

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4619000号  
(P4619000)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/04 (2006. 01)

H O 1 M 10/04 Z

G O 2 F 1/15 (2006. 01)

G O 2 F 1/15

H O 1 G 9/058 (2006. 01)

G O 2 F 1/15 5 O 5

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 A

H O 1 M 4/139 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 1

請求項の数 69 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-517975 (P2003-517975)  
 (86) (22) 出願日 平成14年7月26日 (2002. 7. 26)  
 (65) 公表番号 特表2005-525674 (P2005-525674A)  
 (43) 公表日 平成17年8月25日 (2005. 8. 25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/023880  
 (87) 国際公開番号 W02003/012908  
 (87) 国際公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)  
 審査請求日 平成17年7月26日 (2005. 7. 26)  
 (31) 優先権主張番号 60/308, 360  
 (32) 優先日 平成13年7月27日 (2001. 7. 27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 10/021, 740  
 (32) 優先日 平成13年10月22日 (2001. 10. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500219537  
 マサチューセッツ インスティテュート  
 オブ テクノロジー  
 MASSACHUSETTS INSTI  
 TUTE OF TECHNOLOGY  
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 O  
 2 1 3 9, ケンブリッジ, マサチューセッ  
 ツ アベニュー 77  
 77 Massachusetts Av  
 enue, Cambridge, Ma  
 ssachussetts 02139,  
 U. S. A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池構造、自己組織化構造、及び関連方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の集電体と電気的に連絡する第一の電極と、  
 第二の集電体と電気的に連絡する第二の電極と、  
 前記第一及び第二の電極とイオンの接触するイオン伝導性媒体と、を備え、  
 前記第一及び第二の電極の少なくとも一部が、相互貫入ネットワークを形成し、  
この相互貫入ネットワークは、二次元又は三次元の連続的なネットワークであって、各電極が、前記相互貫入ネットワークを備える実体の最小の横寸法よりも大きな距離に渡って他方へ延びるものであり、

前記第一及び第二の電極の少なくとも一方が、集電体への二つ以上の経路を提供する電極構造を備え、

前記第一及び第二の電極は、かみ合わされているか、もしくは一方の電極の内部及び周囲に他方の電極が注入されていることによって、前記第一及び第二の電極の分離が、相互貫入ネットワークによって妨げられることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 2】

両方の電極が、集電体への二つ以上の経路を提供する電極構造を備える、請求項 1 の電気化学デバイス。

【請求項 3】

前記第一及び第二の電極の少なくとも一方が、分枝構造を有する電極構造を備え、集電体に近づくに従って電極の断面積が増加する、請求項 1 又は 2 の電気化学デバイス。

10

20

## 【請求項 4】

第一及び第二の電極が互いにかみ合わされている、請求項 1 の電気化学デバイス。

## 【請求項 5】

第一及び第二の電極の少なくとも一方が、焼結粒子を含んでなる請求項 1 の電気化学デバイス。

## 【請求項 6】

焼結粒子は、孔質焼結体を形成する、請求項 5 の電気化学デバイス。

## 【請求項 7】

第一及び第二の電極の少なくとも一方が、開放セル発泡体又はスポンジを含む、請求項 1 記載の電気化学デバイス。

10

## 【請求項 8】

組織化構造を有し、

第一及び第二の電極が粒子を含み、イオン伝導性媒体と組み合わせる時、第一及び第二の電極の粒子が、互いに反発力を及ぼす、請求項 1 の電気化学デバイス。

## 【請求項 9】

第一の電極の粒子又は第二の電極の粒子は、導電性媒体中で自己誘引性である、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 10】

イオン伝導性媒体は、 $10^{-4} \text{ S / cm}$ 未満のイオン伝導性を有する、請求項 1 又は 2 のデバイス。

20

## 【請求項 11】

電気化学デバイスが、エネルギー貯蔵デバイスである、請求項 1 の電気化学デバイス。

## 【請求項 12】

第一の電極が、リチウム挿入材料を含む、請求項 11 の電気化学デバイス。

## 【請求項 13】

第一の電極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ によりドーブした $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{Al}$ によりドーブした $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、又は $\text{W}$ の一つ以上によりドーブした $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ と、 $\text{C}$ と、アモルファスカーボンと、グラファイトと、メソカーボンマイクロビーズと、 $\text{Li}$ と、 $\text{LiAl}$ と、 $\text{Li}_9\text{Al}_4$ と、 $\text{Li}_3\text{Al}$ と、 $\text{Zn}$ と、 $\text{LiZn}$ と、 $\text{Ag}$ と、 $\text{LiAg}$ と、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ と、 $\text{B}$ と、 $\text{Li}_5\text{B}_4$ と、 $\text{Li}_7\text{B}_6$ と、 $\text{Ge}$ と、 $\text{Si}$ と、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ と、 $\text{Sn}$ と、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_2\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ と、 $\text{Bi}$ と、 $\text{LiBi}$ と、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ と、 $\text{SnO}_2$ と、 $\text{SnO}$ と、 $\text{MnO}$ と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と、 $\text{MnO}_2$ と、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ と、 $\text{CoO}$ と、 $\text{NiO}$ と、 $\text{FeO}$ と、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ と、 $\text{TiO}_2$ と、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ と、 $\text{SN-B-P-O}$ 化合物を有するガラスと、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、及びポリ(ビニリデンフルオライド)の少なくとも一つによりコーティングされたメソカーボンマイクロビーズとの少なくとも一つからなる、請求項 11 の電気化学デバイス。

