

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6423361号
(P6423361)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 G 11/46 (2013.01) HO 1 G 11/46
HO 1 G 11/86 (2013.01) HO 1 G 11/86
HO 1 G 11/24 (2013.01) HO 1 G 11/24
HO 1 G 11/50 (2013.01) HO 1 G 11/50
HO 1 G 11/36 (2013.01) HO 1 G 11/36

請求項の数 27 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-549473 (P2015-549473)	(73) 特許権者	593185670
(86) (22) 出願日	平成25年12月11日(2013.12.11)		イムラ アメリカ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-506628 (P2016-506628A)		アメリカ合衆国 ミシガン州48105
(43) 公表日	平成28年3月3日(2016.3.3)		アンアーバー ウッドリッジ・アベニュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/074258		1044
(87) 国際公開番号	W02014/099517	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成26年6月26日(2014.6.26)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成28年12月6日(2016.12.6)	(74) 代理人	100106183
(31) 優先権主張番号	61/739,460		弁理士 吉澤 弘司
(32) 優先日	平成24年12月19日(2012.12.19)	(74) 代理人	100114915
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 三村 治彦
		(74) 代理人	100120363
			弁理士 久保田 智樹
		(74) 代理人	100125139
			弁理士 岡部 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー貯蔵用の負極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオンを貯蔵及び放出する活物質を含む正極と、

式 $V_x S b_y S n O_z$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 2.0$ 、及び $0 < z < (5x + 3y + 4) / 2$) を有する事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を含む負極と、

リチウムを含有する非水性電解質と、
 を備える、エネルギー貯蔵装置。

【請求項2】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が酸化リチウムを含む、請求項1 10
 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項3】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が $Li_x S n$ (式中、 x は $0 < x < 4.4$ である) を含む、請求項1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項4】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が、 $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の粒度のリチウム - スズ合金粒子又はスズ粒子を含む、請求項1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項5】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が、 $2 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の 20

粒度のリチウム - スズ合金粒子又はスズ粒子を含む、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が、5 nm ~ 100 nm の範囲の粒度のリチウム - スズ合金粒子又はスズ粒子を含む、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 7】

前記ナノ構造化酸化スズ系材料が少なくとも 1 つのストレス緩衝成分を含み、

前記少なくとも 1 つのストレス緩衝成分が、マンガン、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、ビスマス、それらの酸化物、それらのリン酸塩、それらの窒化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

10

【請求項 8】

前記ナノ構造化酸化スズ系材料が、酸化亜鉛、ケイ素、一酸化ケイ素、ゲルマニウム、又は酸化ゲルマニウムを含む、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 9】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が炭素質材料を含み、

前記炭素質材料が、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、カーボンオニオン、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

20

【請求項 10】

前記負極における負極活物質と前記正極における正極活物質との質量比が約 1 / 3 ~ 3 / 1 の範囲である、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 11】

前記負極における負極活物質と前記正極における正極活物質との質量比が約 1 / 2 ~ 2 / 1 の範囲である、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 12】

リチウムイオンキャパシタである、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

30

【請求項 13】

リチウムイオン電池である、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 14】

主にイオン吸着 / 脱離プロセスによってイオンを貯蔵及び放出することができる活物質を含む正極と、

スズと少なくとも 1 つのストレス緩衝成分とを含む事前にリチウム化したナノ構造化材料である負極活物質を含む負極と、

リチウムを含む非水性電解質と、
を備え、前記負極活物質をリチウム化の前にナノ構造化する、リチウムイオンキャパシタ。

40

【請求項 15】

前記少なくとも 1 つのストレス緩衝成分が、バナジウム、アンチモン、マンガン、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、ビスマス、それらの酸化物、それらのリン酸塩、それらの窒化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 16】

前記負極が、亜鉛、ケイ素、又はゲルマニウムを含む、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 17】

前記負極が Li_xSn (式中、 $0 < x < 4.4$) を含む、請求項 14 に記載のリチウム

50

イオンキャパシタ。

【請求項 18】

前記負極活物質が炭素質材料を含み、

前記炭素質材料が、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、カーボンオニオン、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 19】

前記負極活物質が炭素コーティングを含む、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。 10

【請求項 20】

前記負極における負極活物質と前記正極における正極活物質との質量比が約 $1/3 \sim 3/1$ の範囲である、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 21】

前記負極における負極活物質と前記正極における正極活物質との質量比が約 $1/2 \sim 2/1$ の範囲である、請求項 14 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 22】

リチウム化の前に化学式 $V_x Sb_y SnO_z$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 2.0$ 、及び $0 < z \leq (5x + 3y + 4)/2$) を有するリチウム化したナノ構造 20
化酸化スズ系材料を含む、エネルギー貯蔵装置用の負極活物質。

【請求項 23】

前記リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が酸化リチウムを含む、請求項 22 に記載の負極活物質。

【請求項 24】

前記リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が $Li_x Sn$ (式中、 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 4 である) を含む、請求項 22 に記載の負極活物質。

【請求項 25】

$1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の粒度のリチウム - スズ合金粒子又はスズ粒子を更に含む、請求項 22 に記載の負極活物質。 30

【請求項 26】

前記事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が炭素質材料を含み、

x は $0.01 \leq x \leq 0.25$ である、請求項 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 27】

前記リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料が炭素質材料を含み、

x は $0.01 \leq x \leq 0.25$ である、請求項 22 に記載の負極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照 40

本願は 2012 年 12 月 19 日付けで米国特許商標局に出願された米国仮出願第 61/739,460 号に基づき、優先権の利益を主張する。この仮出願の開示はその全体が引用することにより本明細書の一部をなす。

【0002】

本発明は概してリチウム系エネルギー貯蔵装置、特にリチウム系エネルギー貯蔵装置用の負極活物質に関するものである。

【背景技術】

【0003】

エネルギー貯蔵用途にリチウムイオンを用いるエネルギー貯蔵装置は全ての充電式電池の中でも最もエネルギー貯蔵容量が大きいものの一つであり、今日広く使用されている。 50

リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン電池はエネルギー貯蔵装置の2つの基本型であり、それらの負極及び正極の材料では異なるプロセスによってリチウムイオンが貯蔵／放出される。リチウムイオン電池は、通例、充電／放電時間が数十分又はそれ以上の範囲である場合に用いられる。リチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン電池と比べてかなり速い、例えば数秒の充電／放電速度を特徴とする。さらに、リチウムイオンキャパシタでは、多大な、例えば20%の容量を喪失することなく少なくとも1万回の充電／放電サイクルでサイクルすることが期待される一方で、リチウムイオン電池では一般的に1000サイクル又は2000サイクルに亘って安定であることが必要とされる。

【0004】

リチウムイオンキャパシタのサイクル安定性(cycling stability)は一般的に負極活物質に依存する。サイクル過程中、ファラデープロセスが負極に関連して起こり、これにより負極活物質の構造変化が起こり得る。ここで、ファラデープロセスは、電荷移動プロセスが電気化学的反応の結果によるものであることを意味する。リチウムイオンキャパシタの正極は、正極材料(例えば活性炭)がサイクル過程に何ら重大な化学的又は物理的な変化を起こさないことから、理論上無制限のサイクルに亘って安定である。

【0005】

従来のリチウムイオンキャパシタでは、グラファイト材料が、ファラデーリチウム挿入／抽出プロセスによってリチウムイオンの受容体となる(host)／リチウムイオンを放出する負極活物質として使用され、高度に多孔質の炭素が、イオンの吸着／脱離のための高表面積をもたらす正極材料として使用される。グラファイト材料には、リチウム拡散速度が比較的高く、リチウムイオン電池に高レート特性(high rate capability)をもたらすという利点があるが、長いサイクル安定性を達成するには体積変化が少ないことが必要となる。しかしながら、グラファイト材料はエネルギー貯蔵容量が少なく(例えば374 mAh/g)、また体積当たりの(volumetric)エネルギー貯蔵容量も少ないことから(例えばグラファイト密度を2.2 g/cm³と仮定した場合、818 mAh/cm³)、リチウムイオンキャパシタの貯蔵容量は制限される。

【0006】

スズは、リチウム拡散速度が良好であり、理論リチウム貯蔵容量がグラファイト材料よりも高い(例えば994 mAh/g、すなわち7254 mAh/cm³)。スズは、リチウムイオン電池用の負極活物質として広く研究されている。しかしながら、リチウムイオン電池中のスズは、リチウム挿入／抽出プロセスにおける体積の拡大／縮小が大きいことから、サイクル安定性が低い傾向にある。スズ粒子の体積変化はリチウム挿入／抽出プロセス中300%と大きくなる場合があり、これによりサイクル中の電極膜における亀裂の形成及びスズ粒子間の電気的接触の喪失が起こり得る。このようにして、孤立したスズ粒子へと電子が移動することができなくなることから、エネルギー貯蔵容量の低減が起こる。サイクル安定性は、リチウムイオンによって誘導される体積変化のストレスをスズ粒子が解放する時間が十分ではなくなることから、高い充電／放電速度で更に悪化する場合があり、これによりスズ粒子の機械的破壊が起こる。Hosono et al.によって、スズ電極のサイクル電圧を(Li/Li⁺酸化還元電位に対して)0.3 V~0.7 Vに制限することによりサイクル安定性を改善する試みがなされている(非特許文献1)。しかしながら、この研究からスズ電極が20サイクルしか安定ではないことが分かった。スズ粒子の連続的な体積変化及びスズ電極材料にストレス緩衝成分がないことを考慮すると、スズ電極が数千回のサイクルに耐え得るかどうかは疑問の余地が残る。

【0007】

スズのサイクル安定性を改善するために、スズ粒子間の電気的接触をサイクルの間維持することができるように、ストレス緩衝成分を組み込んで、体積変化のストレスを低減することができる。ストレス緩衝成分は一般的に、充電／放電サイクルの間安定している材料である。ストレス緩衝成分は、サイクルの間、電気化学的に不活性であっても、又はスズとは異なる体積変化プロファイルを受けるものであってもよい。例えば、様々な組成及び構造の酸化スズが、リチウムイオン電池用の負極活物質として報告されている。これら

10

20

30

40

50

の酸化物では、酸化スズは最初のサイクル中にスズ及び酸化リチウムへと不可逆的に変換され、酸化リチウムはサイクルの間、電気化学的に不活性であり得ることから、ストレス緩衝成分として働く。しかしながら、これらの酸化スズは、ハーフセル (half cells: 半電池) のリチウムに関して限られたサイクル回数、例えば 100 サイクル未満で試験されている。ここでのハーフセルは、負極活物質として金属リチウムと、正極活物質として酸化スズと、電解質として非水性溶媒に溶解したリチウム塩とを含有している。さらに、これらの混合酸化物は一般的に、主に酸化物の変換 (例えば酸化スズがスズ及び酸化リチウムに変換される) 及び電極 - 電解質界面 (solid-electrolyte interface: SEI) 層の形成の結果として最初のサイクル中に不可逆的な大きな容量の喪失を示し、このことからこれらの混合酸化物をリチウムイオン電池に直接使用することは実現困難である。さらに、酸化スズ系材料を高速 (high rate) 用途に使用することができるかどうかにも疑問の余地が残る。高速用途の負極活物質として使用するためには、一般に良好な導電性と良好なリチウムイオン拡散速度とを兼ね備えた材料が必要となる。スズとは異なり、酸化スズは導電性ではなく、リチウム化された (lithiated: リチウムを吸蔵した) 酸化スズは酸化リチウムを含有することから、導電性ではない。酸化リチウムは導電性ではないため、酸化リチウムの存在がスズ粒子の速度性能を遅らせ得る。1つの具体例では、リチウムイオン電池用の負極活物質として使用される $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ が Reddy et al. によって報告されている (非特許文献 2)。 $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ は、リチウムを負極として含むハーフセルにおいてサイクルする場合、サイクル安定性が比較的低かった。サイクル安定性は、高エネルギーボールミルを用いて酸化物粒子をナノスケールの粒子へと粉砕することでより良好なものとなる。しかしながら、このサイクル安定性は 100 サイクル以内でしか実証されていない。これらのナノ粒子が数千回のサイクルに亘って安定であることができるかには疑問の余地が残る。さらに、 $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ は 3.5 C (約 17 分) という充電 / 放電速度で評価されているが、これは高速用途には依然低いものである。ここでの C は、アンペア時で測定される電池の容量である。40 C (90 秒) 等のかなり速い速度での $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ の速度性能には疑問の余地が残る。さらに、最初の不可逆的な容量喪失は約 1200 mAh/g であり、これは得られる可逆容量 (約 580 mAh/g) よりもはるかに大きいものであり、このためフルセル (full cell: 全電池) におけるリチウム源が限られており、正極活物質の量とバランスを取ることが困難であることから、フルセルの負極活物質として $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ を直接使用することは実現困難である。さらに、高エネルギーボールミル粉砕プロセスは工業規模の生産には実用的ではない。容易にスケールアップすることができる $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$ ナノ粒子を作製するための異なるプロセスを開発することが必要とされている。

【0008】

サイクル安定性が 5000 サイクルを超える酸化スズ系負極を用いたエネルギー貯蔵装置の報告はない。そのため、良好な容量及び高い充電 / 放電速度で優れたサイクル安定性をもたらす酸化スズ系負極活物質がエネルギー貯蔵装置に必要である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】Eiji Hosono, Hirofumi Matsuda, Itaru Honma, Masaki Ichihara, and Haoshen Zhou; High-Rate Lithium Ion with Flat Plateau Based on Self-Nanoporous Structure of Tin Electrode; Journal of The Electrochemical Society, vol. 154, no. 2, (December 27, 2006), pp. A146-A149

【非特許文献 2】M. V. Reddy, G. V. Subba, Rao, B. V. R. Chowdari; Nano-($V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_4$): High Capacity, High Rate Anode Material for Li-ion Batteries, Journal of Materials Chemistry, vol. 21, (February 24, 2011), pp. 10003-10011

【発明の概要】

【0010】

記載される実施の形態は、エネルギー貯蔵装置、例えばリチウムイオンキャパシタ又はリチウムイオン電池用の負極活物質を提供する。活物質にはリチウム化したナノ構造化 (nano-architected: ナノ構造を有する) 酸化スズ系材料が含まれる。

【0011】

記載される実施の形態は、イオンを貯蔵及び放出することができる活物質を含む正極と、スズと少なくとも1つのストレス緩衝成分とを含む事前にリチウム化したナノ構造化負極活物質を含む負極と、リチウムを含む非水性電解質とを備えるエネルギー貯蔵装置を提供する。負極活物質は、リチウム化する前にナノ構造化される。

【0012】

記載される実施の形態は、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を作製する方法を提供する。

10

【0013】

負極活物質を用いて作製されるエネルギー貯蔵装置は、多くの性能改善をもたらすことができる。例えば、80%を超える容量を保持しながらの5000サイクルを超えるサイクル安定性又は高速の充電/放電能 (例えば90秒) の1つ又は複数をもたらすことができる。

【0014】

記載される実施形態の他の態様、特徴及び利点は、下記の詳細な説明、添付の特許請求の範囲、及び添付の図面からより完全に明らかとなり、図面において同様の参照符号は類似の又は同一の要素を示している。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の例示的な実施形態によるエネルギー貯蔵装置を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の例示的な実施形態による事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料の負極を備える、図1のエネルギー貯蔵装置の構造の一部を概略的に示す断面図である。

【図3】本発明の例示的な実施形態による図2に示される負極を電気化学的にリチウム化するために形成される前駆セル構造を概略的に示す断面図である。

【図4】本発明の例示的な実施形態による図3に示されるナノ構造化酸化スズ系混合酸化物電極材料をリチウム化するための電気化学的リチウム化プロセスを示すフローチャートである。

30

【図5】本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系混合酸化物電極材料をリチウム化するための化学的リチウム化プロセスを示すフローチャートである。

【図6】本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系混合酸化物材料を作製するソリッドステートプロセスを示すフローチャートである。

【図7】本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系混合酸化物材料を作製する有機塩基を使った (organic base-assisted: 有機塩基援用) ゼルゲルプロセスを示すフローチャートである。

【図8A】本発明の例示的な実施形態によるバナジウム - スズ混合酸化物についてのX線回折 (XRD) パターンを示す図である。

40

【図8B】酸化物 SnO_2 と本発明の例示的な実施形態による酸化物 $\text{V}_{3/4}\text{SnO}_z$ (式中 z は正の数である) との間のサイクル安定性を比較した図である。

【図9A】本発明の例示的な実施形態によるアンチモン - スズ混合酸化物についてのXRDパターンを示す図である。

【図9B】酸化物 SnO_2 と本発明の例示的な実施形態による酸化物 $\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ (式中 z は正の数である) との間のサイクル安定性を比較した図である。

【図10A】本発明の例示的な実施形態によるバナジウム - アンチモン - スズ混合酸化物についてのXRDパターンを示す図である。

【図10B】本発明の例示的な実施形態によるバナジウム - アンチモン - スズ混合酸化物

50

間の容量を比較した図である。

【図10C】本発明の例示的な実施形態によるバナジウム - アンチモン - スズ混合酸化物間の容量の保持を比較した図である。

【図11A】本発明の例示的な実施形態による $\text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) コンポジットについての XRD パターンを示す図である。

【図11B】本発明の例示的な実施形態による $\text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) コンポジット間の比容量を比較した図である。

【図11C】本発明の例示的な実施形態による $\text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) コンポジット間の容量の保持を比較した図である。

【図12A】本発明の例示的な実施形態による $\text{Fe}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) コンポジットについての XRD パターンを示す図である。

【図12B】本発明の例示的な実施形態による $\text{Fe}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ と $\text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) との間の定電流放電曲線を比較した図である。

【図12C】本発明の例示的な実施形態による $\text{Fe}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ と $\text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である) との間の定電流充電曲線を比較した図である。

【図13A】本発明の例示的な実施形態による $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_4$ リチウムイオンキャパシタについてのラゴンプロットを示す図である。

【図13B】本発明の例示的な実施形態による $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_4$ リチウムイオンキャパシタについての $12.2 \text{ A} / \text{g}$ での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図13C】本発明の例示的な実施形態による $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_4$ リチウムイオンキャパシタについての $1.36 \text{ A} / \text{g}$ での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図13D】本発明の例示的な実施形態による $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_4$ リチウムイオンキャパシタについての $1.36 \text{ A} / \text{g}$ でのサイクル安定性曲線を示す図である。

【図14A】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についてのラゴンプロットを示す図である。

【図14B】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についての $10.4 \text{ A} / \text{g}$ での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図14C】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についての $1.16 \text{ A} / \text{g}$ での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図14D】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{CPE} 21 \text{ k} / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についての $1.16 \text{ A} / \text{g}$ でのサイクル安定性曲線を示す図である。

【図15A】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{P} 2 - 15 / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についてのラゴンプロットを示す図である。

【図15B】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{P} 2 - 15 / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についての $13.4 \text{ A} / \text{g}$ での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図15C】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{P} 2 - 15 / \text{V}_{1/2} \text{Sb}_{1/2} \text{SnO}_z - \text{HPB} - 45$ (式中 z は正の数である)) についてのラゴンプロットを示す図である。

【図15D】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば $\text{P} 2 -$

10

20

30

40

50

15 / $V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についての 1.49 A/g でのサイクル安定性曲線を示す図である。

【図16A】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば CEP 21 k / $Fe_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についてのラゴンプロットを示す図である。

【図16B】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば CEP 21 k / $Fe_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についての 8.4 A/g での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図17A】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば CEP 21 k / $Fe_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についての 1.87 A/g での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

10

【図17B】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば CEP 21 k / $Fe_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についての 3.75 A/g での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図17C】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオンキャパシタ (例えば CEP 21 k / $Fe_{1/2} SnO_z$ - HPB - 45 (式中 z は正の数である)) についての 2.81 A/g でのサイクル安定性曲線を示す図である。

