

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5368704号
(P5368704)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
HO 1 M 10/0583 (2010.01)	HO 1 M 10/0583
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525

請求項の数 13 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-539168 (P2007-539168)	(73) 特許権者	507020152
(86) (22) 出願日	平成17年10月27日 (2005.10.27)		メドトロニック、インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2008-519402 (P2008-519402A)		アメリカ合衆国 ミネソタ州 55432
(43) 公表日	平成20年6月5日 (2008.6.5)		, ミネアポリス, メドトロニック パーク
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/038942		ウェイ 710
(87) 国際公開番号	W02006/050098	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成18年5月11日 (2006.5.11)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成20年7月30日 (2008.7.30)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	10/979,040		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成16年10月29日 (2004.10.29)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男
(31) 優先権主張番号	10/978,712	(74) 代理人	100096013
(32) 優先日	平成16年10月29日 (2004.10.29)		弁理士 富田 博行
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池と医療デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン電池であって、
 正極であって、電流コレクターと、
 LiCoO_2 、
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、
 $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 、ここで、 x は0.05～0.3であり、 y
 は0.1～0.3である、
 $\text{LiTi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 、ここで、 x は0.05～0.3であり、 y
 は0.1～0.3である、

およびこれらの組み合わせ物

からなる群から選択される物質を含んだ活性物質とを含む正極；および

負極であって、負極の電流コレクターと、チタン酸リチウム物質を含んだ活性物質とを
 含み、該負極の電流コレクターが、アルミニウム、チタン、銀、およびこれらの組み合わ
 せ物からなる群から選択される物質を含む負極；

を含むリチウムイオン電池であり、

該正極および該負極が、巻きつけられあるいは折りたたまれて電池部材をもたらし、そ
 して、該正極および該負極が、該負極のエッジが該正極のエッジを延び出ないように配置
 されており、

該電池が、該両電流コレクターの腐食や活性物質の分解を起すことなく正極と負極との

間の電圧差がゼロボルトである状態にサイクルすべく設計されているリチウムイオン電池。

【請求項 2】

該負電流コレクターがアルミニウムを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】

該正電流コレクターがアルミニウムを含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】

電池ケースを、該負極と接触した状態でさらに含み、該電池ケースがアルミニウムを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

10

【請求項 5】

該負極の活性物質が、該負極に増大した導電性をもたらすための導電性物質を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 6】

該導電性物質が炭素を含む、請求項 5 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】

該チタン酸リチウム物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 8】

該電池が $10\text{mAh} \sim 1000\text{mAh}$ の容量を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

20

【請求項 9】

該正極と該負極が、正極活性物質の分解電位より高いゼロ電圧交差電位を有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池であって、該ゼロ電圧交差電位が、正極と負極との間の電圧差がゼロボルトである状態のリチウムに対する正極及び負極の電位を意味するリチウムイオン電池。

【請求項 10】

該ゼロ電圧交差電位が 3.8 ボルトである、請求項 9 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 11】

医療デバイス中に組み込まれる、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

30

【請求項 12】

該医療デバイスの少なくとも一部が患者の体内に埋め込まれるように設計されている、請求項 11 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 13】

該医療デバイスが、神経刺激デバイス、細動除去器、心臓ペースメーカー、心収縮モジュール、心収縮モジュレータ、電気除細動器、薬物投与デバイス、蝸牛インプラント、補聴器、センサー、テレメトリーデバイス、および診断レコーダーからなる群から選択される、請求項 11 または 12 に記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にはリチウムイオン電池の分野に関する。具体的には本発明は、過放電状態に対して比較的耐性のあるリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、活性物質(たとえば LiCoO_2)を表面上に組み込んだ正電流コレクター(たとえば、アルミニウム箔等のアルミニウム)、および活性物質(たとえば、グラファイト等の炭素質物質)を表面上に組み込んだ負電流コレクター(たとえば、銅箔等の銅)を含む。正電流コレクターとその表面上に組み込まれた活性物質を合わせて正極と呼び、

50

また負電流コレクターとその表面上に組み込まれた活性物質を合わせて負極と呼ぶ。

【0003】

図1は、上記のようなリチウムイオン電池10の一部の概略図を示している。リチウムイオン電池10は、正電流コレクター22と正極活性物質24とを含んだ正極20、負電流コレクター32と負極活性物質34とを含んだ負極30、電解質物質40、および正極20と負極30との間もしくは間に設けられているセパレーター〔たとえば、ポリマー微孔質セパレーター(図示せず)〕を含む。電極20と30は、比較的フラットもしくは平面状のプレートとして供給されてもよいし、あるいはスパイラル構造もしくは他の構造(たとえば卵形構造)にて包装または巻きつけられていてもよい。電極はさらに、折りたたみ構造で供給されてもよい。

【0004】

電池10の充電時と放電時においては、リチウムイオンが正極20と負極30との間を移動する。たとえば、電池10が放電しているときは、リチウムイオンが負極30から正極20に流れる。一方、電池10が充電されているときは、リチウムイオンが正極20から負極30に流れる。

【0005】

図2は、従来のリチウムイオン電池に対する理論的な充電挙動と放電挙動を示しているグラフ100である。曲線110は、 LiCoO_2 活性物質を表面上に組み込んだアルミニウム電流コレクターを含む正極に関して、リチウム基準電極に対する電極電位を示しており、一方、曲線120は、炭素質活性物質を表面上に組み込んだ銅電流コレクターを含む負極に関して、リチウム基準電極に対する電極電位を示している。曲線110と120との間の差が全セル電圧(overall cell voltage)を表わしている。

【0006】

図2に示されているように、フル容量にまで初期充電すると、曲線110からわかるように、正極の電位が、約3.0ボルトから、負極を作製するのに使用される銅の腐食電位(点線122で表示)より上のポイントにまで増大する。負極の電位は、約3.0ボルトから、アルミニウム電流コレクター上に組み込まれている LiCoO_2 活性物質の分解電位(点線112で表示)より下のポイントにまで低下する。初期充電すると、電池は、負電流コレクター上に不動態化層が形成される〔固体-電解質界面(“SEI”)と呼ばれることもある〕ことで容量の不可逆的な低下を受ける。容量の不可逆的な低下が、曲線120における出っ張りもしくは棚124として示されている。

【0007】

従来のリチウムイオン電池が有する1つの難点は、このような電池をゼロボルト付近のポイントにまで放電させると、電池は、供給可能な容量(deliverable capacity)の低下を、ならびに負極電流コレクター(銅)の、そしておそらくは使用される物質の種類と電池ケースの極性に応じて電池ケースの腐食を示すことがある、という点である。図2に示されているように、電池を初期充電した後、電池の電圧をゼロボルト(すなわち、ゼロパーセントの容量)に近づけると、電池の放電を引き続き行くと、点線126で示される経路に従った負極電位となる。図2に示されているように、負極電位は、負電流コレクターの銅腐食電位(銅の場合は約3.5ボルトであり、図2の点線122で示されている)において平らに又は横ばい状態になっている。

【0008】

曲線110と120が交差するポイントはゼロ電圧交差電位(zero voltage crossing potential)と呼ばれることがあり、ゼロに等しいセル電圧に相当する(すなわち、2つの曲線間の差が、このポイントにおいてゼロに等しい)。銅腐食電位において起こる銅電流コレクターの分解のために、負電流コレクターに使用される銅物質が、セルがゼロ電圧状態に達する前に腐食され、この結果、供給可能な容量の低下を示す電池が得られる。

【0009】

図2は、電池がゼロ電圧構造に近づいたときに、負電流コレクターの腐食を受けることがある電池の、理論的な充電挙動と放電挙動を示しているけれども、理解しておかなければならないことは、正電流コレクター上の活性物質が、ほぼゼロ電圧の状態において分解

10

20

30

40

50

するケースもある、という点である。このようなケースにおいては、リチウム基準電極に対する正極の理論的な充電電位と放電電位が、正極活性物質の分解電位にまで低下し(図2のライン112に示す)、このポイントにおいて正極活性物質が分解し、したがって、その後の過放電状態に対する保護が低下する可能性がある。