30

40

## 【請求項 14】

第二の電極が、リチウム挿入材料を含む、請求項 11 の電気化学デバイス。

## 【請求項 15】

第二の電極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ によりドーブした $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{Al}$ によりドーブした $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、又は $\text{W}$ の一つ以上によりドーブした $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ と、 $\text{C}$ と、アモルファスカーボンと、グラファイトと、メソカーボンマイクロビーズと、 $\text{Li}$ と、 $\text{LiAl}$ と、 $\text{Li}_9\text{Al}_4$ と、 $\text{Li}_3\text{Al}$ と、 $\text{Zn}$ と、 $\text{LiZn}$ と、 $\text{Ag}$ と、 $\text{LiAg}$ と、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ と、 $\text{B}$ と、 $\text{Li}_5\text{B}_4$ と、 $\text{Li}_7\text{B}_6$ と、 $\text{Ge}$ と、 $\text{Si}$ と、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ と、 $\text{Sn}$ と、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_2\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ と、 $\text{Bi}$ と、 $\text{LiBi}$ と、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ と、 $\text{SnO}_2$ と、 $\text{SnO}$ と、 $\text{MnO}$ と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と、 $\text{MnO}_2$ と、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ と、 $\text{CoO}$ と、 $\text{NiO}$ と、 $\text{FeO}$ と、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ と、 $\text{TiO}_2$ と、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ と、 $\text{SN-B-P-O}$ 化合物を有するガラスと、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、及びポリ(ビニリデンフルオライド)の少なくとも一つによりコーティングされたメソカーボンマイクロビーズとの少なくとも一つからなる、請求項 11 の電気化学デバイス。

50

$\text{Li}_{21}\text{Si}_8$  と、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  と、 $\text{Sn}$  と、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  と、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  と、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  と、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  と、 $\text{Sb}$  と、 $\text{Li}_2\text{Sb}$  と、 $\text{Li}_3\text{Sb}$  と、 $\text{Bi}$  と、 $\text{LiBi}$  と、 $\text{Li}_3\text{Bi}$  と、 $\text{SnO}_2$  と、 $\text{SnO}$  と、 $\text{MnO}$  と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と、 $\text{MnO}_2$  と、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と、 $\text{CoO}$  と、 $\text{NiO}$  と、 $\text{FeO}$  と、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$  と、 $\text{TiO}_2$  と、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  と、 $\text{SN-B-P-O}$  化合物を有するガラスと、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、及びポリ(ビニリデンフルオライド)の少なくとも一つによりコーティングされたメソカーボンマイクロビーズとの少なくとも一つからなる、請求項11の電気化学デバイス。

【請求項16】

イオン伝導性媒体は、第一の電極と第二の電極の間にリチウムイオンの拡散を促進する材料である、請求項11記載の電気化学デバイス。

10

【請求項17】

イオン伝導性媒体は、ポリ(エチレンオキシド)と、ポリ(プロピレンオキシド)と、ポリ(スチレン)と、ポリ(イミド)と、ポリ(アミン)と、ポリ(アクリロニトリル)と、ポリ(ビニリデンフルオライド)と、メトキシエトキシエトキシフオスファジンと、ジヨードメタンと、1,3-ジヨードプロパンと、 $\text{N,N}$ -ジメチルホルミアミドと、ジメチルプロピレン尿素と、エチレンカーボネートと、ジエチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、プロピレンカーボネートと、リチウム塩によりドーブしたブロックコポリマリチウム電解質と、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ の少なくとも一つを伴うガラスと、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Pb}$ 、又は $\text{Bi}$ の酸化物又は水酸化物のゾル又はゲルとの少なくとも一つである、請求項16の電気化学デバイス。

20

【請求項18】

第一及び第二の集電体の一方又は両方での電子伝導性コーティングをさらに含む、請求項1の電気化学デバイス。

【請求項19】

電気化学デバイスが、 $300\text{W/kg}$ より大きな出力密度と、 $450\text{Wh/l}$ より大きなエネルギー出力とを有し、かつ $0.1\text{mm}$ 未満のセル厚を有するセルである、請求項1の電気化学デバイス。

【請求項20】

30

イオン伝導性媒体は、平均厚が $10\text{ミクロン}$ 未満の層である、請求項1の電気化学デバイス。

【請求項21】

電気化学デバイスであって、

イオン伝導媒体から遠い第一の位置における電子伝導性がイオン伝導媒体に近い第二の位置における電子伝導性よりも大きくなり、

反対側の集電体から遠い第一の位置における一方の電極の電子伝導性が、反対側の集電体に近い第二の位置における同じ電極の電子伝導性よりも大きくなり、

反対側の集電体から遠い第一の位置における各電極の電子伝導性が、反対側の集電体に近い第二の位置における各電極ネットワークの電子伝導性よりも大きくなる、構造又は組成を備えた相互貫入ネットワークを有する、請求項1の電気化学デバイス。

40

【請求項22】

電気化学デバイスが、第一と第二の位置からの電子伝導性の段階的变化を提供するものである、請求項21の電気化学デバイス。

【請求項23】

電子伝導性の勾配は、線形であるか、少なくとも1つの電極内の構造的変化によるものであるか、又は電極内の組成的変化によるものである、請求項22の電気化学デバイス。

【請求項24】

イオン伝導媒体から遠い電極の断面側方エリアの面積が、イオン伝導媒体に近い電極の断面側方エリアに関するものよりも大きい、請求項21の電気化学デバイス。

50

## 【請求項 25】

イオン伝導性媒体は、少なくとも 1 点において 1 ミクロン以下の厚さを有する層であり、  
イオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第一の電極の寸法の比率が 20 であり、

且つイオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第二の電極の寸法の比率が 20 である、請求項 1 記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 26】

イオン伝導性媒体は、少なくとも 1 点において 1 ミクロン以下の厚さを有する層であり、  
イオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第一の電極の寸法の比率が 10 以上であり、

且つイオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第二の電極の寸法の比率が 10 以上である、請求項 1 記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 27】

