

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-521782

(P2010-521782A)

(43) 公表日 平成22年6月24日(2010.6.24)

(51) Int.Cl.

HO 1 M	4/06	(2006.01)
HO 1 M	4/62	(2006.01)
HO 1 M	4/583	(2010.01)
HO 1 M	6/16	(2006.01)

F 1

HO 1 M	4/06	M
HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/58	1 O 2
HO 1 M	6/16	Z

テーマコード(参考)

5 H 0 2 4

5 H 0 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2009-553825 (P2009-553825)  
 (86) (22) 出願日 平成20年3月14日 (2008.3.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年10月27日 (2009.10.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/057092  
 (87) 國際公開番号 WO2008/113023  
 (87) 國際公開日 平成20年9月18日 (2008.9.18)  
 (31) 優先権主張番号 60/906,915  
 (32) 優先日 平成19年3月14日 (2007.3.14)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 399129696  
 カリフォルニア・インスティテュート・オブ・テクノロジー  
 CALIFORNIA INSTITUTE  
 OF TECHNOLOGY  
 アメリカ合衆国91125カリフォルニア  
 州パサディナ、イースト・カリフォルニア  
 ・ブルバード1200番  
 (74) 代理人 100094318  
 弁理士 山田 行一  
 (74) 代理人 100123995  
 弁理士 野田 雅一  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高放電率電池

## (57) 【要約】

フッ素化炭素材料を含む改良された電極組成物。これらの電極組成物は、部分フッ素化炭素材料の、10wt%を超える導電性材料との組合せを含むことができる。これらの電極組成物はまた、部分フッ素化炭素材料の、異なるフッ素化炭素材料との組合せを含むこともできる。これらの電極組成物は、一次電池、二次電池及びスーパーキャパシタなどの電気化学的デバイスにおける使用に適しており、従来のCF<sub>1</sub>正極組成物と比較して高い放電率で高性能をもたらすことができる。

【選択図】図17

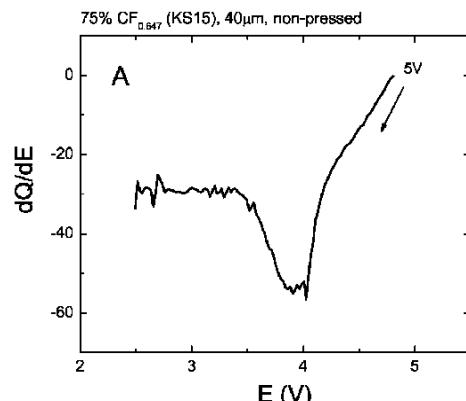


Figure 17

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

- a ) 炭素に対するフッ素の平均比が 0 . 5 を超える部分フッ素化炭素質材料と、
- b ) 導電性材料と

を含む電極組成物であって、

前記部分フッ素化炭素材料と前記導電性材料とが混ざり合っており、前記部分フッ素化炭素質材料及び前記導電性材料の総質量を基準として、前記部分フッ素化炭素質材料の量が 10 w t % ~ 88 w t % 、前記導電性材料の量が 12 w t % ~ 90 w t % である電極組成物。

**【請求項 2】**

導電性材料及び部分フッ素化炭素質材料の量に対する導電性材料の量の比率が 15 % ~ 85 % である、請求項 1 に記載の電極組成物。

**【請求項 3】**

1 w t % ~ 20 w t % のバインダー材料をさらに含み、前記導電性材料の量が、電極組成物の総量を基準として 10 w t % を超えている、請求項 1 又は 2 に記載の電極組成物。

**【請求項 4】**

前記導電性材料の量が、電極組成物の総量を基準として 25 w t % 以上である、請求項 3 に記載の電極組成物。

**【請求項 5】**

前記導電性材料が炭素質材料である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電極組成物。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の電極組成物を含み、前記電極組成物の密度が 1 . 0 g / cm<sup>3</sup> を超えている、電極。

**【請求項 7】**

前記電極組成物の密度が 1 . 5 g / cm<sup>3</sup> 以上である、請求項 6 に記載の電極。

**【請求項 8】**

- a ) 請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電極組成物を含む第 1 の電極と、
- b ) リチウム又はリチウム合金を含む第 2 の電極と、
- c ) 電解質と

を備える電気化学的電池であって、

前記第 1 の電極と第 2 の電極とが分離されている電気化学的電池。

**【請求項 9】**

C / 10 以下の率で少なくとも 30 分間、電池の初期容量の 10 % 以下を放電した後の、請求項 8 に記載の電気化学的電池。

**【請求項 10】**

a ) 部分フッ素化炭素質材料を含む第 1 のフッ素化炭素質材料と、  
b ) 前記第 1 のフッ素化炭素質材料とは異なる第 2 のフッ素化炭素質材料と  
を含む電極組成物であって、

前記第 1 及び第 2 のフッ素化炭素質材料が混ざり合っており、前記第 1 の材料の量が、前記第 1 及び第 2 の材料の総質量を基準として 5 w t % ~ 95 w t % である電極組成物。

**【請求項 11】**

前記第 1 のフッ素化炭素質材料の量が 25 w t % ~ 75 w t % である、請求項 10 に記載の電極組成物。

**【請求項 12】**

前記部分フッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の平均比が 0 . 5 を超えている、請求項 10 又は 11 に記載の電極組成物。

**【請求項 13】**

前記第 2 のフッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の平均比が 1 . 0 以上である、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の電極組成物。

10

20

30

40

50

**【請求項 14】**

前記第2のフッ素化炭素質材料がC<sub>2</sub>Fである、請求項10～12のいずれか一項に記載の電極組成物。

**【請求項 15】**

前記第2のフッ素化炭素質材料が第2の部分フッ素化炭素質材料を含み、前記2つの部分フッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の平均比が異なっており、前記第1の部分フッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の平均比が0.5を超えており、請求項10～12のいずれか一項に記載の電極組成物。

**【請求項 16】**

電極組成物の総質量を基準として1wt%～20wt%のバインダー材料をさらに含む、請求項10～15のいずれか一項に記載の電極組成物。

10

**【請求項 17】**

導電性材料をさらに含み、導電性材料の量が、電極組成物の総質量を基準として5wt%～50wt%である、請求項10～16のいずれか一項に記載の電極組成物。

**【請求項 18】**

前記導電性材料が炭素質材料である、請求項17に記載の電極組成物。

**【請求項 19】**

請求項18に記載の電極組成物を含み、前記電極組成物の密度が1.0g/cm<sup>3</sup>を超えており、電極。

20

**【請求項 20】**

前記電極組成物の密度が1.5g/cm<sup>3</sup>以上である、請求項19に記載の電極組成物を含む電極。

**【請求項 21】**

- a) 請求項10～20のいずれか一項に記載の電極組成物を含む第1の電極と、
- b) リチウム又はリチウム合金を含む第2の電極と、
- c) 電解質と

を備える電気化学的電池であって、

前記第1の電極と第2の電極とが分離されている電気化学的電池。

**【請求項 22】**

C/10以下の率で少なくとも30分間、電池の初期容量の10%以下を放電した後の一回充電回数を測定するとき、前記電池の充電回数が10回未満であることを示す請求項21に記載の電気化学的電池。

30

**【発明の詳細な説明】****【関連出願の相互参照】****【0001】**

本願は、本明細書中の開示と矛盾しない程度まで、参考により本明細書中に援用される2007年3月14日に出願された米国特許仮出願第60/906915号明細書の利益を主張する。

**【発明の背景】****【0002】**

フッ素化炭素は、一次リチウム電池における正極材料として商業的に使用される。黒鉛のフッ素化により、炭素層間へのフッ素のインターラーチュンが可能となる。Li/CFx電池システムは、室温及び率C/100(すなわち、1時間当たり電池の容量の1/100のバッテリ電流)において最大700Wh/kg、1000Wh/lの供給が可能であることで知られている(たとえば、Bruce, G. Development of a CFX Cell for Man Portable Applications, Joint Service Power Expo. 2005及びGabano, J. P. 編、M. Fukuda & T. Iijima, Lithium Batteries, 1983, Academic Press: New Yorkを参照のこと)。これらのシステムにおけるカソードは通常、典型的にはCF<sub>1.05</sub>～CF<sub>1.1</sub>の範囲の炭素-フッ素化学量論を有する。しかしながら、これらのカソード材料は、放電率が制

40

50

限されことで知られており、電池分極及び大きな容量損失を回避するために、C / 50 (1時間当たり電池の容量の1/50のバッテリ電流)よりも低い電流が必要であることが多い。CF<sub>x</sub>の最大10<sup>15</sup>オーム・cmの高い電子抵抗率が、観測される放電率制限の潜在的な原因である。というのは、カソード厚さと性能との間には強い相関関係があり、カソードが厚くなると率がより制限される傾向があるためである(たとえば、Journal Structuno Khimii, 2003, Vol. 44, 99 - 138から翻訳された、V. N. Mittkin, J. Structural Chemistry, 2003, Vol. 44, 82 - 115を参照のこと)。

## 【0003】

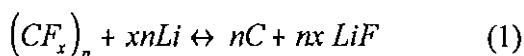
フッ素化炭素の他の工業的用途には、固体潤滑剤としての、又はBrF<sub>3</sub>やClF<sub>3</sub>など非常に活性の高い分子酸化剤用の溜めとしての使用がある。

## 【0004】

リチウム/CF<sub>x</sub>電池においては、Wittingham(1975)Electrochem. Soc. 122: 526によって最初に仮定された電池の放電反応全体を、下記式(1)によって体系化することができる。

## 【0005】

## 【数1】



10

20

したがって、mA h · g<sup>-1</sup>で表される理論比放電容量Q<sub>th</sub>は、下記式(2)によって与えられる。

## 【0006】

## 【数2】

$$Q_{th}(x) = \frac{xF}{3.6(12 + 19x)} \quad (2)$$

式中、Fはファラデー定数、3.6は単位換算定数(unit conversion constant)である。

30

## 【0007】

したがって、異なる化学量論を有する(CFx)<sub>n</sub>材料の理論容量は次の通りである。  
x = 0.25、Q<sub>th</sub> = 400 mA h · g<sup>-1</sup>、x = 0.33、Q<sub>th</sub> = 484 mA h · g<sup>-1</sup>、x = 0.50、Q<sub>th</sub> = 623 mA h · g<sup>-1</sup>、x = 0.66、Q<sub>th</sub> = 721 mA h · g<sup>-1</sup>、及びx = 1.00、Q<sub>th</sub> = 865 mA h · g<sup>-1</sup>。

## 【0008】

様々なフッ素化炭素質材料が、バッテリ用途における使用向けに提案されている。Wataneらの米国特許第3536532号明細書には、xが0.5以上1以下である式(CFx)<sub>n</sub>で表される結晶性フッ素化炭素を主要な活性材料として有する正極を備える一次電池について記載されている。Wataneらの米国特許第3700502号明細書には、xが0を超える1までの範囲にある式(CFx)<sub>n</sub>で表される非晶質又は部分的に非晶質である固体フッ素化炭素をその活性材料として有する正極を備えるバッテリについて記載されている。Wataneらの米国特許第4247608号明細書には、nが整数である式(C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>で表されるポリ-二フッ化二炭素を主要な活性材料として有する正極を備える電解槽について記載されている。Yazamiらの米国特許出願公開第2007/0231696号明細書には、電気化学的デバイスへ組み込むための多層ナノチューブなどの多層フッ素化ナノ材料のフッ素化について記載されている。フッ素化材料は、非フッ素化相及び/又は「軽くフッ素化されている」相を含むことができる。フッ素化ナノチューブ材料については、Chamssedineら及びYazamiによっても記載されている(F. Chamssedine, Reactivity of C

40

50

arbon Nanotubes with Fluorine Gas Chem. Mat. 19 (2007) 161 - 172、Fluorinated Carbon Nanotubes for High Energy and High Power Densities Primary Lithium Batteries Electrochem. Comm. 9 (2007) 1850 - 1855)。Yazamiらの米国特許出願公開第2007/0231697号明細書には、部分フッ素化材料が非フッ素化相及び／又は「軽くフッ素化されている」相を含む部分フッ素化黒鉛及びコークスの製造、並びに電気化学的デバイスにおけるこれらの材料の使用について記載されている。Yazamiらの米国特許出願公開第2007/0077495号及び第2007/0077493号明細書並びに国際特許公開第2007/040547号パンフレットにも、部分フッ素化黒鉛材料の製造及び使用について記載されている。  
10

#### 【0009】

フッ素化炭素材料を組み込んだ電極組成物が、カーボンブラックや黒鉛などの導電性材料を組み込むことでもできる。Kozawaの米国特許第6956018号明細書には、ポリフッ化炭素( $C_F_x$ )<sub>n</sub>を含有する電極組成物に、活性及び導電性の材料の質量に基づき導電性材料を5～40wt%組み込むことについて記載されており、この電極組成物は、亜鉛アノード及び水性アルカリ電解質と組み合わせて使用される。Watanaeらの米国特許第5753786号明細書には、電極組成物に、(活性材料の量を基準として)導電性材料を最大100wt%まで組み込むことについて記載されている。この活性材料は、分解残留炭素のフッ素化によって得られるフッ化黒鉛である。Watanaeらの米国特許第4247608号明細書は、導電剤が組み込まれ $C_2F$ を含有する電極組成物を報告している。わずか25質量%の $C_2F$ を有する電極組成物が報告されている。  
20