【図18A】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオン電池 (例えば $LiMn_2O_4 / V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_4$) についてのラゴンプロットを示す図である。

【図18B】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオン電池 (例えば $LiMn_2O_4 / V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_4$) についての 2.2 A/g での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

20

【図18C】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオン電池 (例えば $LiMn_2O_4 / V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_4$) についての 0.66 A/g での定電流充電 / 放電曲線を示す図である。

【図18D】本発明の例示的な実施形態によるリチウムイオン電池 (例えば $LiMn_2O_4 / V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_4$) についての 0.66 A/g でのサイクル安定性曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

30

記載される実施形態は、エネルギー貯蔵装置、特に高い充電 / 放電速度で作動されるエネルギー貯蔵装置に合わせて高いサイクル安定性をもたらしとともに容量の喪失を制限するために、エネルギー貯蔵装置における負極活物質として使用される事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料に関するものである。エネルギー貯蔵装置におけるナノ構造化酸化スズ系材料を使用するために、記載される実施形態では、負極活物質としての機能を発揮する前にナノ構造化酸化スズ系材料にリチウム化 (lithiation) 処理を施す。リチウム化処理は、エネルギー貯蔵装置の通常の作動の前に行う必要があることから、事前リチウム化 (pre-lithiation) と呼ばれることもある。通常の作動は、例えば、リチウムイオン電池については 2.5 V ~ 4.0 V、又はリチウムイオンキャパシタについては 1.5 V ~ 3.8 V の充電 / 放電サイクルとすることができる。事前リチウム化は、例えば当該技術分野で既知の電気化学的プロセス又は化学的プロセスによる任意の好適な方法を用いて実現することができる。事前リチウム化の結果として、負極活物質の電位が下がり、酸化スズが還元して、スズ又はリチウム化したスズと酸化リチウムとになる。サイクル安定性を改善するとともに容量の喪失を低減するために、少なくとも1つのストレス緩衝成分を、事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料に含ませる。ストレス緩衝成分は、サイクル中は電気化学的に不活性であり、電極膜における亀裂の形成を回避するためにスズ粒子の体積の拡大 / 縮小を緩和する又は和らげるスズ粒子用のストレス緩衝層として働く。さらに、酸化スズ系材料における酸化スズはナノサイズの粒子となることで、サイクル中の電極膜における亀裂の形成が回避される。

40

【0017】

50

本明細書中において、「リチウム化した (lithiated)」という用語は、電極活物質にリチウムが挿入された状態を表すことに留意されたい。「事前に (pre-lithiated) リチウム化した材料」という用語は、下記に更に述べられるように、エネルギー貯蔵装置において電極活物質として作動させる前にリチウム化プロセスにて処理された材料を表す。「ナノ粒子 (nanoparticle)」という用語は約 1 nm ~ 1 0 0 0 nm の範囲の直径の「粒子」を表す。「ナノ構造化」材料という用語は、材料を形成するのに使用された実質的に全ての粒子又は少なくとも 1 つの成分がナノメートル (nm) 範囲、例えば約 1 nm ~ 1 0 0 0 nm の粒径であることを意味する。さらに、「カーボンオニオン」という用語は、同心のグラファイト殻に囲まれたフラーレン様炭素層を有する炭素擬似球状 (quasi-spherical) ナノ粒子を表す。「良好なサイクル安定性」という用語は、エネルギー貯蔵装置が 1 0 0 0 サイクル ~ 5 0 0 0 サイクルに亘って安定であることを意味し、「優れたサイクル安定性」という用語は、エネルギー貯蔵装置が 5 0 0 0 サイクル以上に亘って安定であることを意味する。本明細書では、エネルギー貯蔵装置が 1 0 0 0 0 0 サイクル以上に亘って安定である場合に、サイクル寿命が無制限であると定義する。

【 0 0 1 8 】

下記の詳細な説明は、当該技術分野にて一般的に既知である多くの頭字語を用いている。定義は通例各頭字語の最初の事例に与えられているが、便宜上表 1 にそれぞれの定義とともに頭字語及び略称のリストを示す。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

EC/DEC	エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート
HPB-45	炭素質材料
P2-15	活性炭
CEP21k	活性炭
Super P	カーボンブラック
VXC-72	カーボンブラック
SBR	スチレンブタジエンゴム
cmc	ナトリウムカルボキシメチルセルロース
XRD	X線回折

【 0 0 2 0 】

以下、例示的な実施形態を、図面を参照して説明する。

【 0 0 2 1 】

エネルギー貯蔵装置

エネルギー貯蔵装置には、高速 (high rate) エネルギー貯蔵装置、すなわち高い充電/放電速度を目的とするエネルギー貯蔵装置と、低速 (slow rate) エネルギー貯蔵装置、すなわち低い充電/放電速度を目的とするエネルギー貯蔵装置とが含まれる。高速エネルギー貯蔵装置は高速用途のものであり、ここでは装置が数分以内に充電、又は放電、又は充電/放電する必要がある。一方、低速エネルギー貯蔵装置は低速用途のものであり、ここでは装置は数十時間又は数日等の低速で充電及び放電することができる。さらに、エネルギー貯蔵装置にはリチウムイオンキャパシタとリチウムイオン電池とが含まれる。

【 0 0 2 2 】

図 1 を参照すると、例示的なエネルギー貯蔵装置 1 0 0 は、負極 1 0 2、負極リードタブ 1 0 4、正極 1 0 6、正極リードタブ 1 0 8、電解質 1 1 0、セパレータ 1 1 2、安全バント 1 1 4、正極キャップ 1 1 6、正温度係数 (PTC) デバイス 1 1 8、ガスカート 1 2 0、絶縁体 1 2 2 及び 1 2 4、並びに電池ハウジング 1 2 6 を備えている。エネルギー貯蔵装置は円筒構造として示されているが、プリズム (prismatic)、アルミニウムボーチ、又はコイン形等の任意の他の形状を用いることができる。符号 2 0 0 は負極層、正極層及び負極と正極との間のセパレータ層を含む最小の機能ユニットを表す。エネルギー貯蔵装置 1 0 0 は幾つかの最小の機能ユニット 2 0 0 をまとめて積層させるか又は巻き付けることにより形成することで、完全なエネルギー貯蔵装置 1 0 0 に特有の所望の電圧 /

電流が得られる。最小の機能ユニットの断面図を本発明の例示的な実施形態による図 2 に示す。

【0023】

図 2 を参照すると、図 1 のエネルギー貯蔵装置の最小の機能ユニット 200 がより詳細に示される。ユニット 200 は、負極 202、正極 206、電解質 210、及びセパレータ 212 を含む。電解質 210 は、セパレータ 212 に含まれており、非水性リチウム塩、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、及び LiBOB (リチウムビス(オキサロ)ボレート) を含有する。

【0024】

負極 202 は、負極材料 203 を集電体 201 の片面又は両面に施すことにより形成されていても、又は負極活物質 203 のみで構成されていてもよい。

【0025】

集電体 201 は、ステンレス鋼、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、導電性ポリマー等で構成されている導電性基板である。銅は、その良好な導電性及び良好な化学安定性のために好ましい。集電体 201 は、シート、プレート、ホイル、メッシュ、拡張メッシュ、フェルト、又は発泡体の形状とすることができる。例えば、集電体 201 は、メッシュがシート上に形成されているメッシュ型導電性シート又はホイル形状のホイル型導電性シートとすることができる。

【0026】

負極材料 203 は、負極活物質、導電性添加剤、及びポリマー結合剤を含むことができる。負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に含有させることが可能な材料とすることができる。カーボンブラック等の導電性添加剤を用いることで、電極材料層の導電性を改善させ、集電体への、また集電体から負極活物質への電子の移動を促進させることができる。ポリマー結合剤は、電極活物質及びカーボンブラックの粒子を結合させることで、全ての粒子間の、また集電体と電極材料層との間の電気的接触を良好なものにすることができる。一般に導電性添加剤及びポリマー結合剤は両方ともサイクル中において電気化学的に活性ではなく、そのためこれらは電極材料 203 では電極活物質ではない。記載される実施形態によると、負極材料 203 は、エネルギー貯蔵装置、特に高い充電/放電速度で機能するエネルギー貯蔵装置に十分なサイクル安定性及び容量喪失の制限をもたらすことが可能なリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を含む。リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、下記の負極活物質と題された項にて詳細に記載されている。

【0027】

電極材料 203 におけるリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、通常、エネルギー貯蔵装置 100 の製造中、エネルギー貯蔵装置 100 が完成する前に、ナノ構造化酸化スズ系材料のリチウム化处理(「事前リチウム化」とも称される)により形成される。本明細書中において、エネルギー貯蔵装置の完成は、装置が正常に機能することができる状態にあることを意味する。リチウム化プロセスにより処理された負極材料を、従来のエネルギー貯蔵装置を充電する際にリチウム化される従来の負極材料と区別するために、本発明の記載の実施形態では、リチウム化プロセスにより処理された負極材料を事前リチウム化材料と呼ぶ。従来の負極材料では、従来のエネルギー貯蔵装置において負極材料として働く前にリチウム化处理は行わない。リチウム化处理は負極 202 を形成する前又は後に行うことができる。リチウム化によって、リチウムが負極材料 203 の負極活物質へと挿入されることで、負極 202 をエネルギー貯蔵装置 100 における正極 206 に対してサイクルする前に、そうしなければ許容不能なほど大きくなる容量の喪失が低減される。リチウム化处理は、事前リチウム化及び事前リチウム化プロセスの例と題された項にて詳細に記載されている。

【0028】

負極 202 は、高速リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン電池を含む高速用途、並びにリチウム空気電池を含む低速用途に合わせて作製することができる。負極 202

10

20

30

40

50

は高速用途又は低速用途に使用することができるリチウム硫黄電池に合わせて作製することもできる。

【0029】

正極206は、集電体205及び正極材料207を含み、高速用途に合わせて作製することができる。集電体205は、他の導電性物質が使用される場合であってもアルミニウム製であるのが好ましい。正極206は、正極材料207を集電体205の片面又は両面（図示せず）に施すことにより形成されるか、又は正極材料207のみで構成される。本明細書中において、正極材料207は、正極活物質、カーボンブラック等の導電性添加剤、及びポリマー結合剤を含むことができる。正極活物質は、比表面積が高い炭素質材料とすることができる。正極活物質は当該技術分野にて既知である任意の既存の又は将来の正極材料とすることができる。

10

【0030】

高い充電／放電速度で良好に機能するためには、負極202の電極活物質と正極206の電極活物質との質量比を、2つの電極の高い速度性能に基づくものとするべきである。両電極は、高速で同様に機能することが好ましい。本明細書中において、質量比は重量比を意味する。質量比は、負極及び正極にある集電体上に様々な量の電極活物質の質量負荷を施すことにより変えることができる。正極活物質として活性炭を含むリチウムイオンキャパシタについては、負極材料203と正極材料207との電極活物質の質量比は低い充電／放電速度で作動する場合、リチウムイオンキャパシタでは約1/5以下とすることができる。活性炭等の炭素質材料の比容量は、低速で約100F/g（すなわち1.3電圧範囲で36mAh/g）とすることができる。負極材料の比容量は、低速で200mAh/gを超えるものとすることができる。最適質量比は、低速用途で約1/5以下とすることができる。負極材料203と正極材料207との間の電極活物質の質量比は、高い充電／放電速度で機能するエネルギー貯蔵装置で1/5超、より好ましくは約1/3～3/1、更により好ましくは1/2～2/1、更により好ましくは約1/1とすることができる。インターカレーション正極材料を含むリチウムイオン電池では、負極材料203と正極材料207との間の電極活物質の質量比は、高い充電／放電速度で機能するエネルギー貯蔵装置では約1/3超、活性炭と比べてインターカレーション材料により期待される容量が高くなることを考慮すると低速用途では約1/3以下とすることができる。インターカレーションは、リチウムを電極活物質へと挿入するプロセスの一例である。

20

30

【0031】

さらに、電極材料の質量比は、サイクル安定性の要件を満たすように調整することができる。酸化スズ系負極材料を用いる負極では、リチウムはリチウム挿入プロセス中にスズを含むリチウム化スズ合金を形成し、リチウムはリチウム抽出プロセス中にリチウム化スズ合金から分離する。リチウムの挿入及び抽出により、スズ粒子の大きい体積変化が起こる。リチウムの挿入又は抽出の程度は負極のサイクル電圧により決定されることから、Beaulieu et al. (L. Y. Beaulieu, S.D. Beattie, T.D. Hatchard, and J.R. Dahn, The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied by In Situ AFM, Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, no. 4, (February 25, 2003), pp.A419-A424) により記載されるように、サイクル電圧の変化の範囲がより狭くなることにより、スズ粒子の体積変化が小さくなり得る。このようにして、スズ粒子の小さい体積変化は、サイクル安定性の改善をもたらすことができる。そのため、負極を狭い電圧範囲にてサイクルすることができることから、大きい質量比で長期サイクル安定性を期待することができる。しかしながら、質量比が大きすぎると、電極活物質を含有する負極膜が厚くなりすぎることから高い速度性能が影響を受け、それにより電極膜内へと移動するイオンの抵抗が増大することから、高速容量の急速な低減が起こり得る。高速用途では、高い速度性能及びサイクル安定性の両方を考慮すると、質量比は約1/3～3/1、更により好ましくは1/2～2/1、更により好ましくは約1/1であることが好ましい。

40

【0032】

正極活物質

50

図2を参照すると、上記のように、正極材料207は、正極活物質、導電性添加剤、及びポリマー結合剤を含む。正極活物質は、イオンを可逆的に含有させることが可能な材料とすることができる。導電性添加剤及びポリマー結合剤は、電極材料層の導電性を改善させることができ、一般にサイクル中は電気化学的に活性ではない。

【0033】

正極活物質は、吸着／脱離プロセスによってイオンが貯蔵される比表面積が高い炭素質材料とすることができる。比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 3500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。正極活物質としては、活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック、炭素ナノ粒子、及び炭素ナノ結晶が挙げられる。

10

【0034】

正極活物質は、インターカレーション／デインターカレーションプロセスによってリチウムイオンを貯蔵／放出することができる材料とすることができ、その活物質はリチウムイオン電池用の既存のカソード材料から選択することができるが、これらに限定されない。正極活物質は、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$; $M: \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)、 LiV_3O_8 、及び LiVPO_4F から選択することができる。正極活物質は、 FePO_4 、 V_2O_5 、又は MnO_2 を有するリチウム化していない材料を含むこともできる。

【0035】

少なくとも1つの実施形態では、正極活物質は硫黄を含み、硫黄はリチウム硫黄種を形成することによりリチウムを貯蔵する。炭素-硫黄コンポジットは電極膜の導電性を良好なものにするために一般的に使用されている。

20

【0036】

少なくとも1つの実施形態では、正極活物質は、酸素の還元プロセス若しくは酸化物の酸化プロセス、又はその両方を触媒することができる少なくとも1つの空気触媒を含む。

【0037】

少なくとも1つの実施形態では、正極活物質は、変換反応によってリチウムイオンと相互作用する金属フッ化物を含む。

【0038】

高速用途では、正極材料層はイオンが多孔質層内において迅速に移動することができるように薄いことが好ましい。しかしながら、電極材料層が薄すぎると、電極活物質の量が制限されるために装置のエネルギー密度が制限され得る。好ましくは、高速リチウムイオンキャパシタでは、多孔質炭素層の厚さは約 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲とすることができる。

30

【0039】

セパレータ

図2を参照すると、上記のように、セパレータ212は、イオンがセパレータを流れることができるが、負極と正極とを電氣的に隔離する多孔質膜である。セパレータは、不織繊維（例えば、ナイロン、綿、ポリエステル、ガラス）、ポリマーフィルム（例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、及びポリ（塩化ビニル）（PVC））、セルロース繊維、及び天然の物質（例えば、ゴム、アスベスト、木、及び砂）から選択することができる。

40

【0040】

電解質

図2を参照すると、電解質210は、他の有機成分と組み合わせたリチウムイオン塩溶液とすることができる。リチウムイオン塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、及びビス（オキサト）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）を挙げることができる。

50

が、これらに限定されない。1つの例示的な実施形態では、電解質106は有機溶媒及びリチウムイオン性塩を含む。有機溶媒はリチウムの低減に対して安定である、リチウムイオン塩溶液を形成するリチウムイオン性塩を溶解する。この有機溶媒は、負極材料203又は負極材料203に含まれる酸化スズをリチウム化するために電解質に使用することもできる。グラファイトと比較して、スズ系材料はより広範な溶媒を選べる。グラファイトを使用する場合、プロピレンカーボネート(PC)等の溶媒は、溶媒分子がグラファイト層状構造に入り込み、容量のフェーディング(capacity fading)を引き起こし得ることから使用することができない。スズ系材料では、溶媒分子は金属(例えばスズ)又は金属酸化物粒子に入り込まないと予測される。好適な有機溶媒の例は、ヘキサン、テトラヒドロフラン(THF)、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、及びジメチルカーボネート(DMC)とすることができるが、それらに限定されない。

10

【0041】

負極活物質

図2を参照すると、上記のように、負極材料203は、少なくとも1つのストレス緩衝成分を含む、リチウム化した(「事前にリチウム化した」とも呼ばれる)ナノ構造化酸化スズ系材料である電極活物質を含む。事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、事前にリチウム化したナノ構造化酸化スズ系混合酸化物である。選択されるストレス緩衝成分に応じて、様々な酸化スズ系混合酸化物を形成させることができる。

【0042】

20

記載される実施形態では、ナノ構造化酸化スズ系材料は、リチウム化前に数ナノメートル~数百ナノメートルの範囲の平均一次粒度の酸化スズ、 SnO_z (式中、 $0 < z \leq 2$)を含む。具体的には、 SnO_z の粒度は1nm~1000nm(両端値を含む)、好ましくは5nm~500nm(両端値を含む)、より好ましくは5nm~100nm(両端値を含む)の範囲である。より小さい SnO_z の粒度が、より良好なサイクル安定性を得るのに好ましい。

【0043】

1つの例示的な実施形態では、ナノ構造化酸化スズ系材料は、ナノ構造化バナジウム/アンチモン/スズ混合酸化物(以下、「V/Sb/Sn混合酸化物」)を含む。V/Sb/Sn混合酸化物は式 $\text{V}_x\text{Sb}_y\text{SnO}_z$ (式中、 x 及び y は0.01~2.0(両端値を含む)(すなわち、 $0.01 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 2.0$)の範囲であり、 z は x 及び y に関して規定されるものであり、 $0 < z \leq (5x + 3y + 4)/2$ の関係性に従う)を有する。V/Sb/Sn混合酸化物におけるバナジウム/スズ(V/Sn)とアンチモン/スズ(Sb/Sn)とのモル比は、酸化スズの容量及びサイクル安定性が十分であるように0.01~2.0(両端値を含む)、好ましくは0.1~1.0(両端値を含む)の範囲である。本明細書において、V/Sb/Sn混合酸化物におけるバナジウム及びアンチモンを酸化スズ用のストレス緩衝成分として作用させることで、酸化スズのサイクル安定性を改善することができる。V/Sb/Sn混合酸化物は、リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン電池を含むエネルギー貯蔵装置のフルセルに使用することができるように、リチウム化処理を施すことで、最初の不可逆的な容量の喪失が制限される。リチウム化後、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、酸化リチウム、リチウム化アンチモン(すなわちリチウムアンチモン合金)、酸化バナジウム、及びスズ又はリチウム化スズ(すなわち、リチウムスズ)を含むことができる。