イオン伝導性媒体は、少なくとも 1 点において 1 ミクロン以下の厚さを有する層であり、  
イオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第一の電極の寸法の比率が 5 以上であり、

且つイオン伝導性媒体の層の平均厚さを 1 とした場合のイオン伝導性媒体の層に垂直な第二の電極の寸法の比率が 5 以上である、請求項 1 記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 28】

第一及び第二の電極は、滑らかな構造における理論上の表面積の少なくとも 1.25 倍である接合表面を提供する、請求項 25 から 27 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 29】

組織化構造が、連続的なネットワーク、又は層状構造である、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 30】

第一又は第二の電極の少なくとも一方が、電子伝導性材料である、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 31】

イオン伝導性媒体が、第一の電極の粒子を第二の電極の粒子から電子的に絶縁する、請求項 8 記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 32】

イオン伝導性媒体が、固体高分子材料である、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 33】

反発力は、ファンデルワールス力、静電気力又は分子立体力である、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 34】

第一の電極が、リチウム化された材料でなる、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 35】

第二の電極が、リチウム化された材料でなる、請求項 8 又は 34 の電気化学デバイス。

## 【請求項 36】

イオン伝導性媒体が、第一の電極と第二の電極の間でリチウムイオンの拡散を促進する物質である、請求項 35 記載の電気化学デバイス。

## 【請求項 37】

第二の電極の粒子が、第一の電極の粒子に対して反発力を発揮する材料を含んだコーティングを含む、請求項 8 の電気化学デバイス。

## 【請求項 38】

10

20

30

40

50

コーティングが、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、ポリ(ビニリデンフルオライド)、及びポリ(エチレンオキシド)の少なくとも一つを含む、請求項37の電気化学デバイス。

【請求項39】

第一の電極の粒子の少なくとも一部が、第二の電極の粒子から離れた空間領域を占める、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項40】

第二の電極の粒子の少なくとも一部が、第一の電極の粒子から離れた空間領域を占める、請求項8又は39の電気化学デバイス。

【請求項41】

イオン伝導性媒体中の第一の電極の粒子と第二の電極の粒子の間の相互作用を特徴づける第1のハマカ定数は負である、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項42】

イオン伝導性媒体が、 $10^{-4}$  S/cm未満のイオン伝導性を有する、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項43】

前記第一及び第二の電子伝導性粒子の少なくとも一方が、電子伝導性コーティングである、請求項30の電気化学デバイス。

【請求項44】

電子伝導性コーティングはイオン導電性である、請求項43の電気化学デバイス。

【請求項45】

第一の電極の粒子は、 $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ によりドーブした $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{Al}$ によりドーブした $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、又は $\text{W}$ の一つ以上によりドーブした $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ と、 $\text{C}$ と、アモルファスカーボンと、グラファイトと、メソカーボンマイクロビーズと、 $\text{Li}$ と、 $\text{LiAl}$ と、 $\text{Li}_9\text{Al}_4$ と、 $\text{Li}_3\text{Al}$ と、 $\text{Zn}$ と、 $\text{LiZn}$ と、 $\text{Ag}$ と、 $\text{LiAg}$ と、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ と、 $\text{B}$ と、 $\text{Li}_5\text{B}_4$ と、 $\text{Li}_7\text{B}_6$ と、 $\text{Ge}$ と、 $\text{Si}$ と、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ と、 $\text{Sn}$ と、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_2\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ と、 $\text{Bi}$ と、 $\text{LiBi}$ と、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ と、 $\text{SnO}_2$ と、 $\text{SnO}$ と、 $\text{MnO}$ と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と、 $\text{MnO}_2$ と、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ と、 $\text{CoO}$ と、 $\text{NiO}$ と、 $\text{FeO}$ と、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ と、 $\text{TiO}_2$ と、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ と、 $\text{SN-B-P-O}$ 化合物を伴うガラスと、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、及びポリ(ビニリデンフルオライド)の少なくとも一つによりコーティングされたメソカーボンマイクロビーズとの少なくとも一つを含む請求項8の電気化学デバイス。

【請求項46】

第二の電極の粒子が、 $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ によりドーブした $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{Al}$ によりドーブした $\text{LiMnO}_2$ と、 $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、又は $\text{W}$ の一つ以上によりドーブした $\text{LiFePO}_4$ と、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ と、 $\text{C}$ と、アモルファスカーボンと、グラファイトと、メソカーボンマイクロビーズと、 $\text{Li}$ と、 $\text{LiAl}$ と、 $\text{Li}_9\text{Al}_4$ と、 $\text{Li}_3\text{Al}$ と、 $\text{Zn}$ と、 $\text{LiZn}$ と、 $\text{Ag}$ と、 $\text{LiAg}$ と、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ と、 $\text{B}$ と、 $\text{Li}_5\text{B}_4$ と、 $\text{Li}_7\text{B}_6$ と、 $\text{Ge}$ と、 $\text{Si}$ と、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ と、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ と、 $\text{Sn}$ と、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ と、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ と、 $\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_2\text{Sb}$ と、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ と、 $\text{Bi}$ と、 $\text{LiBi}$ と、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ と、 $\text{SnO}_2$ と、 $\text{SnO}$ と、 $\text{MnO}$ と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と、 $\text{MnO}_2$ と、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ と、 $\text{CoO}$ と、 $\text{NiO}$ と、 $\text{FeO}$ と、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ と、 $\text{TiO}_2$ と、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ と、 $\text{SN-B-P-O}$ 化合物を伴うガラスと、ポリ(オ-メトキシアニリン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、及びポリ(ビニリデンフルオ