【0010】

リチウムイオン電池に対する損傷は低電圧状態の場合に起こることがあるので、従来のリチウムイオン電池は保護回路を含んでよく、および/または、電池からのカレント・ドレイン(current drain)を実質的に減少させる(たとえば、電池との接続を切ることによって)保護回路を含んだデバイスにおいて使用することができる。

【0011】

医療デバイス業界は、患者の病状を処置するための多種多様な電子機械デバイスを製造している。病状に応じて、医療デバイスは、処置を受ける患者に外科的に埋め込むこともできるし、あるいは処置を受ける患者に対して外部に接続することもできる。臨床医は、患者の病状を処置するのに、医療デバイスを単独で、あるいは薬物療法および外科手術と組み合わせて使用する。幾つかの症状に対しては、個人により健康的な状態とより充実した生活を取り戻させるために、医療デバイスが最良の、そして場合によっては唯一の療法をもたらす。

【0012】

このような医療デバイス(埋め込み可能な医療デバイスを含む)に対して電池パワーの供給源を提供するのが望ましい。このような場合においては、再充電することができる電池を提供するのが有利である。さらに、その後の充電操作と放電操作にて電池の性能が低下するような、電池が損傷を受けることのある実質的なリスクなしに(たとえば、電池ケースの電極の一方が腐食することなく、また正極活性物質が分解することなく、等々)、ほぼゼロ電圧の状態にまで放電することができる電池を提供するのが有利である。

【0013】

供給可能な容量の量がその後に低下することなく、あるいは負極または電池ケースの腐食を生じることなく、ほぼゼロ電圧にまで放電することができる電池(たとえばリチウムイオン電池)を提供するのが有利である。さらに、電池性能に対してそれほどの低下を起こすことなく、電池が、ほぼゼロ電圧の状態において使用可能となるよう、電池の初期充電から生じる容量の不可逆的な損失を補償する電池を提供するのが有利である。さらに、これらの又は他の有利な特徴のいずれか1つ以上を含んだ電池を使用する医療デバイス(たとえば、埋め込み可能な医療デバイス)を提供するのが有利である。

【発明の開示】

【0014】

リチウムイオン電池は、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiTi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 、およびこれらの組み合わせ物からなる群から選択される物質を含む活性物質と電流コレクターとを含んだ正極を含む。リチウムイオン電池はさらに、チタン酸リチウム物質を含む活性物質と電流コレクターとを含んだ負極を含む。負極の電流コレクターは、アルミニウム、チタン、銀、およびこれらの組み合わせ物からなる群から選択される物質を含む。リチウムイオン電池は、電池容量の実質的な低下を起こすことなくほぼゼロ電圧の状態にサイクルすべく設計されている。

【代表的な実施態様の詳細な説明】

【0015】

図3を参照すると、代表的な実施態様にしたがってリチウムイオン電池200の一部の概略断面図が示されている。代表的な実施態様によれば、電池200は、約10~1000ミリアンペア時(mAh)の定格(rating)を有する。他の代表的な実施態様によれば、電池は、約100~400mAhの定格を有する。他の代表的な実施態様によれば、電池は、約300mAhの電池である。他の代表的な実施態様によれば、電池は、約75mAhの電池である。

【0016】

電池200は、少なくとも1つの正極210と少なくとも1つの負極220を含む。これらの電極

10

20

30

40

50

は、電池200のフラットもしくは平面状の部材として供給されてもよいし、スパイラル構造もしくは他の構造にて巻きつけられていてもよいし、あるいは折りたたみ構造で供給されてもよい。たとえば、これらの電極は、比較的プリズム状の電池ケースに挿入すべく卵形巻き付けコイルを形成するよう、比較的矩形のマンドレルの周りに包装されてもよい。他の代表的な実施態様によれば、電池は、ボタンセル電池構造物として供給されても、薄膜固体電池構造物として供給されても、あるいは他のリチウムイオン電池構造物として供給されてもよい。

【0017】

電池ケース(図示せず)は、金属(たとえば、アルミニウム、アルミニウム合金、または他の金属)を使用して製造することができる。代表的な実施態様によれば、電池ケースは、チタン、チタン合金、またはステンレス鋼を使用して製造することができる。他の代表的な実施態様によれば、電池ケースは、プラスチック材料やプラスチック-ホイルラミネート材料(a plastic-foil laminate material)(たとえば、ポリオレフィン層とポリエステル層との中間にアルミニウム箔が組み込まれている)を使用して製造することができる。

10

【0018】

代表的な実施態様によれば、アルミニウムもしくはアルミニウム合金を含んだ部材もしくはタブによって、負極がアルミニウムケースに連結される。アルミニウムもしくはアルミニウム合金を含んだ部材もしくはタブは、正極に連結または貼付することができる。代表的な実施態様によれば、タブは、電池のための端子として機能してよい。

20

【0019】

電池200の寸法は、種々の代表的な実施態様にしたがって異なってよい。たとえば、比較的プリズム状の電池ケース中に電極を組み込むことができるよう電極が巻き付けられているという1つの代表的な実施態様によれば、電池は、約30~40mm×約20~30mm×約5~7mmの寸法を有する。他の代表的な実施態様によれば、電池の寸法は約20mm×20mm×3mmである。他の代表的な実施態様によれば、電池は、約30mmの直径と約3mmの厚さを有するボタンセル型電池の形態にて供給することができる。当業者には言うまでもないことであるが、本明細書に記載のこのような寸法と構造は単に例示のためのものであって、本明細書に記載の新規概念にしたがって、種々のサイズ、形状、および構造を有する電池を製造することができる。

30

【0020】

リチウムイオンが移動する媒体を供給するために、正極と負極との中間もしくは間に電解質230が組み込まれている。電解質は液体(たとえば、リチウム塩を1種以上の非水性溶媒中に溶解して得られる溶液)であってよい。代表的な実施態様によれば、電解質は、ポリカーボネート(PC)と LiPF_6 の1.0M塩との混合物であってよい。他の代表的な実施態様によれば、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、またはリチウムビス-オキサラートボラート塩(LiBOB と呼ばれることもある)を含有しない電解質を、従来のリチウム電池に使用することができる。

【0021】

他の種々の電解質を、他の代表的な実施態様にしたがって使用することができる。代表的な実施態様によれば、電解質は、リチウム塩をポリ(エチレンオキシド)やシリコン等のポリマー物質中に溶解して得られる溶液であってよい。他の代表的な実施態様によれば、電解質は、N-メチル-N-アルキルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩等のイオン性液体であってよい。他の代表的な実施態様によれば、電解質は、リチウムホスホラスオキシナイトライド(LiPON)等のリチウムイオン伝導性ガラスのような固体電解質であってよい。他の代表的な実施態様によれば、電解質は、エチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)の1:1混合物を LiPF_6 の1.0M塩中に混合して得られる物質であってよい。他の代表的な実施態様によれば、電解質は、ポリプロピレンカーボネート溶媒とリチウムビス-オキサラートボラート塩を含んでよい。他の代表的な実施態様によれば、電解質は、PVDFコポリマー、PVDF-ポリイミド物質、有機ケイ素ポリ

40

50

マー、熱重合によるゲル、放射線硬化によるアクリラート、ポリマーゲルを含んだ粒状物、無機ゲルポリマー電解質、PVDFゲル、ポリエチレンオキシド(PEO)、ガラスセラミック電解質、リン酸塩ガラス、リチウム伝導性ガラス、リチウム伝導性セラミック、および無機イオン性液体ゲルなどの1種以上を含んでよい。

