。

【0025】

既存のEDLスーパーキャパシタは、電気化学電池に比べて、単位質量または単位体積あたりに貯蔵可能な電気エネルギー量が比較的少なく、電気漏れが多く、長期間にわたって電荷を貯蔵できない。比較的最近まで、スーパーキャパシタは、車両推進用の主要電気貯蔵装置として利用され得るまでのエネルギー密度（単位体積あたりのエネルギー）および比エネルギー（単位質量あたりのエネルギー）を持たなかった。しかし、25Wh/kgという比エネルギーを持つスーパーキャパシタが登場したにも関わらず、電気漏れが多過ぎるので、主要電気貯蔵装置としては依然として不適格である。完全に充電されたとしても、電源に接続していなければ、一晩で放電してしまう。これは、車が所有者のガレージにあれば可能であるが、実用的ではない。車両利用時には、燃料電池を用いてスーパーキャパシタが充電された状態を維持することができ、車両の電源がオフになると完全に放電させればよい。

【0026】

EDLスーパーキャパシタは、静電キャパシタに比べて、サイクル寿命が短く、ピーク電力出力も少ないが、電気化学電池よりも多くの点において優れている。液体状電解質を持つので、気密封止されたパッケージを必要とし、全て固体の薄膜リチウム電池が好ましいシステムインパッケージ方式のマイクロ電子用品で利用されることはない。ピー・ニューデッカー（B．Neudecker）、「充電式薄膜電池の容積PVD製造」、セミコン・ウェスト2008、TechXpôt、サンフランシスコ、CA、2008年7月を参照されたい。

## 【 0 0 2 7 】

また、このような液体状電解質および有機ポリマー電解質では、既存のスーパーキャパシタが製造時および動作時に故障することなく耐え得る最高温度が制限される。

## 【 0 0 2 8 】

上述したポリマー電解質から可動性リチウムイオンを可逆的に取り込むことができる電極を1つ利用するハイブリッドEDLスーパーキャパシタは、電気化学電池が抱える問題点のうち1つを同様に抱えている。具体的には、充電/放電サイクル(「上記の参考文献「ポリマーキャパシタがエネルギー密度に関してLiイオン電池に追いつきつつある」で示すように、リチウムイオンは、装置が充電される際、負極で酸化還元反応を発生させてリチウム合金を形成する」)で化学変化が発生する。このような化学反応によって、ハイブリッドキャパシタの総サイクル寿命が劣化してしまう場合がある。同様の懸念は、米国特許第5,585,999号に記載されているPd薄膜電極およびAl電極にも当てはまる。両電極共に、キャパシタのサイクリング時に化学変化が発生する。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 2 9 】

先行技術の限界を鑑ると、車両用の動力システムを改善する必要がある。

## 【 0 0 3 0 】

先行技術は、本発明から得られる恩恵を提供しない。このため、本発明は、先行技術の欠点を克服する改善方法を提供することを目的とする。

20

## 【 0 0 3 1 】

本発明はさらに、車両用の動力システムであって、スーパーキャパシタ状の電子電池と、スーパーキャパシタ状の電子電池に動作可能に接続されており、スーパーキャパシタ状の電子電池にエネルギーを供給する電池充電部と、スーパーキャパシタ状の電子電池に動作可能に接続されており、スーパーキャパシタ状の電子電池の内部インピーダンスを低減させるべくスーパーキャパシタ状の電子電池を加熱するべくエネルギーを供給する加熱部と、電池充電部に動作可能に接続されている充電装置と、車両およびスーパーキャパシタ状の電子電池に動作可能に接続されているモータと、加熱部、スーパーキャパシタ状の電子電池およびモータに動作可能に接続されているフィードバックループコントローラとを備える車両用の動力システムを提供することを目的とする。

30

## 【 0 0 3 2 】

上記の内容は、本発明の目的の一部の概略を説明したものである。上述した目的は、比較的顕著な本発明の特徴および用途の一部の一例に過ぎないと解釈されたい。開示した発明を違うやり方で適用したり、または、開示の範囲内で本発明を変形することによって、他にも有益な結果が多く得られる。したがって、本発明の要約および好ましい実施形態の詳細な説明を参照することによって、添付図面と共に請求項を参照することで、請求項に定義された本発明の範囲に加えて、他の目的も明確になると共に本発明をより深く理解されるであろう。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 3 3 】

本発明は、燃料電池、高エネルギー密度スーパーキャパシタ、および、電池を組み合わせ、電気車両推進システムを構築する。当該システムを実現するための技術では、新型の高エネルギー密度スーパーキャパシタを利用して、車両を推進させる主要電気モータを駆動する。

40

## 【 0 0 3 4 】

本発明に係る、金属粉末および融解塩電解質を組み合わせ製造するEDLスーパーキャパシタは、電気車両の主要電気貯蔵装置として機能するために十分なエネルギー密度を実現できる。車両稼動時、スーパーキャパシタは、化学エネルギーを動力源とする燃料電池によって継続的に充電される。スーパーキャパシタはさらに、ブレーキ時に高速に放出されるエネルギー、または、車両の外面に設けられる太陽光発電のパネルまたは塗料から

50

ゆっくりと放出されるエネルギーを吸収することができる。車両が動き出すと、電気回路によってスーパーキャパシタが加熱され、一部の実施形態では、燃料電池が加熱される。この加熱を実行するために必要な電気エネルギーは、廉価な化学電池、または、より進化した充電式電池に貯蔵される。この化学電池は、今日のICEを動力源とする車の始動、照明およびイグニッションに用いられる通常の鉛酸電池であってよい。また、充電式電池は、NiMH電池またはLiイオン電池等であってよい。燃料電池およびスーパーキャパシタが所定温度に到達すると、化学電池を再充電することができる。

#### 【0035】

車両が駐車中でモータがオフになると、スーパーキャパシタおよび燃料電池は冷却され得る。スーパーキャパシタの融解塩電解質が固体化して、内部インピーダンスが大幅に高まるので、電気漏れが急激に低減する。好ましい実施形態では、スーパーキャパシタの充電状態をモータがオフになった後も監視して、燃料電池は、スーパーキャパシタおよび予備電池が完全に充電されるまで稼動し続ける。完全に充電されると、燃料電池はオフになり、スーパーキャパシタの融解塩電解質が固体化し得る。