10

20

30

40

50

ライド)の少なくとも一つによりコーティングされたメソカーボンマイクロビーズとの少なくとも一つを含む請求項45の電気化学デバイス。

【請求項47】

イオン導電性媒体が、ポリ(エチレンオキシド)と、ポリ(プロピレンオキシド)と、ポリ(スチレン)と、ポリ(イミド)と、ポリ(アミン)と、ポリ(アクリロニトリル)と、ポリ(ピリリデンフルオライド)と、メトキシエトキシエトキシフオスファジン、ジヨードメタンと、1,3-ジヨードプロパンと、N,N-ジメチルホルミアミドと、ジメチルプロピレン尿素と、エチレンカーボネートと、ジエチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、プロピレンカーボネートと、リチウム塩によりドーブしたブロックコポリマリチウム電解質と、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ の少なくとも一つを伴うガラスと、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Pb}$ 、又は $\text{Bi}$ の酸化物又は水酸化物のゾル又はゲルとの少なくとも一つであることを特徴とする請求項46の電気化学デバイス。

10

【請求項48】

第一の電極の粒子のそれ自体との相互作用を特徴づける第二のハマカ定数が正である、請求項41の電気化学デバイス。

【請求項49】

第二の電極の粒子のそれ自体との相互作用を特徴づける第三のハマカ定数が正である、請求項41の電気化学デバイス。

【請求項50】

20

第一及び第二の電極の少なくとも一方は、酸化又は還元されるとき、その色又は光透過性を変化させる物質である、請求項1の電気化学デバイス。

【請求項51】

第一の電極の粒子を引き寄せ、第二の電極の粒子を排斥する第一の集電体と、第二の電極の粒子を引きつけ、第一の電極の粒子を排斥する第二の集電体とは、互いから電子的に絶縁されているとき、それぞれの電気化学デバイスのエッジに結合されている、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項52】

第一及び第二の電極の少なくとも一方が、バナジウム酸化物、水酸化バナジウム酸化物、バナジウムアルコキシドの部分的な加水分解により生成されるバナジウム含酸素ポリマ、あるいはバナジウム酸化物-ポリマー調合物又はナノ複合体である、請求項1記載の電気化学デバイス。

30

【請求項53】

第一の電極の粒子は、リチウム挿入材料でなる、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項54】

第二の電極の粒子は、リチウム挿入材料でなる、請求項53の電気化学デバイス。

【請求項55】

第一と第二の電極の粒子がイオン伝導性媒体中に分散されているとき、第一の電極の粒子が、第二の電極の粒子よりも小さい密度である、請求項8の電気化学デバイス。

【請求項56】

40

電気化学デバイスを形成する方法であって、

イオン伝導媒体と、自己誘引性の第一のタイプの複数の第一の電子伝導粒子と、自己誘引性の第二のタイプの複数の第二の電子伝導粒子とを提供し、第一及び第二のタイプの粒子はイオン伝導媒体中で混合されたとき、相互に反発力を及ぼし、

第二のタイプの粒子から離れた第一の空間領域に、第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離し、それによって第一の電極を形成し、

第一のタイプの粒子から離れた第二の空間領域に、第二のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離し、それによって第二の電極を形成し、

第一及び第二の電極が互いに相互貫入システムを創出してなる電気化学デバイスを形成

50

する方法。

【請求項 5 7】

第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップと、第二のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップが同時に実行される、請求項 5 6 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 5 8】

第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップが、第二のタイプの粒子から離れた空間領域内に第一のタイプの粒子の少なくとも一部が浮揚できるようにするステップを含む、請求項 5 6 又は 5 7 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 5 9】

第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップが、第二のタイプの粒子から離れた空間領域内に第一のタイプの粒子の少なくとも一部が沈降できるようにするステップを含む、請求項 5 6 又は 5 7 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 0】

第一の空間領域に隣接する第一の集電体を堆積させ、第二の空間領域に隣接する第一の集電体を堆積させるステップを更に含む、請求項 5 6 から 5 9 のいずれかの電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 1】

第一の集電体が、第一のタイプの電子伝導粒子を含んだ少なくとも一つの材料を含む、請求項 6 0 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 2】

第二の集電体が、第二のタイプの電子伝導粒子を含んだ少なくとも一つの材料を含む、請求項 6 0 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 3】

第一の集電体が第一の電極と電子接続し、第二の集電体が第二の電極と電子接続している、請求項 6 0 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 4】

第一及び第二の電極を不動化するステップを更に含む、請求項 5 6 から 6 3 のいずれかの電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 5】

第一及び第二の電極を不動化するステップは、媒体を凝固できるようにするものであることを特徴とする請求項 6 4 記載の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 6】

第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップは、第一のタイプの粒子に誘引力を発揮し、第二のタイプの粒子に反発力を発揮する粒子を含んだ第一の集電体を提供する、請求項 5 6 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 7】

第二のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離するステップは、第二のタイプの粒子に誘引力を発揮し、第一のタイプの粒子に反発力を発揮する粒子を含んだ第二の集電体を提供する、請求項 6 4 の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 8】

第一の電極は、第二の電極から電子的に絶縁されていることを特徴とする請求項 6 0 に記載の電気化学デバイスを形成する方法。

【請求項 6 9】

第一の電極は孔質構造であり、第二の電極は、第一の電極の孔質構造内に注入されていることを特徴する請求項 6 0 記載の電気化学デバイスを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【関連出願】

10

20

30

40

50

本願は、米国特許法第 119 条 (e) 項に基づき、2001 年 7 月 27 日に出願された同時係属仮出願であり且つ出典を明記することによりその開示内容を本願明細書の一部とする出願番号第 60 / 308 , 360 号「自己組織化構造及び関連方法」に基づく優先権を主張するものである。本願は、2000 年 10 月 20 日に出願された仮出願であり且つ出典を明記することによりその開示内容を本願明細書の一部とする仮出願番号第 60 / 242 , 124 号「リチウム電池電極の微細構造的モデリング」に基づく優先権を主張した、2001 年 10 月 22 日出願の同時係属出願であり且つ出典を明記することによりその開示内容を本願明細書の一部とする出願番号第 10 / 021 , 740 号「網状及び制御多孔性電池構造」の一部継続出願である。