【0022】

正極210と負極220との中間もしくは間にセパレーター250が組み込まれている。代表的な実施態様によれば、セパレーター250は、電解質とリチウムイオンがセパレーターの一方の側から他方の側に流れるのを可能にすべく形成された微小孔を含んだ、ポリプロピレン/ポリエチレンコポリマー多層積層物や他のポリオレフィン多層積層物等のポリマー物質である。代表的な実施態様によれば、セパレーター250の厚さは約10マイクロメートル(μm)～約50 μm である。特定の代表的な実施態様によれば、セパレーター250の厚さは約25 μm であり、セパレーターの平均孔径は約0.02 μm ～約0.1 μm である。

【0023】

正極210は、金属等の導電性物質で造られている電流コレクター212を含む。代表的な実施態様によれば、電流コレクター212はアルミニウムまたはアルミニウム合金を含む。

【0024】

代表的な実施態様によれば、電流コレクター212の厚さは約5 μm ～約75 μm である。特定の代表的な実施態様によれば、電流コレクター212の厚さは約20 μm である。理解しておかねばならないことは、正電流コレクター212が薄い箔物質として図示されているけれども、種々の代表的な実施態様によれば、正電流コレクターは、多種多様な他の構造物のいずれであってもよいという点である。たとえば、正電流コレクターは、メッシュグリッド、エキスパンデッドメタルグリッド、または光化学エッチンググリッド等のグリッドであってよい。

【0025】

電流コレクター212は、活性物質216の層をその上に設けている(たとえば、電流コレクターの表面が被覆されている)。図3は、活性物質216が、電流コレクター212の一方の側だけに設けられていることを示しているけれども、理解しておかねばならないことは、活性物質216として示されているものと類似もしくは同一の活性物質の層を、電流コレクター212の両側に設けることもできるし、あるいはこうした層で電流コレクター212の両側の表面を被覆することもできる、という点である。

【0026】

代表的な実施態様によれば、活性物質216は、リチウムを含んだ物質または化合物である。一次活性物質(primary active material)216中に含まれるリチウムは、それぞれ、電池の放電時もしくは充電時において、ドーピングまたは非ドーピングすることができる。代表的な実施態様によれば、一次活性物質216は酸化リチウムコバルト(LiCoO_2)である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター212上に設けられる活性物質は LiMn_2O_4 である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター212上に設けられる活性物質は、式 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ の物質であり、このときxは約0.05～約0.8である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター212上に設けられる活性物質は、式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (たとえば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)の物質である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター212上に設けられる活性物質は、上記の種々の物質に金属をドーピングして得られる物質〔たとえば、式 $\text{LiM}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ の物質、このときMはアルミニウムまたはチタンであり、xは約0.05～約0.3であり、yは約0.1～約0.3である〕である。

【0027】

特定の用途に対しては、約3ボルト以上のセル電圧を有する電池を供給するのが望ましい。このような場合には、より高い電圧の活性物質〔たとえば式 $\text{Li}_{2-x}\text{Co}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{4-(y+z)}\text{O}_8$ の物質(たとえば $\text{Li}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_8$)〕を正電流コレクター上に使用することができる。このような活性物質は、リチウム基準電極に対して5.2ボルトまで充電することができる、したがって最大で約3.7ボルトの全セル電圧を得ることが可能になる、と考えられる。正極に対して使用することができる他の比較的高電圧の活性物質としては、 LiCoPO_4 ; Li_2C

10

20

30

40

50

$\text{oPO}_4\text{F}; \text{LiNiPO}_4; \text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$; および $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (たとえば $\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$); などがある。

【0028】

他の種々の代表的な実施態様によれば、活性物質は、式 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (式中、Mは金属である) の物質 (たとえば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、および LiMnO_2); 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$ (式中、M' と M'' は異なった金属である) の物質 (たとえば、 $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ (式中、Mは金属である)、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 、および $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$); 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ の物質 (たとえば、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、および $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$); 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ の物質; 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ の物質; 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ の物質 (たとえば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$); 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (式中、Mは金属である) の物質; 式 $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (式中、Mは金属である) の物質; 式 $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ の物質; LiMn_2O_4 ; 式 $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$ (式中、M' と M'' は異なった金属である) の物質 (たとえば、 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 Li_zO_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiNiCuO_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$); Li_2MnO_3 ; 式 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ の物質 (たとえば、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、および $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$); 式 LiMPO_4 (式中、Mは金属である) または $\text{LiM}'_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$ (式中、M' と M'' は異なった金属である) の物質 (たとえば、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (式中、Mは金属である)、 LiVOPO_4 、および $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$); LiMPO_{4x} (式中、Mは鉄やバナジウム等の金属であり、xはフッ素等のハロゲンである); およびこれらの組み合わせ物; 等の物質を含んでよい。

【0029】

バインダー物質を活性物質216の層と組み合わせて使用して、種々の電極部材を接合もしくは繋ぎ合わせることもできる。たとえば、代表的な実施態様によれば、活性物質の層は、導電性の添加剤 (たとえばカーボンブラック) とバインダー (たとえば、フッ化ポリビニリデン (PVDF) やエラストマーポリマー) を含んでよい。

【0030】

代表的な実施態様によれば、活性物質216の層の厚さは約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 3mm である。他の代表的な実施態様によれば、活性物質216の層の厚さは約 $25\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $300\text{ }\mu\text{m}$ である。特定の代表的な実施態様によれば、活性物質216の層の厚さは約 $75\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0031】

負極220は、金属等の導電性物質で造られた電流コレクター222を含む。代表的な実施態様によれば、電流コレクター222はアルミニウムもしくはアルミニウム合金である。アルミニウムもしくはアルミニウム合金の電流コレクターを使用することの1つの有利な特徴は、このような物質が比較的安価であって、比較的容易に電流コレクターに作製できる、という点である。アルミニウムもしくはアルミニウム合金の電流コレクターを使用することの他の有利な特徴は、このような物質が比較的低い密度を有しており、比較的導電性が高く、容易に溶接することができ、そして広く市販されているという点である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター222は、チタンまたはチタン合金である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター222は銀または銀合金である。

【0032】

負電流コレクター222は薄い箔物質として示されているけれども、負電流コレクターは、種々の代表的な実施態様にしたがった他の多様な構造物のいずれを有してもよい。たとえば、正電流コレクターは、メッシュグリッド、エキスパンデッドメタルグリッド、または光化学エッチンググリッド等のグリッドであってよい。

【0033】

代表的な実施態様によれば、電流コレクター222の厚さは約 100nm ~ 約 $100\text{ }\mu\text{m}$ である。他の代表的な実施態様によれば、電流コレクター222の厚さは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $25\text{ }\mu\text{m}$ である。特定の代表的な実施態様によれば、電流コレクター222の厚さは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0034】

負電流コレクター222は、活性物質224をその上に設けている。図3は、活性物質224が電流コレクター222の一方の側だけに設けられているけれども、理解しておかねばならない

10

20

30

40

50

ことは、活性物質224として示されているものと類似もしくは同一の活性物質の層を、電流コレクター222の両側に設けることもできるし、あるいはこうした層が電流コレクター222の両側の表面を被覆することもできる、という点である。

【0035】

代表的な実施態様によれば、負極活性物質224は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のチタン酸リチウム物質〔 $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ (式中、 $0 < x < 1$)と呼ばれることもある〕である。負極活性物質として使用するのに適した他のチタン酸リチウム物質は、以下のチタン酸リチウムスピネル物質の1種以上を含んでよい： $\text{H}_x\text{Li}_{y-x}\text{TiO}_x\text{O}_4$ 、 $\text{H}_x\text{Li}_{y-x}\text{TiO}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{M}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4[\text{Ti}_{1.67}\text{Li}_{0.33-y}\text{M}_y]\text{O}_4$ 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{11.88}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、および $\text{LiM}'\text{M}''\text{XO}_4$ (式中、 M' は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、バナジウム、銅、クロム、モリブデン、ニオブ、またはこれらの組み合わせ物等の金属であり； M'' は、任意の三価非遷移金属であり；そしてXは、ジルコニウム、チタン、またはこれら2種の金属の組み合わせ物である)。このようなチタン酸リチウムスピネル物質は、どのようなリチウム化状態(any state of lithiation)〔たとえば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (式中、 $0 < x < 3$)〕であっても使用することができる、という点に留意しなければならない。