30

40

【0044】

V/Sb/Sn混合酸化物は、ソリッドステートプロセス及び湿式化学プロセスにより作製することができる。V/Sb/Sn混合酸化物は、当該技術分野で既知の他のプロセス又は方法によっても作製することができる。ソリッドステートプロセス及び湿式化学プロセスは、V/Sb/Sn混合酸化物を作製するのに、記載される実施形態において使用される例示的なプロセスである。これらのプロセスは、以下のソリッドステートプロセス及び有機塩基を使ったゾルゲルプロセスという表題の項にて詳細に記載されている。

50

【0045】

ソリッドステートプロセスは、酸化スズ (SnO_2) ナノ粒子をアンチモン源 Sb_2O_3 及びバナジウム源 NH_4VO_3 と混合し、混合物を処理温度へと加熱する。ここでは、バナジウム及びアンチモンの酸化物はストレス緩衝成分として作用する。

【0046】

ソリッドステートプロセスによって得られた V/Sb/Sn 混合酸化物を炭素でコーティングすることで、炭素コーティング V/Sb/Sn 混合酸化物を形成することができる。炭素コーティングは、スクロース等の有機化合物を不活性環境下で熱分解することにより形成することができる。好適な有機化合物の例としては、クエン酸、スクロース、又は任意のポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。炭素コーティングは、不規則な形態を有する、非晶質、半晶質、又は結晶質とすることができる。炭素コーティングの量は $1\text{wt}\% \sim 50\text{wt}\%$ の範囲とすることができる。不十分な炭素コーティングはサイクル安定性を大幅に改善することはできず、一方、過剰な炭素コーティングは混合酸化物の比容量を低減する可能性がある。炭素コーティングはストレス緩衝層として及び導電層として作用させることで、スズ粒子への及びスズ粒子からの電子の移動を促進させることができる。

10

【0047】

V/Sb/Sn 混合酸化物のサイクル安定性及び速度能に対する Sb 及び V の効果を研究することにより、 V は、 Sb を伴わずに使用した場合、 SnO_2 の速度能又はサイクル安定性を改善することはできないことが見出されている。 V を伴わずに Sb を組み込むことで、 SnO_2 のサイクル安定性が改善するものの、 SnO_2 は依然 50 サイクル以内に急速に劣化する。しかしながら、少量の V (例えば、 V/Sb のモル比 = 0.125) を組み込むことで、 $\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_{1.1/4}$ のサイクル安定性を大幅に改善させることができる。少量の酸化バナジウムの使用は、酸化バナジウムは高価である場合があり、大量の酸化バナジウムは酸化バナジウムが電気化学的に不活性であることから、負極材料の容量を低減し得るために魅力的なものである。

20

【0048】

有機塩基を使ったゾルゲルプロセス等の湿式化学プロセスにより作製される V/Sb/Sn 混合酸化物は、水又は少なくとも 1 つのスズ塩、例えば塩化スズを含むエタノール溶解性金属塩から出発し、酸化スズ - 炭素系コンポジットを形成する。有機塩基をゲル化剤として作用させることで、酸化スズ及び炭素コーティング用の炭素源のゲル形成を誘導することができる。有機塩基を使ったゾルゲルプロセスにより作製される材料は、共沈プロセス等の従来のプロセスにより作製されるものよりも均質であることが期待される。金属混合酸化物を含む炭素コーティング酸化スズ系コンポジットは、有機塩基を使ったゾルゲルプロセスにより作製することができる。ナノ構造化 V/Sb/Sn 混合酸化物は、炭素コーティングを除去することができるように、炭素コーティング酸化物系コンポジットを約 450 以上の温度の空气中で更に加熱することにより得ることができる。 V/Sb/Sn 混合酸化物の例は、ナノ構造化 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ である。負極材料として事前にリチウム化したナノ構造化 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ から作製されたフルセルは、高い充電/放電速度で 90000 サイクルに亘って優れたサイクル安定性及び低い容量喪失を呈する。

30

40

【0049】

1 つの例示的な実施形態では、炭素コーティング酸化スズ - HPB-45 コンポジットは、 HPB-45 等の炭素質材料を炭素源として用いるプロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスにより形成される。 HPB-45 の好適な供給メーカーとしては、日本カーボン株式会社 (日本、東京) が挙げられる。

【0050】

炭素コーティング酸化スズ - HPB-45 コンポジットは、ハーフセルにおいて所望レベルのサイクル安定性をもたらす。容量の保持は、炭素コーティング酸化スズ - HPB-45 コンポジットを 0.1 V ~ 1.0 V でサイクルさせる場合、100 サイクル後で 91

50

%と高いものとすることができる。サイクル安定性は、炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットを 0 . 2 V ~ 0 . 6 V 等のより狭い範囲でサイクルさせる場合に、より狭い電圧範囲を狭くするとスズ粒子の体積変化が小さくなることから更に良好となる。炭素コーティング及び H P B - 4 5 の両方の存在がストレス緩衝成分として作用し、サイクル中、スズ粒子の体積変化のストレスを解放するのを助けることができることから、炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットの良好なサイクル安定性が得られる。炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットのサイクル安定性は、少なくとももう 1 つの (one more) ストレス緩衝成分を添加することにより更に改善することができる。例えば、酸化バナジウム単独の添加は、炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットのサイクル安定性を大きく改善する。その容量の保持は 1 0 0 サイクル後で約 9 5 % である。これは、ソリッドステートプロセスに記載されるように酸化バナジウム単独では純粋な酸化スズのサイクル安定性を改善することができないことから関心が持たれている。サイクル安定性はプロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスにおける酸化スズ - 炭素コンポジットでのアンチモンの添加によって更に良好なものとなる。その容量の保持は、酸化バナジウム及びアンチモンの両方を添加した場合に 1 0 0 サイクル後で約 9 8 % である。炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットにおけるアンチモンは、上記のように加熱プロセス中での還元環境のために元素状態で存在し得る。

【 0 0 5 1 】

代替的な例示的な実施形態では、炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットにおける H P B - 4 5 は他の炭素質材料に置き換えることができる。炭素質材料は、サイクル中、体積変化がごく僅かであり、導電性が良好である。好適な炭素質材料の例としては、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、カーボンオニオン、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素等が挙げられるが、それらに限定されない。これらの炭素質材料は、通常、酸化スズ - 炭素コンポジットを形成する前に別々のプロセスで形成される。

【 0 0 5 2 】

炭素コーティング酸化スズ - H P B - 4 5 コンポジットにおける炭素コーティングは、酸化スズ - 炭素コンポジットの熱的炭化プロセス中に *i n - s i t u* で形成され得る。炭素コーティングは非晶質であってもよいし、又は様々な程度の結晶度を有していてもよい。

【 0 0 5 3 】

炭素質材料及び炭素コーティングの両方における炭素を、炭素コーティング酸化スズ - 炭素コンポジットにおいてバナジウム及びアンチモンのようなストレス緩衝成分として作用させることができる。炭素質材料は、炭素が一般に良好な導電性を有することから、スズ粒子への及びスズ粒子からの電子の移動を促進させることもできる。サイクル安定性を改善するために、炭素の量は約 1 w t % ~ 9 0 w t % の範囲、又はより好ましくは約 1 w t % ~ 5 0 w t % の範囲とすることができる。サイクル安定性の改善は炭素が少なすぎると明らかなものとはならず、炭素の容量が制限されることから、炭素が多すぎるとコンポジットの容量が制限され得る。

【 0 0 5 4 】

バナジウム、アンチモン、及び炭素質材料の他に、他のストレス低減成分を酸化スズ系コンポジットに添加することもできる。これらの成分は、サイクル中、電気化学的に不活性であり、リチウム化プロセス後にスズナノ粒子用のストレス緩衝層として作用する。好適なストレス緩衝成分はストレス緩衝成分という表題の項にて説明されている。

【 0 0 5 5 】

ストレス緩衝成分に応じて、様々な炭素コーティング酸化スズ - 炭素系材料を、有機塩基を使ったゾルゲルプロセスにより作製することができる。例えば、酸化スズ - 炭素系コンポジットは、バナジウム及びアンチモンの両方を酸化スズ - 炭素系コンポジットに添加する場合、酸化バナジウム及び酸化アンチモン、又はアンチモン誘導性の酸化スズ - 炭素

10

20

30

40

50

系コンポジット（すなわち、 $V/Sb/Sn$ 混合酸化物）とすることができる。 $V/Sb/Sn$ 混合酸化物におけるバナジウム/スズ又はアンチモン/スズのモル比は $0.01 \sim 2.0$ （両端値を含む）、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ （両端値を含む）の範囲とすることができる。アンチモンは、酸化スズ - 炭素系コンポジットにおいて元素アンチモン又は酸化アンチモンとして存在することができる。別の例では、酸化スズ - 炭素系コンポジットは、鉄を酸化スズ - 炭素系コンポジットに添加する場合、酸化鉄誘導性の酸化スズ - 炭素系コンポジット（すなわち、 Fe/Sn 混合酸化物）とすることができる。 Fe/Sn 混合酸化物における鉄は酸化鉄として存在することができる。 Fe/Sn 混合酸化物における鉄/スズのモル比は $0.01 \sim 2.0$ （両端値を含む）、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ （両端値を含む）の範囲とすることができる。

10

【0056】

炭素コーティング酸化スズ - 炭素コンポジットは、その性能を改善するか、又はそのコストを削減するために、少なくとも1つのより電気化学的に活性な成分を組み込むこともできる。例えば、酸化亜鉛はコストが低く、また容量が良好であることから使用することができる。酸化スズと同様に、最初のリチウム挿入プロセス中に酸化亜鉛が還元し、亜鉛と酸化リチウムとになる。亜鉛はリチウム挿入プロセス中、リチウムとの合金（例えば、 $LiZn$ ）を形成することができ、その合金をリチウム抽出プロセス中にリチウムイオンと亜鉛とに分離し戻すことができる（例えば、「脱合金（de-alloy）」）。酸化スズ - 炭素コンポジットに組み込まれる、酸化スズ - 炭素コンポジットの容量を増やすのに適した金属又は金属酸化物の例としては、ケイ素、 SiO_x （例えば、 $0 < x < 2$ ）、ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0057】

ストレス緩衝成分

ストレス緩衝成分は一般的に充電/放電サイクル中において安定な成分である。ストレス緩衝成分は電気化学的に不活性であっても又はサイクル中にスズに対する様々な体積変化プロファイルを受けていてもよい。ストレス緩衝成分は、サイクル中、スズ粒子の体積変化のストレスを緩和する又は和らげ、電極の構造完全性を維持するのに助けることができる。リチウム化した $V/Sb/Sn$ 混合酸化物は、酸化リチウム（例えば、 Li_2O ）、酸化バナジウム、及びリチウム化したアンチモンという3つのストレス緩衝成分を含むことができる。酸化リチウムは、酸化スズの最初のリチウム化（又はリチウム挿入）プロセス中に形成され得る。次いで、酸化リチウムがサイクル条件下で（例えば、 Li/Li^+ （以下、 Li/Li^+ は Li/Li^+ 酸化還元電位を表す）に対して1V未満）電気化学的に活性ではないことから、生成される酸化リチウムをストレス緩衝成分として作用させることができる。酸化バナジウム（ V ）（例えば、 V_2O_5 ）は、最初のリチウム化プロセス中に還元されて、酸化バナジウム（ II ）又は酸化バナジウム（ III ）となり得る。還元された酸化バナジウムは電気化学的に不活性であり、スズ粒子用の導電性緩衝成分として作用させることができる。酸化アンチモンは、最初のリチウム化プロセス中に還元されて、リチウム化したアンチモン（例えば、 $Li-Sb$ 合金）と酸化リチウムとになり得る。リチウム化したアンチモンは、電気化学的に不活性であり、スズ粒子用の別のストレス緩衝成分として作用させることができる。 $V/Sb/Sn$ 混合酸化物/炭素コンポジットに関して、炭素質材料であるもう1つのストレス緩衝成分が存在していてもよい。

30

40

【0058】

同様の概念を用いて、1つ又は複数のストレス緩衝成分を酸化スズに添加することにより、良好な速度及びサイクル安定性を有する他の酸化スズ系材料を開発することが可能である。更なる1つ又は複数のストレス緩衝成分は、金属、金属酸化物、金属リン酸塩、金属窒化物、及び炭素質材料とすることができる。更なる1つ又は複数のストレス緩衝成分は、サイクル中、電気化学的に不活性であり得る。

【0059】

好適なストレス緩衝成分の例は、バナジウム、アンチモン、マンガン、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、それらの酸化物、金属

50

リン酸塩、それらの窒化物、及びそれらの混合物である。

【 0 0 6 0 】

好適な炭素質材料の例は、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、オニオン様構造の炭素、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素、及びそれらの混合物である。

【 0 0 6 1 】

事前リチウム化及び事前リチウム化プロセスの例

酸化スズ系材料では、最初の放電／充電プロセス中に大きな不可逆的な容量の喪失が起こる。不可逆的な容量の喪失の一部は、最初のリチウム化プロセス中の酸化リチウムの形成に起因するものである。V / S b / S n 混合酸化物での不可逆的な喪失は、酸化バナジウム及び酸化アンチモンの還元、並びに固体 - 電解質界面 (S E I) 層の形成を考慮すると更に大きくなり得る。そのため、調製したままの酸化スズ系材料は、エネルギー貯蔵装置に直接使用するには適していない。リチウム化処理は、最初の充電／放電プロセス中の不可逆的な容量の喪失を制限するために、酸化スズ系材料に事前に施さなければならない。

【 0 0 6 2 】

リチウム化処理は電気化学的に又は化学的に行うことができる。

【 0 0 6 3 】

図 3 は、本発明の例示的な実施形態による図 2 に示される負極を電気化学的にリチウム化するための前駆セル構造を概略的に示す断面図である。

【 0 0 6 4 】

図 3 を参照すると、前駆セル 3 0 0 は、負極 3 0 2、正極 3 0 6、電解質 3 1 0、セパレータ 3 1 2 を含む最小の機能ユニット 2 0 0 1、第 2 のセパレータ 3 1 4、リチウム金属帯板 3 1 6、2 つのタブ 3 1 8、3 2 0、及び任意の構成要素 3 2 2 を備える。負極 3 0 2 は、開口部を備える集電体 3 0 1 及び負極材料 3 0 3 を含む。集電体 3 0 1 における開口部はスルーホールとすることができ、このスルーホールを通してイオンを通すことができる。正極 3 0 6 は、集電体 3 0 5 及び正極材料 3 0 7 を含む。2 つのタブ 3 1 8、3 2 0 はそれぞれ負極 3 0 2 及びリチウム金属帯板 3 1 6 に接続されており、それにより負極 3 0 2 を電気化学的にリチウム化するための 2 つの電極を備えるセルが形成される。リチウム金属帯板 3 1 6 の厚さは変えることができる。負極 3 0 2 は、負極 3 0 2 をリチウム金属帯板 3 1 6 とともに短絡させることによりリチウム化する。負極 3 0 2 とリチウム金属帯板 3 1 6 との間に位置する第 2 のセパレータ 3 1 4 は、リチウム金属帯板 3 1 6 から負極 3 0 2 へのリチウムイオンの移動に用いられる電解質を含有する。電解質 3 1 0 は、図 2 に示される最小の機能ユニット 2 0 0 において用いられている電解質 2 1 0 と同じとすることができる。電解質は、当該技術分野で既知のリチウム塩を含む他の電解質であってもよい。前駆セル 3 0 0 は、プロセスを終了させるために 2 つのタブ 3 1 8、3 2 0 を或る期間、例えば 2 0 日間、クリッピングすることによりともに短絡させることができる。リチウム化プロセスは、リチウム化プロセスを制御するために電圧又は電流又は抵抗のいずれかをもたらすことができる第 3 の構成要素、図 3 では任意の構成要素 3 2 2 を介して負極 3 0 2 とリチウム金属帯板 3 1 6 とを接続させることによってより安全にすることができる。任意の構成要素 3 2 2 は、Arbin Instrument of College Station (テキサス州) 製の B T 2 0 0 0 等の電池試験機器とすることができる。図 3 では、任意の構成要素 3 2 2 は、負極 3 0 2 とリチウム金属帯板 3 1 6 との間の経路に置かれた「A」で表される電流計である。図 3 に示されるように、電流は電流計 3 2 2 によりモニタリングすることができる。金属リチウムと負極 3 0 2 との電位の差により、負極 3 0 2 には金属リチウムと同じ電位に達するように放電する傾向がある。その一方で、負極電解質 3 0 2 からリチウムイオンが集電体 3 0 1 の開口部を通して拡散し、負極材料 3 0 3 へと挿入される。

【 0 0 6 5 】

代替的な電気化学的なリチウム化プロセスでは、リチウム粒子若しくはリチウムナノ粒子が電極材料 303 に包埋されるか、又は負極材料 303 の粒子がリチウムの薄層でコーティングされる。リチウム塩を含む電解質に浸漬させると、負極材料 303 におけるナノ構造化負極活物質の粒子は自己放電し、リチウム化することができる。

【0066】

負極 302 の集電体 301 は、負極 302 の電気化学的なリチウム化を実行する場合に含めることができる。しかしながら、集電体 301 はリチウム化されるべきものではない。

【0067】

図 4 は、本発明の例示的な実施形態による図 3 に示されるナノ構造化酸化スズ系材料をリチウム化するための電気化学的なリチウム化プロセスを示すフローチャートである。

10

【0068】

示されるように、リチウム化プロセス 400 は、負極をリチウム化するための前駆セルを形成することから出発する。工程 402 では、前駆セル 300 は負極 302 に貼り付いているリチウム金属帯板 316 を用いて形成され、リチウム金属帯板 316 は第 2 のセパレータ 314 で隔てられている。工程 404 では、負極 302 は、負極 302 をリチウム金属帯板 316 とともに或る期間、例えば 20 日間、短絡させることによりリチウム化する。工程 406 では、リチウム化プロセスが完了した際に負極 302 とリチウム金属帯板 316 とが切断される。幾つかの事例では、リチウム金属帯板 316 はリチウム化プロセス後に消費されてもよい。しかしながら、工程 408 においてリチウム金属帯板 316 が消費されない場合、任意にリチウム金属帯板 316 を前駆セル 300 から取り外すことができ、負極 302 はエネルギー貯蔵装置集合体に合わせた状態になっている。

20

【0069】

代替的には、化学的なリチウム化を酸化スズ系材料に施すことができる。化学的なリチウム化では、ナノ構造化酸化スズ系混合酸化物電極材料を、リチウム化剤を含む有機溶液に浸漬させることで、酸化スズを化学的に還元して、スズと酸化リチウムとにする。好適なリチウム化剤の例としては、リチウムナフタレン、ノルマル (N-)、第二級 (sec-)、又は第三級 (ter-) プチルリチウムが挙げられるが、これらに限定されない。リチウム化剤には、リチウム化剤としての強い還元剤に対して安定した任意の他の溶媒も含まれる。化学的なリチウム化用の有機溶液を形成するのに使用される有機溶媒としては、ヘキサン、テトラヒドロフラン (THF)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC) 等が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0070】

図 5 は、本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系混合酸化物電極材料をリチウム化する化学的なリチウム化プロセスを示すフローチャートである。

【0071】

示されるように、工程 502 では、酸化スズを化学的に還元して、スズと酸化リチウムとにすることができるリチウム化剤が選択される。好適なリチウム化剤の例は、リチウムナフタレン、ノルマル (N-)、第二級 (sec-)、又は第三級 (ter-) プチルリチウムであるが、これらに限定されない。リチウム化剤には、リチウム化剤等の強い還元剤に対して安定した任意の他の溶媒も含まれ得る。工程 504 では、有機溶媒にリチウム化剤を溶解することによって有機溶液を形成する。化学的なリチウム化プロセス用の有機溶液を形成するのに使用される有機溶媒は、ヘキサン、テトラヒドロフラン (THF)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC) 等とすることができる。工程 506 では、リチウム化剤を含む有機溶液にナノ構造化酸化スズ系材料を浸漬させ、酸化スズを還元して、スズと酸化リチウムとにすることにより、ナノ構造化酸化スズ系材料をリチウム化する。工程 508 では、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を有機溶液から取り除く。