#### 【0010】

異なるフッ素化炭素質材料を組み合わせた電極組成物も報告されている。Shiaらの米国特許第4686161号及び第4765968号明細書では、電圧抑制をそれほど示さない添加剤 $C_F_x$ を、電圧抑制を示すバルク $C_F_x$ とブレンドすることによって、電圧抑制がなくなることが報告されている。Tungらの米国特許第4681823号明細書では、電圧抑制をなくすための、完全フッ素化又は過フッ素化 $C_F_x$ の、少量のアンダーフッ素化材料との混合物が報告されている。Pyszczekの米国特許出願公開第2007/0281213号明細書では、作動中電気化学的電池が放電する際に残っているエネルギー容量を予測するために使用することができる電気化学的電池の電圧特性を提供するフッ素化炭素材料ブレンドが報告されている。  
30

#### 【発明の概要】

#### 【0011】

本発明の異なる諸実施形態において、本発明は、異なる活性材料の混合物及び／又は活性材料の通常よりも多量の導電性材料との混合物を含む電極組成物を提供する。一実施形態においては、本発明が、フッ素化炭素活性材料を含む改良型電極組成物を提供する。これらの電極組成物は、一次電池、二次電池、スーパー・キャパシタなどの電気化学的デバイスにおける使用に適している。これらの電極は、従来の $C_F_1$ 正極組成物と比較して、高放電率で性能の向上をもたらすことができる。一例として、本発明の電極組成物は、 $C_F_1$ を用いて実現可能な比出力密度を超える比出力密度を実現することができる。  
40

#### 【0012】

フッ素化炭素材料として、ポリ(一フッ化炭素( $C_F_1$ )及びポリ(一フッ化二炭素)( $C_2F$ )が挙げられる。フッ素化炭素材料として、部分フッ素化炭素質材料(subfluorinated carbonaceous materials)も挙げられる。本明細書中で使用する表現「部分フッ素化炭素質材料」とは、炭素の少なくとも一部がフッ素と強く結合しているフッ素化炭素成分及び非フッ素化炭素質成分及び／又はフッ素が炭素と強く結合していない「軽くフッ素化されている」炭素質成分を有する多成分炭素質材料を指す。フッ素化炭素材料として、そのフッ素対炭素比が約1である「完全にフッ素化されている」材料も挙げられる。一実施形態においては、フッ素化炭素質材料が  
50

粒子の形で、これら粒子は平均寸法が 1 マイクロメートル ~ 100 マイクロメートルでよい。

### 【 0 0 1 3 】

一実施形態においては、本発明は、本発明の電極組成物を含む第 1 の電極と、リチウム又はリチウム合金を含む第 2 の電極と、電解質とを備える電気化学的電池を提供する。一実施形態においては、第 1 の電極組成物が、部分フッ素化炭素質材料と、炭素質導電性材料と、バインダーとを含み、第 1 の電極組成物の密度が約 1.25 を超えている。一実施形態においては、約 C / 10 未満の放電率で少なくとも 30 分間、電池の初期容量の最大 10% を放電することによって、電池に前処理が施されている。典型的には、この電池の後続の放電がより高速で起こる。

10

### 【 0 0 1 4 】

本発明の一態様において、電極組成物は、フッ素化炭素活性材料に加えて導電性材料を相当量含む。この実施形態においては、導電性材料の量が、Li / CF<sub>x</sub> 電池に通常含まれる 10 wt % を超えている（電極組成物の総質量を基準として）。適切な導電性材料として、アセチレンブラック、カーボンブラック、粉末状黒鉛、コークス、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素質材料が挙げられるが、これらに限定されない。この電極組成物を一次電池のカソードに使用すると、高い電池放電率を得ることができる。異なる諸実施形態において、最大電池放電率は 1C、5C、10C、25C 又は 50C 以上である。比較のために示すと、Li / CF<sub>1</sub> 電池の従来の放電率は C / 50 程度となることがある。これらの電極組成物により、高い比出力密度も可能となる。一実施形態においては、活性材料の比出力密度 / 質量が、10 kW / kg、20 kW / kg、30 kW / kg 又は 40 kW / kg 以上である。

20

### 【 0 0 1 5 】

一実施形態においては、本発明は、部分フッ素化炭素質材料と、導電性材料とを含む電極組成物を提供する。この電極組成物において、部分フッ素化炭素質材料と導電性材料とは混ざり合い、導電性材料の質量 % が、導電性材料及び部分フッ素化炭素質材料の質量を基準として 12 % ~ 90 % である。別の実施形態においては、電極組成物が、1 wt % ~ 20 wt % のバインダー材料をさらに含み、導電性材料の量が、電極組成物の総質量を基準として 10 wt % を超えている。異なる諸実施形態において、フッ素化レベル x が 0.5 ~ 0.95、0.63 ~ 0.95、0.66 ~ 0.95、又は 0.7 ~ 0.95 である。

30

### 【 0 0 1 6 】

別の実施形態においては、本発明は、フッ素化炭素質材料と、導電性材料と、バインダー材料とを含む電極を提供する。この電極において、フッ素化炭素質材料と導電性材料とバインダーは混ざり合い、導電性材料の質量 % が、導電性及び部分フッ素化炭素質材料の質量を基準として 50 % を超え 90 % 以下である。別の実施形態においては、導電性材料の量が 75 % を超えている。フッ素化炭素質材料は、x が 1 以上である部分フッ素化材料 CF<sub>x</sub>、又は C<sub>2</sub>F でもよい。一実施形態においては、フッ素化炭素質材料は部分フッ素化材料である。別の実施形態においては、フッ素化材料は完全にフッ素化されている。

40

### 【 0 0 1 7 】

本発明の別の態様において、電極組成物は異なるフッ素化炭素材料の混合物を含む。一実施形態においては、これら異なるフッ素化炭素材料が異なるフッ素化レベルを有する。別の実施形態においては、これら異なるフッ素化材料が異なる炭素質材料に基づいていてもよい（たとえば、電極組成物はフッ素化炭素とフッ素化コークスの混合物でもよく、これらのフッ素化材料が同じ又は異なるフッ素化レベルを有する）。フッ素化炭素材料の組合せを使用して、デバイスの性能を調整することができる。たとえば、エネルギー密度が比較的高く出力容量が比較的低いフッ素化炭素質材料を、出力容量がより高いフッ素化炭素質材料とブレンドして、エネルギー密度及び出力密度が比較的高い用途に適した混合物を得ることができる。適切なブレンドとしては、CF<sub>1</sub> と部分フッ素化炭素質材料とのブレンド、一方のフッ素対炭素の比が比較的高い 2 つの部分フッ素化炭素質材料のブレンド

50

が挙げられる。

**【0018】**

一実施形態において、本発明は電極組成物を提供する。この電極組成物は、  
a)部分フッ素化炭素質材料を含む第1のフッ素化炭素質材料と、  
b)第1のフッ素化炭素質材料とは異なる第2のフッ素化炭素質材料を含み、  
第1及び第2のフッ素化炭素質材料が混ざり合っており、第1の材料の量が、第1及び第  
2の材料の総質量を基準として5wt%～95wt%である。

**【0019】**

別の実施形態においては、電極組成物は、フッ素化炭素質材料と混ざり合った導電性材  
料をさらに含み、導電性材料の量は、電極組成物全体の5wt%～50wt%である。先  
に述べた通り、通常より多量の導電性材料を電極組成物中に組み込むと、電極組成物の最  
大放電率及び/又は最大比出力密度を増大させることができる。

10

**【0020】**

本発明の別の態様において、本発明は、本発明の電極組成物を使用する、選択したエネル  
ギー及び出力特性を有する電極を作製するための方法を提供する。異なる諸実施形態に  
おいて、本発明の方法は、本明細書中で説明する電極緻密化及び予備放電技法を採用する  
こともできる。一実施形態においては、これらの方法は、特定の比出力密度における電極  
の所望の比エネルギー密度を選択し、その後これらの仕様を満たす本発明の電極組成物を  
選択するステップを含む。一実施形態においては、この電極組成物は少なくとも1種の部  
分フッ素化炭素質材料を含む。一実施形態においては、指定の出力密度が、完全にフッ素  
化されているコークス材料を用いて通常実現可能な出力密度を超えている。

20

**【図面の簡単な説明】**

**【0021】**

【図1】C F 1活性材料を有する厚さ120マイクロメートルの電極（緻密化されていない）により得られる放電曲線を示す図である。

【図2】電池の予備放電後の電圧遅延の抑制を示す図であり、カソード組成物はC F 1を  
50%含む。

【図3】1Cの放電率におけるC F 1活性材料を75%有するカソード組成物についての  
放電曲線への、電極厚さの影響を示す図である。

30

【図4】C F 1活性材料を75%有するカソード組成物について得られる放電曲線への、  
C / 30におけるより薄い電極と2%の予備放電との複合効果を示す図である。

【図5】C F 1活性材料を75%有する厚さ60～80マイクロメートルのカソード（初期厚さ）  
について得られる放電曲線への、緻密化の影響を示す図である。

【図6】C F 1活性材料を75%有する厚さ40マイクロメートルのカソードについて得  
られる放電曲線への、緻密化の影響を示す図である。

【図7】3つの異なる電池構成について、R a g o n eプロットへの電極厚さ及び緻密化  
の影響を比較する図である。

【図8】C F 0 . 744活性材料を有するカソードについて得られる放電曲線への緻密化  
の影響を示す図である。

【図9】コイン電池構成の、インピーダンス測定に使用する三電極電気化学的電池の概略  
を示す図である。

40

【図10】インピーダンス測定についての関連放電O C V曲線を示す図である。

【図11】電池放電の異なる状態（%で）において得られるインピーダンスのナイキスト  
(Nyquist)プロットを示す図である。

【図12a】カソード組成50%C F : 35%A B G : 15%P V D Fを有する電池につ  
いての放電プロファイルを示す図である。

【図12b】カソード組成40%C F : 45%A B G : 15%P V D Fを有する電池につ  
いての放電プロファイルを示す図である。

【図12c】カソード組成30%C F : 55%A B G : 15%P V D Fを有する電池につ  
いての放電プロファイルを示す図である。

50

【図 12 d】カソード組成 20% C F : 65% A B G : 15% P V D F を有する電池についての放電プロファイルを示す図である。

【図 12 e】カソード組成 10% C F : 75% A B G : 15% P V D F を有する電池についての放電プロファイルを示す図である。

【図 13】異なる量の C F 1 活性材料を有するカソードについてのエネルギー密度対出力密度の R a g o n e プロットを示す図であり、計算は純粋な C F 材料の量に基づいており、上側の x 軸スケールは、実際の出力密度 (kW / Kg) である。

【図 14】異なる量の C F 1 活性材料を有するカソードについてのエネルギー密度対出力密度の R a g o n e プロットを示す図であり、計算は (C F + 炭素材料) の量に基づいており、上側の x 軸スケールは、実際の出力密度 (kW / Kg) である。

【図 15】最大放電率及び最大出力密度対電極中の炭素の百分率のプロットを示す図であり、出力密度の計算は、(C F + 炭素材料) の量に基づいている。

【図 16】最大放電率及び最大出力密度対電極中の炭素の百分率のプロットを示す図であり、出力密度の計算は、C F の量に基づいている。

【図 17】C F x (x = 0 . 6 4 7) を 75% 有し緻密化なしの電極組成物についての微分放電容量対電圧を示す図であり、この充電式電池を放電前に 5V まで充電した。

【図 18】C F x (x = 0 . 6 4 7) を 75% 有する緻密化した電極組成物についての微分容量対電圧を示す図であり、この充電式電池を放電前に 4 . 5V、4 . 8V 及び 5V まで充電した。

【図 19】C F x (x = 0 . 6 4 7) を 50% 有する緻密化した電極組成物についての微分容量対電圧を示す図であり、この充電式電池を放電前に 4 . 5V、4 . 8V 及び 5V まで充電した。

【図 20】ウェアラブル (wearable) 出力試験プロトコルの最初の 24 時間にについての出力プロファイルを示す図である。

【図 21】ウェアラブル出力試験プロトコルにおいて適用した放電出力ごとの総エネルギーのパーセントを示す図である。

【図 22】C F 1 活性材料を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す図である。

【図 23】C F x (x = 0 . 7 4) 活性材料を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す図である。

【図 24】質量比が 1 : 1 の C F 1 及び C F x (x = 0 . 7 4) 活性材料の混合物を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す図である。

【図 25】3 つの異なる電池、1 : C F x (x = 0 . 7 4)、2 : C F 1、3 : 質量比 = 1 : 1 である C F 1 : C F x についての、時間の関数としての平均使用電圧を示す図である。

【図 26】4 つの異なる電池、1 : C F 1、2 : C F x (x = 0 . 7 4)、3 : 質量比 = 2 : 1 の C F 1 : C F x、4 : 質量比 = 1 : 1 の C F 1 : C F x についての C / 20 における放電曲線を示す図である。