10

【0036】

さらに、バインダー物質を活性物質224の層と組み合わせて使用することもできる。たとえば、代表的な実施態様によれば、活性物質の層は、フッ化ポリビニリデン(PVDF)やエラストマーポリマー等のバインダーを含んでよい。活性物質224はさらに、導電率を高めるために、炭素(たとえばカーボンブラック)等の導電性物質を0%~10%の組み込み重量にて含んでよい。

20

【0037】

種々の代表的な実施態様によれば、活性物質224の厚さは約 $0.1\mu\text{m}$ ~約 3mm である。他の代表的な実施態様によれば、活性物質224の厚さは約 $25\mu\text{m}$ ~約 $300\mu\text{m}$ である。他の代表的な実施態様によれば、活性物質224の厚さは約 $20\mu\text{m}$ ~約 $90\mu\text{m}$ であり、特定の代表的な実施態様によれば約 $75\mu\text{m}$ である。

【0038】

図4は、代表的な実施態様にしたがって造られたリチウムイオン電池(たとえば、図3に関して記載の電池)に対する理論的な充電挙動と放電挙動を示しているグラフ300である。曲線310は、 LiCoO_2 一次活性物質をその上に設けたアルミニウム電流コレクターを含んだ正極(たとえば正極210)に関して、リチウム基準電極に対する電位を示している。

30

【0039】

曲線320は、チタン酸リチウム活性物質をその上に設けたアルミニウム電流コレクターを含んだ負極に関して、リチウム基準電極に対する電位を示している。曲線310と320との間の差が電池の全セル電圧を表わしており、図4において曲線340として示されている。

【0040】

図4に示されているように、負極(たとえば電極220)の電圧を示している曲線320の比較的フラットな部分(参照番号324で表示)は、約1.5~1.6ボルトのレベルである。したがって、曲線320の比較的フラットな部分324は、炭素活性物質を使用している電極のレベル(たとえば、炭素活性物質を組み込んだ負極に関して、リチウム基準電極に対する理論電圧を示している図2の曲線120を参照)より大幅に高いレベルとなっている。

40

【0041】

セルが充電されると、正極の電位と負極の電位が、それぞれ曲線310と320に沿って右方に向かって変化していく。セルが放電されると、正極の電位と負極の電位が、それぞれ曲線310と320に沿って左方に向かって変化していき、ゼロ電圧交差電位(a zero voltage crossing potential)は約3.8ボルト(図4のポイント330として示されている)である。セルがゼロ電圧状態に近づいたとき(たとえば、正極と負極との間の電圧差を示している曲線340がゼロボルトに降下したとき)、正極の電圧は、その上に設けられている LiCoO_2 活性物質の分解電位(図において点線322として示されている)より高い。さらに、負極に対してア

50

ルミニウム電流コレクターが使用されているので、負極は、負極に対して使用することができる銅物質と比較して耐食性が増大している。

【0042】

本明細書に記載のようなリチウムイオン電池は、両方の電極(それらの対応する電流コレクターを含めて)に対する物質が安定である間にフル放電することができる(たとえば、電流コレクターの腐食、および/または、活性物質の分解を防止することができる)と思われる。たとえば、アルミニウム電流コレクターと LiCoO_2 活性物質を含んだ正極と、アルミニウム電流コレクターとチタン酸リチウム活性物質を含んだ負極とを使用して製造した電極は、電池の充電容量または電池性能の大幅な低下を起こすことなく、ゼロ電圧またはほぼゼロ電圧の状態への、電池の繰り返しサイクルが可能である、と思われる。このような集成体の1つの有利と思われる特徴は、デバイスの機能低下(すなわち、より頻繁に再充電する必要性が生じる)および電流コレクターと電池ケースの腐食(腐食性で毒性の電池内容物が漏出するおそれが生じる)を起こりにくくするか、または防止することができる、という点である。

10

【0043】

本明細書に記載のような電池によって種々の有利な特徴を得ることができる。たとえば、チタン酸リチウム活性物質をアルミニウム電極上に用いている電池を使用すると、ほぼゼロ電圧の状態に近い電池を切り離すための回路を使用する必要がなくなる。なぜならこのような電池は、電池性能と電池容量の大幅な低下を引き起こすことなく、ゼロ電圧やほぼゼロ電圧に繰り返しサイクルすることができるからである。こうした機能のための回路を使用しないことで、体積とコストの減少を果たすことができる。

20

【0044】

チタン酸リチウム物質を使用することの1つの有利な特徴は、チタン酸リチウム物質がリチウムイオン電池の負極に使用されると、このような物質は、リチウム基準電極に対して約1.55ボルトの電位プラトー(a potential plateau)にてリチウムをサイクルすると考えられる、という点である。この値は、フル充電状態にてリチウムを約0.1ボルトでサイクルする黒鉛状炭素の場合よりかなり高い(たとえば図2を参照;曲線120は、黒鉛状炭素を使用している負極の充電/放電挙動を示している)。したがって、チタン酸リチウムを使用している電池は、充電時にリチウムのプレーティング(リチウム基準電極に対して0ボルトにて起こる)が起こりにくいと考えられる。リチウムのプレーティングはよく知られている現象であり、リチウムイオン電池の性能低下を引き起こすことがある。

30

【0045】

負極活性物質に対して炭素質物質の代わりにチタン酸リチウム物質を使用することの他の利点は、チタン酸リチウム物質を使用すると、炭素質物質を使用したときに可能であるよりも高い速度で電池の充電と放電が可能になると考えられる、という点である。たとえば、リチウムイオン電池の充電速度に対する通常の上限は約1Cである(電池を、放電状態から1時間でフル充電することができる、ということを意味している)。これに反して、文献においては、チタン酸リチウムは、最大10Cの速度で充電することができる(すなわち、1/10時間(6分)でフル充電が達成される)、と報告されている。これに対する1つの可能な理由は、チタン酸リチウム活性物質を使用している負極は、リチウムプレーティングのリスクを受けにくいと考えられる、ということである。電池をより速やかに再充電することができるということは、このような電池を使用するデバイスの機能性を大幅に高める。

40

【0046】

さらに、チタン酸リチウム活性物質を含んだ負極を使用すると、負極が炭素質物質を使用したときに電池を充電する際に使用される電圧より高い電圧で電池を充電することが可能になる、と考えられる。このような特性の1つの有望な利点は、非密封セル(たとえば、リベットポリマー・フィードスルーやホイルパッケージ等を使用しているセル)を製造することができる、ということである。非密封セルは一般に、他のセルより大きいエネルギー密度を有し、比較的低コストで製造することができ、そして多種多様な物質(たとえば、ポリマーホイル積層物など)を使用して製造することができる。特に医療用途におい

50

ては、このようなセルは従来、漏出のリスクを低減させるために、より低い蒸気圧を有するポリマー電解質またはゲル電解質と共に使用されている。しかしながらこのような電解質は、一般には液体電解質より導電性が低く、したがってパワーおよび/または充電速度が比較的低くなる。チタン酸リチウム活性物質をアルミニウム電流コレクター上に含んだ電池を使用することによって、セルの充電電圧を、電解質における抵抗損失(たとえばIR降下)を補償するよう増大させることができる。

【0047】

チタン酸リチウム物質はさらに、優れたサイクル寿命をもたらすと考えられ、“ゼロ歪み(zero-strain)”物質とも呼ばれる。ゼロ歪み物質は、リチウムのドーピング/脱ドーピングによって収縮を受けない結晶格子を有し、したがってゼロ歪み物質は、歪みに関連した分解メカニズムを示さない。このような物質はさらに、比較的高い比容量(約155mAh/g)および黒鉛状炭素と同等の体積容量密度を有する。