【0002】

10

本発明は、一般に、段階的、網状、多孔性、又は相互貫入構造を有するバイポーラデバイスと、こうした構造を作成する方法とに関する。本発明は、更に、自己組織化構造に関し、詳しくは、バイポーラデバイスとなる網状組織を自発的に形成可能な材料の組み合わせと、その方法とに関する。

【背景技術】

【0003】

充電式電池は、携帯電話、ラップトップコンピュータ、及びその他の消費者電子製品への導入により、膨大かつ着実な世界市場の拡大を享受している。加えて、電気自動車の開発は、こうした電池にとって、巨大な潜在市場を意味している。

【0004】

20

リチウム充電式電池は、そのエネルギー密度が比較的高く、環境及び安全の危険に関する可能性が低く、関連する材料及び処理コストが比較的低いことから、魅力的な技術である。リチウム電池は、電池の電極間に電圧を加え、これによりリチウムイオンと電子とを電池の陰極においてリチウムホストから離脱させることで充電される。陰極からのリチウムイオンは、電解質を通じて電池の陽極に流れ、陽極において還元されることになり、この全体的な処理にはエネルギーが必要となる。放電時には、この逆が発生し、リチウムイオンと電子とは、リチウムホストに再び入ることが可能となり、一方、リチウムは、陽極において酸化され、リチウムイオンとなり、これは外部回路を通じて電子を送るエネルギー的に好都合なプロセスであり、これにより電池が接続されたデバイスに電力を供給する。

【0005】

30

$\text{LiCoO}_2$  及び  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  といった現在知られている陰極貯蔵化合物は、リチウム金属又は炭素といった現在知られている陽極と共に使用する時、3 乃至 4 V の使用電圧を有する。多くの用途において、高電圧及び低重量が、陰極として望ましく、これは高い比エネルギーにつながる。例えば、電気自動車の用途において、電池のエネルギー対重量の比率は、再充電までの最終的な運転距離を決定する。

【0006】

最新式の充電式リチウム電池の陰極は、リチウムイオンホスト材料と、リチウムイオンホストを集電体（つまり、電池端子）に電子的に接続する電子伝導粒子と、バインダと、リチウム伝導性液体電解質とを含む。リチウムイオンホスト粒子は、通常、リチウム挿入化合物の粒子であり、電子伝導粒子は、通常、高表面積カーボンブラック又はグラファイトといった物質で作成される。結果として生じる陰極は、通常、平均サイズが約 100 ミクロン以下程度の粒子の混合物を含む。

40

【0007】

充電式リチウムイオン電池の陽極は、通常、グラファイト等のリチウムイオンホスト材料と、リチウムイオンホストを集電体（つまり、電池端子）に電子的に接続する電子伝導粒子と、バインダと、リチウム伝導性液体電解質とを含む。リチウムイオンホストとしてのグラファイト又はその他の炭素の代替物は、Idota et al. により Science 1997, 276, 1395 において、更に、Limthongkul et al. により "Nanocomposite Li-Ion Battery Anodes Produced by the Partial Reduction of Mixed Oxides" Chem. Mat. 2001 において説明されている。

50



## 【 0 0 0 8 】

こうした陰極又は陽極では、信頼性の高い動作のため、粒子間の良好な接触を維持し、リチウムホスト粒子と外部回路との間の電子伝導経路、及びリチウムホスト粒子と電解質との間のリチウムイオン伝導経路を確保するべきである。

## 【 0 0 0 9 】

無数の陰極及び陰極化合物が確認され、開発されている一方で、広く使用されているシステムは、依然として  $\text{LiCoO}_2$  / 炭素の組み合わせで、これは 1990 年代の初めに初めて開発され、使用電圧は 3.6 V である。ポリエチレンオキシド (PEO) 電解質と、リチウム金属陽極と、 $\text{V}_2\text{O}_5$  陰極とに基づく固体高分子電池も開発されているが、現在までのところ、殆どの用途において、十分な出力密度を提供するために、60 乃至 80 の上昇した温度を必要とする。液体電解質に基づくリチウムイオン電池も、エネルギー密度に関して保有している利点と同様のものを、出力密度に関しては有していない。様々な充電式電池システムのうち、リチウムイオン充電電池は、最高のエネルギー密度 (通常 150 Wh/kg 及び 350) を有するが、Ni-Cd 及び Ni-MH といった競合する電池技術と比較可能な出力密度を有する。エネルギー密度は、本質的に、貯蔵材料によって決定され、セル電圧は陰極と陽極との間のリチウム化学ポテンシャルの違いによって決定され、一方、充電容量は陰極と陽極とによって可逆的に挿入可能なリチウム濃度である。一方、出力密度は、輸送制限量であり、これはイオン又は電子の電極への挿入又は電極からの除去の速度によって決定される。現在、ハイブリッド又は電気自動車の普及にとっての主要な制限は、 $\text{LiCoO}_2$  の不十分な出力密度と高いコストとである。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、実現可能なエネルギー及び出力密度は、電池の設計によって極端に影響される。厚すぎるリチウム電池の電極は、電極内外でのイオン輸送が速度を制限する可能性があるため、放電率を制限する恐れがある。したがって、通常、高出力密度充電式電池は、積層構造で作成され、通常、活性材料と、バインダと、伝導添加物との複合混合物で作られた電極を使用する。リチウムイオン電池における積層陰極の厚さは、通常、100 乃至 200  $\mu\text{m}$  である。二つの金属ホイル集電体と、陽極と、セパレータと、陰極とで構成される「セルスタック」は、現在、250  $\mu\text{m}$  までの厚さである。