【図 27】フッ素化多層ナノチューブからのカソード組成物 75% C F x (x = 0 . 7 6) を有する電池についての放電曲線を示す図である。

【図 28】フッ素化多層ナノチューブからのカソード組成物 40% C F x (x = 0 . 7 6) を有する電池についての放電曲線を示す図である。

【図 29】75% C F x (x = 0 . 7 6)、40% C F x (x = 0 . 7 6) 及び 40% C F を比較する R a g o n e プロットを示す図である。

【発明の詳細な説明】

【0022】

用語「電気化学的電池」とは、化学エネルギーを電気エネルギーに、又は電気エネルギーを化学エネルギーに変換するデバイス及び / 又はデバイス構成部品を指す。電気化学的電池は通常 2 つ又はそれ以上の電極（たとえば、正極及び負極）を有し、電極表面で起こる電極反応により電荷移動プロセスが生じる。電気化学的電池としては、一次電池、二次

電池、リチウム電池及びリチウムイオン電池が挙げられるが、これらに限定されない。一般的な電池及び／又はバッテリ構成は、当技術分野において知られている。たとえば、米国特許第6489055号明細書、米国特許第4052539号明細書、米国特許第6306540号明細書、Seel及びDahn J. Electrochem. Soc. 147(3)892-898(2000)を参照のこと。電気化学的二重層コンデンサ(EDLC)及びハイブリッド電池-EDLCシステムも、本願における電気化学的電池とみなされる(Conway, B, Journal of Solid State Electrochemistry, 7:637(2003)、Hu Xら、J. Electrochem. Soc., 154(2007)A1026-A1030)。本開示はまた、電池及び／又はスーパーキャパシタとしての直列及び／又は並列に組み合わせた二次電気化学的電池も含む。

10

## 【0023】

用語「容量」は、バッテリなどの電気化学的電池が保持することができる電荷の総量を指す、電気化学的電池の一特性である。容量は通常、アンペア・時間の単位で表される。用語「比容量」とは、バッテリなどの電気化学的電池の単位質量当たりの容量出力を指す。比容量は通常、アンペア・時間  $\text{kg}^{-1}$  の単位で表される。理論比容量は  $Q_{th}$  と称する。

## 【0024】

用語「放電率」は、電気化学的電池が放電される電流を指す。放電電流は単位アンペアで表すことができる。或いは、放電電流を率「C/n」と表すこともでき、ここでnは、電池を完全に放電するために理論的に必要となる時間数である。たとえば、率C/5及び率3Cの下では、それぞれ5時間及び20分以内に完全な放電に達すると予測される。強度  $I_x$  の一定の放電電流の下では、理論放電時間  $t_d$  が  $Q_{th}(x) = I_x t_d$  によって与えられる。 $I_x$  は、単位が単位質量当たりの電流(たとえば、mA/g)である放電電流強度である。したがって、率C/nにおける放電電流が、下記式(3)によって与えられる。

20

## 【0025】

## 【数3】

$$I_x = \frac{Q_{th}(x)}{n}, \quad (3)$$

30

$I_x$  はmA/gで、 $Q_{th}(x)$  はmA.h/gで、nは時間で表す。

## 【0026】

「電流密度」とは、単位電極面積当たりを流れる電流を指す。

## 【0027】

「活性材料」とは、電気化学的電池にエネルギーを貯蔵及び／又は供給する電気化学反応に関する電極中の材料を指す。本発明は、フッ素化又は部分フッ素化炭素質活性材料の正極を有する電気化学的電池を提供する。

40

## 【0028】

$\text{Li}/\text{CF}_x$  電池は、他のタイプの電池と比較して、高いエネルギー密度、平坦な放電曲線及び長い貯蔵寿命を有することができる。しかしながら、従来の  $\text{Li}/\text{CF}_x$  電池の放電曲線は、放電の初期段階で特徴的な電圧遅延(電圧抑制と呼ぶこともある)を示す。この電圧遅延の間、電池電圧はそのプラトーレ値(plateau value)未満である。この効果は、バッテリの容量の一部(たとえば、10%以下)の予備放電によって抑制することができる。一実施形態においては、予備放電の手順が、電池の初期容量の10%以下の放電を含む。一実施形態においては、予備放電率は電池の初期容量の5%以下である。異なる諸実施形態において、放電時間は0.5時間～5時間であっても、又は1～3時間であってもよい。一実施形態においては、放電率がC/10以下である。放電電流は一定であっても可変であってもよい。したがって、本発明は、C/10以下の率で少な

50

くとも 1 時間、電池の初期容量の 10 % 以下を放電した後の電気化学的電池も提供する。

【 0 0 2 9 】

一実施形態においては、本発明は、第 1 の電極及び第 2 の電極と、それらの間に配置されているイオン輸送材料とを備える電気化学的デバイスを提供する。この電気化学的デバイスにおいて、第 1 の電極はフッ素化炭素質材料を含む。一実施形態においては、電気化学的デバイスが電気化学的電池又はバッテリである。一実施形態においては、電気化学的デバイスは予備放電される。

【 0 0 3 0 】

フッ素化炭素質材料は通常、たとえば、アセチレンブラック、カーボンブラック、粉末黒鉛、コークス、炭素纖維、カーボンナノチューブ、黒鉛ウイスカ、及び粉末状ニッケル、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼などの金属粉末から選択することができるような導電性材料も含む組成物内に存在する。一実施形態においては、導電性材料は炭素質材料である。一実施形態においては、この材料の導電率は、フッ素化炭素質材料の導電率を超えており、導電性材料は、電極組成物の他の成分との混合を容易にするために、微粒子の形をしていてもよい。一実施形態においては、導電性材料の粒径が 1 マイクロメートル～100 マイクロメートルである。

【 0 0 3 1 】

導電性材料により、電極組成物の導電率が向上する。一実施形態においては、導電性材料は、組成物の約 1 wt % ~ 約 10 wt %、又は組成物の約 3 wt % ~ 約 8 wt % に相当する量で存在する。最大 10 wt % の導電性材料を組み込むことが当技術分野において知られている。

【 0 0 3 2 】

本発明の別の態様において、電極組成物は、導電性材料をはるかに多量に含む。このような量を組み込むことにより、高い放電率において電極性能を向上させることができる。

【 0 0 3 3 】

一実施形態においては、電極組成物が部分フッ素化炭素質材料及び導電性材料を含み、導電性材料の質量 % が 12 % ~ 90 % で、この質量百分率は、導電性材料の質量を導電性材料及びフッ素化炭素質材料の質量の和で割った値に基づいている。他の諸実施形態においては、導電性材料の量は、導電性材料及びフッ素化炭素質材料の質量を基準として 15 wt % ~ 85 wt %、20 wt % ~ 80 wt %、30 wt % ~ 70 wt %、又は 40 wt % ~ 60 wt % である。異なる諸実施形態においては、部分フッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の比が 0.5 ~ 0.95、0.63 ~ 0.95、0.66 ~ 0.95 又は 0.7 ~ 0.95 である。

【 0 0 3 4 】

フッ素化炭素質材料及び導電性材料を含有する組成物は通常、ポリマーバインダーも含有し、好みのポリマーバインダーは少なくとも部分的にはフッ素化されている。したがって、例示的なバインダーには、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)及びポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン)(PETFE)が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 5 】

一実施形態においては、電極組成物は、部分フッ素化炭素質材料及び導電性材料に加えて、バインダー材料をさらに含む。一実施形態においては、電極組成物(部分フッ素化炭素質材料、導電性材料及びバインダー)の総質量に基づき、バインダー材料の量が 1 wt % ~ 20 wt % で、導電性材料の量が 10 wt % を超えている。別の実施形態においては、バインダーの量が、電極組成物の総質量の 5 wt % ~ 15 wt % で、電極組成物の残余がある。他の諸実施形態においては、導電性材料の量が、電極組成物の総質量を基準として 25 wt %、30 wt %、40 wt %、50 wt %、60 wt %、70 wt % 又は 75 wt % である。電極組成物の残余は部分フッ素化材料である。異なる諸実施形態において、部分フッ素化材料の量は、電極組成物の総質量を基準として 10 wt % ~ 80 wt %、1

10

20

30

40

50

0 wt % ~ 70 wt %、10 wt % ~ 60 wt %、10 wt % ~ 50 wt %、20 wt % ~ 70 wt %、又は30 wt % ~ 70 wt %である。

### 【0036】

一実施形態においては、相当量の導電性材料を組み込むと、高い放電率において電極の性能を向上させることができる。異なる諸実施形態において、最大電池放電率が1C、2C、4C、6C、10C、15C、20C、30C、40C、50C、60C、70C、80C、90C又は100C以上である。異なる諸実施形態において、活性材料及び導電性材料の単位質量当たりの比出力密度が5kW/kg、6kW/kg、7kW/kg、8kW/kg、9kW/kg又は10kW/kg以上である。異なる諸実施形態において、活性材料及び導電性材料の質量当たりの最大出力密度が6kW/kg、8kW/kg、10kW/kg、12kW/kg又は14kW/kg以上である。一実施形態においては、活性材料の質量当たりの比出力密度が10kW/kg、20kW/kg、30kW/kg又は40kW/kg以上である。異なる諸実施形態において、活性材料の質量当たりの最大出力密度が10kW/kg、20kW/kg、30kW/kg、40kW/kg、50kW/kg、60kW/kg又は80kW/kg以上である。10

### 【0037】

別の態様において、本発明は、

- a) 部分フッ素化炭素質材料を含む第1のフッ素化炭素質材料と、
- b) 第1のフッ素化炭素質材料とは異なる第2のフッ素化炭素質材料とを含む電極組成物を提供する。20

この電極において、第1及び第2のフッ素化炭素質材料が混ざり合っており、第1の材料の量が、第1及び第2の材料の総質量を基準として5wt% ~ 95wt%である。異なる諸実施形態において、第1の材料の量が、第1及び第2の材料の総質量を基準として10wt% ~ 90wt%、20wt% ~ 80wt%、30wt% ~ 70wt%、40wt% ~ 60wt%、30wt% ~ 95wt%、40wt% ~ 95wt%、50wt% ~ 95wt%、50wt%超 ~ 95wt%、60wt% ~ 95wt%、70wt% ~ 95wt%、40wt% ~ 90wt%、50wt% ~ 90wt%、50wt%超 ~ 90wt%、60wt% ~ 95wt%、70wt% ~ 90wt%である。異なる諸実施形態において、部分フッ素化炭素質材料の炭素に対するフッ素の比が、0.18 ~ 0.95、0.33 ~ 0.95、0.36 ~ 0.95、0.5 ~ 0.95、0.5超 ~ 0.95、0.63 ~ 0.95、0.66 ~ 0.95、0.7 ~ 0.95又は0.7 ~ 0.9である。30

### 【0038】

一実施形態においては、電極組成物は、フッ素化炭素質材料と、存在する場合には導電性材料とに加えて、バインダー材料をさらに含む。一実施形態においては、バインダー材料の量が、電極組成物(フッ素化炭素質材料、存在する場合には導電性材料、及びバインダー)の総質量を基準として1wt% ~ 20wt%である。別の実施形態においては、バインダーの量が、電極組成物の総質量の5wt% ~ 15wt%で、残余はフッ素化材料と、もし存在する場合には導電性材料である。

### 【0039】

別の実施形態においては、電極組成物は、フッ素化炭素質材料と、存在する場合にはバインダー材料とに加えて、導電性材料をさらに含む。異なる諸実施形態において、導電性材料の量は、電極組成物の総質量を基準として5wt% ~ 50wt%、5wt%以下、10wt%以下、10wt%超、又は20wt%、25wt%、30wt%、40wt%、50wt%、60wt%、70wt%若しくは75wt%以上である。この電極組成物の残余は、フッ素化材料、及び存在する場合にはバインダーである。40

### 【0040】

一実施形態においては、本発明は、その炭素に対するフッ素の平均比が0.5を超える第1の部分フッ素化材料の、その炭素に対するフッ素の平均比が1以上の第2のフッ素化炭素質材料との混合物を含む電極組成物を提供する。この場合、第2の材料を添加すると、同じ放電条件下で、第1の材料のエネルギー密度と比較して混合物のエネルギー密度を50

増大させることができる。加えて、この部分フッ素化材料は通常、完全にフッ素化されている材料よりも優れた出力容量を有することになるため、混合物の出力容量は、完全にフッ素化されている材料の出力容量よりも優れていることがある。一実施形態においては、2種の材料の合計を基準として、第1の材料の量が40wt%~60wt%、第2の材料の量が60wt%~40wt%である。他の諸実施形態においては、第1の材料についての炭素に対するフッ素の平均比が0.63~0.95、0.66~0.95、0.7~0.95又は0.7~0.9である。