#### 【0036】

本発明の特徴は、電池充電部に動作可能に接続されているスーパーキャパシタ状の電子電池を備える車両用の動力システムを提供することである。スーパーキャパシタ状の電子電池は、複数のナノコンポジット電極と、複数のナノコンポジット電極と接触している電解質と、導電材料とを有するとしてよい。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成されているとしてよい。第1の電解質は、融解塩を含むとしてよく、当該融解塩は、融点が摂氏60度から摂氏200度の範囲内であるとしてよい。電解質は、液体状電解質を含浸させている多孔質固体を含むとしてよい。または、電解質は、融解塩を含浸させている多孔質固体を含むとしてよく、当該融解塩は、融点が摂氏60度から摂氏200度の範囲内であるとしてよい。電解質は、ナノコンポジットを含むとしてよい。ナノコンポジットは、強誘電体材料および電解質を含むとしてよい。強誘電体材料は、リラクサ強誘電体材料を含むとしてよい。電解質は、複数のアルカリ金属硝酸塩の混合物、アルカリ金属塩化アルミニウムと塩化アルミニウムの混合物、ならびに、塩化アルミニウムおよび塩化亜鉛の混合物から成る群から選択されるとしてよい。電池充電部は、スーパーキャパシタ状の電子電池にエネルギーを供給する。加熱部は、スーパーキャパシタ状の電子電池に動作可能に接続されており、スーパーキャパシタ状の電子電池の内部インピーダンスを低減させるべくスーパーキャパシタ状の電子電池を加熱するべくエネルギーを供給する。充電装置は、電池充電部に動作可能に接続されている。充電装置は、燃料電池を含むとしてよく、当該燃料電池は、加熱部または第2の加熱部に動作可能に接続されている。モータは、車両およびスーパーキャパシタ状の電子電池に動作可能に接続されているフィードバックループコントローラは、加熱部、スーパーキャパシタ状の電子電池およびモータに動作可能に接続されている。

#### 【0037】

好ましい実施形態によると、少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成されるとしてよい。第1の導電材料は、第1の電解質に含まれる可動性イオンとの間で化学反応を発生させる第1の面を持つ。化学反応は、第1の面に限定されている。第1の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第2の電解質および第2の導電材料から形成されるとしてよい。第2の導電材料は、第2の電解質に含まれる可動性イオンに対して不可逆的である。第2の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。

#### 【0038】

他の好ましい実施形態によると、少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成される。第1の導電材料は、第1の電解質に含まれる可動性イオンとの間で化学反応を発生させる第1の面を持つ。化学反応は、第1の面に限定されている。第1の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第2の電解質および第2の導電材料から形成される。第2の



導電材料は、第2の電解質に含まれる可動性イオンとの間で化学反応を発生させる第2の面を持つ。化学反応は、第2の面に限定されている。第2の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。

【0039】

別の好ましい実施形態によると、少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成される。第1の導電材料は、第1の電解質に含まれる可動性イオンとの間で化学反応を発生させる第1の面を有する。化学反応は、第1の面に限定されている。第1の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第2の電解質および第2の導電材料から形成される。第2の導電材料は、第2の電解質に含まれる可動性イオンに対して可逆的である。第2の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。

10

【0040】

別の好ましい実施形態によると、少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成される。第1の導電材料は、第1の電解質に含まれる可動性イオンに対して不可逆的である。第1の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第2の電解質および第2の導電材料から形成される。第2の導電材料は、第2の電解質に含まれる可動性イオンに対して不可逆的である。第2の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。

【0041】

別の好ましい実施形態によると、少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第1の電解質および第1の導電材料から形成される。第1の導電材料は、第1の電解質に含まれる可動性イオンに対して可逆的である。第1の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。少なくとも1つのナノコンポジット電極は、第2の電解質および第2の導電材料から形成される。第2の導電材料は、第2の電解質に含まれる可動性イオンに対して不可逆的である。第2の導電材料は、パーコレーション限界を超えている。

20

【0042】

上記の内容は、以下に記載する本発明の詳細な説明が理解しやすくなって、関連技術分野に対する本発明の貢献が理解しやすくなるように、比較的顕著且つ重要な本発明の特徴を簡単に説明したものである。本発明の請求項の主題を成している本発明のその他の特徴は、以下で説明する。当業者におかれては、開示している概念および具体的な実施形態に基づいて容易に本発明と同じ目的を実現するための別の構造を变形または構成することができると考えられたい。また、当業者におかれては、これらの均等な構成は請求項に記載している本発明の意図および範囲から逸脱しないことも認められたい。

30

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の一実施形態に係る電気化学二重層を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る電気電池を利用する動力システムを示す概略図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る単層電子電池を示す概略断面図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る多層電子電池を示す概略断面図である。

40

【図5】本発明の一実施形態に係る薄膜電子電池を示す概略断面図である。

【図6】本発明の一実施形態に係る多層薄膜電子電池を示す概略断面図である。

【図7】 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ の状態図である。同様の参照符号は、複数の図面にわたって、同様の構成要素を指している。

【発明を実施するための形態】

【0044】

本発明は、融解塩電解質を備える電気化学二重層スーパーキャパシタを製造するための製造方法およびデバイス構造を開示する。本発明に係るデバイスは、電子電池と呼ぶのが好ましい。これは、キャパシタと同様に挙動するが、電極と誘電体との間の界面に電荷を蓄積し、単位体積あたりに貯蔵可能なエネルギー量（エネルギー密度）および単位質量当

50

たりに貯蔵可能なエネルギー量（比エネルギー）は、キャパシタよりは電池に特有の値を示すためである。電子電池は、金属粉末と融解塩電解質とを組み合わせることで合成電極構造を形成することによって得られる。各電極対は、薄い誘電体によって分離されている。当該装置は、電気車両推進システムに組み込むことが主な目的であるが、薄膜積層体として形成することも可能である。この場合は、MEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステム）、SiP（システムインパッケージ）およびその他のマイクロ電子用品の薄膜電池の代わりとして利用することに適している。