10

【0048】

チタン酸リチウム物質がもたらすより高い電位のさらなる利点は、リチウムイオン電池において通常使用される有機溶媒(たとえばプロピレンカーボネート)の分解を防止する、という点である。そうすることで、チタン酸リチウム物質は、ガスの形成、セルの膨潤、および可逆性電池容量の低下等の、マイナスの影響を低減させる。

【0049】

負極活性物質に対してチタン酸リチウム物質を使用することの、他の有望で有利な特徴は、より好ましい設計ルール(design rules)が可能である、という点である。たとえば、従来のリチウムイオンセルにおいては、リチウムのプレーティングを防止するために、負極が全てのエッジに関して、正極を約1mmだけ延び出なければならない。スペースが重要なポイントである用途の場合、これは体積の重大な無駄となる(たとえば、高さが約22mmである頭蓋インプラントセルの場合、これは約10%の体積の無駄となる)。チタン酸塩物質を使用すると、リチウムのプレーティングのリスクが低減されるので、正極と負極を重ね合わせるという設計要件が不必要となり、したがって、改良されたエネルギー密度を有するリチウムイオン電池を製造することが可能となる。

20

【0050】

チタン酸リチウム物質に対するリチウム拡散効率は約 $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{秒}$ のオーダー(これは炭素の場合の約10倍である)であり、したがって、比較的速い持続速度能力(sustained rate capability)が得られる。このような物質を使用すると、十分なパワーと再充電速度をそのまま達成しつつ、より小さな表面積の電極を有する電池の製造が可能となる。代表的な実施態様によれば、電池は、コインセル(a coin cell)またはホイルラミネートパッケージ(a foil laminate package)においてモノリシック(すなわち単板)電極を使用する。チタン酸リチウム物質の持続速度能力が比較的速いことから、電池は比較的薄くてよく(たとえば約1mm)、低コストとなる。さらに、他の代表的な実施態様によれば、電池は、輪郭をつけた形状(contoured shapes)にて製造することができ、これにより、このような電池をデバイス中に、これまでにないやり方で適切に(たとえば、デバイスのハウジングもしくはケース(たとえば、ペースメーカー等の医療デバイスのハウジングもしくはケース)の内面にそって)包装することが可能となる。このことは、頭蓋インプラント等のデバイスにおいて特に有利である(頭蓋インプラントの場合、頭蓋骨の湾曲に調和した輪郭を有するデバイスを提供するのが望ましい)。

30

40

【0051】

従来のリチウムイオン電池は、リチウムのプレーティングを防止すべく、約5~10%のわずかに過剰の負極活性物質でバランスがとられている。過剰の活性物質を使用すると、電池がより大きくなり、この結果、エネルギー密度が減少したセルが得られることとなる。代表的な実施態様によれば、チタン酸リチウム活性物質をアルミニウム負電流コレクター上に使用する電池またはセルは、過剰な負極活性物質を使用せずに製造することができる(たとえば“バランスのとれた設計物(a balanced design)”として)。

50

【 0 0 5 2 】

(比較例#1)

本比較例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活性物質をアルミニウム電流コレクター上にコーティングした負極を使用しているリチウムイオン電池の過放電性能と、炭素活性物質を銅電流コレクター上にコーティングした場合のリチウムイオン電池の過放電性能とを比較して示している。全ての場合において、5.53mAhの容量を有する LiCoO_2 活性物質をアルミニウム電流コレクター上にコーティングした正極に対して電極をサイクルした。

【 0 0 5 3 】

チタン酸リチウム〔スドケミー社(Sud Chemie Corporation)から市販〕を、ポリ(ビニリジンフルオライド)バインダー、カーボンブラック、および1-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合してスラリーとし、本混合物をアルミニウム箔電流コレクター上にデポジットし、そして加熱ドラム上で乾燥することによって負極を作製した。乾燥コーティングの活性物質重量%(active weight percent)は89.25%であった。コーティングについては3つのコーティング付着レベルを使用した:17.37、18.78、および20.69mg/cm²。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の理論比容量(約155mAh/g)に基づいて、これらの電極の容量はそれぞれ、4.76、5.14、および5.67mAhであった。したがって、正極に対してサイクルすると、セルバランス(cell balance)(すなわち、負極容量と正極容量との比)はそれぞれ、0.85、0.93、および1.02であった。

【 0 0 5 4 】

乾燥後、電極コーティングをカレンダー仕上げして約2.2g/cm³の密度とし、1.98cm²の面積を有する円形ディスクにカットした。これらの電極をタイプ-2032のコインセル・ハードウェアに集成することによって、リチウムイオンセルを作製した。負極と正極を隔離するために微孔質ポリオレフィンセパレーターを使用し、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物中1Mの LiPF_6 からなる電解質を加えることによってセルを活性化した。

【 0 0 5 5 】

負極が、銅箔上にコーティングされたグラファイト活性物質(メソカーボンマイクロビーズ)を使用した、という事実以外は、同様のやり方で比較用のセルを作製した。

【 0 0 5 6 】

ARBIN BT2000電池サイクラーを使用して0.2mAの割合にて、セルを充電および放電した。最初の4サイクルに対しては、通常の作動電圧範囲に対してセルをサイクルした($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ セルに対しては3.0~1.8ボルト、比較用セルに対しては4.075~2.75ボルト)。4サイクルの完了後、セルに4回の過放電サイクルを施した。このときセルを0ボルトになるまで放電し、そして通常の充電電圧に充電しなおした。過放電は、徐々に低くなっていく電流にてステップのシーケンスとして起こる(0.2mAにて1.8ボルトに、0.05mAにて1.0ボルトに、そして0.01mAにて0ボルトに)。過放電サイクルの後に、セルを最初の電圧範囲に対してサイクルして、セルに対する回復容量を測定した。

【 0 0 5 7 】

試験したセルのそれぞれに対する、放電容量対サイクル数の関係を表わしているグラフを図5に示す。試験データによれば、比較用セルに対しては、繰り返し過放電サイクル後に、時間の経過にしたがって放電容量の低下が示されたが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極活性物質とアルミニウム箔電流コレクターを使用したセルに対しては、放電容量の低下はほとんど又は全く観察されなかった。

【 0 0 5 8 】

表1は、4回と9回の試験サイクル時(すなわち、過放電サイクルの直前と直後のサイクル)におけるセルの放電容量を示している。アルミニウム電流コレクター上に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活性物質を有する負極を使用しているセルの場合は、過放電サイクル後に、容量の低下はほとんど又は全く観察されない。比較用セル(銅電流コレクター上にグラファイト活性物質)の場合は、平均的な容量低下が84%であることが観察された。

【 0 0 5 9 】

表1はさらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ セルに対する負極と正極の理論容量の比を示している。このデータは、セルがネガティブ・リミテッド(negative limited)(負極の容量と正極の容量との比が1未満)であるか、ポジティブ・リミテッド(positive limited)(負極の容量と正極の容量との比が1より大きい)であるかに関係なく、容量低下をほとんど又は全く起こさなくすることができる、ということを示している。

【表 1】

グループ/ 通し番号	負極活性 物質	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ セルに 対する負極/正極 の容量比	4回サイクル の放電容量 (mAh)	9回サイクル の放電容量 (mAh)	過放電によ る容量低下
17-CAL-01	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.12	4.13	-0.3%
17-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.37	4.40	-0.6%
17-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.49	4.47	0.4%
		平均	4.33	4.33	-0.2%
		標準偏差	0.19	0.18	0.5
19-CAL-01	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.81	4.83	-0.4%
19-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.36	4.40	-0.8%
19-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.84	4.78	1.2%
		平均	4.67	4.67	0.0%
		標準偏差	0.27	0.24	1.1%
21-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.02	5.32	5.32	0.1%
21-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.02	4.37	4.23	3.2%
		平均	4.84	4.77	1.6%
		標準偏差	0.67	0.77	2.2%
MCMB-02	炭素	n/a	4.99	1.68	66.4%
MCMB-03	炭素	n/a	4.96	1.44	71.0%
MCMB-04	炭素	n/a	4.88	0.14	97.1%
MCMB-05	炭素	n/a	4.91	0.72	85.3%
MCMB-06	炭素	n/a	4.88	0.00	100.0%
		平均	4.93	0.80	84.0%
		標準偏差	0.05	0.75	15.1%