#### 【0041】

別の実施形態においては、本発明は、少なくとも2種の部分フッ素化材料の混合物を含む電極組成物を提供する。一実施形態においては、部分フッ素化材料を2種のみブレンドする。一実施形態においては、第1の材料の炭素に対するフッ素の平均比が0.5を超える、また第2の材料の炭素に対するフッ素の平均比を超えている。この場合、第2の材料を添加すると、同じ放電条件下で、第1の材料の出力密度と比較して出力密度を増大させることができる。一実施形態においては、2種の材料の合計を基準として、第1の材料の量が60~95wt%、第2の材料の量が5~40wt%である。異なる諸実施形態において、第1の材料についての炭素に対するフッ素の平均比が0.63~0.95、0.66~0.95、0.7~0.95又は0.7~0.9である。異なる諸実施形態において、第2の材料についての炭素に対するフッ素の平均比が0.18、0.33、0.36、0.5、0.63、0.66又は0.7以上である。別の実施形態においては、第1の材料のフッ素レベルが0.7~0.95、第2の材料のフッ素レベルが0.33~0.5であるが、例示的な組成物では、 $x = 0.85$ の第1の材料が80wt%、 $x = 0.36$ の第2の材料が20%である。この例示的な組成物においては、 $x = 0.85$ の材料はフッ素化黒鉛であってもよく、また $x = 0.36$ の材料がフッ素化コークスであってもよい。

10

20

30

40

#### 【0042】

一実施形態においては、所与の放電率において、添加剤材料の容量は、原材料の容量を超えることがある。十分な量の添加剤が存在する場合、これら2種の材料の混合物は、原材料よりも大きい容量を有することがある（選択したカットオフ電圧に対して測定）。この混合物を使用するバッテリは、ウェアラブル出力試験プロトコルなど、より複雑な放電条件について、原材料を使用するバッテリよりも長い寿命を有することもある。

#### 【0043】

本発明の別の態様において、電極組成物は、フッ化炭素以外の活性材料を含むことができる。このような材料として、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ 、 $\text{Li}_x\text{Si}$ 、 $\text{Li}_x\text{Ge}$ 、 $\text{Li}_x\text{Sn}$ 、 $\text{LiTi}_y\text{O}_z$ （チタン酸リチウム）などリチウム電池用アノード材料、 $\text{Zn}$ などアルカリ電池用アノード材料、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{S}$ （硫黄）、 $\text{AgV}_2\text{O}_5$ （酸化銀バナジウム又は $\text{SVO}$ ）、 $\text{LiMO}_2$ （ $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Li}$ 又はこれらの組合せ）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMPO}_4$ （ $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Li}$ 又はこれらの組合せ）など一次及び充電式リチウム電池用カソード材料、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ など乾電池、食塩電池又はアルカリ亜鉛電池用カソード材料が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態においては、これらの材料を、10wt%を超える導電性材料と組み合わせることができる。別の実施形態においては、これらアノード材料の混合物を、電極組成物において使用することができる。さらに別の実施形態においては、これらカソード材料それぞれとの混合物及びフッ化炭素を、電極組成物において使用することができる。これらの混合物を、10%を超える導電性材料と組み合わせることもできる。これらの電極組成物は使用前に緻密化することも、これら電極組成物を組み込んだ電池を使用前に予備放電することもできる。

#### 【0044】

典型的には、（1種又は複数種の）フッ素化炭素質材料、導電性材料（存在する場合）及びバインダー（存在する場合）の、溶媒との混和によりスラリーを形成する。このスラリーをその後、導電性基板上に堆積させて、又はそうでなければ設けて、電極を形成する。フッ素化粒子が細長い場合には、堆積プロセス中に少なくとも部分的に整列されること

50

ができる。たとえば、せん断整列 (shear alignment) を使用して部分フッ素化粒子を整列させることができる。特に好ましい導電性基板はアルミニウムであるが、多くの他の導電性基板、たとえば、ステンレス鋼、チタン、白金、金等を使用することもできる。

#### 【0045】

その後、スラリーから溶媒を蒸発させることで、電極組成物の薄膜を形成することができる。この薄膜を所望の密度に加工することができる。電極組成物を加工するための適切な方法として、力学的エネルギーを移動させるための様々な方法が挙げられ、膜のプレス成形、打抜き加工、エンボス加工又は圧延加工が含まれるが、これらに限定されない。電極組成物を加工中に加熱することもできる。加工時間も、最終的な密度に影響を及ぼす重要な因子である。異なる諸実施形態において、加工後の膜の最終的な密度は、1.0 g / cm<sup>3</sup> を超える、1.25 g / cm<sup>3</sup> 以上又は1.5 g / cm<sup>3</sup> 以上である。電極の厚さは、特定の用途に必要とされるように調整することができる。より高い出力密度を必要とする用途では、より薄い電極を使用することが望ましいことがある。以下の式を用いて密度を算出する。

#### 【0046】

#### 【数4】

$$d = \frac{4m}{\pi D^2 h} \quad (4)$$

式中、m = カソードディスクの質量（グラム）、D = カソード（膜又はペレット）の直径（センチメートル）、h = 電極厚さ（センチメートル）である。

#### 【0047】

たとえば、一次リチウム電池においては、上記電極がカソードとして働き、アノードがリチウムイオン源を提供する。イオン輸送材料は、典型的には、非水電解質で飽和させた微孔性又は不織布材料である。アノードは、たとえば、リチウムの、又はリチウム金属合金（たとえば、LiAl）の、又は炭素・リチウムの箔又は膜を含むことができるが、リチウム金属箔が好ましい。イオン輸送材料は、電気抵抗が低く、高強度、優れた化学的及び物理的安定度を示し、また全体的に均一な性質を示す従来の「隔離材」材料を含む。本発明における好ましい隔離材は、上述した通り、微孔性及び不織布材料、たとえば、不織布ポリエチレン及び／又は不織布ポリプロピレンなどの不織布ポリオレフィン類、微孔性ポリエチレン、ポリ（テトラフルオロ）エチレン（PTFE）などの微孔性ポリオレフィン膜、並びにガラス纖維である。例示的な微孔性ポリエチレン材料は、Celgard. RTM.（たとえば、Celgard. RTM. 2400、2500 及び 2502）の名称で Hoechst Celanese 製の材料である。リチウムは水性媒体中で反応性であるため、電解質は必ず非水である。適切な非水電解質は、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルエーテル（DME）及びこれらの混合物などの非プロトン性有機溶媒に溶解しているリチウム塩から構成される。典型的には質量比約1：3～約2：1のPCとDMEとの混合物が一般的である。この目的のための適切なリチウム塩として、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub> 等が挙げられるが、これらに限定されない。使用中、電圧が変化するとアノードにおいてリチウムイオンが生成され、これらのイオンが電解質に漬けた隔離材を通ってカソードの部分フッ素化炭素質材料へと移動し、バッテリが「放電される」ことが理解されよう。

#### 【0048】

低温電解質が、Whitacreら（Low Temperature Li-CFx Batteries Based on Sub-Fluorinated Graphitic Materials J. Power Sources 160 (2006) 577 - 584、Enhanced Low-Temperature Perform

10

20

30

40

50

m a n c e s o f L i - C F x B a t t e r i e s E l e c t r o c h e m . S o l i d S t a t e L e t . 1 0 ( 2 0 0 7 ) A 1 6 6 ~ A 1 7 0 ) によって言及されている。

#### 【 0 0 4 9 】

一実施形態においては、本発明は電気化学的デバイスを提供する。このデバイスは、第1の電極がカソードとして作用し、第2の電極がアノードとして作用しリチウムイオン源を含み、イオン輸送材料が第1の電極と第2の電極とを物理的に分離し、それらの間の直接電気接触を防止する一次リチウム電池である。

#### 【 0 0 5 0 】

別の実施形態においては、二次電池、すなわち、充電式リチウム電池などの充電式電池においてフッ素化炭素質材料を利用する。このような場合には、カチオン、たとえば、リチウムイオンが、物理的な隔離材としても働く固体又はゲル化ポリマー電解質を通って部分フッ素化電極へと輸送され、部分フッ素化材料によってインタカレート (intercalated) 及びデインタカレート (de-intercalated) される。固体ポリマー電解質の例として、化学的に不活性なポリエーテル類、たとえば、ポリ(エチレンオキシド) (PEO)、ポリ(プロピレンオキシド) (PPO) 及び他のポリエーテル類が挙げられ、塩、たとえば、前段落に記載されているようなリチウム塩を、ポリマー材料に含浸させる、又はそうでなければポリマー材料と関連付ける。ゲル化ポリマー電解質の例として、前段落に記載されているような非水電解質を含浸させる、又はそうでなければその非水電解質と関連付けられるポリニフッ化ビニレン (PVDF) ホモポリマー又はコポリマーが挙げられる。

#### 【 0 0 5 1 】

別の実施形態において、本発明は電気化学的デバイスを提供する。このデバイスは、第2の電極が元素周期表の第1族、第2族及び第3族から選択される金属のイオン源を含み、イオン輸送材料が、前記金属カチオンの輸送を可能にし、第1の電極と第2の電極とを物理的分離する固体ポリマー電解質を含む二次電池である。

#### 【 0 0 5 2 】

本発明のさらに別の態様において、元素周期表の第1族、第2族及び第3族から選択される金属のカチオンを受け取り放出することができる、部分フッ素化炭素質材料を含む第1の電極と、金属カチオン源を含む第2の電極と、金属カチオンの輸送を可能にし、第1の電極と第2の電極とを物理的分離する固体又はゲル化ポリマー電解質とを備える充電式電池を提供する。

#### 【 0 0 5 3 】

別の実施形態においては、本発明はスーパーキャパシタである電気化学的デバイスを提供する。電気化学的スーパーキャパシタは、通常高い充電率及び放電率が可能な、電極及び電解質を備える蓄電デバイスである。スーパーキャパシタは、イオンが電極の表面上又は近くに蓄積される電気エネルギー蓄積電池である。電極の表面で全電荷を中和する蓄積電荷(電子又はホール)が、蓄積された各イオンと関連付けられ、電極 / 電解質界面にある「二重層」内に電荷が通常蓄積される。したがって、スーパーキャパシタは、電気化学的二重層キャパシタとも称される。放電すると、表面に蓄積されているイオンが電解質へと移動し、関連する電荷が外部回路へと放出され、それにより電流が供給される。バッテリと比較して、スーパーキャパシタは、通常質量当たりでは少ないエネルギーしか蓄積しないが、通常はるかに短い時間スケールで充電及び放電する。電気化学的スーパーキャパシタ電極では典型的に、高活性高表面積材料、たとえば、炭素及び金属酸化物を使用する。

#### 【 0 0 5 4 】

ここで使用するフッ素化炭素質材料は、フッ素が導入された炭素質材料である。本発明においては、このフッ素化は、典型的には炭素とフッ素との間の結合の形成を含むことになる。フッ素は、炭素とイオン結合を形成することも、共有結合を形成することもできる。場合によっては、C - F 結合が、強度についてイオン結合と共有結合との中間である (

10

20

30

30

40

50

たとえば、部分的にイオン性、半イオン性、半共有結合性)とも分類されている。このフッ素化法が、フッ素化生成物中に存在する結合のタイプに影響を及ぼすことがある。

#### 【0055】

炭素に対するフッ素の平均比(  $F/C$  )を、フッ素化の程度又はレベルの指標として使用することができる。この平均比は、質量取込み測定により、又は定量NMR測定により決定することができる。炭素材料の肉厚全体にフッ素が均一に分布していない場合、この平均比は、X線光電子分光法(XPS)又はESCAにより得られる表面のフッ素対炭素比とは異なることがある。一部の諸実施形態においては、炭素に対するフッ素の平均比( $F/C$ )は1以上であってもよい。公称フッ素対炭素比が約1又はそれ以上であるフッ素化炭素を言及するために、用語CF1又はCFを本明細書中では使用することができる。

10

#### 【0056】

一実施形態においては、炭素質材料は部分フッ素化され、非フッ素化炭素質成分及び/又はフッ素が炭素と強く結合していない「軽くフッ素化されている」炭素質成分を含む。多相部分フッ素化炭素質材料が、非フッ素化炭素質相(たとえば、黒鉛又はコークス)、「軽くフッ素化されている」相及び1つ又は複数のフッ素化相(たとえば、ポリ(一フッ化炭素)( $CF_1$ )、ポリ(一フッ化二炭素)等)を含む炭素質相の混合物を含むことができる。一実施形態においては、Yazamiらの米国特許出願公開第2007/0231697号明細書に記載されている方法によって、部分フッ素化黒鉛又はコークス材料を生成し、これら部分フッ素化黒鉛又はコークス材料が、当技術分野においては周知である他のタイプのフッ素化プロセスを用いて生成される同じ平均 $F/C$ 比の材料よりも、多量の非フッ素化炭素、「軽くフッ素化されている」炭素又はこれらの組合せを保持する。異なる諸実施形態において、部分フッ素化材料は、0.18  $\times$  0.95、0.33  $\times$  0.95、0.36  $\times$  0.95、0.5 <  $\times$  0.95、0.63 <  $\times$  0.95、0.66  $\times$  0.95、0.7  $\times$  0.95又は0.7  $\times$  0.9である平均化学組成 $CF_x$ を有する。一実施形態においては、部分フッ素化黒鉛材料のフッ素対炭素比が0.63を超える、0.95以下である。異なる諸実施形態において、部分フッ素化材料中の非フッ素化炭素及び「軽くフッ素化されている」炭素の量は、5%~40%、5%~37%、5%~25%、10%~20%、又は約15%である。

20

#### 【0057】

一実施形態においては、部分フッ素化炭素質材料は、0.63 <  $\times$  0.95の平均化学組成 $CF_x$ を有する部分フッ素化黒鉛材料で、部分フッ素化黒鉛の $^{13}C$ 核磁気共鳴分光分析により、テトラメチルシラン(TMS)に対して約100~150ppmに中心がある化学シフトピークを少なくとも1つ備え、TMSに対して約84~88ppmに中心がある別の化学シフトピークを備えるスペクトルがもたらされる。