#### 【0045】

本発明はさらに、融解塩電解質を含むこの電子電池を、スーパーキャパシタ充電手段および貯蔵エネルギー供給手段を含む動力システムに組み込む方法を開示する。貯蔵エネルギー供給手段は、電解質の融点を超える、周囲温度より高い温度までスーパーキャパシタを加熱して、キャパシタの内部インピーダンスを大きく低減する。この様子は、図2の概略図に示す。

#### 【0046】

電子電池のセル構造の概略図を図3に示す。第1の電流コレクタ110、第1の電極120、セパレータ130、第2の電極140、および、第2の電流コレクタ150を備える。基本的な考え方は、既存のEDLスーパーキャパシタおよび電気化学電池に非常に似ているが、幾つかの点で重要な違いが見られる。第一に、各電極は、固体状態の融解塩電解質、および、当該電解質に含まれている可動性イオンに対して不可逆的な導電材料で製造する。電気化学電池は通常、電解質に含まれている可動性イオンに対して可逆的な導電性の電極材料を利用するので、この点で異なる。不可逆的な電極を利用することによって、電流が外部回路を流れても可動性イオンは電解質から電極への界面を通過しない。可逆的な電極の場合は、電流が外部回路を流れている間、可動性イオンが電解質から界面を通過することができるので、電気化学電池の電極では、充放電時に化学変化が発生する。化学変化は、相の変化、構造の変化、および/または、体積の変化として発生し、いずれも充電-放電サイクルが繰り返されると電極の質が大幅に劣化し、電池のキャパシティが小さくなってしまう原因となり得る。これとは対照的に、不可逆的な電極/電解質の界面は、ヘルムホルツ二重層（図1）が形成されるので、界面全体で電荷が分離される。この二重層構造は、電極全体の電位が電気分解を開始させるのに十分なレベルに到達するまで残る。電気分解が発生しない限り、このように製造されたキャパシタは、何十万または何百万という充電/放電サイクルを、望ましくない化学変化を発生させることなく、実行することができる。また、このようなキャパシタでは、電極内で化学反応が起こらないので、電荷の吸収または放出を非常に高速に行うことができ、高速な充放電および非常に高い電力密度を実現することができる。

#### 【0047】

この電子電池は、水溶性または非水溶性の液体電解質またはポリマー電解質ではなく融解塩を用いて製造されているので、従来のEDLスーパーキャパシタとは異なる。このため、既存のEDLスーパーキャパシタとは異なる方法で製造しなければならない。

#### 【0048】

電子電池で貯蔵可能なエネルギー量は、電極/電解質の界面面積および電極にかかる電圧に大きく左右される。電気化学二重層構造の一部を構成しない電極材料および電解質材料は、貯蔵エネルギー量には寄与しないので、電極材料および電解質材料は原子レベルまたは分子レベルで徹底的に混ぜ合わせる 것이重要である。このような構造は、ナノコンポジットと特徴付けられる。

#### 【0049】

各セルの電極にかかる最大電圧は、電解質の電気化学的安定性の範囲に応じた制限が課される。最大電圧は、熱力学的安定性について約7Vに制限されるが、一部の電解質は、動力学的安定性による制限がこれより大幅に高い。

#### 【0050】

多層電子電池の概略図を図4に示す。第1の電流コレクタ110、第1の電極120、

セパレータ 130、第2の電極 140、導電バリア 115、第2の電流コレクタ 150、第3の電極 122、第4の電極 142、第5の電極 124、第6の電極 144、第7の電極 126、および、第8の電極 146を備える。図4に示すように各セルを積層することによって製造される電子電池は、動作電圧範囲が、実用時の留意事項のみによって制限され、はるかに大きくすることができる(数百ボルト、kVまたはMV)。このような積層体は、充放電時のセル間のインピーダンスの差分に対処するための制御回路を必要とするが、この技術はリチウムイオン電池について既に確立されており(アール・エス・ティシー(R. S. Tichy)およびエム・ボーン(M. Borne)、「リチウムイオンセルによる電池アレイの製造」、マイクロパワーウェビナー(Micro Power Webinar)、2009年3月)、高電圧の直列接続された電子電池積層体構造で機能するように容易に変形することができる。

10

#### 【0051】

キャパシタの高い電力密度という特性を維持するためには、電極のインピーダンスは低く維持しなければならない。電極に含まれる導電材料の量は、適切な導電性を保証するべく、パーコレーション限界を超えていなければならない。パーコレーション限界は、選択された電極材料および電解質材料の特性に応じて決まる。通常は、電極の導電材料を多くするとパーコレーション限界が低くなるが、電極のナノコンポジットに含まれる粒径が非常に小さいので関係は複雑である。

#### 【0052】

ナノスケールの寸法にかかる電圧はそれほど高なくても、非常に高い電界が形成される。このため、既存のEDLスーパーキャパシタが抱える問題として知られている内部漏れが電池で発生し得る要因となる。電解質が融解状態である場合、電池の内部インピーダンスは、大幅に低くなり、漏れが大きくなる。フィードバックループを用いて電子電池の加熱部に対する電力を制御することで、電池に要求される電力需要に合わせて内部インピーダンスを調整することができる。電子電池が駆動するモータに対する負荷が増加すると、加熱ブロックに対する電力が大きくなるので、電池が配電する電力を増やすことが可能となる。負荷が減少すると、電池はわずかに冷却され、融解塩の導電性が低くなるので、内部インピーダンスが上昇すると共に電解質からの電気漏れが抑制される。電解質を急激に固体化させることが可能となるので、電解質の導電性が低くなり、内部漏れ電流が大幅に少なくなる。

20

30

#### 【0053】

当該動力システムは、主に車両推進用に用いられるが、MEMSデバイスおよびその他のマイクロ電子部品で利用できるように十分小型に製造することもできる。MEMSデバイスおよびその他のマイクロ電子部品で利用される場合、必要となる電子電池のサイズは小さいので、コスト効率を考えると薄膜成膜技術を利用するとしてよい。薄膜成膜技術の多くは、半導体産業で利用されるべく開発されている。車両に用いられる場合には、より低コスト且つスケラブルな技術が必要となる。また、発電所での負荷平準化およびピークシェーピング等、より大型の用途にまで融解塩電子電池をスケーリングすることが可能である。