【 0 0 6 0 】

(比較例#2)

本比較例では、銅で造られた負電流コレクターとは対照的に、アルミニウムで造られた負電流コレクター上に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活性物質を使用することの有望で有利な特徴を説明する。下記の全ての場合において、 LiCoO_2 活性物質を有する容量が14.1mAhの正極に対して負極をサイクルした。

【 0 0 6 1 】

チタン酸リチウム〔スドケミー社から市販〕を、ポリ(ビニリジンフルオライド)バインダー、カーボンブラック、および1-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合してスラリーとし、本スラリーをアルミニウム箔電流コレクター上にデポジットし、そして加熱ドラム上で乾燥することによって負極を作製した。乾燥コーティングの活性物質重量%は89.25%であった。コーティングの付着レベルは18.78mg/cm²であった。電極の活性面積は5.04cm²であった。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の理論比容量(約155mAh/g)に基づいて、この電極の容量は13.1mAhであった

。

【0062】

上記の負極と正極(微孔質のセパレーターによって隔離されている)を、密封したステンレス鋼缶の内部で組み合わせることによって電池を作製した。負極を缶の内部に溶接し、正極を電気フィードスルーに接続した。リチウムがセルのヘッドスペースに位置するように、リチウム基準電極を第2のフィードスルーピンの端部に配置した。ポリオレフィンのスパーサーを缶の内部に正極に対して平行に配置して、電極表面全体に対して均一な接触を保持した。プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物中1Mの LiPF_6 からなる電解質を充填することによってセルを活性化させた。

【0063】

ARBIN BT2000電池サイクラーを使用して0.5mAの電流にて充電および放電することによって電池サイクルした。最初の4サイクルに対しては、通常の作動電圧範囲に対してセルをサイクルした(3.0ボルトに充電、1.8ボルトに放電)。次いで、0ボルトへの過放電の後に、セルを、通常の充電からなる4過放電ステップに付した。過放電は、以下のような定電流ステップのシーケンスとして起こった(0.5mAにて1.8ボルトに、0.125mAにて1.0ボルトに、そして0.05mAにて0ボルトに)。過放電ステップの後に、最初の方法によってセルを再び充電および放電した。補助的な電圧測定チャンネルを使用して、リチウム基準電極に対する負極の電位を記録した。正極の電位は、補助電圧を含めた全電池電圧を合計することによって得た。

【0064】

図6は、セルに対する3つの電圧トレースを示している。曲線630は全セル電圧であり、曲線620は、(Li基準電極に対する)正極の電圧であり、曲線610は、(Li基準電極に対する)負極の電圧である。通常のサイクル時においては、負極の電位は約1.2~2.1ボルトの範囲である。しかしながら、過放電時においては、負極の電位は、正極の電位に適合するまで増大する。2つの電極は、約3.9ボルトの電位にて適合する。このポイント〔“ゼロボルト交差電位(zero-volt crossing potential)”として知られている〕において、セル電圧(正極電位と負極電位との差として定義される)は0ボルトである。このセルが、負極に対して銅電流コレクターを使用して造られている場合は、3.9ボルトが銅の腐食電位(約3.5ボルト)より数百ミリボルトほど陽極性なので銅が腐食されるであろう、と考えられる。

【0065】

上記と同様の方法を使用して電池を作製し、試験した。この電池は、黒鉛化炭素活性炭物質を銅電流コレクター上に含んだ負極を使用した。図7は、この電池に対する電圧トレースを示している〔すなわち、曲線710は全セル電圧であり、曲線720は、(Li基準電極に対する)正極の電圧であり、曲線730は、(Li基準電極に対する)負極の電圧である〕。過放電サイクル時においては、負極の電位は、決して約3.5ボルトより高くはない。これに対する理由は、このポイントにおいては、銅電流コレクターが腐食を受けず、腐食反応に対する推進力は正極によって供給されるということである、と考えられる。

【0066】

代表的な実施態様によれば、上記のようなリチウムイオン電池は、ヒトの体内に埋め込むことができる医療デバイス(“埋め込み可能な医療デバイス”または“IMD”と呼ばれる)と組み合わせて使用することができる。

【0067】

図8は、患者430のボディーまたは胴体432内に埋め込まれたシステム400(たとえば、埋め込み可能な医療デバイス)の概略図を示している。システム400は、埋め込み可能な医療デバイスの形態のデバイス410〔例示のため、患者430に対して、治療高電圧(たとえば700ボルト)処置をもたらすよう造られた除細動器として示されている〕を含む。

【0068】

代表的な実施態様によれば、デバイス410は、密封されていて生物学的に不活性な容器もしくはハウジング414を含む。この容器は、導電性物質で造られていてよい。1つ以上のリード線416が、デバイス410を、静脈422を介して患者の心臓420に電氣的に連結している

10

20

30

40

50

。心臓の活動を検知するように、および/または、心臓420に電位をもたらすように、電極417が設けられている。リード線416の少なくとも一部(たとえば、露出電極417として示されているリード線の終端部)を、心臓420の心室と心房の1つ以上に隣接した状態で、あるいは接触させた状態で設けることができる。

【0069】

デバイス410は、デバイス410に電力を供給すべくその内部に設けられた電池440を含む。他の代表的な実施態様によれば、電池440は、デバイスに対して外部に設けることもできるし、あるいは患者430に対して外部に設けることもできる(たとえば、電池の除去、電池の交換、および/または、電池の充電を可能にするために)。電池440のサイズと容量は、ある特定の患者の身体特性もしくは医療特性に対して必要とされる充電の量、デバイスのサイズもしくは構造、および多様な他のファクターのいずれか、を含めた多くのファクターに基づいて選定することができる。代表的な実施態様によれば、電池は5mAhの電池である。他の代表的な実施態様によれば、電池は300mAhの電池である。他の種々の代表的な実施態様によれば、電池は約1~1000mAhの容量を有してよい。

【0070】

他の代表的な実施態様によれば、デバイス410に電力を供給するために2つ以上の電池を設けることができる。このような代表的な実施態様によれば、電池は同じ容量を有してもよいし、あるいは電池の1つ以上が、他の電池より高いか又は低い容量を有してもよい。たとえば、代表的な実施態様によれば、電池の1つが約500mAhの容量を有し、別の電池が約75mAhの容量を有してよい。

【0071】

図9に示されている他の代表的な実施態様によれば、埋め込み可能な神経刺激デバイス500〔埋め込み可能なニューロ・スティムレータ(implantable neuro stimulator)またはINS〕は、種々の代表的な実施態様に関して記載したような電池502を含んでよい。幾つかの神経刺激製品とそれに関連した部品の例が、メドトロニック社(Medtronic, Inc)から入手できる“埋め込み可能な神経刺激システム”と題するパンフレット中に説明されている。

【0072】

INSは、ヒトの神経系統や臓器に影響を与えるのに使用される1つ以上の電気刺激信号を生じる。リード線の遠位端に設けてある電気接点を所望の刺激部位(たとえば、脊椎や脳)に配置し、リード線の近位端をINSに接続する。次いでINSを個体中に(たとえば、腹部、胸部、または上臀部における皮下ポケット中に)外科的に埋め込む。臨床医が、プログラマーを使用してINSに療法のプログラムを組み込む。この療方は、特定の患者の治療に対する刺激信号のパラメーターを形成する。痛み、失禁、運動障害(癲癇やパーキンソン病など)、および睡眠時無呼吸等の疾病を処置するのにINSを使用することができる。種々の生理学的状態、心理学的状態、および感情状態を処置するためのさらなる療方も有望であると思われる。治療がなされるようINSを埋め込む前に、一般には、INS機能の一部もしくは全てを繰り返す外部スクリーナーを患者に接続して、推薦された療法の有効性を評価する。