30

#### 【0058】

一実施形態においては、部分フッ素化炭素質材料は、コヒーレンス長 $L_c$ が5nm~20nmであるコークスを直接フッ素化することによって調製される部分フッ素化コークス材料である。この部分フッ素化コークス材料は、0.63 <  $\times$  0.95の平均化学組成 $CF_x$ を有する。この部分フッ素化コークスの $^{13}C$ 核磁気共鳴分光分析により、テトラメチルシラン(TMS)に対して約100~150ppmに中心がある化学シフトピークを少なくとも1つ備え、TMSに対して約84~88ppmに中心がある別の化学シフトピークを備えるスペクトルがもたらされる。

40

#### 【0059】

別の実施形態においては、部分フッ素化材料は、Yazamiらの米国特許出願公開第2007/0231696号明細書に記載されているようなフッ素化炭素ナノ材料である。これらのフッ素化炭素ナノ材料は、非フッ素化炭素相と、炭素の少なくとも一部がフッ素と共に結合している、又はほぼ共有結合している少なくとも1種のフッ素化炭素生成物とを含むことができる。この炭素ナノ材料は、フッ素化の前に、実質的に秩序を有する多層構造を有する。異なる諸実施形態において、炭素に対するフッ素の平均比は0.06~0.68、0.3~0.66又は0.3~0.6である。

50

## 【0060】

別の実施形態においては、フッ素化炭素ナノ材料は、炭素の少なくとも一部がフッ素と共有結合又はほぼ共有結合し、平均層間隔が黒鉛ポリ(ーフッ化二炭素)の層間隔と黒鉛ポリ(ーフッ化炭素)の層間隔との中間である少なくとも1種のフッ素化炭素生成物を含むことができる。炭素ナノ材料は、フッ素化の前に多層構造を有する。異なる諸実施形態において、炭素に対するフッ素の平均比は、1.0未満、0.3~0.8若しくは0.6~0.8、0.39~0.95、0.39~0.86、0.39~0.68、0.68~0.86又は0.74~0.86である。

## 【0061】

一実施形態においては、フッ素化炭素ナノ材料の一部の特性が、フッ化黒鉛( $C_2F$ )<sub>n</sub>及び( $CF$ )<sub>n</sub>の混合物によってもたらされる特性と類似している。X線回折分析は、この生成物が12.0度及び41.5度に中心がある2ピーカーを有することを示している。この化合物の層間隔は約0.72nmである。この化合物の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの共鳴は42ppmに存在し、これは非フッ素化sp<sup>3</sup>炭素原子を示している。NMR分析は、炭素とフッ素との間の共有結合も示している。 $CF_2$ 及び $CF_3$ 基も少量存在することがある。別のフッ素化炭素生成物が、( $CF$ )<sub>n</sub>との構造上の類似点を有することがある。X線回折分析は、この化合物が12.0度を超える角度及び41.5度未満の角度に中心がある2ピーカーを有することを示している。この化合物の層間隔は約0.60nmである。NMR分析は、炭素とフッ素との間の共有結合も示している。 $CF_2$ 及び $CF_3$ 基も少量存在することがある。

10

20

30

40

50

## 【0062】

黒鉛、コークス、並びに多層カーボンナノチューブ、炭素ナノ繊維、多層カーボンナノ粒子、カーボンナノウイスカ、カーボンナノロッドなどの炭素質ナノ材料を含めた様々な炭素質材料が、本発明の電極におけるフッ素化材料に有用である。一実施形態において、本発明は、黒鉛若しくはコークス粒子又は炭素ナノ材料の直接フッ素化により得られる部分フッ素化炭素質材料を使用する。黒鉛粒子のフッ素化により得られる部分フッ素化炭素質材料は、本明細書中において部分フッ素化黒鉛又は部分フッ素化黒鉛材料と称することもできる。同様に、コークス粒子のフッ素化により得られる部分フッ素化炭素質材料は、本明細書中において部分フッ素化コークス又は部分フッ素化コークス材料と称することもできる。

## 【0063】

炭素同素体のフッ素ガスとの反応性は、黒鉛化度又は炭素材料の種類により大きく異なる(Hamwi A.ら、J. Phys. Chem. Solids、1996、57(6-8)、677-688)。一般に、黒鉛化度が高くなればなるほど、反応温度が高くなる。フッ素又はフッ素と不活性ガスとの混合物の存在下直接フッ素化することによって、フッ化炭素が得られている。黒鉛を出発材料として使用する場合、300未満では有意なフッ素化は観測されない。350~640では、主に結晶構造及び組成が異なる2種類のフッ化黒鉛、ポリ(ーフッ化二炭素)( $C_2F$ )<sub>n</sub>及びポリ(ーフッ化炭素)( $CF$ )<sub>n</sub>が形成される(Nakajima T.、Watanabe N. Graphite fluorides and Carbon-Fluorine compounds、1991、CRC Press、Boston、Kita Y.、Watanabe N.、Fujii Y.、J. Am. Chem. Soc.、1979、101、3832)。両化合物において炭素原子は、平面から「椅子型」又は「船型」構成への炭素六角形の関連するひずみを有するsp<sup>3</sup>混成を取る。ポリ(ーフッ化二炭素)は約350で得られ、六方格子のc軸に沿った強い共有C-C結合によって結合している2つの炭素の層によって2つの隣接するフッ素の層が分離される特性構造を有する(段階2)。一方、約600で実現されるポリ(ーフッ化炭素)は、炭素層1つのみが2つの隣接するフッ素層間に有する構造を有する(段階1)。350~600で得られるフッ化黒鉛は、( $C_2F$ )<sub>n</sub>と( $CF$ )<sub>n</sub>との間の中間組成を有し、これら2つの相の混合物で構成される(Kita、1979、ibid.)。段階とは、2つの連続したフッ素層を分離する炭素層

の数を示す。したがって、段階1の化合物の積層の順序はFCF / FCF . . . で、段階2の化合物の順序は FCCF / FCCF である。ポリ(一フッ化二炭素)もポリ(一フッ化炭素)も共に、導電率が比較的乏しいことが知られている。

#### 【0064】

部分フッ素化炭素質材料として、炭素質出発材料の不完全又は部分的なフッ素化を結果としてもたらす条件下でフッ素源にさらされた炭素質材料が挙げられる。部分的にフッ素化されている炭素材料として、主に外部をフッ素と反応させたが内部の大部分は未反応のままである材料が挙げられる。

#### 【0065】

HFや他のフッ化物などフッ素化触媒として作用することができる他の化合物をガス混合物に組み込むことによって、炭素-フッ素層間化合物も得られている。これらの方により、より低温でフッ素化が可能となることがある。これらの方法により、( $C_2F$ )<sub>n</sub>及び( $CF$ )<sub>n</sub>以外の層間化合物を調製することも可能となっている(N.Watanabeら、「Graphite Fluorides」、Elsevier、Amsterdam、1988、pp240-246)。HFの、又は金属フッ化物の存在下で調製したこれらの層間化合物は、フッ素含有量が非常に少ない( $F/C < 0.1$ )場合イオン性を有し、フッ素含有量がより高い( $0.2 < F/C < 0.5$ )場合はイオン-共有(io-nocovalent)性を有する。いずれの場合にも、化学分析電子分光法(ESCA)によって測定した結合エネルギーは、 $F_{1s}$ 線の最も重要なピークについて687eV未満の値を示し、 $C_{1s}$ 線のピークについて285eV未満の値を示す(T.Nakajima、「Fluorine-carbon and Fluoride-carbon Chemistry, Physics and Applications」、Marcel Dekker 1995 p.13)。

10

20

30

40

50

#### 【0066】

一実施形態においては、本発明において使用する部分フッ素化炭素質材料は、フッ素化炭素質成分と、非フッ素化炭素質成分及び/又はフッ素が炭素と強くは結合していない「軽くフッ素化されている」炭素質成分とを有する多成分材料である。非フッ素化及び/又は「軽くフッ素化されている」炭素質成分が存在すると、フッ素化相ポリ(一フッ化二炭素)、ポリ(一フッ化炭素)及びこれらの組合せのみで構成される材料について得られるはずである導電率よりも高い導電率をもたらすことができる。

#### 【0067】

一実施形態においては、部分フッ素化炭素質材料が複数のナノ構造粒子を含み、ナノ構造粒子はそれぞれ、複数のフッ素化ドメイン及び複数の非フッ素化ドメインを含む。本説明の背景において、「ドメイン」とは、特徴のある組成(たとえば、非フッ素化又はフッ素化)、相(たとえば、非晶質、結晶質、 $C_2F$ 、 $CF_1$ 、黒鉛、コークス、炭素纖維、多層カーボンナノチューブ、カーボンウィスカ、炭素纖維などのカーボンナノ材料等)及び/又は形態(morphology)を有する材料の構造成分である。正極活性材料用の有用な部分フッ素化炭素質材料は、複数の異なるドメインを備える。個々のフッ素化及び非フッ素化ドメインは、一部の用途では、好ましくは少なくとも1つの物理的寸法(たとえば、長さ、深さ、断面寸法等)が約50ナノメートル未満であり、またより好ましくは一部の用途では、少なくとも1つの物理的寸法が約10ナノメートル未満である。低温で高性能をもたらす電気化学的電池に特に有用である正極活性材料として、活性材料の各ナノ構造粒子全体に分布している、一部の実施形態においては、活性材料の各ナノ構造粒子全体に実質的に均一に分布しているフッ素化ドメイン及び非フッ素化ドメインを有するナノ構造粒子が挙げられる。一部の諸実施形態においては、正極活性材料の粒子のフッ素化ドメインが、yが炭素原子に対するフッ素原子の平均原子比であり約0.8~約0.9の範囲から選択される平均化学量論 $CF_y$ を有する部分フッ素化炭素質材料を含み、正極活性材料の粒子の非フッ素化ドメインが、黒鉛、コークス、多層カーボンナノチューブ、多層炭素ナノ纖維、多層カーボンナノ粒子、カーボンナノウィスカ、カーボンナノロッドなどの非フッ素化炭素質相を含む。

## 【0068】

「室温」とは、絶対温度約293～303の範囲にわたって選択される温度を指す。

## 【0069】

本発明は、以下の非限定的な実施例によってさらに理解することができる。

## 【0070】

本願を通しての引例、たとえば、発行又は付与された含めた特許文献又は等価物、特許出願公開、並びに非特許文献又は他の原資料はすべて、各引例が本願における開示と少なくとも部分的にであっても矛盾しない程度まで、あたかも参照により個々に援用されているかのように、参照によりそれら全体が本明細書中に援用される（たとえば、部分的に矛盾している引例は、その引例の部分的に矛盾している箇所を除いて参照により援用される）。

10

## 【0071】

本明細書中に言及されている特許及び公報はすべて、本発明に関連する当業者の技術水準を示している。本明細書中で引用されている引例は、場合によってはそれら引例の出願日時点における当技術分野の現状を示すために参照によりそれら全体が本明細書中に援用され、この情報は、先行技術である特定の諸実施形態を除外する（たとえば、放棄する）ために必要に応じて本明細書中で採用されるものである。たとえば、ある化合物の権利を主張する場合、本明細書中に開示されている引例（特に参照した特許文献）に開示されている一部の化合物を含めた、当技術分野において公知である化合物は、請求項の範囲には含まれないものであることを理解されたい。ある化合物の権利を主張する場合、本明細書中に開示されている引例に開示されている化合物を含めた、当技術分野において公知である化合物は、請求項の範囲には含まれないものであることを理解されたい。マーカッシュ群（Markush group）又は他の組分け（grouping）が本明細書中で使用されている場合、その群の個々の要素すべてが、また群の可能なすべての組合せ及び部分的組合せ（subcombination）が本開示に個々に含まれるものとする。

20

## 【0072】

特に言及しない限り、記載又は例示されている成分の製剤又は組合せはすべて、本発明を実施するために使用することができる。当業者は同じ化合物に異なる名称を付けることができることが知られているため、化合物の特定の名称は例示的なものである。ある化合物が、その化合物の特定の異性体又は鏡像異性体が、たとえば、化学式又は化学名では特定されないように本明細書中に記載されている場合、その記載は、化合物の各異性体及び鏡像異性体を個々に又は任意の組合せで含むものとする。具体的に例示した以外の方法、デバイス構成要素、出発材料及び合成方法を、過度の実験に頼ることなく本発明の実施の際に利用することができるが、当業者には理解されよう。このような任意の方法、デバイス構成要素、出発材料及び合成方法の当技術分野において公知の機能的等価物はすべて、本発明に含まれるものとする。ある範囲、たとえば、温度範囲、時間範囲又は組成物範囲が本明細書中に与えられている場合はいつでも、その与えられた範囲に含まれているすべての中間範囲及び部分集合（subrange）、並びにすべての個々の値が、本開示に含まれるものとする。