#### 【0054】

40

最初に薄膜電子電池の製造について考えるのが有益である(図5に概略図を示す)。薄膜電子電池は、以下の手順で製造される。適切な基板 100に、電池の複数の電流コレクタ 110のうちいずれか1つとして機能する導電体をコーティングする。この電流コレクタの材料は、非常に薄くすることができる。原理的には、5nm(50オングストローム)まで薄くすることができるが、これより厚くして、好ましくは、100-500nm(1,000-5,000オングストローム)の範囲内にすると、ロバスト性がより高くなり、流れる電流の量も多くすることができる。電流コレクタ 110は、電池の製造時および動作時に到達する温度でナノコンポジットの電極 120、140と反応したりせず、または、合金を形成したりしないものを選択することが好ましい。電流コレクタ 110は、電極 120、140のナノコンポジットに含まれる融解塩電解質との間で化学反応を発生

50

させないことが特に重要である。電流コレクタ 110 は、多くの場合、接触するナノコンポジットの電極 120、140 の導電成分を構成する材料と同じ材料を利用する必要がある。構成材料が異なる 2 つ以上の層で構成される電流コレクタ 110 を成膜することが望ましい場合もある。例えば、薄い Ti 層を基板 100 上に直接成膜して、その後のプロセスにおいて基板 100 と電流コレクタ 110 との間の接着性を高めるとしてよい。薄い TiN (窒化チタン) 層を Ti の上に成膜して、Ti と電流コレクタ 110 の積層体の他の構成要素との間で反応および / または内部拡散が発生しないようにするとしてよい。Pt または Ni 等のより導電性の高い金属で電流コレクタ 110 の積層体の大半を構成するとしてよい。電流コレクタ 110 は、さまざまな薄膜成膜技術を利用して成膜することができる。例えば、これらに限定されないが、DC マグネトロンスパッタリング、RF マグネ

10

#### 【0055】

一部の実施形態によると、薄膜構造の電流コレクタの積層体は、半導体産業で公知であり当業者にはよく知られている技術によってパターニングすることができる。別の選択肢としては、電流コレクタのうち成膜が不要な領域には後続の膜が成膜されないようにマスクを設ける方法が考えられる。このマスキングは、DC マグネトロンスパッタリング、RF マグネトロンスパッタリング、レーザアブレーション、イオンビームスパッタリング、熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線蒸着、化学気相成長、プラズマ化学気相成長、原子層堆積、電気メッキ、無電解メッキ、ゾルゲルコーティング、プラズマスプレー、ツインワイヤアークスプレー、熱スプレー、およびアーク蒸発を利用することができる。

20

#### 【0056】

電流コレクタ 110 に第 1 の電極 120 を成膜するとしてよい。第 1 の電極 120 は、導電成分およびイオン伝導成分の両方を含むナノコンポジット材料で構成される。イオン伝導成分は、融解塩電解質である。電極は全体的に、導電性を持つように構成される必要がある。十分な量の導電材料を含めることによって導電性を確保する。エネルギーを貯蔵するためには、導電材料とイオン伝導材料との最適比は、電気化学二重層が導電体の各ナノスケール粒子の表面原子の周囲に形成されるように、調整される必要がある。この比率は、各成分のモル等量比付近に最適化される可能性が高いが、正確な数字はそれぞれのナノ材料の材料特性に応じて決まる。しかし、実際には、電極 120 の導電性を適切な値にするためには、この理論上の最適比率よりも導電体の割合を大きくする必要があるとしてよい。

30

#### 【0057】

第 1 の電極 120 は、電流コレクタ 110 を基板 100 上に成膜するために利用可能であると前述した技術のうちいずれを用いて成膜するとしてもよい。例えば、これらに限定されないが、DC マグネトロンスパッタリング、RF マグネトロンスパッタリング、レーザアブレーション、イオンビームスパッタリング、熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線蒸着、化学気相成長、プラズマ化学気相成長、原子層堆積、電気メッキ、無電解メッキ、ゾルゲルコーティング、プラズマスプレー、ツインワイヤアークスプレー、熱スプレー、およびアーク蒸発を利用することができる。電極の成分は、最大数の導電性の原子または分子が電解質の分子と隣接するように、ナノスケールで徹底的に混ぜ合わせることが肝要である。電極 120 をスパッタリング法、蒸着法またはスプレー法で用意する場合、導電体および電解質は、最大数の導電性の原子または分子が電解質の分子と隣接するように、同時に共析出させる必要がある。化学気相成長またはメッキ等の化学的な成膜方法は、1 つの成分を成膜した後別の成分を成膜するというサイクルを利用する必要がある。このようなサイクルの期間は、各成分が 1 サイクルで成膜されるのが幾層かの単分子層のみとなるように、総成膜速度に対して十分に短くなるように設定する必要がある。

40

#### 【0058】

50

成膜時の基板 100 の温度は、電極 120 の複数の成分同士が望ましくない化学反応を引き起こさないように、十分に低く維持しなければならない。成膜時に電極 120 に含まれる融解塩電解質の表面張力が十分に高く流れ出さない場合、電解質の融点を超える温度としてもよい。表面張力が十分に高くない場合、成膜時の基板温度は、電解質の融点未満に維持することが重要である。また、この条件を確実に満たすべく、基板冷却を行うことが必要な場合もあるとしてよい。好ましい実施形態によると、成膜を実行する温度は、電解質が軟化するが融解しない温度である。このような構成とすると通常、電極構造が高密度化する。