## 【 0 0 1 1 】

電解質と、セパレータと、集電体とが大きな体積を占め、電極の活性材料と比較して大きな質量に寄与するため、これによりエネルギー密度は、損なわれる。更に、貯蔵材料の充填密度を (高エネルギー密度のために) 最大化する必要から、複合電極の電解質充填微細孔チャネルは、屈曲して形成され、断面積が制限される。模型と実験とにより、速度を制限する輸送ステップが、殆どの事例において、複合電極の液体充填微細孔チャネルを通じた  $\text{Li}^+$  イオンの拡散にあることが実証されている。

## 【 0 0 1 2 】

固体高分子電解質は、Armand et al., "Fast Ion Transport in Solids", P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, Eds., North-Holland, Amsterdam (1979), p.131 において説明されており、様々なアルカリ金属塩をドーブしたポリ (エチレンオキシド) 及びその他のポリエーテルを、バッテリー用途の固体高分子電解質として使用することを説明している。その後、様々なリチウムイオン複合高分子に基づく多種多様なイオン伝導固体高分子電解質が報告されている (例えば、F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications", VCH, New York (1991) を参照)。更に最近では、全固体  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  /  $\text{Li}$  高分子電池システムが、サカイらにより Journal of Electrochem. Soc. 149 (8), A967 (2002) において報告されている。

## 【 0 0 1 3 】

高アスペクト比電極は、ナラングらにより、米国特許第 6,337,156 号において説明されている。アスペクトは、アスペクト付き粒子又はフレークの使用により実現され、これらは一般にはエネルギー又は出力密度の有意義な改良には不十分な形状を伴う構造を提供する。

【特許文献1】米国特許第6337156号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一態様では、イオン伝導媒体との電極界面面積を最大化し、デバイスの動作中にイオン及び/又は電子が高い信頼性で横断する必要のある距離又は経路長を最小化する、電気化学デバイスが提供される。

【0015】

この電気化学デバイスは、第一の集電体と電子的に連絡する第一の電極と、第二の集電体と電子的に連絡する第二の電極と、前記第一及び第二の電極とイオンの間に連絡するイオン伝導媒体とを含む。第一及び第二の電極は、相互貫入ネットワークを形成し、第一及び第二の電極の少なくとも一つは、そのそれぞれの集電体に向かう二つより多くの経路を提供する構造を有する。

【0016】

「相互貫入」とは、第一及び第二の電極が二次元又は三次元の連続的なネットワークをそれぞれ形成し、各電極が、ネットワークを備える実体の最小の横寸法よりも大きな距離に渡って他方へ延びることを意味する<sub>[10]</sub>。一例として、二電極は、連結した、注入された、又は相互にかみ合った構造を形成する、或いは第一の材料が他方の材料内に形成された間隙又は空間に充満した、相補的な形状を示す場合がある。一部の実施形態において、相互貫入の性質は、不可逆となるようなものであり、つまり、反対の電極の分離は、相互貫入ネットワークによって妨げられる。一部の実施形態において、相互貫入の性質は、ネットワークが集電体への多重経路を提供するようなものである。相互貫入構造のクラスにおいて、電極の形又は接続性における変化を伴わない分離は、相互貫入ネットワークの位相によって妨げられる。相互貫入ネットワークは、こうした特徴の一部又は全部を含むことができる。

【0017】

本発明の別の態様において、電気化学デバイスは、イオン伝導媒体によって互いに分離された第一及び第二の電極を含む。このデバイスは、約0.1mmより大きな合計厚さを有し、第一及び第二の電極を分離するイオン伝導媒体は、第一及び第二の電極間の界面に沿った少なくとも一つの箇所において、1ミクロン以下である。したがって、薄膜電池に代表される電極間の間隔を有するバルク電池が、初めて説明される。これにより、リチウムイオン、リチウムポリマ、リチウムゲルポリマ電池として知られる従来の積層バルク電池に比べ、より高いエネルギー密度、より高い出力密度、或いは、より長いサイクル寿命を得ることが可能となる。例えば、出力密度に関する長さのスケールは、電解質を通じたLiイオン輸送について、従来の積層バルク電池における約100ミクロンと比較して、およそ1ミクロン程度となる。薄膜電池と比較すると、総エネルギー及び出力が遙かに高い電池が、薄膜電池では不可能な形状又はフォームファクタで得られることになる。

【0018】

一実施形態において、物品は、媒体と、媒体内で分散する複数の第一の電子伝導粒子と、媒体内で分散する複数の第二の電子伝導粒子とを含み、第一及び第二の電子伝導粒子は自己誘引性であり、第一及び第二の電子伝導粒子はそれぞれ互いに相互反発力を及ぼす。

【0019】

一実施形態において、バイポーラデバイスを製造する方法は、電子絶縁媒体、第一のタイプの電子接続粒子の第一のネットワーク、及び第二のタイプの第二の電子接続粒子の第二のネットワークを備える相互貫入システムを提供することと、本質的に第二のネットワークから離れた第一の空間領域内に第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離することと、本質的に第一のネットワークから離れた第二の空間領域内に第二のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離することとを含む。

【0020】

一実施形態において、電気化学デバイスは、電解質によって互いに分離された第一及び

10

20

30

40

50

第二の電極を含み、この第一及び第二の電極は、電極間の拡散経路が十分に小さくなり、電解質が  $10^{-4} \text{ S / cm}$  未満のイオン伝導性を有するように、互いに接近する。