【0073】

INS500は、リード・エクステンション(a lead extension)522とスティムレーション・リード(a stimulation lead)524を含む。スティムレーション・リード524は、コネクタ532を近位端に、そして電気接点(図示せず)を遠位端に有する1つ以上の絶縁導体である。幾つかのスティムレーション・リードは、患者に経皮的に挿入されるよう設計されており〔たとえば、ミネソタ州ミネアポリスのメドトロニック社から市販のモデル3487A Pisces-Quad(登録商標)〕、また幾つかのスティムレーション・リードは、外科的に埋め込まれるように設計されている〔たとえば、メドトロニック社から市販のモデル3998Specify(登録商標)リード〕。

【0074】

リード・コネクタ532はINS500に直接接続することができる(たとえば、ポイント536において)けれども、一般にはリード・エクステンション522に接続する。次いでリード・

エクステンション522(たとえば、メドトロニック社から市販のモデル7495)をINS500に接続する。

【0075】

INS520の埋め込みは、通常は患者を局所麻酔にて処置しながら、少なくとも1つのスティムレーション・リード524を埋め込むことからスタートする。スティムレーション・リード524は、経皮的に埋め込むこともできるし、あるいは外科的に埋め込むこともできる。スティムレーション・リード524が埋め込まれて配置されたら、一般には、スティムレーション・リード524の遠位端を所定の位置に固定して、埋め込み後のスティムレーション・リード524の移動をできるだけ抑える。スティムレーション・リード524の近位端は、リード・エクステンション522に接続されるように造り上げることができる。

10

【0076】

INS500に療法のプログラムが組み込まれ、患者に対する療法を最適化するためにしばしば療法が変更される(すなわち、ある特定の状況において適切な療法が施されるよう、INSに複数の療法プログラムを組み込むことができる)。電池502が再充電を必要とするという場合には、外部リード(図示せず)を使用して、電池を充電デバイスもしくは充電装置に電氣的に連結することができる。

【0077】

医師または患者が種々の療法を管理することができるよう、医師プログラマー(a physician programmer)と患者プログラマー(a patient programmer)(図示せず)を設けることもできる。医師プログラマー(コンソールプログラマーとしても知られている)は、埋め込まれたINS500と交信するのに遠隔測定法を使用し、したがって臨床医は、INS500に保存された患者の療法をプログラム・管理することができ、患者のINS500システムに対処することができ、および/またはデータを修正することができる。医師プログラマーの1つの例は、メドトロニック社から市販のモデル7432コンソールプログラマーである。患者プログラマーも、INS500と交信するのに遠隔測定法を使用し、したがって患者は、臨床医によって規定されている療法の幾つかの態様を管理することができる。患者プログラマーの1つの例は、メドトロニック社から市販のモデル7434Itrel(登録商標)3EZ患者プログラマーである。

20

【0078】

本明細書に記載の医療デバイス(たとえば、システム400やシステム500)は、除細動器や神経刺激デバイスとして説明されているけれども、理解しておかねばならないことは、他のタイプの埋め込み可能な医療デバイスも、他の代表的な実施態様にしたがって使用することができるという点である(たとえば、種々の軽い不具合の悪影響を軽減するためのペースメーカー、電気除細動器、心収縮モジュール、薬物投与デバイス、診断レコーダー、および蝸牛インプラントなど)。さらに他の実施態様によれば、埋め込みできない医療デバイスまたは他のタイプのデバイスは、本明細書に記載の電池を使用することができる。

30

【0079】

さらに、本明細書に記載の医療デバイスは、患者の体内に埋め込まれたときに充電もしくは再充電できるように意図されている。すなわち、代表的な実施態様によれば、医療デバイスを充電もしくは再充電するために、医療デバイスを患者から切り離したり、取り除いたりする必要がない。たとえば、磁気誘導を使用して、エネルギーを体外から埋め込まれた電池に供給するという経皮的エネルギー移動(TET)を使用することができ、この場合、埋め込まれた電池に対して直接物理的に接触させる必要はなく、またインプラントのいかなる部分も患者の皮膚から突き出る必要はない。他の代表的な実施態様によれば、電池を充電もしくは再充電するために充電デバイスに電氣的に連結することができるコネクタを、患者の体の外部に設けることができる。他の代表的な実施態様によれば、電池を充電もしくは再充電するために患者からの取り外しまたは分離を必要とする医療デバイスを設けることもできる。

40

【0080】

理解しておかねばならないことは、種々の代表的な実施態様に関して説明してきたリチ

50

ウムイオン電池の構造と配列は単に例示のためのものである、という点である。本発明の幾つかの実施態様だけを詳細に説明してきたが、この開示内容を考察する当業者は、本明細書の新規開示内容および特許請求の範囲に記載の主題の利点から実質的に逸脱することなく多くの改良や変更(たとえば、サイズ、寸法、構造、形状、および種々の成分の比率を変えること、パラメーターの値、集成体を据え付けること、種々の材料や着色剤の使用、ならびに配向など)が可能である、ということを容易に理解するであろう。したがってこのような改良や変更は全て、特許請求の範囲に規定されている本発明の範囲内に含まれる。特許請求の範囲に示されている本発明の範囲を逸脱することなく、好ましい他の代表的な実施態様のデザイン、操作条件、および集成体に関して、他の置き換え物(substitutions)、改良物、変更物、および省略物を作製することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】図1は、従来のリチウムイオン電池の概略断面図である。

【図2】図2は、図1に概略的に示されているような従来のリチウムイオン電池に対する理論的な充電挙動と放電挙動を示しているグラフである。

【図3】図3は、代表的な実施態様によるリチウムイオン電池の一部の概略断面図である。

【図4】図4は、図3に示されているようなリチウムイオン電池に対する理論的な充電挙動と放電挙動を示しているグラフである。

【図5】図5は、電池セルの放電容量とこのようなセルの過放電サイクルの影響を示しているグラフである。

20

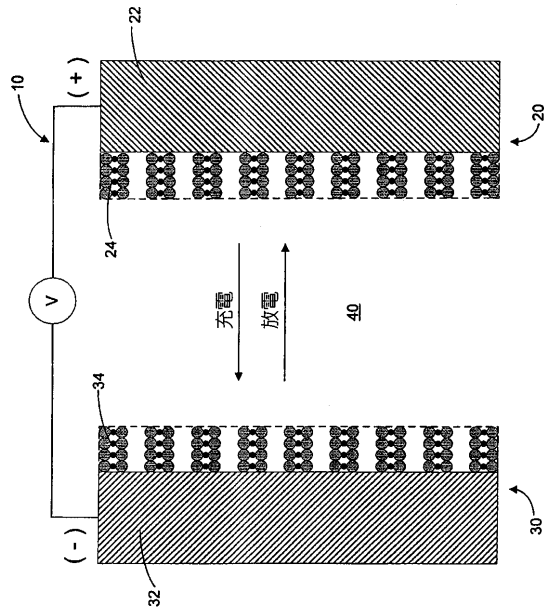
【図6】図6は、アルミニウム負電流コレクター上に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活性物質を使用しているセルに対する電圧トレースを示しているグラフである。