#### 【0059】

第1の電極 120 を成膜した後、電子電池の内部短絡を抑制するべく誘電体セパレータ 130 を成膜する必要がある。この誘電体セパレータ 130 は、第1の電極 120 と同様に形成され、電池の動作温度で固体である誘電体に、融解塩電解質を含浸させたものである。説明を繰り返すことになるが、成膜温度は、セパレータ 130 の成分同士の間で望ましくない化学反応を回避して、融解塩電解質の流出を食い止めるように制御しなければならない。セパレータ 130 は、好ましくは、電池が完全に充填された場合であっても、電解質が固体化した場合にトンネル効果等のメカニズムに起因して多量の内部漏れ電流が発生しないように、ピンホールが無く一続きとなるのに十分な厚みを持つ必要がある。実際には、セパレータ 130 の厚みは、10 nm (100 オングストローム) - 2 ミクロンの範囲内である。誘電体セパレータ 130 は、第1の電極 120 および電流コレクタ 110 を基板 100 上に成膜するために利用可能であると前述した技術と同様の技術を用いて成膜するとしてもよい。例えば、これらに限定されないが、DC マグネトロンスパッタリング、RF マグネトロンスパッタリング、レーザアブレーション、イオンビームスパッタリング、熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線蒸着、化学気相成長、プラズマ化学気相成長、原子層堆積、電気メッキ、無電解メッキ、ゾルゲルコーティング、プラズマスプレー、ツインワイヤアークスプレー、熱スプレー、およびアーク蒸発を利用することができる。

#### 【0060】

スパッタリング法、蒸着法またはスプレー法を用いてセパレータ 130 を用意する場合、固体誘電体および電解質は、成分同士を徹底的に混ぜ合わせるべく同時に共析出させる必要がある。化学気相成長またはメッキ等の化学的な成膜方法は、1つの成分を成膜した後に別の成分を成膜するというサイクルを利用する必要がある。このようなサイクルの期間は、各成分が1サイクルで成膜されるのが幾層かの単分子層のみとなるように、総成膜速度に対して十分に短くなるように設定する必要がある。

#### 【0061】

誘電体セパレータ 130 に含まれる材料は全て、電極 120、140 を構成する全ての材料と化学的に相性が良い材料である必要がある。好ましい実施形態では、融解塩電解質/強誘電体を組み合わせて形成される誘電体セパレータ 130 を利用する。強誘電体で発生する変位電流は、従来の静電キャパシタ内の総内部電界を低減する役割を持つので、所定の電位差について電極 120、140 で貯蔵される電荷量が増加する。また、強誘電体材料の結晶格子の内部で可動性イオンが部分的に変位することによって、エネルギーが貯蔵される。強誘電体材料は、電子電池の動作温度より大幅に低いキュリー点を持つように選択されるとしてよい。この場合、セルプレートが充電された後で残留分極が見られる。これに代えて、強誘電体材料は、電池の動作温度が誘電体のキュリー点に近いリラクサ強誘電体であってよい。別の実施形態では、通常は比誘電率が高い半導体材料または絶縁材料である粒子を含む内部バリア層キャパシタ (IBLC) 材料を、粒界において別のイオン伝導性の相と共に利用する。ディー・シー・シンクレア (D. C. Sinclair)、ティー・ビー・アダムス (T. B. Adams)、エフ・ディー・モリソン (F. D. Morrison)、およびアー・アール・ウェスト (A. R. West)、「CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 1 段階内部バリア層キャパシタ」、Appl. Phys. Lett. 80, 2153 (2002) を参照されたい。

#### 【0062】

10

20

30

40

50

好ましい実施形態では、電極 120、140 に組み込まれるものと同一の融解塩電解質を誘電体セパレータ 130 で利用する。

【0063】

この後、上述した方法のうち任意のものを利用して第 1 の電極 120 と同様に誘電体セパレータ 130 上に第 2 の電極 140 を成膜する。例えば、これらに限定されないが、DC マグネトロンスパッタリング、RF マグネトロンスパッタリング、レーザアブレーション、イオンビームスパッタリング、熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線蒸着、化学気相成長、プラズマ化学気相成長、原子層堆積、電気メッキ、無電解メッキ、ゾルゲルコーティング、プラズマプレー、ツインワイヤアークスプレー、熱スプレー、およびアーク蒸発を利用することができる。繰り返し説明すると、第 2 の電極 140 の成分は、最大数の導電性の原子または分子が電解質の分子と隣接するように、ナノスケールで徹底的に混ぜ合わせる必要はないが、第 1 の電極 120 については、成膜時の基板 100 の温度は、第 2 の電極 140 の成分同士の間で望ましくない化学反応が発生することを回避して、電解質の流出を抑制するように制御される必要があることに留意されたい。

【0064】

第 2 の電極 140 の成膜後、基板 100 上に第 1 の電流コレクタ 110 を成膜する際に利用した上述した方法と同様に第 2 の電流コレクタ 150 を成膜する。この第 2 の電流コレクタ 150 に用いられる材料は、第 1 の電流コレクタ 110 について選択された材料と同様であってよいが、これは必要条件ではない。場合によっては、特に、第 1 の電極 120 および第 2 の電極 140 の成分が異なる場合には、異なる材料を選択するとしてもよい。

【0065】

単位面積当たりの電池電圧またはエネルギー密度を高くする必要がある場合、第 1 の電極 120 と同一の第 3 の電極 122、別の極薄の誘電体セパレータ層 130、第 2 の電極 140 と同一の第 4 の電極 142、および、別の電流コレクタ 115 を成膜するために必要な工程を繰り返し実行して、複数の薄膜電子電池セルを上下に積層することができる。必要であれば、この手順を複数回繰り返すとしてよい。このようにして、図 6 に概略図を示すような薄膜電子電池積層体が製造され得る。

【0066】

薄膜電子電池の能動素子を全て成膜した後、封止層を成膜することが必要である。電子電池の能動素子と直接接触する封止層の一部分は、電気絶縁性を持つ必要があり、有機ポリマーまたは無機材料であってよい。無機材料を選択する場合、非晶質またはガラスであることが好ましい。所望される場合、誘電性の封止層に金属被覆層を塗布するとしてよい。封止層は、さまざまな封止材料を 1 回以上塗布することを含むとしてよい。例えば、好ましい実施形態によると、窒化シリコンを封止材料として用いるとしてよい。窒化シリコンの本来の特性を考えると、当業者には明らかであるように、通常は酸化シリコン等の第 2 の材料を窒化シリコンに塗布して、封止層が電子電池を気密封止することを保証するとしてよい。封止層の一部として利用可能な他の材料の例を挙げると、酸窒化シリコン、パリレン、ポリマーまたは金属がある。封止層はさらに、電池の温度が動作温度に到達すると融解塩電解質が失われないようにする機能を持つ。しかし、当該機能は毛細管力によって肩代わりするとしてもよい。