30

## 【0073】

本明細書中で使用する「備える、含む（comprising）」は、「含む、備える（including）」、「含有する、含む（containing）」又は「を特徴とする（characterized by）」と同義で、また包括的又はオープンエンドで（open-ended）、追加の列挙されていない要素又は方法ステップを排除しない。本明細書中で使用する「からなる（consisting of）」は、請求項の要素に特定されていない任意の要素、ステップ又は成分を排除する。本明細書中で使用する「で本質的に構成される、から本質的になる（consisting essentially of）」は、請求項の基本及び新規特性に実質的には影響を及ぼさない材料又はステップを排除しない。特に組成物の成分についての記載において、又はデバイスの要素についての記載において、用語「備える、含む（comprising）」の本明細書

40

50

中における任意の言及が、列挙されている成分又は要素で本質的に構成され (c o n s i s t i n g e s s e n t i a l l y o f ) 、また列挙されている成分又は要素で構成される (c o n s i s t i n g o f ) それら組成物及び方法を包含すると理解される。本明細書中に例示的に記載されている本発明は、本明細書中に具体的に開示されていない任意の (1つ又は複数の) 要素、(1つ又は複数の) 限定なしで適切に実施することができる。

#### 【0074】

採用されている用語及び表現は、限定ではなく説明の用語として使用され、このような用語及び表現を使用する際に、示し説明した特徴又はその一部の任意の等価物を除外する意図はないが、特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲内で様々な変形態様が可能であると認められる。したがって、好ましい諸実施形態及び任意選択の特徴によって本発明を具体的に開示してきたが、本明細書中に開示されている概念の変更及び変形を当業者が取り上げることができるなどを、またこのような変形態及び変形形態は添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内にあると見なされることを理解されたい。

10

#### 【0075】

一般に、本明細書中で使用する用語及び語句は、当業者に知られる標準的なテキスト、雑誌文献及び文脈を参照することによって見つけることができる当技術分野において承認されている (a r t - r e c o g n i z e d ) それらの意味を有する。上記定義は、本発明の背景においてこれら用語及び語句の特定使用を明確にするために提供する。

20

#### 【0076】

本明細書中の説明は多くの特定の実施形態を含んでいるが、これら特定の実施形態は、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではなく、単に本発明の現在好ましい諸実施形態の一部を説明するものと解釈すべきである。したがってたとえば、本発明の範囲は、示した実施例ではなく添付の特許請求の範囲及びその等価物によって決定されるべきである。

#### 【0077】

実施例1：C F 1 及び C F X (x = 0 . 7 4 4) 活性材料を有する電極についての予備放電及び電極緻密化の効果

使用したフッ化炭素は、L o d e s t a r P C 1 0 の製品（石油コークスC F 1）からのフッ素化コークス及びC F x (x = 0 . 7 4 4、黒鉛から) であった。C F カソードと金属リチウムアノードとを備える2 0 1 6型コイン電池を作製した。典型的なカソード組成物では、C F 1 / C F x粉末と、アセチレンブラックグラファイト (A B G) とP V D F バインダーとを、7 5 : 1 0 : 1 5 の質量比で、アセトン溶液中で2時間混合した。この混合物溶液を空气中で蒸発させ、1 2 0 μ m 前後の厚さを有する薄膜を得た。6 0 ~ 8 0 μ m 前後の厚さを有する被膜も、同様の技法によって形成した。6 0 ~ 8 0 μ m の被膜の一部を打抜き加工により約3 5 μ m の厚さまで緻密化した。緻密化していない被膜の最初の密度は約0 . 8 + / - 0 . 1 g / c m<sup>3</sup> であったが、緻密化した被膜の密度は約1 . 6 + / - 0 . 1 g / c m<sup>3</sup> であった。この薄膜を直径1 0 mmの電極に切断し、真空中1 0 0 °で一晩乾燥させた。試験電池においては、C e l g a r d 2 4 0 0 隔離材をC F カソードとL i アノードとの間に設置した。電解質は、E C / D M E (1 : 1) 中1 MのL i B F 4 であった。

30

#### 【0078】

図1は、C F 1活性材料 (L o d e s t a r, P C / 1 0, 7 5 %) 厚さ1 2 0マイクロメートルの電極 (緻密化されていない) により得られる放電曲線を示す。この電池構成において、受け入れ可能な最高放電率はC / 2 であったが、率1 C では性能が悪い。

40

#### 【0079】

図2は、電池の予備放電後の電圧遅延の抑制を示す図である。カソード組成物はC F 1活性材料を5 0 % 含む。放電率1 0 C における電圧遅延効果は、低い放電率における電池の容量の2 % の予備放電によって抑制された。

#### 【0080】

50

図3は、1Cの放電率におけるCF1活性材料を75%有するカソード組成物についての放電曲線への、電極厚さの影響を示す。より薄い電極を有する電池のエネルギーは、より厚い電極を有する電池のエネルギーの2.7倍であった。

#### 【0081】

図4は、CF1活性材料を75%有するカソード組成物について得られる放電曲線への、C/30におけるより薄い電極と2%の予備放電との複合効果を示す。最高の率は4C(予備放電なしのより厚い電極の率の4倍)まで上昇した。

#### 【0082】

図5は、CF1活性材料を75%有する厚さ60~80マイクロメートルのカソード(初期厚さ)について得られる放電曲線への、緻密化の影響を示す。放電率は4Cであった。緻密化した電極を有する電池のエネルギーは、緻密化していない電極を有する電池のエネルギーの4.5倍であった。

10

#### 【0083】

図6は、CF1活性材料を75%有する厚さ40マイクロメートルのカソードについて得られる放電曲線への、緻密化の影響を示す。最高放電率は6C(緻密化していない電極を有する電池の放電率の1.5倍)であった。

#### 【0084】

図7では、3つの異なる電池構成について、Ragoneプロットへの電極厚さ及び緻密化の影響を比較している。曲線a)は、厚さ120マイクロメートルのCF電極についての結果を示し、曲線b)は40マイクロメートルのCF電極についての結果を示し、曲線c)は、緻密化された40マイクロメートルのCF電極についての結果を示す。電極厚さが減少すると速い放電挙動が向上し、衝撃圧力を電極に印加して電極を緻密化すると、さらに向上した。出力密度は、厚い120μmから薄い40μmのプレス電極へと4倍に増大した。

20

#### 【0085】

図8は、CF0.744活性材料を有するカソードについて得られる放電曲線への緻密化の影響を示す。出力密度は約40%ほど増大した。

#### 【0086】

電池インピーダンスへの様々な量の予備放電の影響を、コイン電池構成を用いる三電極電気化学的電池を用いて測定した(図9)。作用電極(100)はCF0.74で、ABG及びPVDFを有し(質量比75:10:15)、対電極(200)はLi箔で、参照電極(300)はLi箔であった。電解質は、PC/DME(1:1)中の1MのLiBF4であった。隔離材(400)は多孔質PTFEフィルムであった。周波数範囲は100kHz~0.1Hzであった。AC信号振幅は10mVであった。この電池を、3%~90%の各放電段階について率C/10で放電した。各放電段階後に、電池を1日休ませた。休ませた電池について各放電段階後にインピーダンススペクトルを測定した。

30

#### 【0087】

図10は、インピーダンス測定についての関連放電OCV曲線を示す。3%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%及び80%の放電後に測定を行った。図11は、電池放電の異なる状態(%)について得られるナイキスト(Nyquist)プロットを示す。たった3%の予備放電後に電荷移動抵抗RCTが2.66倍減少し、その後最大90%までの放電状態(SOD)に伴いゆっくりと減少した。

40

#### 【0088】

実施例2：フッ素化炭素活性材料を有する電極についての炭素希釈の効果

一連の希釈CF電極を、総質量及び厚さを同じに保ちながらABGを添加することによって作製した。CF1は市販の一フッ化炭素(コークスからの)であった。すべての電極を40μmで作製し、衝撃圧力を加え、試験の前に2%予備放電した。導電性材料の濃度の増大に伴って、最大放電率及び比出力密度に予想外に大幅な増大が見られた。図12a~12eの放電曲線において、容量は活性材料の質量に基づき算出した。

#### 【0089】

50

図12aは、カソード組成50%C F : 35%A B G : 15%P V D F（導電性及び活性材料の総質量を基準として約41wt%のA B G）を有する電池についての放電プロファイルを示す。

【0090】

図12bは、カソード組成40%C F : 45%A B G : 15%P V D F（導電性及び活性材料の総質量を基準として約53wt%のA B G）を有する電池についての放電プロファイルを示す。

【0091】

図12cは、カソード組成30%C F : 55%A B G : 15%P V D F（導電性及び活性材料の総質量を基準として約65wt%のA B G）を有する電池についての放電プロファイルを示す。 10

【0092】

図12dは、カソード組成20%C F : 65%A B G : 15%P V D F（導電性及び活性材料の総質量を基準として約76wt%のA B G）を有する電池についての放電プロファイルを示す。

【0093】

図12eは、カソード組成10%C F : 75%A B G : 15%P V D F（導電性及び活性材料の総質量を基準として約88wt%のA B G）を有する電池についての放電プロファイルを示す。この電池において放電率は100Cの高さにまで達することができた。

【0094】

図13は、異なる量のC F 1活性材料を有するカソードについてのエネルギー密度対出力密度のR a g o n eプロットを示す。計算は純粋なC F材料の量に基づいているため、出力密度及びエネルギー密度はC F材料1キログラム当たりとなっている。曲線1：75%C F、曲線2：50%C F、曲線3：40%C F、曲線4：30%C F、曲線5：20%C F、曲線6：10%C F。最も希薄な材料の出力密度は、C Fの出力密度の14倍の高さである。 20

【0095】

図14は、異なる量のC F 1活性材料を有するカソードについてのエネルギー密度対出力密度のR a g o n eプロットを示す。計算は(C F + 炭素)材料の量に基づいているため、出力密度及びエネルギー密度はC F + 炭素1キログラム当たりとなっている。曲線1：75%C F、曲線2：50%C F、曲線3：40%C F、曲線4：30%C F、曲線5：20%C F、曲線6：10%C F。最も希薄な材料の出力密度は、C Fの出力密度の2倍の高さである。 30

【0096】

図15は、最大放電率及び最大出力密度対電極中の炭素の百分率のプロットを示す。出力密度の計算は、(C F + 炭素材料)の量に基づいている。最大出力は、約50%の炭素希釈において得られた。

【0097】

図16は、最大放電率及び最大出力密度対電極中の炭素の百分率のプロットを示す。出力密度の計算は、C Fの量に基づいている。 40

【0098】

実施例3：C F 0 . 6 4 7活性材料を有する電極についての炭素希釈及び緻密化の効果

3つのC F x (x = 0 . 6 4 7)電極を作製し、それら電極の充電能について試験した。電極A：緻密化なしの75%C F x材料、電極B：緻密化した75%C F x、電極C：緻密化し炭素希釈した50%C F x電極。これら3つの電極を、リチウム箔アノードと共に2016コイン電池として組み立てた。電解質は、E C / D E C中の1MのL i P F 6 + 0 . 5 MのL i Fであった。最初に1 . 5 Vまで完全に放電(C / 10)した後、2 . 5 Vと4 . 5 ~ 5 Vにおける上限との間で電極を循環させた。

【0099】

図17は、電極Aについての微分容量対電圧を示す。この充電式電池を放電前に5Vま

10

20

30

40

50

で充電した。図18は、電極Bについての微分容量対電圧を示す。この充電式電池を放電前に4.5V、4.8V及び5Vまで充電した。図19は、電極Cについての微分容量対電圧を示す。緻密化し炭素希釈したこれらの電極は、ピーク電流が増大したより優れた放電プロファイルを示した。放電プロファイルのより良い定義が、緻密化したカソードの示した向上した速度論において見出された。増分容量曲線は、4V前後により鋭い放電ピークを示す。この充電式電池を、放電前に4.5V、4.8V及び5Vまで充電した。

#### 【0100】

実施例4：CF1及びCF0.74活性材料を混合する効果

CF1は、市販のーフッ化炭素（ここではLodestar、USAによって製造されているPC10）であった。CFxは、CNRS-CALTECHによって製造されている部分フッ素化したフッ化炭素（ $x < 1$ ）で、「x」の値は0.74であった。カソード組成物は、導電性カーボンブラック及びPTFEバインダーを有するCF1、CFx又はCF1+CFx混合物であった。電解質は、PC/DME中の1MのLiBF4であった。放電試験に2016リチウムコイン電池を使用する。

10

#### 【0101】

ウェアラブル出力試験プロトコル（WPTP）をLiコイン電池に適用した。図20は、WPTPの最初の24時間についての出力プロファイルを示す。この24時間のパターンを3回繰り返して、96運転時間を実現する。WPTPは、133W/kg、35W/kg、15W/kg及び2W/kgの一定の出力密度の放電の配列からなる。カットオフ電圧は2Vで、96時間経つ前に2Vに達するバッテリは試験に不合格である。図21は、適用した放電出力ごとの総エネルギーのパーセントを示す。消費したエネルギーの大部分（68.58%）が、最高出力密度133W/kgで実現される。

20

#### 【0102】

図22は、CF1活性材料を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す。2Vのカットオフにおける運転時間が79時間で、電池は試験に不合格であった。導電性の悪さからCF1の使用電圧は低いため、試験は96時間に到達することができなかった。