40

50

【0072】

リチウム化処理後のリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料には Li_xSn (式中、 $0 < x < 4.4$) と、リチウム化処理により生成される酸化リチウムとが含まれる。リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料におけるリチウム化したスズ粒子の平均粒度は $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ (両端値を含む)、更により好ましくは $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ (両端値を含む)、更により好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ (両端値を含む)、更により好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ (両端値を含む) の範囲である。酸化スズ系材料はリチウム化処理前にナノ構造化される。

【0073】

フルセルのサイクル安定性

10

1つの例示的な実施形態では、リチウムイオンキャパシタは、負極材料としてリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料、例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}$ 混合酸化物 / $\text{HPB}-45$ コンポジット (約 $20\text{ wt}\%$ の $\text{HPB}-45$)、正極材料として活性炭 $\text{P}2-15$ 、及び電解質としてエチレンカーボネート / ジエチルカーボネート (EC / DEC) (例えば、 $1/1$ 体積比) 中の1モルの LiPF_6 を用いて作製される。活性炭 $\text{P}2-15$ の好適な供給メーカーとしてはワシントン州シアトルにある EnerG2 が挙げられる。作製されるリチウムイオンキャパシタは、高い充電 / 放電速度下で、少なくとも 140000 回サイクルされ、例えば充電 / 放電速度は1サイクル当たり数十秒以内である。この充電 / 放電速度下での 140000 回に亘るサイクルにてごく僅かな容量の喪失が観察される。

【0074】

20

別の例示的な実施形態では、リチウムイオン電池は、正極材料として市販の LiMn_2O_4 と、負極材料としてリチウム化したナノ構造化 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子と、電解質として EC / DEC 中の1モルの LiPF_6 とから作製される。リチウムイオン電池は、何ら重大な容量の喪失もなく高い充電 / 放電速度下で 20000 回サイクルされる。

【0075】

ソリッドステートプロセス

ソリッドステートプロセスは化学廃棄物をほとんど生じないため低コストプロセスである。図6は、本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系材料を作製するためのソリッドステートプロセスを示すフローチャートである。

30

【0076】

図6に示されるように、ソリッドステートプロセス600は、前駆体としての SnO_2 ナノ粒子から出発することができる。1つの例示的な実施形態では、ナノ構造化 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物を作製することができる。工程602では、スズ源、バナジウム源、及びアンチモン源を準備する。 $22\text{ nm} \sim 43\text{ nm}$ の範囲の粒度の市販の酸化スズ (例えば、 SnO_2) をスズ源として使用する。最終生成物 (例えば、 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物) の粒度は出発 SnO_2 ナノ粒子の粒度に依存することから、他の粒度の SnO_2 ナノ粒子を使用してもよい。バナジウム源は酸化アンモニウムバナジウム (例えば、 NH_4VO_3) とすることができる。アンチモン源は酸化アンチモン (例えば、 Sb_2O_3) とすることができる。工程604では、酸化物 SnO_2 、 NH_4VO_3 、及び Sb_2O_3 をともに混合して、混合物を形成する。工程606では、混合物を 900°C の処理温度に加熱して、数時間 (例えば、9時間) この温度に維持する。ここで、 NH_4VO_3 の融点は 200°C であり、 Sb_2O_3 の融点は 656°C である。そのため、 Sb_2O_3 及び NH_4VO_3 は両方ともおよそ 900°C の処理温度で融解し、このことが酸化スズとの均質な混合を助ける。ここで、処理温度はおよそ $800^\circ\text{C} \sim$ およそ 1000°C である。好ましい処理温度は約 900°C である。工程608では、加熱した混合物を室温へと冷却し、最終生成物であるナノ構造化 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物を得る。工程610では、ナノ構造化 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物をリチウム化して、ナノ構造化 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物をリチウムイオンキャパシタ又は電池のフルセルに使用できるように、最初の不可逆的な容量の喪失を制限することができる。工程612では、任意にナノ構造化 $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$

40

50

混合酸化物に炭素をコーティングしてもよい。

【0077】

試験結果に基づき、酸化バナジウムは酸化アンチモンよりも酸化スズと良好に混合することができる。これは NH_4VO_3 の溶融温度が Sb_2O_3 よりもはるかに低いことによるものであり得る。

【0078】

有機塩基を使ったゾルゲルプロセス

ゾルゲルプロセス等の湿式化学プロセスを用いることで、良好な均質性を有するナノ構造化酸化スズ系材料を作製する。例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子はプロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスにより作製することができる。これらのナノ粒子から作製されたフルセルは優れた高レート特性及び優れたサイクル安定性を示す。上記のように、 $\text{V}/\text{Sb}/\text{Sn}$ 混合酸化物を含む炭素コーティング酸化スズ-炭素コンポジットはゾルゲルプロセスにより形成される。図7は、本発明の例示的な実施形態によるナノ構造化酸化スズ系材料を調製するための有機援用 (organic-assisted) ゾルゲルプロセスを示すフローチャートである。

【0079】

図7に示されるように、ゾルゲルプロセス700はスズ塩を含む金属塩から出発することができ、バナジウム塩、アンチモン塩、鉄塩、アルミニウム塩、及びケイ素塩を含む。金属塩は水溶性又はエタノール溶解性の金属塩である。好適なスズ塩の例は、塩化スズ (II)、スズ (II) アセチルアセトネート、シュウ酸スズ (II)、ステアリン酸スズ (II)、塩化スズ (IV)、及びスズ (IV) *tert*-ブトキシドであるが、これらの例に限定されない。好適なバナジウム塩の例は、塩化バナジウム (II)、塩化バナジウム (III)、塩化バナジウム (IV)、オキシ塩化バナジウム (V)、バナジウム (V) オキシトリエトキシド、バナジウム (V) オキシトリイソプロボキシド、バナジウム (III) アセチルアセトネート、及びバナジルアセチルアセトネートであるが、それらに限定されない。アンチモン又は酸化アンチモンを生成するのに好適なアンチモン塩の例は、酸化アンチモン、塩化アンチモン (III)、酢酸アンチモン (III)、アンチモン (III) エトキシド、塩化アンチモン (V)、アンチモン (III) メトキシド、アンチモン (III) ブトキシド、及びアンチモン (III) イソプロボキシドであるが、それらに限定されない。鉄塩は、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、硝酸鉄 (III)、炭酸鉄、及び酢酸鉄から選択されるが、それらに限定されない。アルミニウム塩は、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、及び塩化アルミニウムから選択されるが、それらに限定されない。ケイ素を含有する金属塩は、塩化ケイ素、ケイ素アルコキシド等から選択される。

【0080】

工程702では、金属塩を、溶液を形成する溶媒に溶解する。溶媒は、水とエタノール、メタノール、プロパノール、アセトン、及びそれらの組合せ等を含む有機溶媒との混合物である。 HCl 等の酸を金属塩の溶解を助けるために溶液に添加してもよい。

【0081】

金属塩を溶解した後、更なる炭素コーティング源として作用する有機化合物を溶液に溶解させる (工程704)。有機化合物を溶液に溶解させ、熱的炭化プロセスにて炭素へと分解する。エタノール又は水に溶解することができる有機化合物を使用することができる。好適な有機化合物の例は、スクロース、グルコース、及びポリエチレンアミン等のポリマーであるが、それらに限定されない。

【0082】

工程706では、次いで炭素質材料を、完全に酸化し、部分的に還元した酸化スズ SnO_z (式中、 z は $0 < z \leq 2$ の範囲である)を含む酸化スズ-炭素系コンポジットを形成する溶液に分散させた後、形成する。炭素材料は、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、カーボンオニ

10

20

30

40

50

オン、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素等である。

【0083】

工程708では、次いでプロピレンオキシド等の有機塩基を溶液に添加して、コロイド又はゲル形成（例えば、ゲル）を誘導する。有機塩基は金属イオンと錯体を形成することができ、錯体は水の添加により加水分解及び縮合反応を受けることができる。有機塩基は、プロピレンオキシド及びピリジンから選択されるが、それらに限定されない。ここで、有機塩基は、酸化スズのゲル形成を誘導するゲル化剤として作用するだけでなく、炭素コーティング用の炭素源ももたらす。有機塩基は溶液中のスズ及び他の金属イオンと錯体を形成して、コロイド又はゲル形成することができる。コロイド又はゲルの形成は、反応物の濃度を変えることにより制御される。連続生産にはコロイド溶液が好ましく、コロイド溶液は希釈反応物を使用することにより調製される。次いで、希釈溶液を多様なプロセスにより乾燥させることで、乾燥した固体生成物を得る。例えば、噴霧乾燥プロセスを用いて、希釈溶液を乾燥させ、溶媒をリサイクルすることができる。

10

【0084】

工程710では、溶液は比較的穏やかな温度（例えば、80～150）で或る期間、例えば12時間、乾燥させることで、溶媒を除去する。乾燥温度及び乾燥時間は変えることができる。工程712では、熱処理を乾燥した固体生成物に施す。乾燥した固体生成物を空气中又は不活性ガス中で加熱することで、物理的に又は化学的に結合した水を除去するとともに、コーティングされた有機分子を分解する。乾燥した固体生成物を加熱する温度は、有機分子を分解するために通例500超である。乾燥した固体生成物を加熱する温度は、乾燥した固体生成物を不活性ガス中で加熱する場合、広範な範囲を取ることができる。例えば、乾燥した固体生成物は、アルゴン中で約600～850超に加熱する。900を超えて加熱することで、金属スズ粒子の形成が起こり得る。不活性ガスは窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの組合せとすることができる。熱処理プロセス中、乾燥した固体生成物は分解して、金属/金属酸化物粒子を形成し、有機分が金属/金属酸化物粒子を被覆する炭素コーティング層となる。炭素コーティングは、金属/金属酸化物粒子の更なる成長を制限することができる。ゾルゲルプロセスにより生成される金属/金属酸化物粒子は、直径数ナノメートル～数百ナノメートルの範囲のナノスケールである。金属/金属酸化物粒子はナノ構造化酸化スズ系材料である。

20

【0085】

工程714では、ナノ構造化酸化スズ系材料をリチウム化することで、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を形成し、これをエネルギー貯蔵装置用の負極材料として負極に使用する。

30

【0086】

本発明の記載される実施形態では、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料をエネルギー貯蔵装置のフルセルにおいて試験する。リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、スズ粒子の破壊を防ぐのを助ける少なくとも1つのストレス緩衝成分を含み、これによりこの材料をサイクル中の容量の喪失が制限されたエネルギー貯蔵装置のフルセルへと作製することが可能となる。エネルギー貯蔵装置は、リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を負極材料として用いて形成される。リチウムイオンキャパシタは、短時間、例えば4秒以内に充電/放電し、何ら重大な容量の喪失を伴わずに数百サイクル又は数千サイクル、例えば140000サイクルに亘って安定である。さらに、本発明の記載される実施形態に開示されるリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を作製するプロセスは、大規模製造が制限された高エネルギーボールミル粉砕プロセスとは異なり大規模製造に適している。

40

【0087】

本発明の記載される実施形態を下記の実施例により更に説明する。

【実施例】

【0088】

実施例1：

50

$V_x SnO_z$ (式中、 x は0、 $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ 、又は1であり、 $0 < z \leq 2 + 5x/2$)

一連のサンプルを、高エネルギーボールミル粉碎を用いずソリッドステートプロセスにより調製した。第1のサンプル群は、様々な V/Sn モル比、例えば $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ 、及び $1/1$ の V/Sn 酸化物の混合物であった。サンプルは式 $V_x SnO_z$ (式中、 x は0、 $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ 、又は1であり、 $0 < z \leq 2 + 5x/2$)を有する。全てのサンプルにおいて O_z は全てのサンプルが酸化物であることを表す。 z 値は各サンプルで可変数であり、金属(例えば、 V 、又は Sn)の酸化状態に依存する。バナジウム及びスズの両方が完全に酸化されている場合、 z 値は $2 + 5x/2$ に等しく、バナジウム又はスズのいずれかが部分的に酸化されている場合、 z 値は $2 + 5x/2$ 未満となる。

10

【0089】

第1のサンプル群は全て同様の条件下で調製された。 V/Sn 混合酸化物の合成の一例では、 $22\text{ nm} \sim 43\text{ nm}$ の粒度の SnO_2 ナノ粒子及びバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)が水に分散されていた。 SnO_2 の好適な供給メーカーとしては、マサチューセッツ州ワードヒルにあるAlfa Aesarが挙げられる。 NH_4VO_3 の好適な供給メーカーとしては、ミズーリ州セントルイスにあるSigmaが挙げられる。次いで、分散溶液を低温、例えば約 $100 \sim 200$ で乾燥させた。乾燥粉末は乳棒を用いて粉碎した後、空気中において 800 で約9時間加熱した。次に、加熱した乾燥粉末を冷却し、乳棒を用いて粉碎した後、再び空気中において 900 で約9時間加熱した。

20

【0090】

これらのサンプルについてX線回折(XRD)パターンを収集した。これらのパターンから、酸化バナジウムが非晶質構造体として存在し得るか、又は図8Aに示されるように V/Sn モル比が $3/4$ 未満である場合に本調製条件下で酸化スズと良好な固体溶液を形成し得ることが分かる。

【0091】

2つのサンプル SnO_2 及び $V_{3/4}SnO_z$ をハーフセルの負極材料として比較した。ハーフセルの正極は、電極活物質(例えば、 SnO_2 又は $V_{3/4}SnO_z$)、カーボンブラック、及びポリマー結合剤のスラリーを銅箔上にコーティングすることにより作製した。負極はリチウム箔片であった。ガラス繊維ディスクをセパレータとして使用した。 EC/DEC (例えば、 $1/1$ の体積比)における1モルの $LiPF_6$ を電解質として使用した。一試験では、ハーフセルは5サイクルを 1 A/g で、5サイクルを 5 A/g で、5サイクルを 10 A/g で、及び最後に50サイクルを 1 A/g で充電/放電した。特に指定がないかぎり、電流密度は電極材料の総重量に基づき算出され、比容量は電極活物質(例えば、酸化スズ又は酸化バナジウムスズ)の電極材料の重量に基づいて算出した。

30

【0092】

サンプル SnO_2 及び $V_{3/4}SnO_z$ のサイクル安定性から、図8Bに示されるように酸化バナジウムの存在が50サイクル以内において酸化スズのレート特性又はサイクル安定性に大きく影響し得ないことが分かる。

【0093】

40

実施例2:

$Sb_x SnO_z$ (式中、 x は0、 $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ 、及び1であり、 $0 < z \leq 2 + 3x/2$)

第2のサンプル群は酸化アンチモンと酸化スズとの混合物であり、この混合物はバナジン酸アンモニウムの代わりに三酸化アンチモンを使用したこと以外は実施例1に記載のように酸化バナジウムと酸化スズとの混合物と同じ条件下で調製した。実施例2では、実施例1と同様に、全てのサンプルにおいて O_z は全てのサンプルが酸化物であることを表す。 z 値は各サンプルで可変数であり、金属(例えば、 Sb 、又は Sn)の酸化状態に依存する。アンチモン及びスズの両方が完全に酸化されている場合、 z 値は $2 + 3x/2$ に等しく、アンチモン又はスズのいずれかが部分的に酸化されている場合、 z 値は $2 + 3x/2$

50

2 未満となる。

【0094】

図9Aに示されるように、 $Sb_x SnO_z$ のXRDパターンから、少量のアンチモン（例えば、モル比で $Sb/Sn = 1/8$ ）の組込みにより単一の結晶相が得られたことが分かる。 SbO_2 に対応する第2の結晶相は、 Sb の増大とともに（例えば、モル比で $Sb/Sn = 1/4$ ）観察され、 SbO_2 由来のピークは Sb の更なる増大によって更に明らかとなった。

【0095】

酸化スズに対する酸化アンチモンの効果は、図9Bに示されるように $Sb_{1/2} SnO_z$ の電気化学的性能を SnO_2 と比較することにより説明された。酸化アンチモンを組み込むと、サイクル安定性は特に開始時において僅かに良好であったが、約22サイクル～50サイクルで悪化した。要約すると、酸化アンチモンを単独で組み込んでも、50サイクル以内では酸化スズのレート特性を大幅に改善することはできない。酸化アンチモンは開始時において酸化スズのサイクル安定性を改善することができるが、その後容量は低下し得る。

【0096】

しかしながら、酸化アンチモンを組み込んでも、酸化スズのサイクル安定性を大幅に改善することはできず、これは一部、XRDパターンから明らかなようにソリッドステートプロセスから得られる不均質な混合物によるものであり得る。

【0097】

実施例3：

$V_x Sb_{1/2} SnO_z$ （式中、 x は $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ 、及び1であり、 $0 < z \leq 2.75 + x/2$ ）

酸化バナジウム/酸化アンチモン/酸化スズ混合物群を、ソリッドステートプロセスから、酸化スズナノ粒子、三酸化アンチモン、及びバナジン酸アンモニウムを前駆体として使用することにより調製した。これらの混合物は $V_{1/8} Sb_{1/2} SnO_z$ 、 $V_{1/4} Sb_{1/2} SnO_z$ 、 $V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_z$ 、 $V_{3/4} Sb_{1/2} SnO_z$ 、及び $V Sb_{1/2} SnO_z$ と特定されている。実施例3では、実施例1と同様に、全てのサンプルにおいて O_z は全てのサンプルが酸化物であることを表す。 z 値は各サンプルで可変数であり、金属（例えば、 V 、 Sb 、又は Sn ）の酸化状態に依存する。バナジウム及びスズの両方が完全に酸化されている場合、 z 値は $2.75 + x/2$ に等しく、バナジウム又はスズのいずれかが部分的に酸化されている場合、 z 値は $2.75 + x/2$ 未満となる。

【0098】

これらの混合物についてのXRDパターンを図10Aに示す。酸化バナジウムを用いない場合、この混合物は SnO_2 及び SbO_2 に帰属される2つの結晶構造を含んでいた。少量の酸化バナジウムを組み込むと（例えば、 $V/Sn = 1/8$ ）、 SbO_2 由来のピークはほとんど消失し、全てのピークは SnO_2 と類似する単一の結晶構造から特定することができ、このことは非常に良好な固体溶液が形成されたことを示唆している。酸化バナジウムを増大させても実質的な相分離は観察されなかった。約 52° でのピークは、サンプル $V_{1/2} Sb_{1/2} SnO_z$ 、 $V_{3/4} Sb_{1/2} SnO_z$ 、及び $V Sb_{1/2} SnO_z$ において2つのピークに分割され、このことは固体溶液が完全に形成されなかったことを示唆している。それにもかかわらず、酸化バナジウムを組み込むことで、酸化アンチモンと酸化スズとの間の固体溶液の形成が改善された。

【0099】

酸化バナジウム由来のピークは、酸化バナジウムの高充填下（例えば、 $V/Sn = 1/1$ ）では観察されなかった。これに対して、図8Aに示されるように酸化バナジウムのピークは、同じバナジウム/スズのモル比の酸化バナジウム/酸化スズの混合物において観察された。このことは、酸化アンチモンの存在が酸化バナジウムと酸化スズとの間の固体溶液の形成を改善することもできることを示唆している。換言すると、酸化バナジウム及