【0067】

車両および発電所用により大型の電子電池を製造する際の原理および材料は、薄膜電池を製造するために利用される原理および材料と略同じである。しかし、一部の薄膜成膜技術、特に、スパッタリングおよび蒸着等の真空成膜を行うものは、こういった大型装置で利用するのはコストが高過ぎる。また、この場合は基板上に電池積層体を構築するのは任意となる。これは、構造全体が十分に大型であるので自立パッケージに収納することが可能となるためである。このような構造を製造する場合は、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、および、テープ成形等の厚い膜を成膜する技術を利用するとし

てよい。出発材料は、導電体および固体状態の融解塩電解質のナノ粒子でなければならず、表面に電気化学二重層が形成されている導電体の原子または分子の数を最大限に大きくするために徹底的に混ぜ合わせる必要がある。ナノ粒子は、共析出または当業者に公知の他の方法で用意することができる。ナノコンポジットの電極およびセパレータを用意する際には、ナノ粒子が凝集しないように注意しなければならない。

#### 【0068】

電子電池の構成要素を組み合わせてパッケージングした後、分極する必要がある。このためには、電池温度を融解塩電解質の融点より高い温度まで上昇させて、外部コンタクトに最大定格電圧を印加し、電流が一定値に減衰するまで監視する必要がある。電池のキャパシティが最大になるのは、導電材料の表面全体が融解塩電解質に形成される電気化学二重層と接触している場合である。

10

#### 【0069】

電解質が融解した状態である場合、イオン伝導率が高く、電子電池は充放電を高速に行うことができる。電解質からの電気漏れに起因するセル内の寄生損失が大きい、電池の総動作電力に比べれば小さいものである。充電装置（通常は燃料電池だが、化学エネルギーから発電する他の手段、例えば、発電機に接続されているICEであってもよい）は、最大平均動作要件について十分な充電電力を発電するサイズにする必要がある。電子電池の内部電気漏れを補償するために充電装置にさらに要求される電力は小さい。

#### 【0070】

電解質が固体化すると、融解塩電解質のイオン伝導率および導電率は共に、急激に低下して、内部セルインピーダンスが上昇し、無視可能なレベルにまで自己放電電流が小さくなる。

20

#### 【0071】

図2は、電気モータ60を駆動するための動力システム10で電子電池20をどのように利用するかを示す概略図である。同図に示す概略図は、個人向け自動車、つまり、乗用車および電気自転車に特に有益であるが、本発明の範囲をこれらにのみ限定することは発明者の望むところではない。同様のシステムをより大型の車両、および、電気エネルギーの捕獲および貯蔵を高性能に行う必要がある他の用途にも利用可能であることは当業者には明らかである。

#### 【0072】

30

図2を参照して説明すると、主要電気モータ60は、負荷65を駆動し、本発明に係る電子電池20から電力供給を受ける。電子電池20は、公知の先行技術に基づき構成され得る電子電池充電部30によって充電される。電子電池充電部30は、電源50から電力供給を受ける。好ましい実施形態によると、これは、燃料電池であるが、内燃エンジンから電力供給を受ける発電機等の充電装置の別の形態であってもよい。好ましい実施形態によると、電子電池充電部30に電力を供給するために用いられる装置は、貯蔵されている化学エネルギーを電気に変換する必要がある。また、他の電気エネルギー源、例えば、回生ブレーキ52および太陽電池54が生成した電気エネルギーを用いて、電子電池充電部30を介して電子電池20を充電することもできる。さらに、プラグおよび配線（不図示）を形成して、電子電池充電部30を標準的な電気コンセント（不図示）に取り付ける。

40

#### 【0073】

主要電気モータ60がオフで電子電池20が完全に充電された状態である場合、充電装置50から電子電池充電部30に電流は流れない。また、電子電池20内の加熱部40も電流が流れず、電子電池20は外囲温度まで冷却される。この温度では、電子電池20内の融解塩電解質は固体状態であり、電子電池20の内部インピーダンスが高く、電子電池20からの総漏れ電流は非常に小さい。このため、当該システムは、「オフ」状態の場合は長期間にわたって電荷を貯蔵するが、駆動された直後に、高電力出力を供給することができる。

#### 【0074】

システム10を開始することが所望される場合、電子電池20内の加熱部40に電流を

50

供給するべく回路にエネルギーを供給する。この始動時のエネルギーは、予備電池 90 に貯蔵されている。予備電池 90 は、比較的小さい電池であってよいので、現在の自動車で始動、照明およびイグニッションのために通常用いられるような低コストの電気化学電池である。加熱部 40 に電流が流れると、電子電池 20 の温度が急激に上昇して、電子電池 20 に含まれている融解塩電解質が融解する。これによって電子電池 20 は主要電気モータ 60 を駆動するために十分な電力を供給することができる。加熱、冷却、照明および電子機器等、電気エネルギーを必要とする他の機能にも同様に、電子電池 20 から電力を供給することができる。電子電池 20 の温度が動作温度である場合、内部漏れ電流によって高温を維持することができるが、電子電池 20 の電力出力の一部を用いて、加熱部 40 に電流を供給するので、電解質を融解した状態に維持する。

10

#### 【0075】

システム 10 がオフになると、電子電池 20 は温度が下降する。しかし、一実施形態によると、電子電池 20 の充電状態を監視して、充電装置 50 によって完全充電状態まで回復するまで、動作温度で維持される。完全充電状態まで回復すると、充電装置 50 はオフになり、電子電池 20 の温度が下降し、融解塩電解質が固体化する。

#### 【0076】

融解塩電解質のイオン伝導率および導電率は通常、温度が上昇すると、高くなる。電子電池 20 のイオン伝導率が高くなると、内部インピーダンスが低くなり、モータ 60 に印加される電力が大きくなる。しかし、電解質の導電率が高くなると、内部漏れ電流が増加して、効率が低下することになる。主要電気モータ 60 の電力需要に応じて電子電池 20 の温度を調整することによって、システム 10 全体の効率を改善することができる。電子電池 20 が駆動するモータ 60 に対する負荷 65 が増加するにつれて、加熱コントローラ 42 が加熱部 40 への電力を増加させるので、電子電池 20 が配電する電力が増加する。負荷 65 が減少すると、電子電池 20 は温度がわずかに下降し、融解塩の導電率が低下し、内部インピーダンスを上昇させ、電解質からの電気漏れが低減する。