20

#### 【0103】

図23は、CFx（ $x = 0.74$ ）活性材料を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す。2Vのカットオフにおける運転時間が96時間で、電池は試験にほぼ合格した。この材料の平均使用電圧はより高いものの、最後の試験段階における電圧が急激に低下した。CFxはCF1よりも放電電位が高く、出力容量も優れているが、放電容量（mAh/g）が小さい。

30

#### 【0104】

図24は、質量比が1:1のCF1及びCFx（ $x = 0.74$ ）活性材料の混合物を用いたカソードを有する電池についての電圧対時間を示す。2Vのカットオフにおける運転時間が100時間であった。この電池は、平坦で安定した運転プロファイルで試験に合格した。最終段階における使用電圧は、カットオフ2Vをはるかに上回っている。WPTPの下でのより長い放電時間の後、2Vのカットオフ電圧に到達した。この混合物は、CF1の高エネルギー密度とCFxの高出力能力とのバランスを取っている。負荷試験は、高く安定な使用電圧を示す。この混合物は、高エネルギー及び高出力システムにおけるカソードの優れた候補である。

40

#### 【0105】

図25は、3つの異なる電池、1:CFx（ $x = 0.74$ ）、2:CF1、3:質量比=1:1であるCF1:CFxについての、時間の関数としての平均使用電圧を示す。

#### 【0106】

図26は、4つの異なる電池、1:CF1、2:CFx（ $x = 0.647$ ）、3:質量比2:1のCF1:CFx、4:質量比1:1のCF1:CFxについてのC/20における放電曲線を示す。1:1混合物の放電電圧は、CF1の放電電圧とCFxの放電電圧との間の中間である。CFx:CF1混合物は、CF1よりも高い放電電圧をもたらし、

50

$CF_x$  よりも高い容量をもたらす。

【0107】

実施例5： $CF_{0.76}$  活性材料を有する電極についての炭素希釈及び緻密化の効果

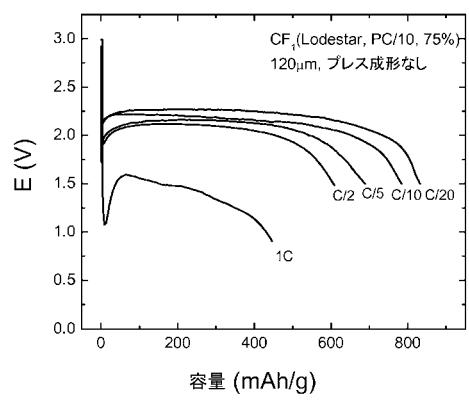
フッ化炭素は、フッ素化多層ナノチューブ  $CF_x$  ( $x = 0.76$ ) であった。 $CF_x$  カソードと金属リチウムアノードを備える2016型のコイン電池を作製した。カソード組成物では、 $CF_x$  粉末と、アセチレンブラックグラファイト (ABG) と、PVDFバインダーとを質量比 75 : 10 : 15 又は 40 : 45 : 15 で混合した。40 wt % の材料にはプレス成形及び予備放電を行ったが、75 wt % の材料には行わなかった。 $CF_1$  は、市販のーフッ化炭素 (コークスからの) であった。

【0108】

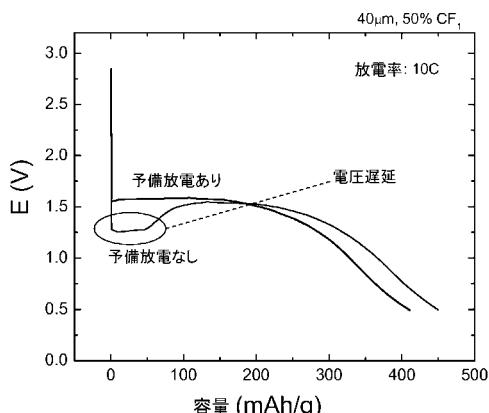
図27は、75%  $CF_x$  ( $x = 0.76$ ) についての放電曲線を示す。図28は、40%  $CF_x$  ( $x = 0.76$ ) についての放電曲線を示す。図29は、75%  $CF_x$  ( $x = 0.76$ )、40%  $CF_x$  ( $x = 0.76$ ) 及び 40% を  $CF_1$  を比較する Ragone プロットを示す。これらの放電曲線において、容量は活性材料の質量に基づき算出する。Ragone プロットにおいても、計算は活性材料の質量に基づき行う。