【0021】

一実施形態において、電気化学デバイスは、セル厚が  $0.1 \text{ mm}$  未満のセルに関して、 $300 \text{ W / kg}$  より大きな出力密度と、 $450 \text{ W - h / l}$  より大きなエネルギー出力とを有し、このセル厚は集電体を含む。一実施形態において、電気化学デバイスは、セル厚が  $0.1 \text{ mm}$  未満のセルに関して、 $300 \text{ W / kg}$  より大きな出力密度と、 $550 \text{ W - h / l}$  より大きなエネルギー出力とを有し、このセル厚は集電体を含む。

【0022】

電気化学デバイスは、イオン伝導媒体によって互いに分離された第一及び第二の電極を含み、前記第一及び第二の電極は相互貫入ネットワークを形成し、前記相互貫入ネットワークは、イオン伝導媒体から遠い位置における電子伝導性がイオン伝導媒体に近い位置における電子伝導性よりも大きくなるような構造又は組成を有する。一実施形態において、電気化学デバイスは、イオン伝導媒体によって互いに分離された第一及び第二の電極を含み、前記第一及び第二の電極は相互貫入ネットワークを形成し、前記相互貫入ネットワークは、反対側の集電体から遠い位置における一方の電極ネットワークの電子伝導性が反対側の集電体に近い位置における同じ電極ネットワークの電子伝導性よりも大きくなるような構造又は組成を有する。

10

【0023】

一実施形態において、電気化学デバイスは、イオン伝導媒体によって互いに分離された第一及び第二の電極を含み、前記第一及び第二の電極は相互貫入ネットワークを形成し、前記相互貫入ネットワークは、反対側の集電体から遠い位置における各電極ネットワークの電子伝導性が反対側の集電体に近い位置における各電極ネットワークの電子伝導性よりも大きくなるような構造又は組成を有する。

20

【0024】

一実施形態において、電気化学デバイスは、電解質層によって互いに分離された陰極及び陽極を含み、この電解質層は少なくとも一点において  $1 \text{ ミクロン}$  未満の厚さを有し、電解質層に垂直な陽極寸法と電解質の厚さと電解質層に垂直な陰極寸法との比率は、約  $20:1:20$  である。

【0025】

30

一実施形態において、電気化学デバイスは、電解質層によって互いに分離された陰極及び陽極を含み、この電解質層は少なくとも一点において  $1 \text{ ミクロン}$  未満の厚さを有し、電解質層に垂直な陽極寸法と電解質の平均の厚さと電解質層に垂直な陰極寸法との比率は、約  $10:1:10$  である。電気化学デバイスは、電解質層によって互いに分離された陰極及び陽極を含み、この電解質層は少なくとも一点において  $1 \text{ ミクロン}$  未満の厚さを有し、電解質層に垂直な陽極寸法と電解質の平均の厚さと電解質層に垂直な陰極寸法との比率は、約  $5:1:5$  である。

【0026】

電気化学デバイスは、 $300 \text{ W / kg}$  より大きな出力密度と、 $450 \text{ W - h / l}$  より大きなエネルギー出力とを有する。

40

【0027】

電気化学デバイスは、 $300 \text{ W / kg}$  より大きな出力密度と、 $550 \text{ W - h / l}$  より大きなエネルギー出力とを有する。

【0028】

一実施形態において、電気化学デバイスは、イオン伝導媒体によって互いに分離された第一及び第二の電極を含み、前記第一及び第二の電極は、 $300 \text{ W / kg}$  より大きな出力密度と、 $450 \text{ W - h / l}$  より大きなエネルギー出力とを伴う相互貫入ネットワークを形成する。

【0029】

別の実施形態において、パイボラの物品は、第一の構成要素と、第二の構成要素と、

50

第三の構成要素とを備える組織化構造を含み、第一、第二、及び第三の構成要素は、第一、第二、及び第三の構成要素を組み合わせる時、第一及び第三の構成要素が互いに反発力を及ぼすように選択される。

【0030】

一実施形態において、相互貫入ネットワークは、媒体と、媒体内に分散する複数の第一の電子接続粒子を備える第一のネットワークと、媒体内に分散する複数の第二の電子接続粒子を備える第二のネットワークとを含む。

【0031】

一実施形態において、相互貫入ネットワークは、媒体と、媒体内に分散する複数の第一の電子接続粒子を備える第一のネットワークと、媒体内に分散する複数の第二の電子接続粒子を備える第二のネットワークとを含み、媒体内での第一及び第二の構成要素間の相互作用を特徴付ける第一のハマカ定数は負である。

【0032】

一実施形態において、バイポーラデバイスは、相互貫入ネットワークを含み、これにおいて相互貫入ネットワークの各連続構成要素は個別の集電体にそれぞれ取り付けられる。

【0033】

一実施形態において、バイポーラデバイスは、媒体内で分散する時に第一の材料と第二の材料とが相互反発力を及ぼすようにそれぞれ選択された、第一の材料と第二の材料とを含む。

【0034】

方法は、更に、自己誘引性である複数の第一の下位構成要素を備える第一の構成要素を導入することと、自己誘引性であり、媒体内で第一の構成要素に反発力を及ぼす複数の第二の下位構成要素を備える第二の構成要素を導入することとによってバイポーラの物品を形成することで提供される。

【0035】

物品は、媒体内に分散する複数の第一の粒子と、媒体内に分散する複数の第二の粒子とを含み、第二の粒子は、第一の粒子に反発力を及ぼす材料を含むコーティングを含む。

【0036】

物品は、媒体内で、第二の電子接続粒子の第二のネットワークと共に分散する第一の電子接続粒子の第一のネットワークを含み、この第一及び第二の粒子は相互反発力を及ぼす。

【0037】

物品は、更に、媒体と、媒体内で分散する複数の第一の電子伝導粒子と、媒体内で分散する複数の第二の電子伝導粒子とを含み、第一及び第二の電子伝導粒子は自己誘引性であり、第一及び第二の電子伝導粒子はそれぞれ互いに相互反発力を及ぼす。