び酸化アンチモン両方の存在が酸化スズとの固体溶液の形成に有益であり得る。

【0100】

$V_{x/2}Sb_{1/2}SnO_z$ のサイクル安定性を図10B及び図10Cに示す。データは全て1A/gで収集し、容量は充電プロセスから算出した。酸化バナジウムを増大させると、混合酸化物の容量は低減し、これは酸化バナジウムが試験条件下において電気化学的に活性であることから期待されるものである。酸化バナジウムを組み込むことで、 $Sb_{1/2}SnO_{11/4}$ のサイクル安定性が明らかに改善する。図10Cに示されるように、少量の酸化バナジウム（例えば、 $V/Sn = 1/8$ ）を組み込んで、50サイクル後の容量の喪失は約13%から約3%に低減する。酸化バナジウムを増大させると、混合酸化物の初期容量喪失は僅かに大きくなるが、全て50サイクル以内に安定となる。これに対し、 $Sb_{1/2}SnO_{11/4}$ の容量は50サイクル以内に継続して低減した。そのため、酸化バナジウムを組み込むことで、 $Sb_{1/2}SnO_{11/4}$ のサイクル安定性が明らかに改善し、この改善は酸化バナジウム又は酸化アンチモンのいずれかを単独で酸化スズに添加した場合よりもはるかに良好であった。

10

【0101】

例として、図8A～図8Cにおいて説明されるように、酸化バナジウム及び酸化アンチモンと酸化スズとを組み合わせることでV/Sb/Sn混合酸化物を作製することで利点が生じた。

【0102】

実施例4:

20

炭素でコーティングした酸化スズ-HPB-45系コンポジット

酸化スズ-炭素コンポジット材料におけるアンチモン及びバナジウムの効果を説明するのに4つのサンプルを調製した。新日本石油株式会社(Nippon Oil)製のHPB-45をコンポジットにおける炭素質材料として使用した。

【0103】

炭素をコーティングした SnO_z -HPB-45、 $V_{1/2}SnO_z$ -HPB-45、 $Sb_{1/2}SnO_z$ -HPB-45、及び $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_z$ -HPB-45を、プロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスから調製した。実施例4では、実施例1と同様に、全てのサンプルにおいて O_z は全てのサンプルが酸化物であることを表す。 z 値は各サンプルで可変数であり、金属（例えば、V、Sb、又はSn）の酸化状態に依存する。各々のサンプルは約20wt%のHPB-45を含み得る。

30

【0104】

$V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_z$ -HPB-45についての1つの典型的な合成では、1.57gの VCl_3 、2.28gの $SbCl_3$ 、5.21gの $SnCl_4$ 、及び2mlのHCl（約35.5%）をエタノール（24g）と水（8g）との混合物に溶解した。1.35gのHPB-45を攪拌しながら上記の溶液に分散させた。11.2gのプロピレンオキシドを分散液に1滴ずつ投入した後、ゲルを形成した。ゲルをホットプレート（例えば、100～150℃）上で乾燥させた。乾燥したゲルを最後に600℃のアルゴン中で10時間加熱して、炭素をコーティングした $V_{1/2}Sb_{1/2}SnO_z$ -HPB-45コンポジットを得た。このプロセスでは、プロピレンオキシドは、ゲル化剤及び炭素源の両方として作用した。プロピレンオキシドは金属イオン（例えば、 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 、及び V^{3+} ）との錯体を形成することができ、この錯体を600℃のアルゴン中で作製したままの生成物を加熱することにより炭化した。他のサンプルを同様の条件下で合成した。

40

【0105】

これらのサンプルのXRDパターンを図11Aに示す。 SnO_z -HPB-45のパターンは SnO_2 のものと同じであるが、結晶サイズははるかに小さい。約 26.6° （2 θ ）でのピークから推定される平均結晶サイズは約6.0nmである。ここで、 n はブラッグの法則 $n = 2d \sin \theta$ （式中、 n は整数であり、 θ は波長であり、 d は原子間隔である）に従った回折角である。この結晶サイズは酸化スズ粒子のものである。HPB-

50

45は、グラファイトと同じでサイズがはるかに大きいことが期待される。アンチモンを組み込むことで、パターンは3つの追加のピークを示し、これらはSb及びSnSbとして特定された。Sbの存在は、600で加熱した後に得られた粉末の外観によっても示唆されている。銀色に輝く粒子が黒色の粉末中に観察され、これは金属粒子の存在を示唆している。バナジウムを組み込んだ場合、パターンは SnO_2 -HPB-45と類似のものとなる。バナジウム又は酸化バナジウム由来の結晶構造は観察されなかった。このことは、形成されるバナジウム種が非晶質であったか、又は形成されるバナジウム種が酸化スズへと拡散され、固体溶液を形成したことを示唆している。 $\text{V}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45における酸化スズの平均結晶サイズは約6.4nmであった。アンチモン及びバナジウムの両方の存在下において、パターンは複雑な(tricky)ものとなり得る。XRDパターンはサンプルごとに異なり得る。金属アンチモン由来のピークは約 $28^\circ(2\theta)$ では明らかである場合も又はそうでない場合もあり、 SnO_2 由来のピークは全てのサンプルで存在していた。

【0106】

これらの酸化物-HPB-45コンポジットの電気化学的性能を図11Bに示す。炭素コーティング及びHPB-45を用いることで、 SnO_2 -HPB-45コンポジットは純粋な SnO_2 ナノ粒子よりもはるかに良好なサイクル安定性を示す。容量の保持は、図8Bに示されるように酸化スズナノ粒子で85%であったのに対し酸化スズ-HPB-45コンポジットで50サイクル後に約97%であった。100サイクル後であっても約91%の容量の保持が得られた。アンチモンを組み込むことで、比容量は低減し、これはアンチモンがサイクル電圧範囲において活性ではないことから予測されるものである。Sbを組み込んだ SnO_2 -HPB-45のサイクル安定性は明らかに改善されなかったが、これはSbが SnO_2 との良好な固体溶液を形成しなかったためであり得る。これは、図11Aに示されるようにXRDパターンから明らかであり得る。興味深いことに、バナジウムの添加により、 SnO_2 -HPB-45のサイクル安定性が明らかに改善した。約94%又は98%の容量の保持は、それぞれ $\text{V}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45又は $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45で100サイクル後に達成することができる。

【0107】

図11A～図11Cは、ナノ構造化酸化スズ-炭素コンポジットをゾルゲルプロセスから直接作製することができることを示す。酸化バナジウムを組み込むことで、酸化スズ-炭素コンポジットのサイクル安定性を改善することができる。一例として、酸化バナジウムを組み込むことで100サイクル後の容量の保持は約91%から約94%に増大した。

【0108】

実施例5：

$\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45コンポジット

$\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45コンポジットを、プロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスから調製した。1つの典型的なプロセスでは、10.1グラムの硝酸鉄九水和物及び17.5グラムの塩化スズ五水和物をエタノールに溶解した。次いで、2.9gのHPB-45を攪拌しながら溶液中に分散させ、それをプロピレンオキシド(40.0g)及び水(4.0g)の溶液とともに添加した。次に、混合物を攪拌しながらホットプレート上で乾燥させた。乾燥した粉末を最後に650のアルゴン中で10時間加熱した。

【0109】

$\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45のXRDパターンを図12Aに示す。 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45とは異なり、 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45のXRDパターンは金属スズ由来の鋭いピークを示す。スズ以外に、コンポジットは鉄スズ酸化物(例えば、 $\text{Fe}_{5/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_4$)も含んでいた。

【0110】

$\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45及び $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45の代表的な定電流充電/放電曲線を図12B及び図12Cにおいて比較した。全てのデータ

を 1 A/g の充電 / 放電速度で 1 モルの LiPF_6 を電解質として用いたハーフセルにおいて収集した。図 12 B には 2 つのサンプル間の放電曲線の差を示す。主な差は $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ では約 0.35 V に平坦域があることであり、この平坦域は $\text{Li}_{7/3}\text{Sn}$ の合金形成（例えば、 $\text{LiSn} - \text{Li}_{7/3}\text{Sn}$ ）に相当するものであった。平坦域はスズ電極でも観察されたが、これは $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ の平坦域がコンポジットにおける金属スズに起因するものであることを示唆している。 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ には平坦域が存在しないが、これはリチウム合金化プロセスを酸化リチウムの存在により遅らせることができることを示唆している。これにより異なる相間の比較的円滑な移動をもたらすことができ、このことは $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ の組成と一致する。サンプル $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ は、金属スズの代わりに SnO_2 を含むものである。放電曲線と同様に、 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ では充電曲線においても約 0.61 V に平坦域が存在し、これは $\text{Li}_{7/3}\text{Sn}$ の脱合金化プロセス（例えば、 $\text{Li}_{7/3}\text{Sn} - \text{LiSn}$ ）に相当するものである。これにより、サンプル中の金属スズの存在を確認することができる。

【0111】

この実施例は、酸化状態の異なるスズを、前駆体を変えることにより同じプロピレンオキシドを使ったゾルゲルプロセスから作製することができることを示す。作製される $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45$ は、ハーフセルにおいて良好な容量（例えば、 1 A/g で約 210 mAh/g ）を示した。この材料を基にするリチウムイオンキャパシタは高レート特性及び優れたサイクル安定性（例えば、 30000 サイクルに亘る容量の喪失が 20% 以下）を示し、これを下記実施例 9 に記載する。

【0112】

図 12 A ~ 図 12 C から金属スズをゾルゲルプロセスから得ることができることが分かる。金属スズを含有する電極材料は、酸化スズ系電極材料とは異なる電圧プロファイルを示した。電圧の平坦域は図 12 B に示されるように金属スズを含有する材料ではリチウム挿入プロセス中、 Li/Li^+ に対して約 0.35 V に見られ、平坦域は図 12 C に示されるようにリチウム抽出プロセス中、 Li/Li^+ に対して約 0.61 V である。

【0113】

実施例 6：

活性炭 / $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ 高速リチウムイオンキャパシタ

リチウムイオンキャパシタを、活性炭（例えば、 $\text{CEP}21\text{k}$ ）を正極活物質として、及び $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子を負極活物質として使用することによりポーチセルとして調製した。 $\text{CEP}21\text{k}$ の好適な供給メーカーとしては、大韓民国にある GSCA Itex が挙げられる。 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子は、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4 - \text{HPB} - 45$ コンポジットを 600°C の空气中で 4 時間加熱することにより調製した。正極は、 $\text{CEP}21\text{k}$ ($70 \text{ wt}\%$)、カーボンブラック（例えば、 $\text{VXC} - 72$ 、 $24 \text{ wt}\%$)、及びカルボキシメチルセルロースナトリウム (cmc 、 $6 \text{ wt}\%$) のスラリーを、広げたアルミニウム箔上にコーティングすることにより作製した。膜厚は活性炭層で約 $56 \mu\text{m}$ であった。負極は、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子 ($84 \text{ wt}\%$)、カーボンブラック（例えば、 Super P 、 $10 \text{ wt}\%$)、 cmc ($2 \text{ wt}\%$)、及びスチレンブタジエンゴム (SBR 、 $4 \text{ wt}\%$) のスラリーを、広げた銅メッシュ上にコーティングすることにより作製した。電気化学的に活性な層の膜厚は約 $25 \mu\text{m}$ であった。フルセルについて、負極活物質（例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ）と正極活物質（例えば、 $\text{CEP}21\text{k}$ ）との質量比は 0.62 であり、両電極の電極材料（例えば、活物質、カーボンブラック、及び結合剤）の総充填量は 73.8 mg であった。

【0114】

初めに、負極を、リチウム箔片を用いてリチウム化した。次いで、ポーチセルを様々な充電 / 放電速度にて $1.5 \text{ V} \sim 3.8 \text{ V}$ の電圧範囲で試験した。図 13 A に示されるように、ラグーンプロットから、キャパシタのエネルギー密度は低い充電 / 放電速度で約 88 Wh/kg であり、 20 kW/kg の電力密度でもエネルギー密度は約 36 Wh/kg で

あることが分かる。ラゴンプロットは、様々なエネルギー貯蔵装置の性能の比較に使用されるプロットであり、エネルギー密度の値 (Wh/kg 単位) が電力密度 (W/kg 単位) に対してプロットされる。図 13B は、1つのサイクルからの代表的な定電流充電/放電曲線を示す。キャパシタは約 $25 \text{ Wh}/\text{kg}$ のエネルギー密度という適切な出力で 4 秒以内に充電/放電され、これは充電/放電に数十分を要する従来のリチウムイオン電池よりもはるかに速い。これにより、酸化スズ系材料を高速用途に使用することができることが確認される。

【0115】

作製されるリチウムイオンキャパシタのサイクル安定性を、相当量のエネルギー密度を使用することができるように比較的速い充電/放電速度を用いることにより評価した。セルは、図 13C に示されるように約 76 秒で充電/放電した。この速度において、負極での電流に依存する電圧の低下はごく僅かであり、これは酸化スズ系電極膜のイオンの移動及び電子の移動の両方に対する抵抗が低いことを示唆している。負極はサイクルの初期段階にて $0.16 \text{ V} \sim 0.67 \text{ V}$ でサイクルした。この電圧範囲では、負極材料におけるスズ粒子はサイクル中、180%と高い体積変化を受け得る。スズからのこの大きい体積変化を受けて、作製されるポーチセルは酸化スズ系負極にとって驚くほど安定である 20%の容量喪失を伴い約 9000 サイクルの間安定であった。

【0116】

図 13A ~ 図 13D から、作製される $\text{CEP}21\text{k}/\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ポーチセルは 4 秒以内に充電/放電することができ、酸化スズ系電極材料にとって非常に素晴らしいものである約 80%の容量喪失を伴い 9000 サイクルに亘って安定であることができることが分かる。このことにより、炭素を含まない $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ナノ粒子が高速用途にとって安定であり得ることが分かる。

【0117】

実施例 7 :

活性炭/ $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ -HPB-45 ($0 < z \leq 4$) 高速リチウムイオンキャパシタ

1つのセルを $\text{CEP}21\text{k}$ 及び $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ -HPB-45 (約 20 wt% の HPB-45) から作製した。この膜は、スラリーを広げた金属箔上にコーティングすることにより調製した。正極上の多孔質膜の組成は、約 $60 \mu\text{m}$ の膜厚を伴い $\text{CEP}21\text{k}$ (70 wt%)、 $\text{VXC}-72$ (24 wt%)、及び cmc (6 wt%) であった。負極上の多孔質膜の組成は、約 $36 \mu\text{m}$ の膜厚を伴い $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ -HPB-45 (84 wt%)、10 wt% のカーボンブラック (例えば、Super P)、2 wt% の cmc 、及び 4 wt% の SBR であった。負極活物質 (例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ -HPB-45) と正極活物質 (例えば、 $\text{CEP}21\text{k}$) との質量比は 0.94 であった。

【0118】

ポーチセルのラゴンプロットを図 14A に示す。セルのエネルギー密度は低速で約 $8 \text{ Wh}/\text{kg}$ であり、これは実施例 6 で述べられた $\text{CEP}21\text{k}/\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ セルと同じものである。高速 (例えば、電力密度: $18 \text{ kW}/\text{kg}$) では、エネルギー密度は $39 \text{ Wh}/\text{kg}$ であり、これも $\text{CEP}21\text{k}/\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ セルの値と同様のものではあった。負極材料及び質量比の差を考慮すると、2つのセルの性能が同様であったことが分かったことは興味深い。作製されるリチウムイオンキャパシタは、図 14B に示されるようにリチウムイオン電池よりもはるかに速く、二重層キャパシタと同程度の約 4.5 秒で充電/放電した。

【0119】

図 14C に示されるように比較的速い速度 (約 90 秒又は 40 C) でサイクルした場合、作製されるリチウムイオンキャパシタは約 20%の容量喪失を伴い 7200 サイクルの間安定な、優れたサイクル安定性を示した。しかしながら、作製されるリチウムイオンキャパシタのサイクル安定性は、0.62 という負極活物質/正極活物質の質量比で、更

10

20

30

40

50

にはより多くの負極材料を作製されるセルに使用した場合、例えば 0.94 という負極活物質 / 正極活物質の質量比でこれまでの $\text{CEP}21\text{k} / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ セルのサイクル安定性よりも僅かに低かった。 $\text{CEP}21\text{k} / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ セルにおける負極は Li / Li^+ に対して $0.16\text{V} \sim 0.67\text{V}$ でサイクルし、作製されるリチウムイオンキャパシタの負極は Li / Li^+ に対して $0.05\text{V} \sim 0.47\text{V}$ でサイクルした。サイクル安定性の差は負極での異なる体積変化によるものであり得る。

【0120】

別のフルセルを活性炭 P2 - 15 から作製した。P2 - 15 の好適な供給メーカーとしては、ワシントン州シアトルにある EnerG2 が挙げられる。P2 - 15 は、 $\text{CEP}21\text{k}$ よりも容量が低いが、 $\text{CEP}21\text{k}$ よりも速度能が良好である。正極は、P2 - 15 (76 wt %)、カーボンブラック (例えば、VXC - 72、16 wt %)、及び cmc (8 wt %) のスラリーを広げた Al メッシュ上にコーティングすることにより作製した。膜厚は活性炭層で約 $43\text{ }\mu\text{m}$ であった。負極は、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ - HPB - 45 (84 wt %)、10 wt % のカーボンブラック (例えば、Super P)、2 wt % の cmc、及び 4 wt % の SBR のスラリーを広げた銅メッシュ上にコーティングすることにより作製した。膜厚は酸化スズ層で約 $36\text{ }\mu\text{m}$ であった。フルセルにおいて、負極活物質 (例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ - HPB - 45) と正極活物質 (例えば、P2 - 15) との質量比は 1.45 であった。

【0121】

作製されるキャパシタのラグーンプロットは、図 15 A に示されるように $\text{CEP}21\text{k} / (\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45)$ セルよりも良好なレート特性を示している。低い充電 / 放電速度では、エネルギー密度は、 $\text{CEP}21\text{k} / (\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45)$ の 88 Wh/kg よりもはるかに小さい約 59 Wh/kg であった。P2 - 15 の容量は $\text{CEP}21\text{k}$ よりもはるかに小さかったことから、期待されるエネルギー密度はより小さい。しかしながら、主に P2 - 15 の高いレート特性のために、電流キャパシタ (すなわち、P2 - 15 / $(\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45)$) のエネルギー密度は、 $\text{CEP}21\text{k}$ (例えば、 $\text{CEP}21\text{k} / (\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4)$) 及び $\text{CEP}21\text{k} / (\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45)$ から作製した 2 つの作製されるキャパシタよりも良好な 22 kW/kg の電力密度で約 39 Wh/kg (66 % のエネルギー密度の保持) であった。他の作製されるリチウムイオンキャパシタと同様に、電流キャパシタは数秒 (4 秒) 以内に充電 / 放電することができ、このことから、図 15 B に示されるようにリチウム化した酸化スズ系電極材料の良好なレート特性が確認される。

【0122】

作製されるキャパシタ (例えば、P2 - 15 / $(\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2 - \text{HPB} - 45)$) は、図 15 C に示されるように速い充電 / 放電速度で優れたサイクル安定性を示す。容量の喪失は、75 C (48 秒) という速い充電 / 放電速度では少なくとも 14000 サイクル後にも観察されなかった。このことから、リチウム化した酸化スズ系負極材料を、優れたサイクル安定性を有する高速リチウムイオンキャパシタに使用することができることが明らかとなり、これはサイクル中のスズ粒子の体積変化が不可避であることからスズ系電極材料にとって驚くべきことである。