20

#### 【0077】

一部の実施形態によると、例えば、充電装置 50 が高温で動作する固体酸化物燃料電池である場合、充電装置 50 を加熱する必要がある。この加熱処理は、予備電池 90、電子電池 20 用の加熱部 40、第 2 の加熱部 45 によって実行することができる。または、これに代えて、電子電池 20 によって電解質が融解した後に実行することもできる。

30

#### 【0078】

システム 10 が動作状態になると、予備電池 90 は、充電装置 50 および電子電池 20 の一方または両方から電力供給を受ける予備電池充電部 80 によって完全充電状態まで回復することができる。特に好ましい実施形態によると、予備電池 90 の充電状態は、システムがアイドル状態であっても、監視する。この監視に必要な電流はほとんどゼロに近い。予備電池 90 の充電状態が臨界値を下回ると、コンピュータ 70 は、充電装置 50 を起動して予備電池 90 を再充電し、システム 10 の次の起動時に電子電池 20（一部の実施形態では、燃料電池も）を動作温度まで加熱するために十分な電気エネルギーが利用可能であるようにする。化学燃料が貯蔵部に残っている限り、「電池切れ」などという事態は過去の遺物となるであろう。低価格部品である予備電池 90 の寿命が終わりに近づくと、コンピュータ 70 は、交換するように操作者に警告を発する。標準的な電気コンセントに挿入可能なプラグが、非常時の始動のために設けられる。当該プラグは、電子電池加熱部 40（一部の実施形態では、燃料電池加熱部にも）に電気接続される。

40

#### 【0079】

電子電池 20 は、加熱部 40 に電流が流れなくなった後に電解質の温度下降および固体化が高速化されるように、外囲温度よりはるかに高い温度で動作するのが理想的である。しかし、動作温度が高くなり過ぎると、内部電気漏れが大幅に上昇して、動作温度まで電子電池 20 を加熱して当該温度を維持するために必要となるエネルギーが増加し、電子電池 20 の構成要素間で望ましくない化学反応が発生する可能性が高くなる。非常に高温の気候では、直射日光が当たる車両内部の温度は、摂氏 60 度を超える。このため、電解質

50



の融点のうち最低温度は、この値を優に上回る温度とすべきである。幸運なことに、この電解質の候補として適切な融点が摂氏 80 度から摂氏 150 度の間である有機金属化合物および無機化合物は、数多くある。例えば、これらに限定されないが、アルカリ金属硝酸塩の共晶物（例えば、 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ ）、塩化アルミニウムが過剰な複数のアルカリ金属塩化アルミニウムの混合物（例えば、 $\text{LiAlCl}_4 + \text{AlCl}_3$  等）、および、塩化アルミニウムおよび塩化亜鉛の共晶混合物がある。動作温度を高くする必要がある場合、選択肢は大幅に広がる。 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶混合物は、約摂氏 125 度で融解し、リチウム電池に適切な融解塩電解質として提案されてきた。米国特許第 4,405,416 号、アイ・ディー・ライストリック (I. D. Raistrick)、ジェイ・ポリス (J. Polis)、および、アール・エー・ハギンズ (R. A. Huggins)、「融解塩リチウムセル」(1983)を参照されたい。この状態図を図 7 に示す。

10

#### 【0080】

亜硝酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、およびその他の硝酸塩等、他の酸化種を  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶物に追加することによって融点をさらに低くし得ると考えられたい。また、当業者の間では、非常に細かいナノ粒子の実質融点がバルク材料の実質融点よりもはるかに低いことはよく知られている。これを利用して、本明細書で説明する電子電池に含まれるナノコンポジット電極の性質を調整することができる。

#### 【0081】

米国特許第 5,585,999 号によると、当該発明に係る装置は、1 グラム当たり 1000 クーロン超の電荷を貯蔵可能であり、この電荷を約 1 ボルトで配電可能である。これは、比エネルギーが約  $278 \text{ Wh/kg}$  であることに等しい。これは、現在実用化されている充電式リチウムイオン電池で最良のものと略同等である。これを鑑みると、サイクリング時に電極で発生する化学変化に関連して電位の問題があるが、この擬似キャパシタは、本明細書で説明する目的を実現する電子電池の候補として考えるに値する。しかし、上記の特許では、室温で融解状態であるクロロアルミン酸の電解質を利用すると記載している。本明細書で説明する動力システムの電子電池として機能するためには、電解質の融点を高くしなければならない。これに代わる適切な電解質は、 $\text{AlCl}_3$  がわずかに余剰になるように追加されている  $\text{NaAlCl}_4 - \text{KAlCl}_4$  の共晶混合物である。融点は、約摂氏 125 度である。 $\text{AlCl}_3$  の蒸気圧が高いので、装置を気密封止することが重要である。しかし、これは、いずれにしても、水、空気中の酸素または  $\text{CO}_2$  およびその他の汚染物質が進入しないようにする上で一般的に望ましいとされていることである。

20

30

#### 【0082】

本発明に応じて製造され、セパレータの一部として強誘電体材料を利用する電子電池の例を以下に示す。当該電池は、複数の電極を上下に積層することによって製造することができる（例えば、図 4 の概略図に示す）。または、円筒形状になるように配置された一連の同心円状のリングとして製造することができる。

電流コレクタ 1 :  $\text{Au}$

電極 1 :  $\text{Au} + \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

誘電体セパレータ :  $\text{BaTiO}_3 + \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

40

電極 2 :  $\text{Au} + \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

追加で設ける電極 (3、4 等) : 電極 1 および 2 と同様

電流コレクタ 2 :  $\text{Au}$

#### 【0083】

MEMS またはその他のマイクロ電子機器に適した薄膜電子電池の例を以下に示す。この具体例では、融解塩電解質に含まれているアルカリ金属イオンがガラス基板に悪影響を及ぼさないように窒化シリコンバリア層を成膜することが好ましいことに留意されたい。