【図7】図7は、銅負電流コレクター上に炭素活性物質を使用している比較用セル(a comparative cell)に対する電圧トレースを示しているグラフである。

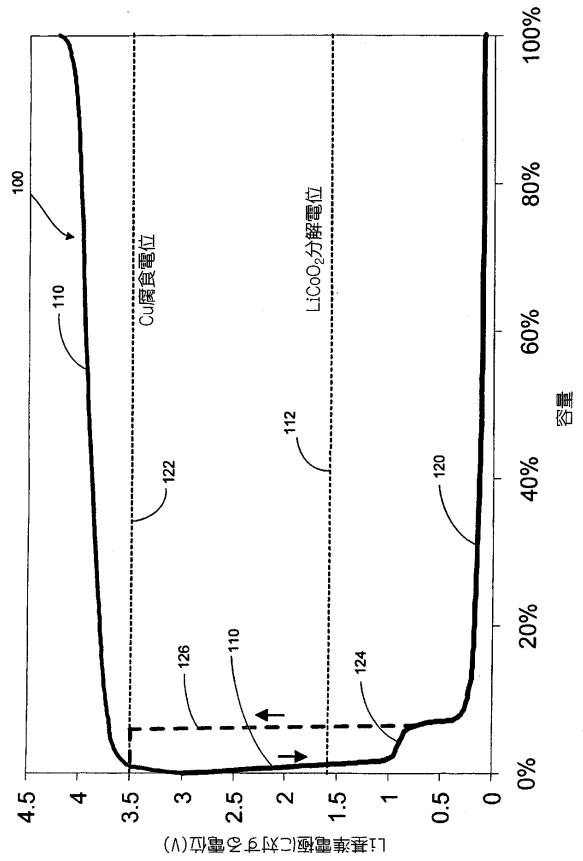
【図8】図8は、患者の体内もしくは胴体内に埋め込まれた埋め込み可能な医療デバイスの形態のシステムの概略図である。

【図9】図9は、埋め込み可能な医療デバイスの形態の、他のシステムの概略図である。

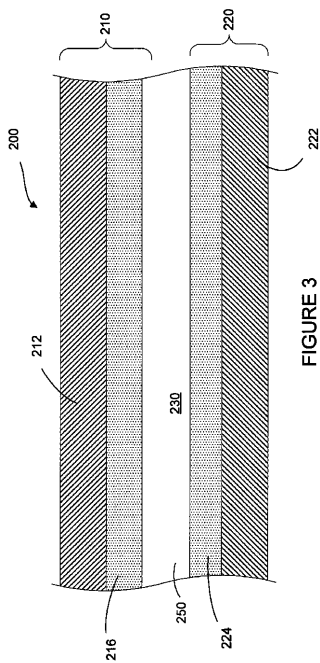
【図 1】



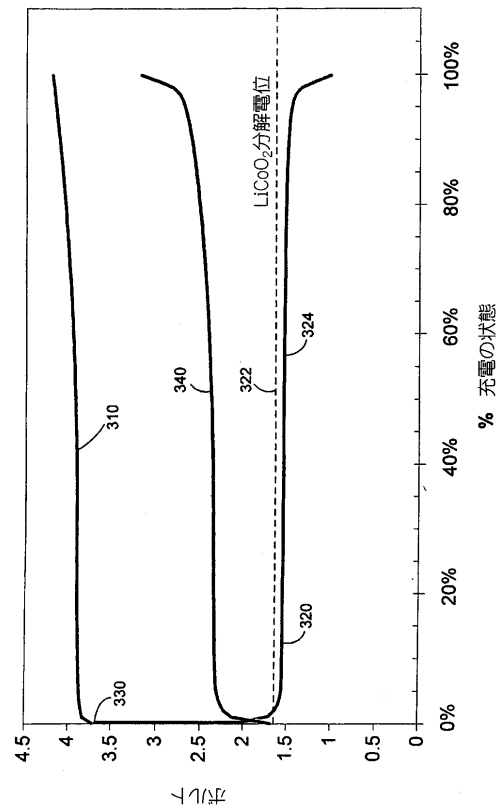
【図 2】



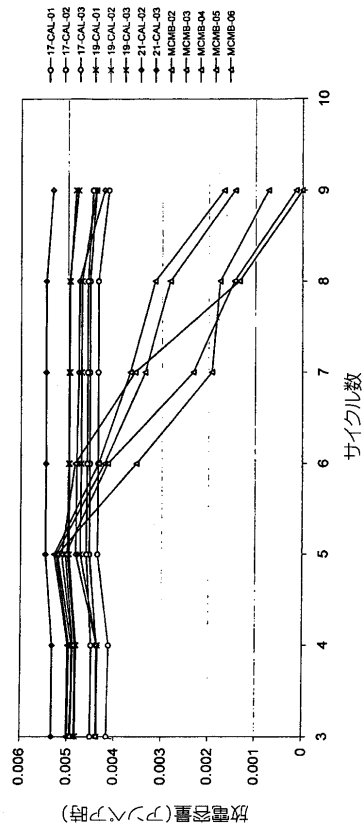
【図 3】



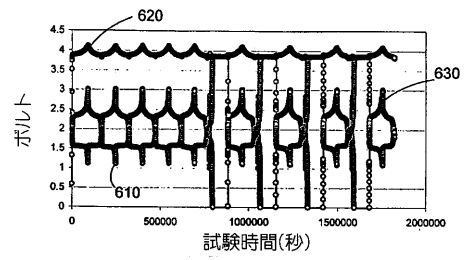
【図 4】



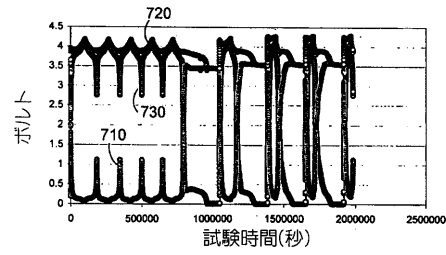
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

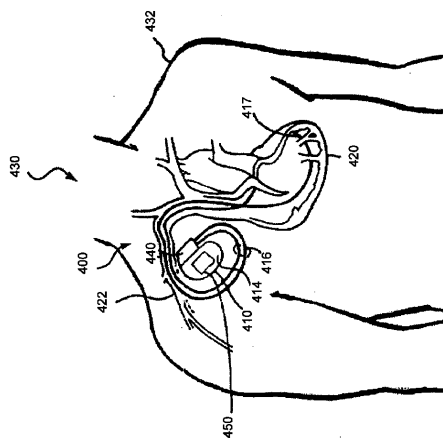


FIGURE 8

【図 9】

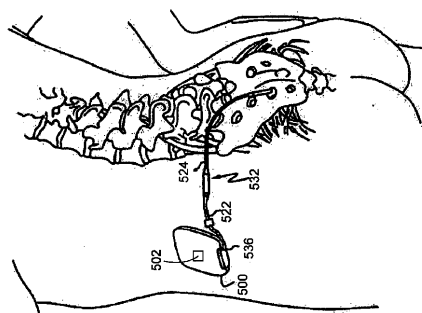


FIGURE 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66 A
H 0 1 M	2/02 (2006.01)	H 0 1 M	2/02 J
H 0 1 M	4/131 (2010.01)	H 0 1 M	2/02 K
H 0 1 M	4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/131
A 6 1 N	1/05 (2006.01)	H 0 1 M	4/505
A 6 1 N	1/08 (2006.01)	A 6 1 N	1/05
A 6 1 N	1/36 (2006.01)	A 6 1 N	1/08
A 6 1 N	1/365 (2006.01)	A 6 1 N	1/36
A 6 1 N	1/378 (2006.01)	A 6 1 N	1/365
A 6 1 N	1/39 (2006.01)	A 6 1 N	1/378
A 6 1 N	1/30 (2006.01)	A 6 1 N	1/39
		A 6 1 N	1/30

- (72)発明者 ホワード, ウィリアム・ジー
アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 1 1 3, ローズヴィル, ノース・フィスク・ストリート 2 5 5 0
- (72)発明者 シュミット, クレイグ・エル
アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 3 1 1, イーガン, ヒドン・メドウ・トレイル 8 3 1
- (72)発明者 スコット, エリック・アール
アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 3 1 1, メイプル・グローブ, シェナドア・レイン・ノース 7 7
8 1

審査官 石井 徹

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 4 3 7 0 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 1 0 5 2 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
A 6 1 N 1 / 0 5
A 6 1 N 1 / 0 8
A 6 1 N 1 / 3 0
A 6 1 N 1 / 3 6
A 6 1 N 1 / 3 6 5
A 6 1 N 1 / 3 7 8
A 6 1 N 1 / 3 9
H 0 1 M 2 / 0 2
H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 4 8 5
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 3
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 7