【0123】

図 14 A ~ 図 14 D から、作製される $\text{CEP}21\text{k} / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4 - \text{HPB} - 45$ ポーチセルは 4.5 秒以内に充電 / 放電することができ、72000 サイクルに亘って安定であることが分ける。このことにより、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ - 炭素コンポジットを、優れたサイクル安定性を有する高速用途に使用することができることが分ける。図 15 A ~ 図 15 D から、作製される P2 - 15 / $(\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4 - \text{HPB} - 45)$ ポーチセルは 4 秒以内に充電 / 放電することができ、何ら容量の喪失を伴うことなく 140000 サイクルに亘って安定であることが分ける。このことにより、負極材料 (例えば、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4 - \text{HPB} -$

45) は、サイクル中のスズの利用を制限した場合に非常に安定であることができることが分かる。

【0124】

実施例8：

活性炭 / $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 リチウムイオンキャパシタ

リチウムイオンキャパシタは、CEP21kを正極材料として及び $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 (例えば、約20wt%のHPB - 45) コンポジットを負極材料として使用することにより作製する。 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 は、スズ、鉄スズ酸化物、及びHPB - 45 を含む混合物である。この材料の合成及び特徴は上記実施例5に述べられている。

10

【0125】

正極は、CEP21k (70wt%)、VXC - 72 (24wt%)、cmc (6wt%) のスラリーを広げたアルミニウムメッシュ上にコーティングすることにより作製する。乾燥した活性炭層の膜厚は約56 μm である。負極は、 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 (84wt%)、Super P (10wt%)、cmc (2wt%)、及びSBR (4wt%) のスラリーを広げた銅 (Cu) メッシュ上にコーティングすることにより作製する。乾燥した $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 層の膜厚は約32 μm である。負極活物質 (例えば、 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45) と正極材料 (例えば、CEP21k) との質量比は1.58である。

【0126】

20

作製された他のキャパシタと同様に、電流キャパシタは、図16Bに示されるように、適度なエネルギー密度の出力を伴い約4秒以内に充電/放電することができる。このキャパシタのエネルギー密度は、図16Aに示されるように、低速でCEP21k / ($\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45) キャパシタの値 (88 Wh / kg) よりも小さい約64 Wh / kg である。高速 (例えば、20 kW / kg の電力密度) では、図16Aに示されるようにエネルギー密度は20 Wh / kg である。低速及び高速でのエネルギー密度は、CEP21k / ($\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45) セルのエネルギー密度よりも小さい。この差は負極材料に起因するものであり得る。 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 及び $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45 の両方が同様の条件下でLi / Li⁺ に対して0.1 V ~ 1.0 V でサイクルする場合、 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 (210 mAh / g) の比容量は、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45 の比容量 (238 mAh / g) と同様である。 $\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_x$ - HPB - 45 の容量は、0.60 V 未満でサイクルする場合、 LiSn - $\text{Li}_{7/3}\text{Sn}$ のプロセスが可逆的であり得ないことから、非常に小さくなる。負極での最大電位は、図17Bに示されるように、キャパシタを3.75 A / g でサイクルする場合、約0.53 V であった。負極でのスズの利用効率が小さいことから、作製されるキャパシタは、CEP21k / ($\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45) セルよりも更に良好なサイクル安定性を示す。その容量は、スズ系負極にとって驚くほど良好な30000サイクル後に約20%低下した。この実験から、V - Sb - Sn 混合酸化物以外のスズ又は酸化スズ系材料も、顕著なサイクル安定性を有する高速リチウムイオンキャパシタに使用することができることが分かる。

30

40

【0127】

図16A及び図16B並びに図17A ~ 図17Cから、作製されるCEP21k / ($\text{Fe}_{1/2}\text{SnO}_z$ - HPB - 45) ポーチセルは4秒以内に充電/放電することができ、30000サイクルに亘って安定であることができることが分かる。これにより、負極材料は金属スズ粒子を含有している場合であっても極めて安定であり得ることが分かる。またこれにより、スズ系材料は長いサイクル安定性を有する高速用途にも使用することができることが分かる。

【0128】

実施例9：

50

$\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ 高速リチウムイオン電池

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、リチウムイオンキャパシタ用の負極材料として高レート特性及び良好なサイクル安定性を示す。これらの材料は高レート（又は高出力）リチウムイオン電池にも使用した。市販の LiMn_2O_4 のレート特性には制限があるため、作製されるリチウムイオン電池のレート特性は作製されるリチウムイオンキャパシタのレート特性ほど良好ではなかったが、依然当該技術分野で既知の高出力リチウムイオン電池と同程度である。作製されるリチウムイオン電池は何ら容量の喪失を伴わずに20000サイクルの間安定であり、これは従来のリチウムイオン電池よりもはるかに安定である。

【0129】

LiMn_2O_4 は、室温でのサイクル安定性及びレート特性が良好であることから、正極活物質として使用した。ポーチセルを、Alをドーブした LiMn_2O_4 を正極材料として、及び $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ を負極材料として用いて組み立てた。 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ は、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_2$ -HPB-45を600の空气中で4時間加熱することにより作製した。酸化スズ系電極材料を LiMn_2O_4 でサイクルする前にリチウム箔を用いて放電させることにより酸化スズ系電極材料をリチウム化する。

【0130】

LiMn_2O_4 (80wt%)、VXC-72 (10wt%)、及びPVDF (10wt%)のペーストを正極として銅メッシュ上にコーティングする。乾燥した LiMn_2O_4 層の膜厚は約33 μm である。負極は $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ (84wt%)、Super P (10wt%)、cmc (2wt%)、及びSBR (4wt%)を含むペーストをアルミニウム箔上にコーティングすることにより作製する。乾燥した $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ 層の膜厚は約15 μm である。ポーチセルは、0.41という負極活物質（すなわち、 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ ）と正極活物質（すなわち、 LiMn_2O_4 ）との質量比で2つの電極から作製する。

【0131】

フルセルを2.5V~4.0Vで様々な速度にてサイクルする前に、ポーチセルにおける負極をリチウム化する。作製されるリチウムイオン電池は、同じ負極材料を使用してもリチウムイオンキャパシタと比べてレート特性が低い。エネルギー密度は比較的速い速度（例えば、図18Aに示されるように電力密度：5.9kW/kg）であっても4Wh/kgであり、これはCEP21k/ $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ キャパシタのレート特性（例えば、20kW/kgで36Wh/kg）よりもはるかに低い。高速の容量損失は、 LiMn_2O_4 の速度制限によるものであると考えられる。抵抗は、図18Bに示されるように高速リチウムイオン電池を2.2A/gで充電/放電する場合に既に約0.9Vである。これに対して、電流に依存する電圧の低下は図13Bに示されるように LiMn_2O_4 をCEP21kに置き換える場合に、はるかに高い電流密度（12.2A/g）で約0.7Vである。

【0132】

しかしながら、高速リチウムイオン電池は、図18Cに示されるように約45C（例えば、80秒）と高速で優れたサイクル安定性を有する。高速リチウムイオン電池は何ら実質的な容量の喪失を伴わずに少なくとも20000サイクルの間安定しており、これは市販のスズ系リチウムイオン電池で報告されているサイクル安定性よりもはるかに良好である（Donald Foster, Jeff Wolfenstine, Jeffrey Read, and Jan L. Allen; Performance of Sony's Alloy Based Li-ion Battery; ARL-TN-0319; U.S. Army Research Laboratory: Adelphi, MD, 2008）。市販のリチウムイオン電池は、200サイクル以内にその容量の10%を失う。作製されるリチウムイオン電池の並外れたサイクル安定性は、一部負極についての電圧範囲が制限されるためである。負極は、図18Dに示されるように0.33V~0.87Vでサイクルする。この電圧範囲では、純粋なスズ粒子の体積変化は170%であり得る。この比較的大きい体積変化から、リチウム化したナノ構造化 $\text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ を含む負極が20000サイクルに亘って安定なままであり得ることは

10

20

30

40

50

驚異的なことである。

【0133】

$\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ 高速リチウムイオン電池は、リチウム化した酸化スズ系材料を優れたサイクル安定性で高速リチウムイオン電池に使用することができることを示している。

【0134】

図18A～図18Dから、作製される $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{V}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{SnO}_4$ リチウムイオンポーチセルは、高い充電/放電速度で少なくとも20000サイクルの間安定であり得ることが分かる。これにより、混合酸化スズ負極材料を、優れたサイクル安定性で高速リチウムイオン電池に使用することができることが分かる。

10

【0135】

要約すると、高速リチウムイオンキャパシタ及び高速リチウムイオン電池を含む高速エネルギー貯蔵装置は、記載される実施形態において開示されたリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を使用することにより所望のサイクル安定性を達成することができる。作製されるリチウムイオンキャパシタは適切なエネルギー密度の出力を伴い5秒（例えば、720℃）以内に充電/放電し、数万サイクルの間安定であり、これはサイクル中スズの体積変化が不可避であることを考慮するとスズ系電極材料にとって重要なことである。純粋な $\text{V} / \text{Sb} / \text{Sn}$ 混合酸化物及び炭素コーティング酸化スズ - HPB - 45系コンポジットは両方とも高速用途の負極材料として適している。

【0136】

20

本発明の記載される実施形態は、長いサイクル安定性を有する高速リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン電池用の事前にリチウム化したスズ系負極材料の適用に関するものである。本発明では明らかにしていないが、これらの材料は、スズ系負極活物質が低い充電/放電速度でより安定であることが期待されることから、良好なサイクル安定性で低速用途に使用することができる。

【0137】

原則として、同じ概念を他のアルカリ金属又は金属イオンキャパシタ及び電池（例えば、ナトリウムイオンキャパシタ、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオンキャパシタ、及びマグネシウムイオン電池）に適用することができる。リチウムイオンの代わりにナトリウムイオンを用いて、スズ系材料を挿入（例えば、ドーブ）することで、スズ系材料をエネルギー貯蔵装置における電極活物質として使用する前に最初の不可避の容量喪失を制限する。次いで、ナトリウムイオンを事前にドーブしたスズ系材料を、ナトリウム塩を含むナトリウムイオンエネルギー貯蔵装置における負極材料として使用することができる。 Na^+ のイオンサイズが Li^+ よりも大きいことから、ナトリウムイオンキャパシタ又はナトリウムイオン電池は、対応するリチウムイオンキャパシタ又はリチウムイオン電池よりも速度性能が低いことが予測され得る。

30

【0138】

事前リチウム化を本発明の或る特定の実施形態に組み込むことで、1回目の充電/放電サイクル中の不可避の大きな容量喪失を低減する。実証されているわけではないが、原則として、不可避の容量喪失の低減を助けることができる他の技法も、スズ系負極材料に使用することができる。例えば、1回目の充電/放電サイクル中、不可避の容量喪失が大きい正極活物質を使用することが可能であり得る。これらの材料は1回目のサイクル中、還元（すなわち、放電）プロセスよりも酸化（すなわち、充電）プロセスではるかに多いリチウムイオンを放出する。 Li_2NiO_2 等の材料を正極活物質として使用することができる。酸化の際にリチウムイオンを放出することができる電解質添加剤を使用して、スズ系材料の1回目のサイクル中の不可避の容量喪失の低減を助けることも可能であり得る。

40

【0139】

本発明は、例えば幾つかの実施形態及び実施例を用いて記載されている。

【0140】

少なくとも1つの実施形態は、イオンを貯蔵及び放出する材料を含む正極と、事前にリ

50

チウム化したナノ構造化スズ系材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるエネルギー貯蔵装置を含む。

【0141】

エネルギー貯蔵装置はリチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン電池を包含し得る。

【0142】

少なくとも1つの実施形態は、炭素質材料を含む正極活物質と、事前にリチウム化したナノ構造化スズ系材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるリチウムイオンキャパシタを含む。

【0143】

リチウムイオンキャパシタは、導電性基板を有する正極を備えることができる。導電性基板としては、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、チタン、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、又は導電性ポリマー等の導電性物質群から作製されたプレート、シート、ホイール、メッシュ、拡張メッシュ、フェルト、及び発泡体を挙げることができる。

【0144】

リチウムイオンキャパシタは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、又はより好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 3500\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積の炭素質材料である正極活物質を備えることができる。炭素膜としては活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック、炭素ナノ粒子、又は炭素ナノ結晶を挙げることができる。

【0145】

リチウムイオンキャパシタは、高速用途のために約 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さの電極活物質層を有する正極を備えることができる。

【0146】

リチウムイオンキャパシタにおける負極活物質と正極活物質との質量比は、高速用途のために約 $1/3 \sim 3/1$ 、又はより好ましくは約 $1/2 \sim 2/1$ の範囲とすることができる。

【0147】

少なくとも1つの実施形態は、炭素質材料を含む正極活物質と、式 $V_x S b_y S n O_z$ （式中、 x は $0.01 \sim 2.0$ であり、 y は $0.01 \sim 2.0$ であり、 z は $0 < z \leq (5x + 3y + 4)/2$ である）を有するリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるリチウムイオンキャパシタを含む。

【0148】

少なくとも1つの実施形態は、炭素質材料を含む正極活物質と、 $S n O_z$ /炭素コンポジット（ここで、 z は $0 < z \leq 2$ である）を有するリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるリチウムイオンキャパシタを含む。

【0149】

少なくとも1つの実施形態は、炭素質材料を含む正極活物質と、リチウム化したナノ構造化 $S n$ /炭素コンポジットを含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるリチウムイオンキャパシタを含む。

【0150】

少なくとも1つの実施形態は、ファラデー過程によりエネルギーを貯蔵する正極活物質と、事前にリチウム化したナノ構造化スズ系材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるリチウムイオン電池を含む。

【0151】

リチウムイオン電池は、インターカレーション/デインターカレーションプロセスによりリチウムイオンを貯蔵/放出することができるリチウムインターカレーション材料を有する正極を備えることができる。正極は、電気化学的に活性な層及び導電性基板を含むことができる。電気化学的に活性な層は、リチウムイオン電池用の既存のカソード材料、例

10

20

30

40

50

例えば LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$; $M: \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)、 LiV_3O_8 、及び LiVPO_4F から選択することができるリチウムインターカレーション材料を含むことができる。電気化学的に活性な層は、 FePO_4 、 V_2O_5 、又は MnO_2 を有するリチウム化していない材料を含むことができる。

【0152】

リチウムイオン電池は、硫黄を有する正極を備えることができる。炭素 - 硫黄コンポジットは電極膜の導電性を良好にするのに一般的に使用することができる。

【0153】

リチウムイオン電池は、酸素の還元プロセス若しくは酸化物の酸化プロセスのいずれか、又はその両方を触媒することができる少なくとも1つの空気触媒を有する正極を備えることができる。

【0154】

リチウムイオン電池は、変換反応によりリチウムイオンと相互作用する金属フッ化物を含む正極を備えることができる。

【0155】

負極は、事前にリチウム化したナノ構造化スズ系材料及び導電性基板を含むことができる。スズ系材料を導電性基板上に堆積又はコーティングする場合、任意にスズ系材料をリチウム化してもよい。導電性基板としては、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、チタン、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、又は導電性ポリマー等の導電性物質群から作製されたプレート、シート、ホイル、メッシュ、拡張メッシュ、フェルト、及び発泡体を挙げることができる。

【0156】

スズ系材料をフルセルにおける負極活物質としてサイクルする前に、化学的又は電気化学的なプロセスにより、スズ系材料をリチウム化することができる。

【0157】

電気化学的なリチウム化プロセスは、リチウム塩を含む溶液の存在下においてスズ系材料を用いて金属リチウムを短絡させるプロセスを含むことができる。

【0158】

化学的なリチウム化プロセスは、リチウムナフタレン及びノルマル(N-)、第二級(sec-)、又は第三級(ter-)ブチルリチウムを包含するリチウム化剤を含む溶液中にスズ系材料を浸漬させることを含むことができる。

【0159】

スズ系材料はリチウム化前にナノ構造化する。

【0160】

リチウム化したナノ構造化スズ系材料は、リチウム化した酸化スズ系材料を含むことができる。

【0161】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、式 $\text{V}_x\text{Sb}_y\text{SnO}_z$ (式中、 x は $0.01 \sim 2.0$ であり、 y は $0.01 \sim 2.0$ であり、 z は $0 < z \leq (5x + 3y + 4)/2$ である) を有するリチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料を含むことができる。

【0162】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、酸化リチウムを含むことができる。

【0163】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、 Li_xSn (x は $0 < x \leq 4.4$ である) を含むことができる。

【0164】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲の粒度のリチウム - スズ合金又はスズ粒子を含むことができる。

【0165】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、2 nm ~ 500 nmの範囲の粒度のリチウム - スズ合金又はスズ粒子を含むことができる。

【0166】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、5 nm ~ 100 nmの範囲の粒度のリチウム - スズ合金又はスズ粒子を含むことができる。

【0167】

リチウム化したナノ構造化酸化スズ系材料は、サイクル中のスズ粒子の体積変化のストレスを解放するのを助けるために少なくとも1つのストレス緩衝成分を含むことができる。

10

【0168】

ストレス緩衝成分は、マンガン、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、それらの酸化物、それらのリン酸塩、それらの窒化物、又はそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0169】

ストレス緩衝成分は、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、オニオン様構造の炭素、結晶質炭素、半晶質炭素、又は非晶質炭素を含む炭素質材料から選択することができる。

【0170】

20

ナノ構造化酸化スズ系材料としては、エネルギー貯蔵装置の性能を高めるか、又はエネルギー貯蔵装置のコストを下げる酸化亜鉛、ケイ素、一酸化ケイ素、ゲルマニウム、及び酸化ゲルマニウムを挙げることができる。

【0171】

ナノ構造化酸化スズ系材料は、炭素コーティング酸化スズ - 炭素コンポジットを含むことができ、ここで酸化スズ - 炭素における炭素は別々のプロセスで形成された炭素質材料であり、炭素コーティングの炭素を、有機塩基を使ったゾルゲルプロセスにおける有機化合物から分解することで、炭素コーティング酸化スズ - 炭素コンポジットを作製する。

【0172】

負極における負極活物質と正極における正極活物質との質量比は、高速リチウムイオンキャパシタ又は電池では約1/3 ~ 3/1の範囲とすることができる。

30

【0173】

負極における負極活物質と正極における正極活物質との質量比は、高速リチウムイオンキャパシタ又は電池では約1/2 ~ 2/1の範囲とすることができる。

【0174】

少なくとも1つの実施形態は、イオンを貯蔵及び放出する材料を含む正極と、スズと少なくとも1つのストレス緩衝成分とを含むリチウム化したナノ構造化材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備えるエネルギー貯蔵装置を含む。

【0175】

少なくとも1つストレス緩衝成分は、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、オニオン様構造の炭素、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素、及びそれらの組合せからなる群から選択される炭素質材料とすることができる。

40

【0176】

ストレス緩衝成分は、バナジウム、アンチモン、マンガン、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、それらの酸化物、それらのリン酸塩、それらの窒化物、又はそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0177】

負極としては、エネルギー貯蔵装置の性能を高めるか、又はエネルギー貯蔵装置のコス

50

トを下げる亜鉛、ケイ素、一酸化ケイ素、ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム、及びそれらのリチウム化した化合物を挙げることができる。

【0178】

前記事前にリチウム化したナノ構造化材料が Li_xSn (式中、 x は $0 < x < 4.4$ である) を含むことができる。

【0179】

事前にリチウム化したナノ構造化材料は炭素コーティングを含むことができる。

【0180】

ナノ構造化材料としては、 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲の粒度の酸化スズ及びスズ粒子が挙げられる。

10

【0181】

事前にリチウム化したナノ構造化材料としては、 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲の粒度のスズ、スズ合金、及びリチウム化したスズ粒子が挙げられる。