10

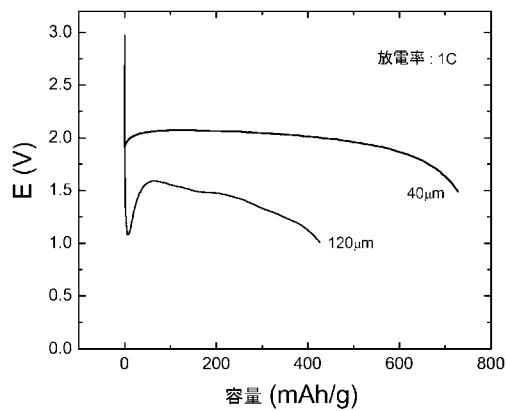
【図1】



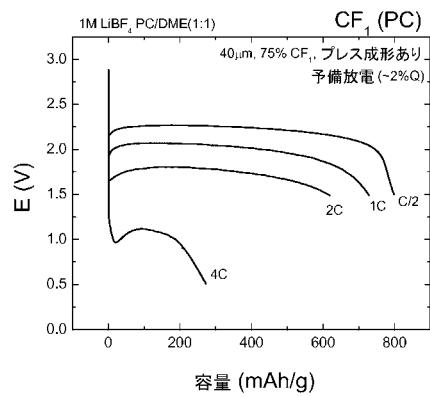
【図2】



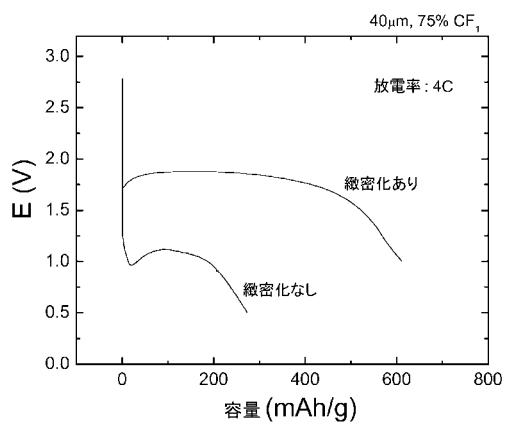
【図3】



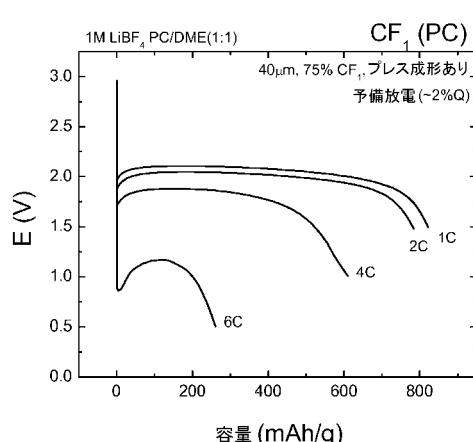
【図4】



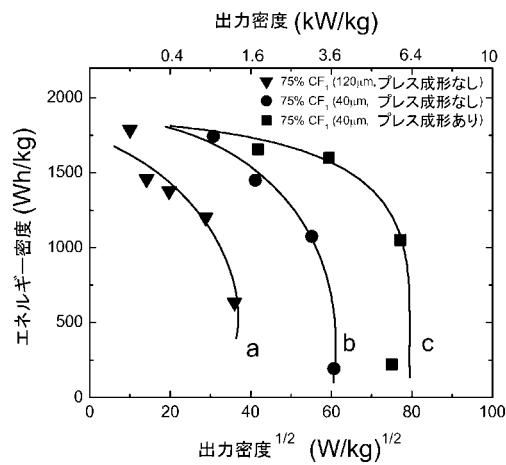
【図5】



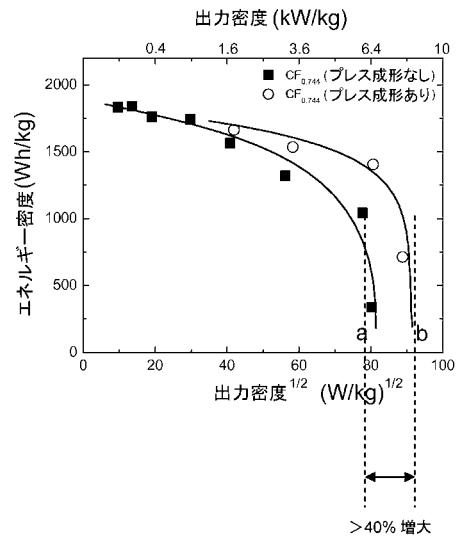
【図6】



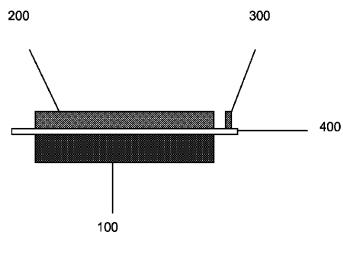
【図7】



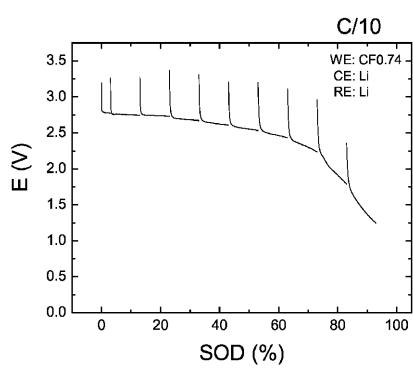
【図8】



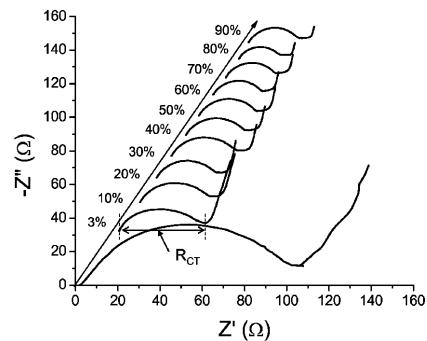
【図9】



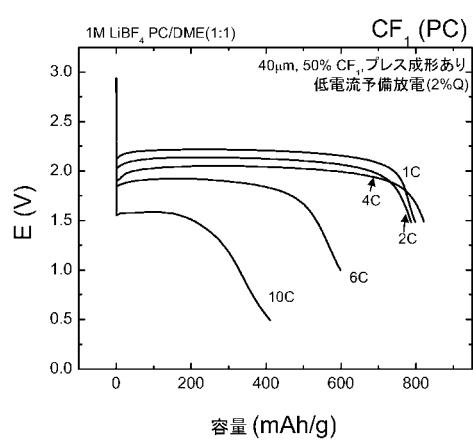
【図10】



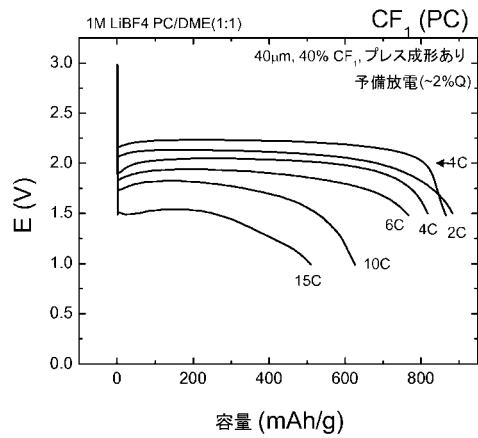
【図11】



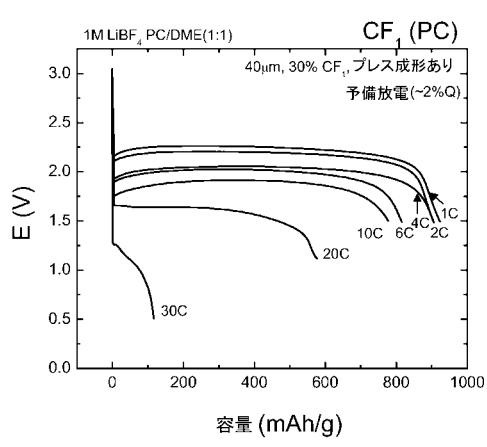
【図 1 2 a】



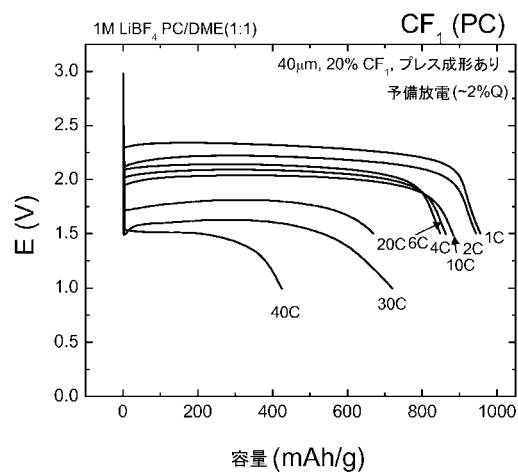
【図 1 2 b】



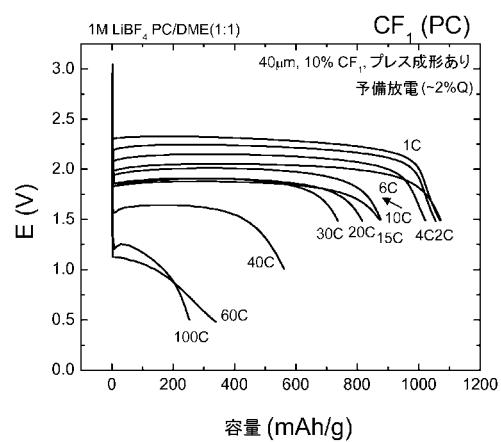
【図 1 2 c】



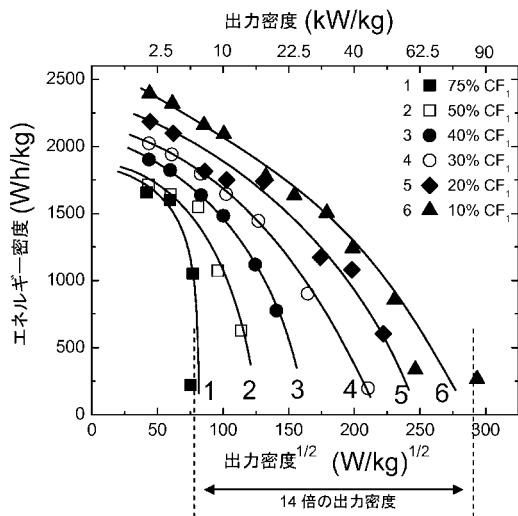
【図 1 2 d】



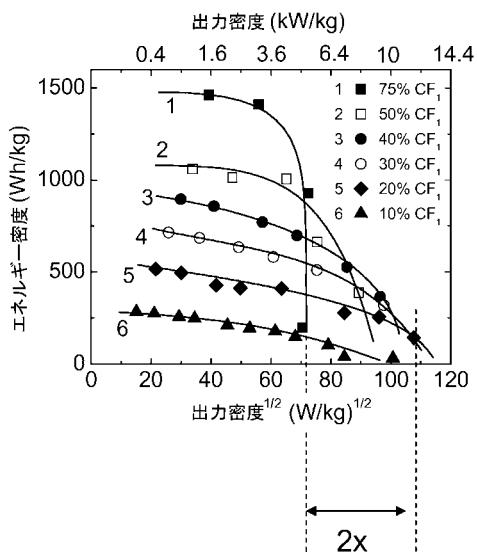
【図 1 2 e】



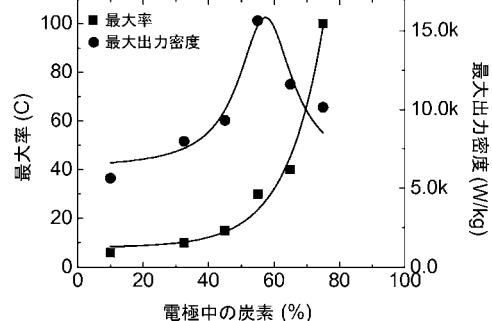
【図 1 3】



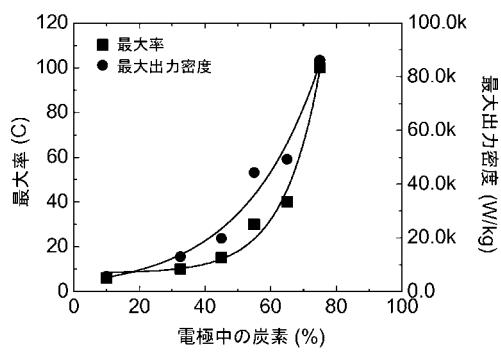
【図 1 4】



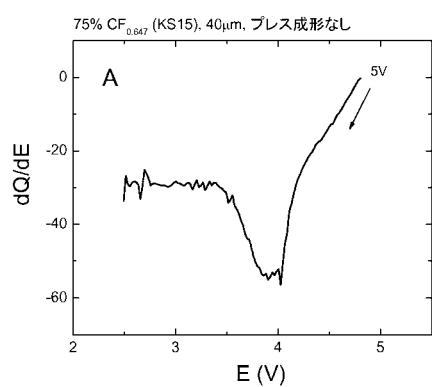
【図 1 5】



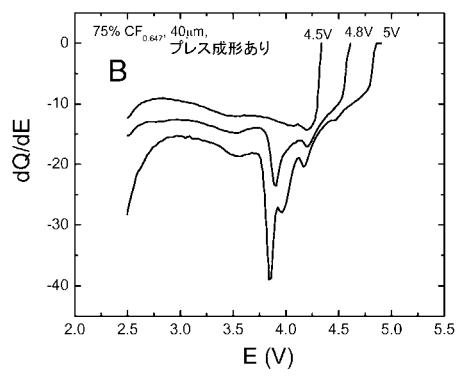
【図 1 6】



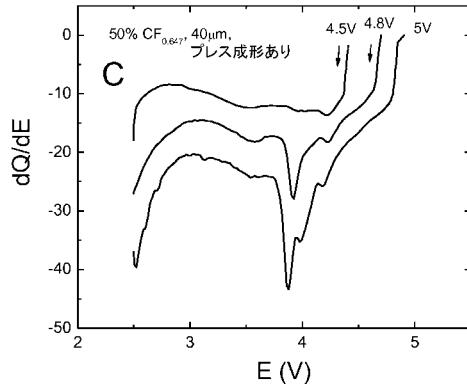
【図 1 7】



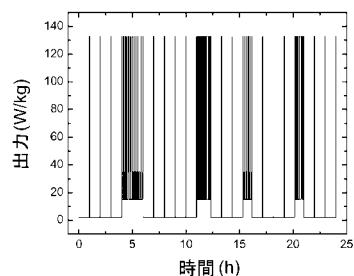
【図 1 8】



【図 1 9】



【図20】



【図21】

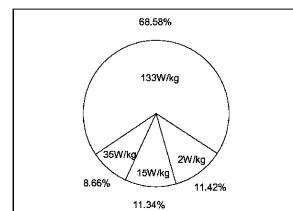
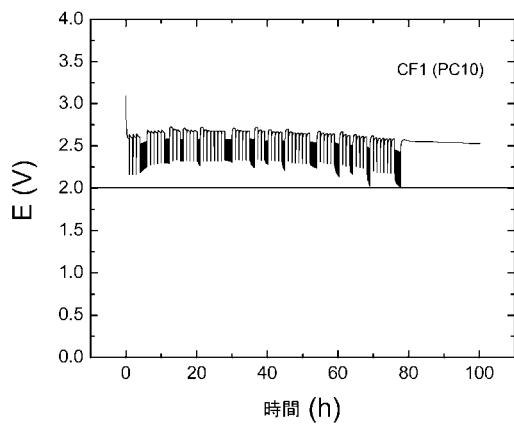
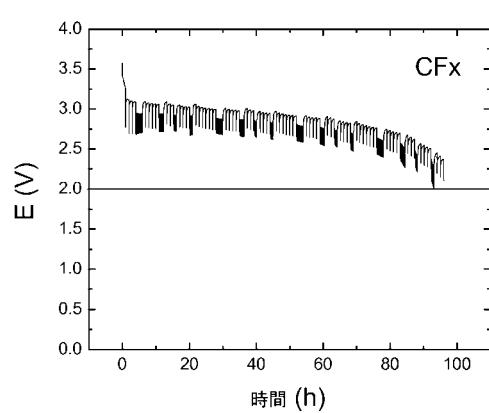


Figure 21

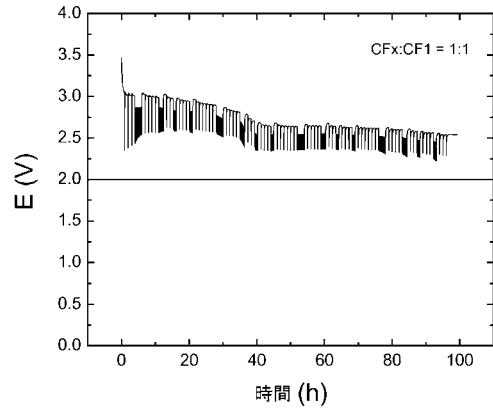
【図22】



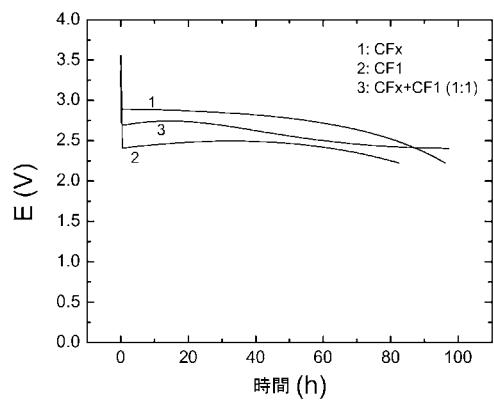
【図23】



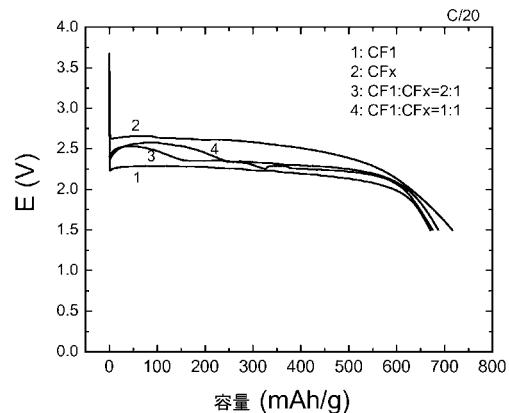
【図2-4】



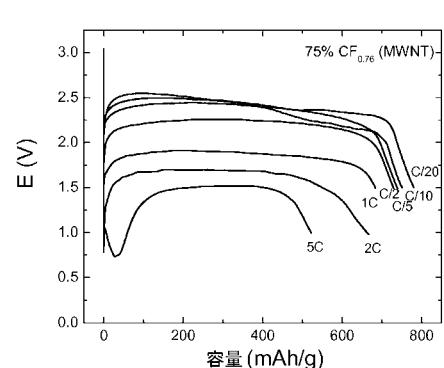
【図2-5】



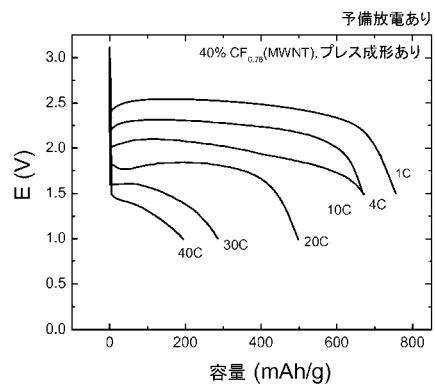
【図2-6】



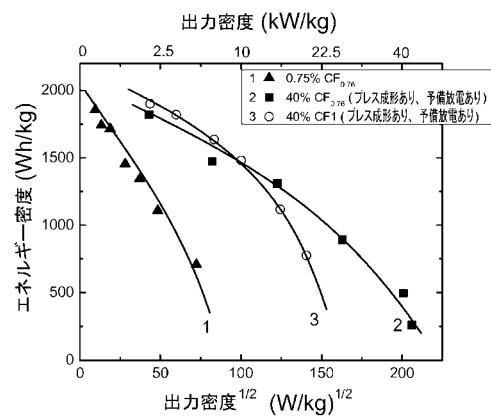
【図2-7】



【図28】



【図29】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 08/57092
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - H01M 4/60 (2008.04) USPC - 429/213 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC - 429/213		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 429/213, S Search Terms Below		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST (USPT, PGPB, EPAB, JPAB); google.com Search Terms Used: electrode, fluorinated, carbon, combination, combined, mixed, intermixed, admixed, binder, ratio, batteries, supercapacitors, carbonaceous, second, subfluorinated		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0013933 A1 (Korshunov et al.) 22 January 2004 (22.01.2004) entire document, especially Abstract; paras [0005]; [0028]; [0031]	1-4, 10-12
A	US 4,337,139 A (Gestaut et al.) 29 June 1982 (29.06.1982) entire document, especially Abstract	1-4, 10-12
A	US 5,614,331 A (Takeuchi et al.) 25 March 1997 (25.03.1997) entire document, especially Abstract	1-4, 10-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  15 July 2008 (15.07.2008)	Date of mailing of the international search report  <b>22 JUL 2008</b>	
Name and mailing address of the ISA/US  Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		<b>International application No.</b> <b>PCT/US 08/57092</b>						
<b>Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)</b>								
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:								
<p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p>   <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p>   <p>3. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 5-9, 13-22 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>								
<b>Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)</b>								
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:								
<p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p>   <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p>								
<b>Remark on Protest</b> <table border="0"> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.	<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.							
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.							
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.							

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K  
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT  
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヤザミ， ラチド

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， ロサンゼルス， ヴェセリッヂ アヴェニュー ナンバ  
- 2 6 6 3 9 4 3

(72)発明者 シ， キンファン

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， バサデナ， サウス カタリナ アヴェニュー ナンバ  
- 3 1 6 3 3 9

F ターム(参考) 5H024 AA06 AA12 BB16 EE03 EE09 HH01 HH04 HH08 HH10  
5H050 AA02 BA05 CA10 CA30 CB12 DA10 DA11 EA08 EA23 GA18  
HA01 HA02 HA08 HA17 HA19 HA20