基板 : ガラス

バリア層 : 窒化シリコン

電流コレクタ 1 :  $\text{Ti} / \text{TiN} / \text{Pt}$

50

電極 1 :  $\text{Pt} + \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

誘電体セパレータ : 多孔質アルミナ +  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

電極 2 :  $\text{Pt} + \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  共晶組成物 (約 41 : 59 mol %)

電流コレクタ 2 :  $\text{Pt}$

封止層 : 窒化シリコン

#### 【0084】

電極 1 および 2 で異なる導電体を利用し、真の電気化学二重層キャパシタではなく擬似キャパシタとして機能する別の例を以下に示す。米国特許第 5,585,999 号に教示されているように、電極 1 は、1 - 10 層の単分子層から成る極薄の膜として炭素担体に成膜され得る。これに代えて、本明細書に教示する方法に応じて、導電体および電解質を共析出するための薄膜成膜技術および/または厚膜成膜技術を利用して製造することもできる。

10

電流コレクタ 1 :  $\text{Pt}$

電極 1 (正極) :  $\text{Pd} + \text{NaAlCl}_4 - \text{KAlCl}_4$  共晶組成物 (約 70 : 30 mol % で  $\text{AlCl}_3$  または  $\text{LiAlCl}_4$  がわずかに添加されている)

誘電体セパレータ : 多孔質アルミナ +  $\text{NaAlCl}_4 - \text{KAlCl}_4$  共晶組成物 (約 70 : 30 mol % で  $\text{AlCl}_3$  または  $\text{LiAlCl}_4$  がわずかに添加されている)

電極 2 (負極) :  $\text{Al} + \text{NaAlCl}_4 - \text{KAlCl}_4$  共晶組成物 (約 70 : 30 mol % で  $\text{AlCl}_3$  または  $\text{LiAlCl}_4$  がわずかに添加されている)

20

追加で設けられる正極 (3、5 等) : 電極 1 と同様

追加で設けられる負極 (4、6 等) : 電極 2 と同様

電流コレクタ 2 :  $\text{Al}$

#### 【0085】

説明した例および選択した材料は、例示的なものに過ぎず、本発明の範囲を限定することを意味するものではない。また、本明細書では本発明の特定の実施形態のさまざまな特徴および利点を強調してきたが、開示した本発明の範囲および意図から逸脱しない多くの実施形態が他にも存在することは当業者には明らかである。

#### 【0086】

本開示内容とは、請求項に記載される内容と共に上記の説明を含む。本発明はある程度具体的に好ましい形態を説明したが、好ましい実施形態の開示は一例として挙げたに過ぎず、構造の詳細な内容および構成要素の組み合わせおよび配置については、本発明の意図および範囲から逸脱することなく、数多くの点で変更が可能であると理解されたい。

30

#### 【0087】

本発明を上述した。



【図 5】

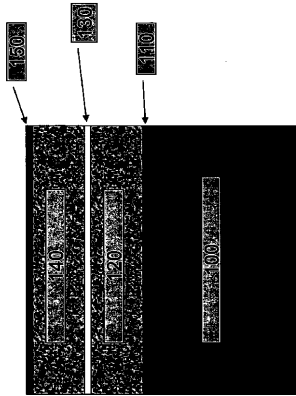


Figure 5

【図 6】

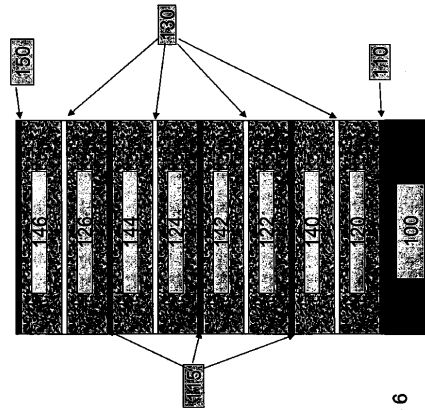
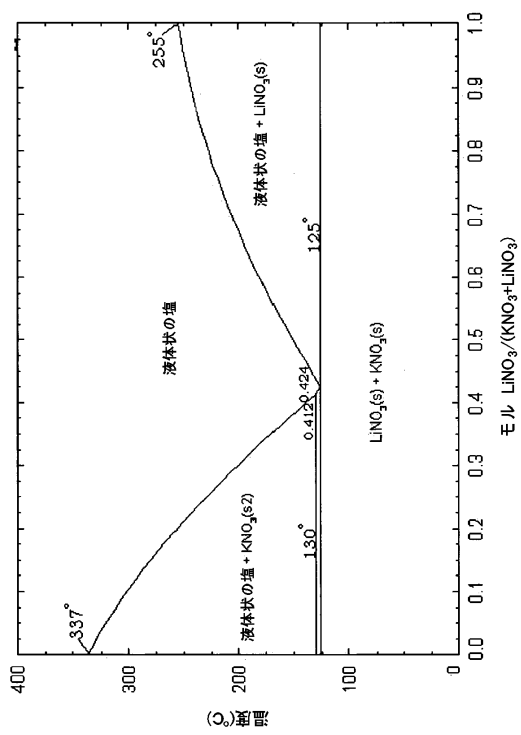


Figure 6

【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/00</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 M 10/44 P
H 0 1 M	8/12	(2006.01)	H 0 1 M 8/00 A
			H 0 1 M 8/00 Z
			H 0 1 M 8/12

(72)発明者 マルティエッセン、ワーナー、オスカー  
 リヒテンシュタイン、エフエル - 9 4 9 6 バルザーズ、イラマリ 1 8 オーツェー エリコン  
 バルザーズ アーゲー内

(72)発明者 レイノルズ、グリーン、ジェルミー  
 アメリカ合衆国、フロリダ州 3 3 7 7 7、ラルゴ、プレイヤーズ コート 8 6 4 0

審査官 東 勝之

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 4 2 5 9 6 ( J P , A )  
 仏国特許出願公開第 2 7 5 7 8 0 6 ( F R , A 1 )  
 特開平 5 - 7 4 6 5 6 ( J P , A )  
 特開平 8 - 1 1 1 2 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 2 7 0 1 3 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 2 5 9 2 8 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 0 L	1 1 / 1 8	
H 0 1 G	1 1 / 0 0	- 1 / 8 6
H 0 1 M	8 / 0 0	- 8 / 1 2
H 0 1 M	1 0 / 4 4	