【0182】

負極における負極活物質と正極における正極活物質との質量比は、高速用途では約 $1/3 \sim 3/1$ の範囲とすることができる。

【0183】

負極における負極活物質と正極における正極活物質との質量比は、高速用途では約 $1/2 \sim 2/1$ の範囲とすることができる。

20

【0184】

少なくとも1つの実施形態は、エネルギー貯蔵装置用の高エネルギーボールミル粉碎を用いずに、 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、又はより好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲の粒度のナノ構造化スズ-バナジウム-アンチモン混合酸化物を調製するソリッドステートプロセスを含む。

【0185】

ソリッドステートプロセスは、出発材料として $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、又は更により好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲の粒度の酸化スズナノ粒子を含むことができる。

【0186】

ソリッドステートプロセスは、酸化スズナノ粒子と酸化アンチモンとバナジン酸アンモニウムとを物理的に混合する工程を含むことができる。次いで、混合物を約 $800 \sim 1000$ の範囲の温度で加熱する。

30

【0187】

ソリッドステートプロセスは、酸化スズナノ粒子をバナジウム及び/又はアンチモン種が溶解した溶液に分散させることを含むことができる。次いで、分散液を約 $800 \sim 1000$ の範囲の高温で加熱乾燥させる。

【0188】

少なくとも1つの実施形態は、イオンを貯蔵及び放出する材料を含む正極と、スズと少なくとも1つのストレス緩衝成分とを含むリチウム化したナノ構造化材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備え、負極活物質と正極活物質との質量比が約 $1/3 \sim 3/1$ の範囲である、エネルギー貯蔵装置を含む。

40

【0189】

少なくとも1つの実施形態は、イオンを貯蔵及び放出する材料を含む正極と、スズと少なくとも1つのストレス緩衝成分とを含むリチウム化したナノ構造化材料を含む負極と、リチウムを含有する非水性電解質とを備え、正極活物質の層厚が $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である、エネルギー貯蔵装置を含む。

【0190】

少なくとも1つの実施形態は、エネルギー貯蔵装置用のナノ構造化スズ系材料を作製する方法を含み、また有機塩基を使ったゾルゲルプロセスを含む。

50

【0191】

有機塩基はプロピレンオキシドを含むことができる。

【0192】

ナノ構造化スズ系材料は、1 nm ~ 1000 nm、好ましくは5 nm ~ 200 nm、又はより好ましくは5 nm ~ 100 nmの範囲の平均粒度のスズ又は酸化スズ粒子を含むことができる。

【0193】

スズ系材料は、スズ、酸化スズ、スズ系酸化物、又は炭素とのそれらのコンポジットを含むことができる。

【0194】

スズ系材料は、スズ - 炭素、酸化スズ - 炭素、酸化バナジウム - 酸化スズ - 炭素、アンチモン - 酸化バナジウム - 酸化スズ - 炭素、又はスズ - 鉄スズ酸化物 - 炭素のコンポジットを含むことができる。

【0195】

スズ系材料における炭素は、グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、非晶質炭素コーティンググラファイト、非晶質炭素コーティング硬質炭素、カーボンブラック、炭素ナノ繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素ナノ粒子、炭素、結晶質炭素、半晶質炭素、非晶質炭素、及びそれらの組合せからなる群から選択される炭素質材料とすることができる。

【0196】

スズ系材料における炭素は、粒子表面を覆う有機種を熱的に分解することにより形成される炭素コーティングを含むことができる。スズ系材料における炭素としては非晶質、半晶質、及び結晶質の炭素を挙げることができる。

【0197】

コンポジットにおける炭素質材料の含量は、約1 wt % ~ 90 wt %、又はより好ましくは約1 wt % ~ 50 wt %の範囲とすることができる。

【0198】

炭素をコーティングした酸化スズを事前に形成させた炭素コンポジットは、約0.01 ~ 2.0、又はより好ましくは約0.1 ~ 1.0の範囲のバナジウム / スズモル比の酸化バナジウムを含むことができる。

【0199】

炭素をコーティングした酸化スズ / 事前に形成させた炭素コンポジットは、約0.01 ~ 2.0、又はより好ましくは約0.1 ~ 1.0の範囲のアンチモン / スズモル比のアンチモン及び / 又は酸化アンチモンを含むことができる。

【0200】

記載される実施形態は相互に排他的なものではなく、1つの例示的な実施形態に関連して記載される要素、成分、材料又は工程は、所望の設計目的を達成するのに好適な方法で他の実施形態と組み合わせても又は除いてもよいことが理解される。

【0201】

「又は」という用語は本願において他に指定がない限り包括的に（排他的にではなく）使用される。加えて、本願及び添付の特許請求の範囲で使用される数量を特定しない冠詞（the articles "a" and "an"）は他に指定がない限り「1つ又は複数」又は「少なくとも1つ」を意味するものと解釈される。

【0202】

当業者であれば、添付の特許請求の範囲において表される本発明の範囲から逸脱することなく、記載される実施形態の本質を説明するために記述及び図示されてきた細部、材料、及び部品の配置に関して種々の変更を行うことができることは更に理解されよう。

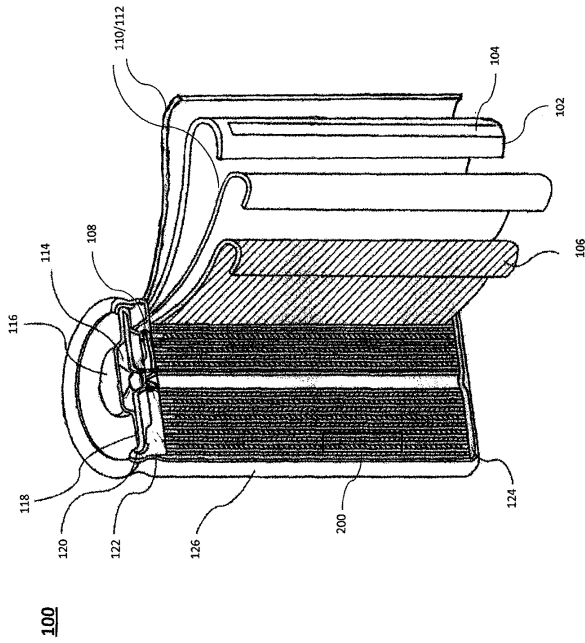
10

20

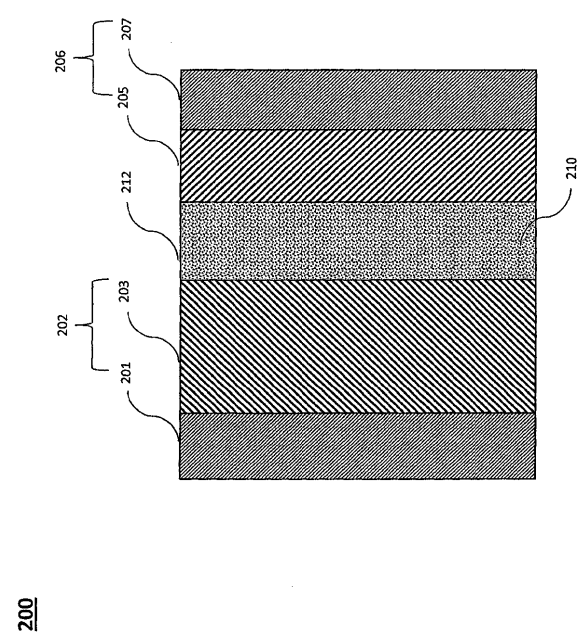
30

40

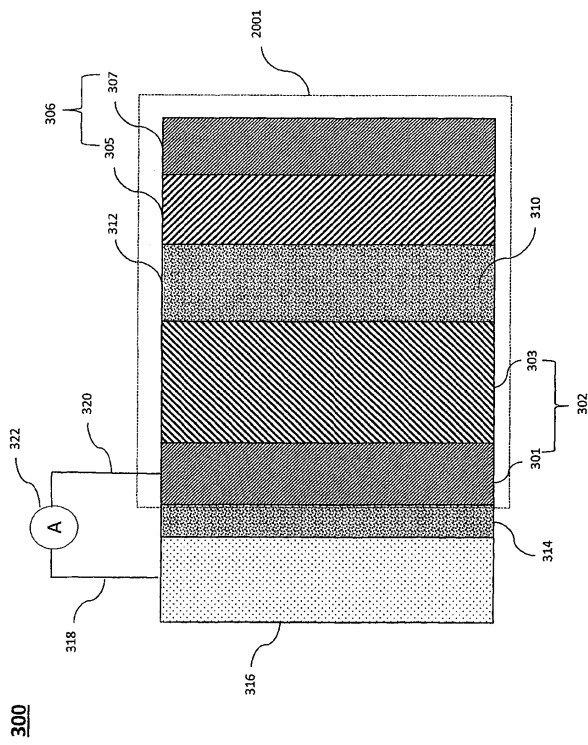
【図 1】



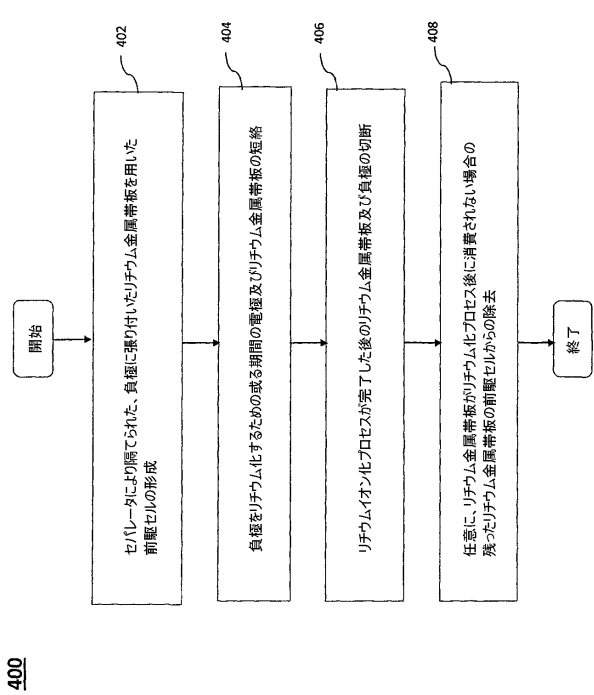
【図 2】



【図 3】

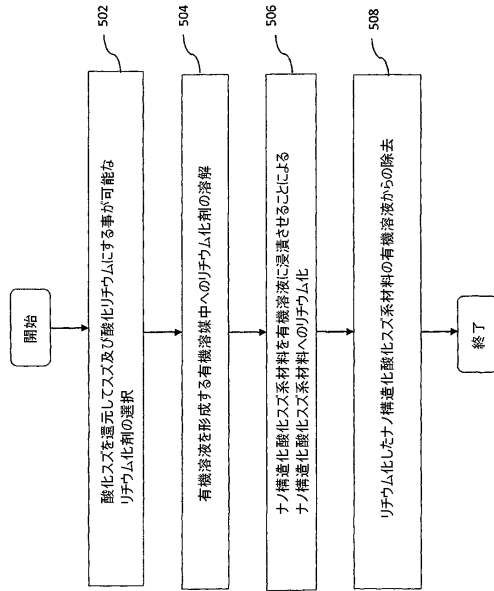


【図 4】



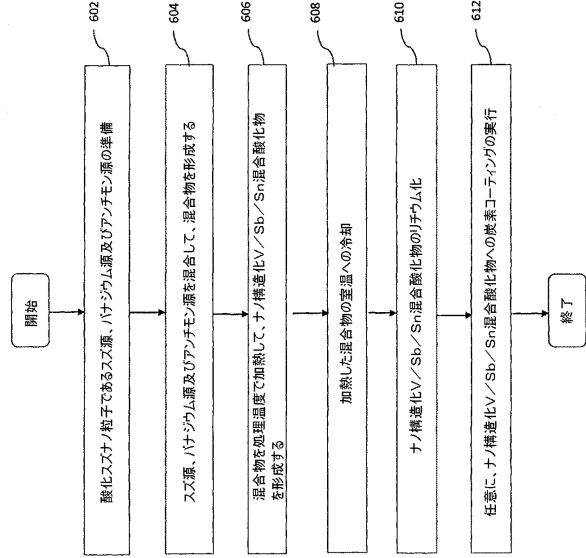
【図 5】

500



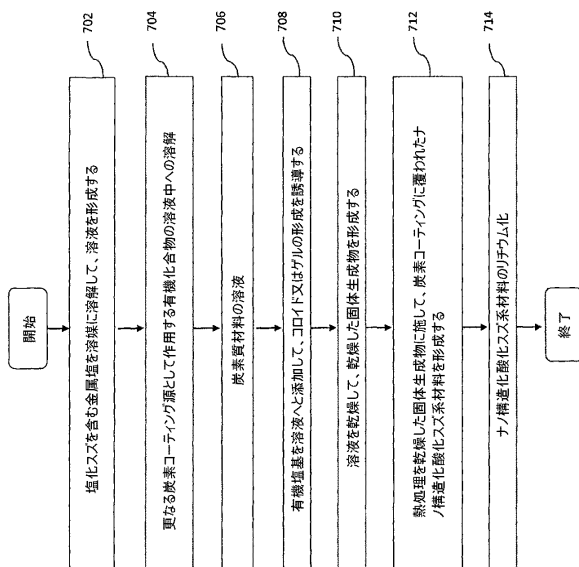
【図 6】

600

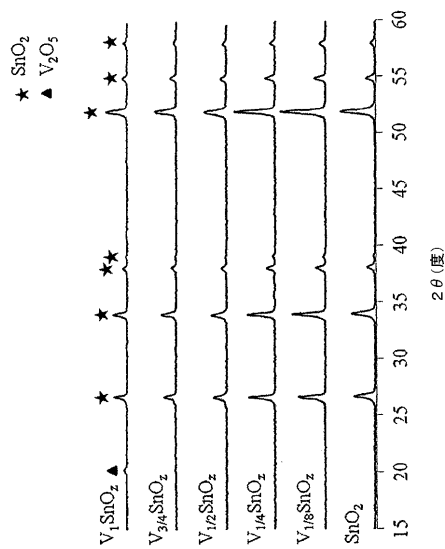


【図 7】

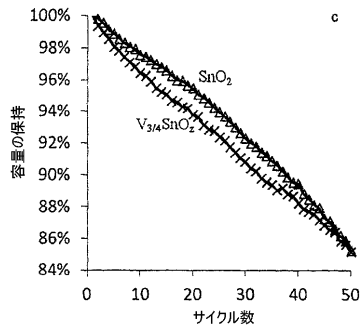
700



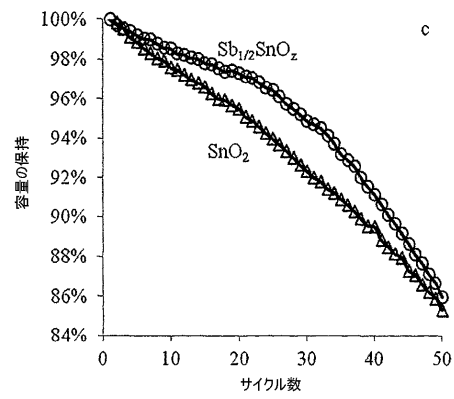
【図 8 A】



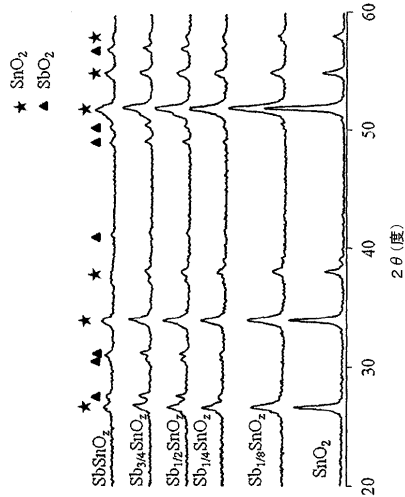
【図 8 B】



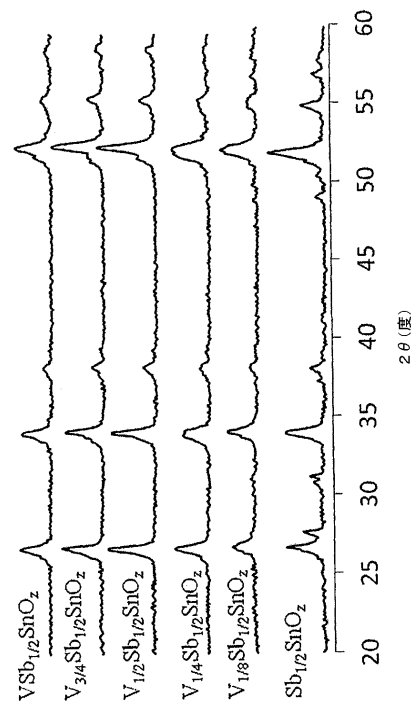
【図 9 B】



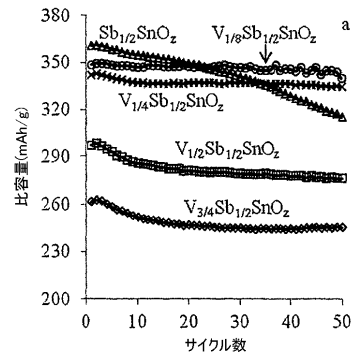
【図 9 A】



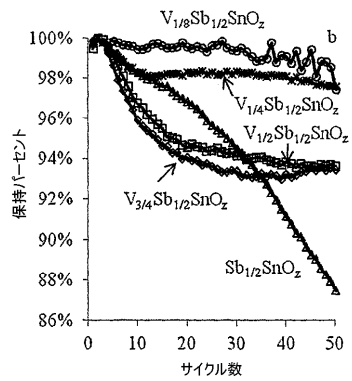
【図 10 A】



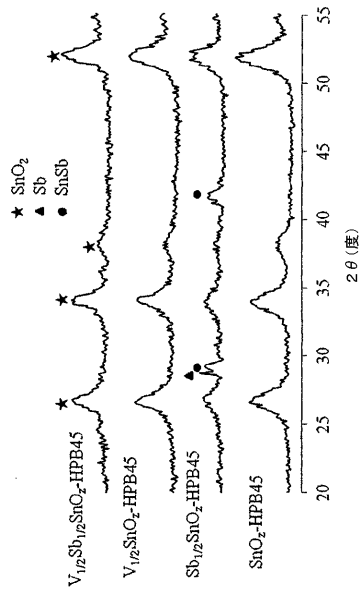
【図 10 B】



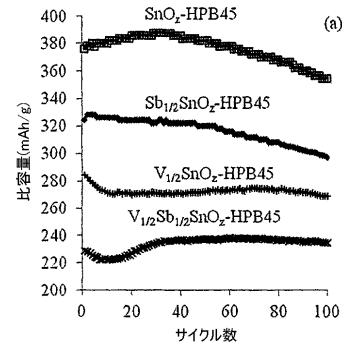
【図 10 C】



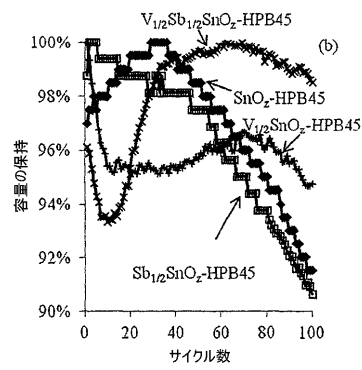
【図 1 1 A】



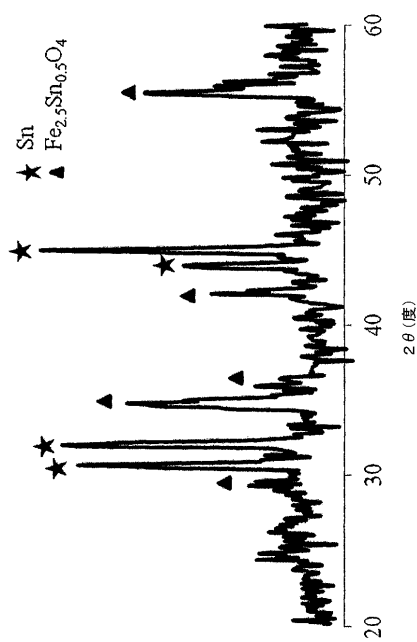
【図 1 1 B】



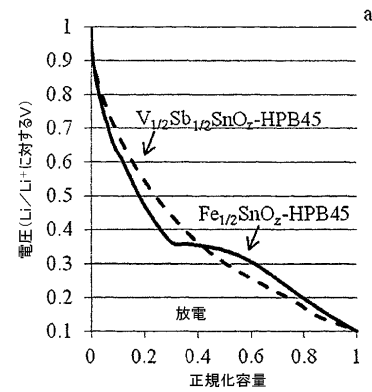
【図 1 1 C】



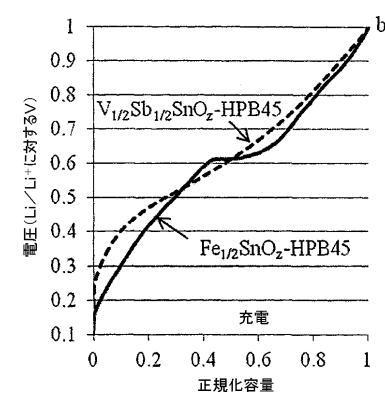
【図 1 2 A】



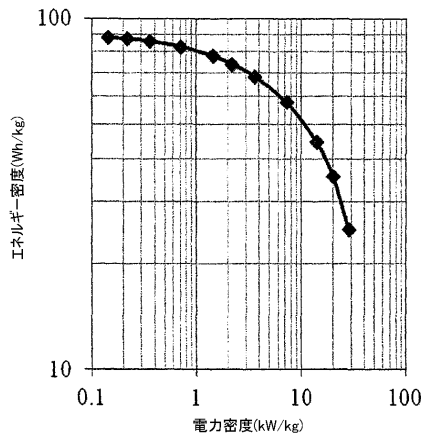
【図 1 2 B】



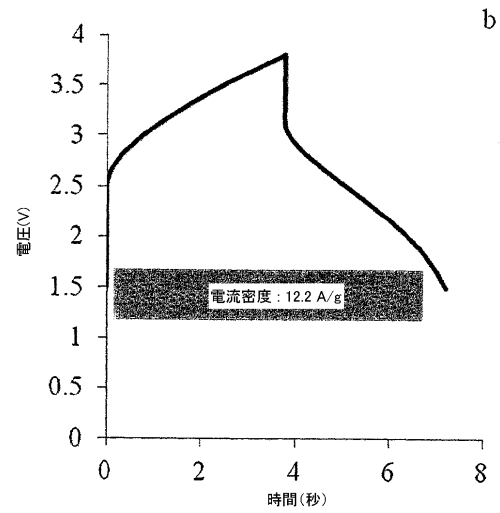
【図 1 2 C】



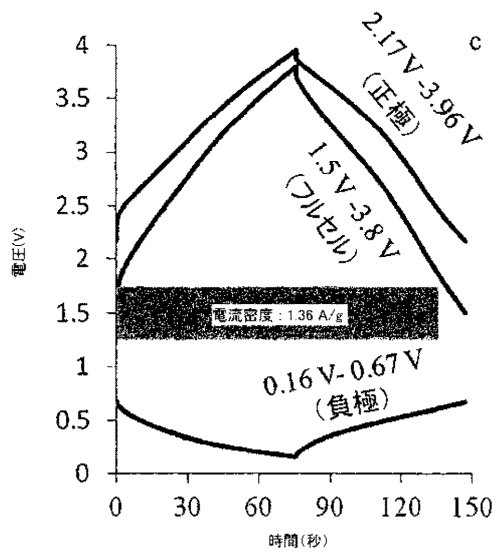
【図 1 3 A】



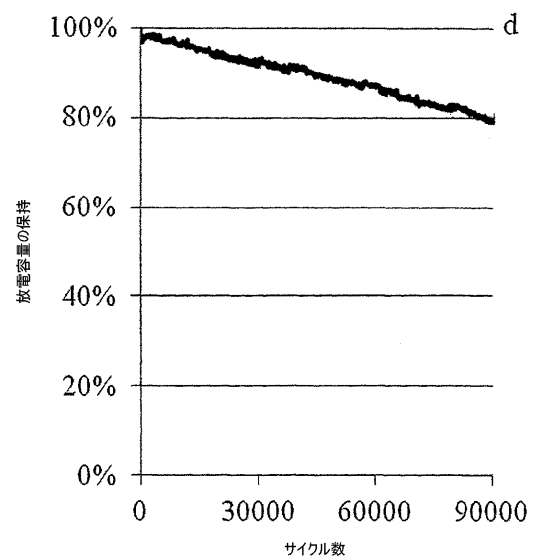
【図 1 3 B】



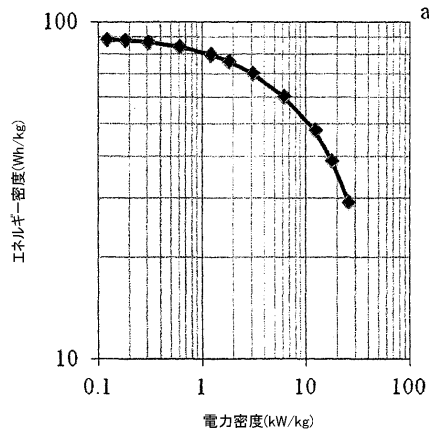
【図 1 3 C】



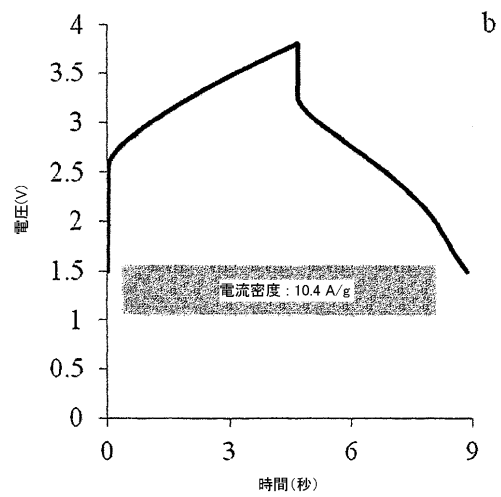
【図 1 3 D】



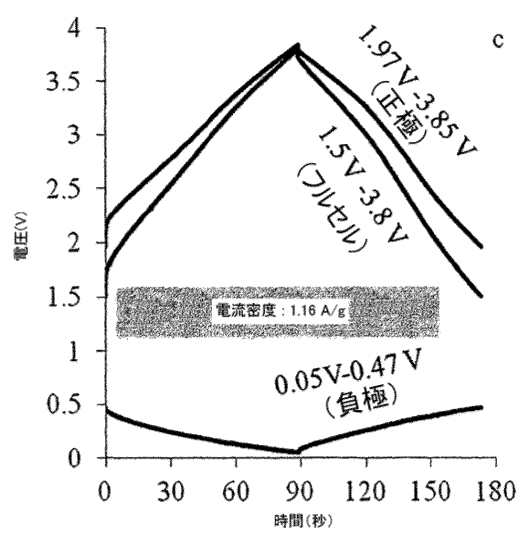
【図 1 4 A】



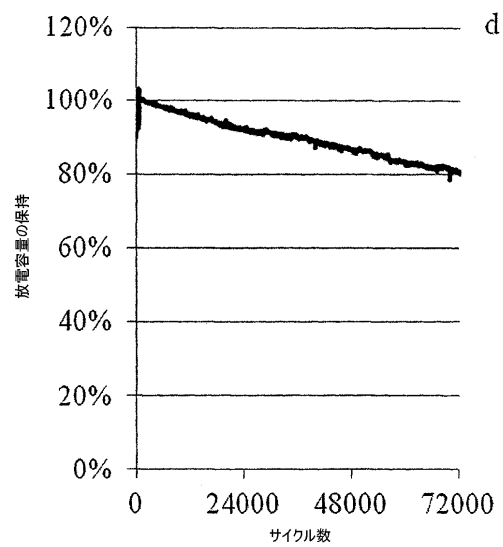
【図 1 4 B】



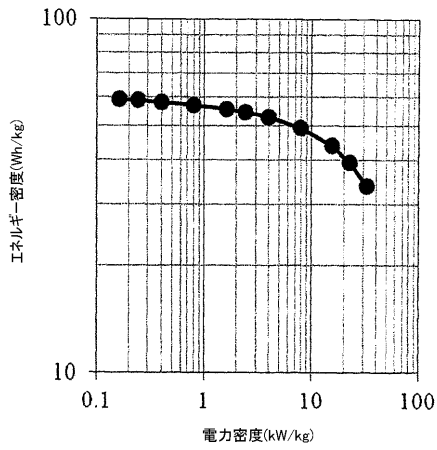
【図 1 4 C】



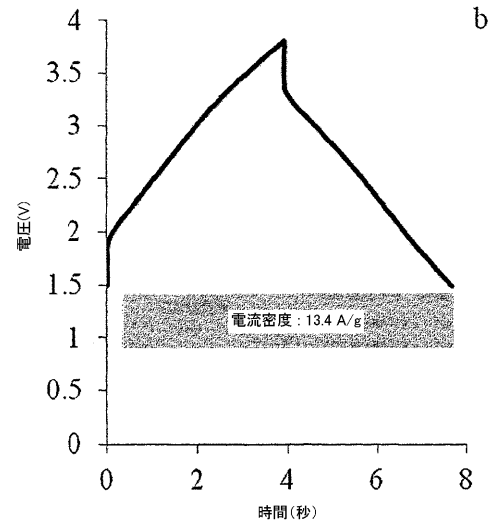
【図 1 4 D】



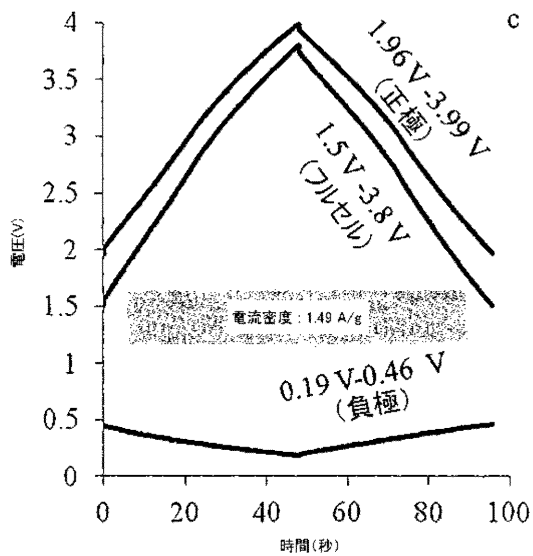
【図 15 A】



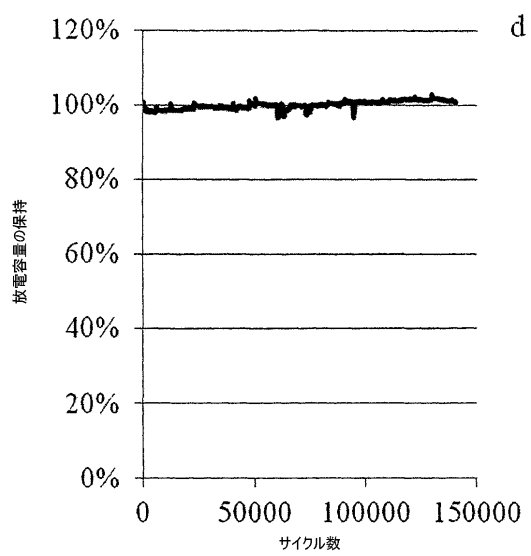
【図 15 B】



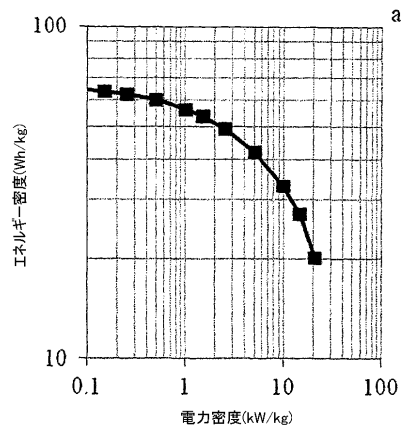
【図 15 C】



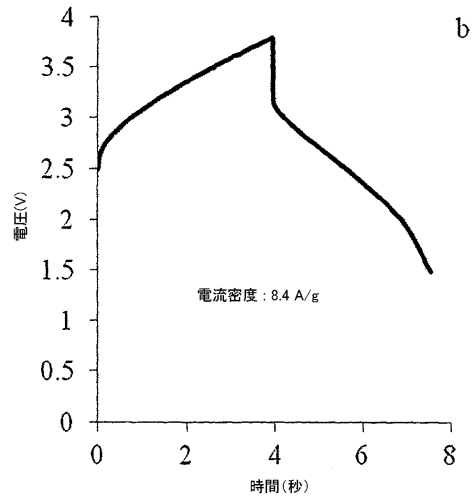
【図 15 D】



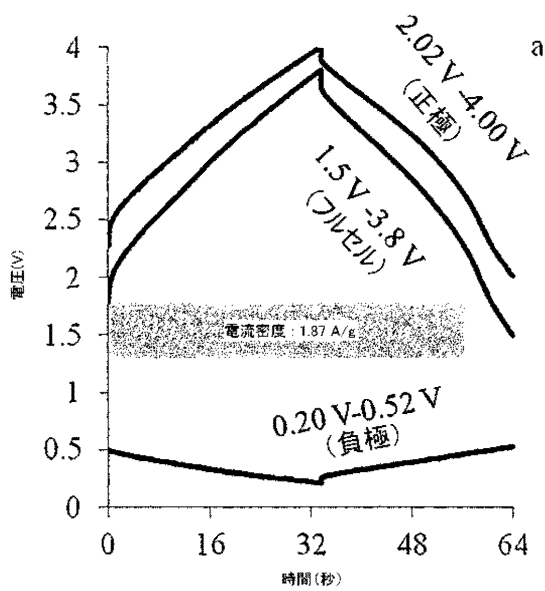
【図 16 A】



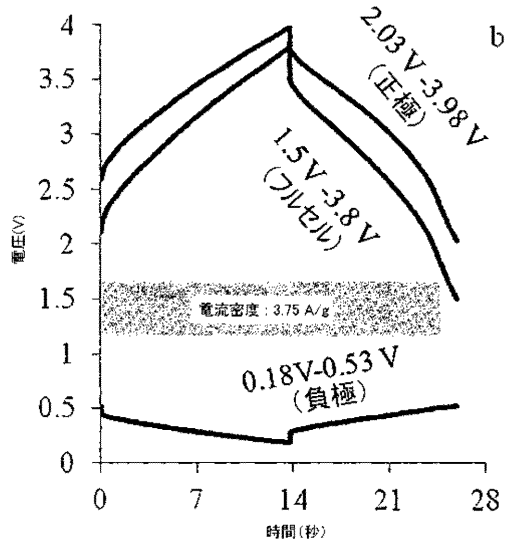
【図 16 B】



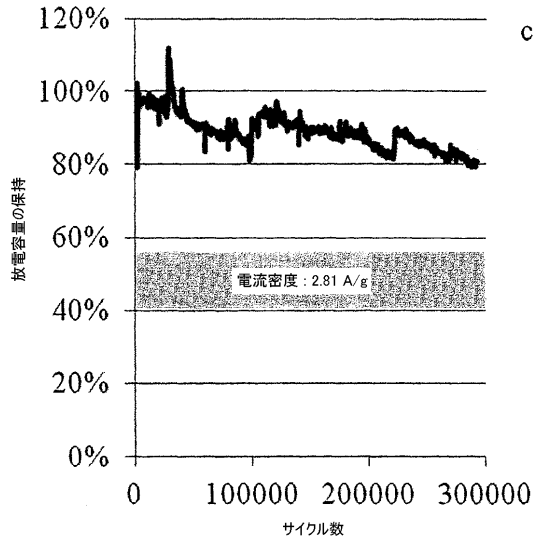
【図 17 A】



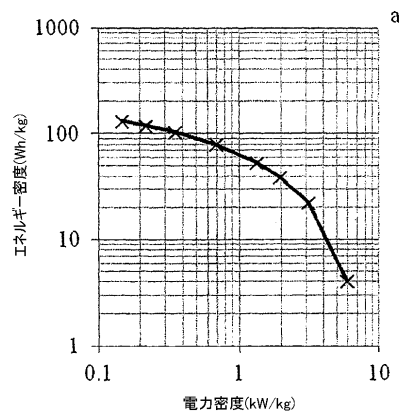
【図 17 B】



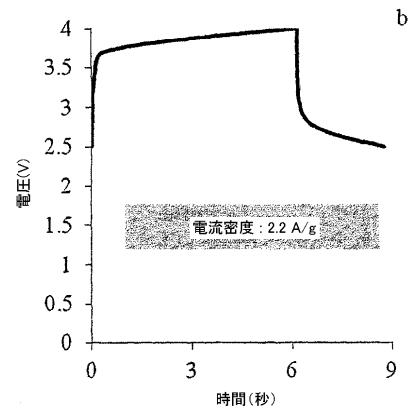
【図 17 C】



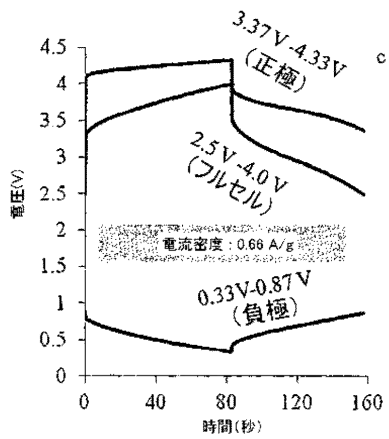
【図 18 A】



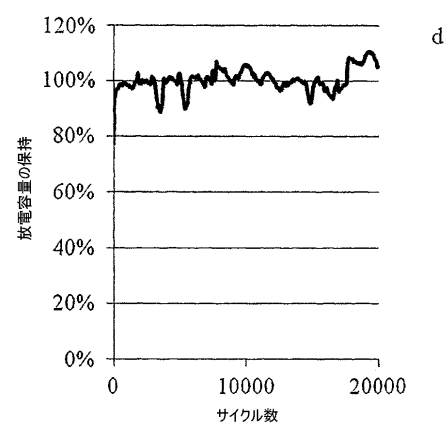
【図 18 B】



【図 18 C】



【図 18 D】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/48	(2010.01)	H 0 1 M 4/48
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M 4/38 Z
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M 4/36 A

(72)発明者 タン, ビン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン, アンアーバー, グリーン ブライア プールヴァード
 3 7 4 5, アパート 2 2 6 シー

(72)発明者 フ, ゼンドン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン, アンアーバー, タマラクト コート 2 4 1 2

(72)発明者 ヘ, グワンファイ
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン, アンアーバー, グリーンブライア プールヴァード 3
 7 6 5, アパート 2 5 5 ビー

(72)発明者 チェ, ヨン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン, アンアーバー, フォックス ハント ドライヴ 3 5 3
 0

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開2000-090924(JP, A)
 国際公開第2011/105002(WO, A1)
 特開2004-079463(JP, A)
 特開平11-003731(JP, A)
 特開2012-182115(JP, A)
 特開2010-098020(JP, A)
 米国特許第06410188(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 G	1 1 / 4 6
H 0 1 G	1 1 / 2 4
H 0 1 G	1 1 / 3 6
H 0 1 G	1 1 / 5 0
H 0 1 G	1 1 / 8 6
H 0 1 M	4 / 3 6
H 0 1 M	4 / 3 8
H 0 1 M	4 / 4 8