【0038】

バイポーラデバイスを製造する方法は、電子絶縁媒体、第一のタイプの電子接続粒子の第一のネットワーク、及び第二のタイプの第二の電子接続粒子の第二のネットワークを備える相互貫入システムを提供することと、本質的に第二のネットワークから離れた第一の空間領域内に第一のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離することと、本質的に第一のネットワークから離れた第二の空間領域内に第二のタイプの粒子の少なくとも一部を隔離することとを含む。

【0039】

一実施形態において、本発明は、電解質とのイオン接触状態にある少なくとも一つの網状電極を備えるエネルギー貯蔵デバイスを提供する。

【0040】

別の実施形態において、本発明は、電解質マトリックス内への複数の延長部を定める特徴部を有する第一の電極を備えるエネルギーデバイスを提供する。

別の実施形態において、本発明は、バイポーラデバイスを提供する。このバイポーラデバイスは、電解質内へ延びる第一の突起部のセットを有する第一の電極と、第一の突起部の

10

20

30

40

50

セットに対して相補的になるように構築及び配置された第二の突起部のセットを有する第二の電極とを備える。

【 0 0 4 1 】

別の実施形態において、本発明は、内部に定められた多孔性ネットワークを有する枠組みを備えた電極を提供する。

【 0 0 4 2 】

別の実施形態において、本発明は、電池を提供する。この電池は、第一の電極と、第二の電極と、第一の電極と電子的に連絡する第一の集電体と、第二の電極と電子的に連絡する第二の集電体とを備える。第一の電極は、第一の集電体と第二の電極との間に位置し、第一の集電体から第二の電極に向かう方向で多孔性が増加する部分を含む。

10

【 0 0 4 3 】

別の実施形態において、本発明は、反対側の電極に近接して位置する第一の接合面を有する第一の電極を備えた装置を提供し、この接合面は、複数の突出と、介在する窪みと、を定めるように網状化され、滑らかな非網状構造の第一の接合面における理論上の表面積の少なくとも 1 . 5 倍の表面積を提供する。

【 0 0 4 4 】

別の実施形態において、本発明は、内部に定められ、電解質からその表面へのイオン種の拡散が可能となるように構築及び配置された複数のチャネルを備える電極を提供する。

【 0 0 4 5 】

別の実施形態において、本発明は、電解質と接触し、内部に定められた複数のチャネルを有する電極を備える電池を提供し、このチャネルは電解質からその表面へのイオン種の拡散が可能となるように構築及び配置される。

20

【 0 0 4 6 】

別の実施形態において、本発明は、電解質とイオンの連絡する少なくとも一つの有孔電極を備える電池を提供する。

【 0 0 4 7 】

別の実施形態において、本発明は、ポリマバインダのない多孔性電極を備えるバイポーラデバイスを提供する。

【 0 0 4 8 】

別の実施形態において、本発明は、炭素添加物のない多孔性電極を備えるバイポーラデバイスを提供する。

30

【 0 0 4 9 】

別の実施形態において、本発明は、エネルギーを提供することを助長する方法を提供する。この方法は、第一の電極と、第二の電極と、第一の電極と電子的に連絡する第一の集電体と、第二の電極と電子的に連絡する第二の集電体とを備える電池を提供するステップを含み、第一の電極は、第一の集電体と第二の電極との間に位置し、第一の集電体から第二の電極に向かう方向で多孔性が増加する部分を含む。

【 0 0 5 0 】

一実施形態において、本発明は、バイポーラの物品に関する。このバイポーラの物品は、第一の構成要素と、第二の構成要素と、第三の構成要素とを備える相互貫入ネットワークを備える。第一、第二、及び第三の構成要素は、第一、第二、及び第三の構成要素を組み合わせる時、第一及び第三の構成要素が互いに反発力を及ぼすように選択することができる。

40

【 0 0 5 1 】

別の実施形態において、本発明は、相互貫入ネットワークに関する。この相互貫入ネットワークは、媒体と、媒体内に分散する複数の第一の電子接続粒子を備える第一のネットワークと、媒体内に分散する複数の第二の電子接続粒子を備える第二のネットワークとを備える。

【 0 0 5 2 】

別の実施形態において、本発明は、相互貫入ネットワークに関する。この相互貫入ネッ

50

トワークは、媒体と、媒体内に分散する複数の第一の電子接続粒子を備える第一のネットワークと、媒体内に分散する複数の第二の電子接続粒子を備える第二のネットワークとを含み、媒体内での第一及び第二の構成要素間の相互作用を特徴付ける第一のハマカ定数は負である。

【 0 0 5 3 】

別の実施形態において、本発明は、媒体内で分散する時に第一の材料と第二の材料とが相互反発力を及ぼすようにそれぞれ選択された、第一の材料と第二の材料とを備えるバイポーラデバイスに関する。

【 0 0 5 4 】

別の実施形態において、本発明は、自己誘引性である複数の第一の下位構成要素を備える第一の構成要素を導入することと、自己誘引性であり、媒体内で第一の構成要素に反発力を及ぼす複数の第二の下位構成要素を備える第二の構成要素を導入することとによってバイポーラの物品を形成するステップを含む方法を対象とする。

10

【 0 0 5 5 】

別の実施形態において、本発明は、媒体内に分散する複数の第一の粒子と、媒体内に分散する複数の第二の粒子とを備え、第一の粒子に反発力を及ぼす材料を含むコーティングを備える物品に関する。

【 0 0 5 6 】

別の実施形態において、本発明は、媒体内で、第二の電子接続粒子の第二のネットワークと共に、分散する第一の電子接続粒子の第一のネットワークを備える物品に関し、この第一及び第二の粒子は相互反発力を及ぼす。

20

【 0 0 5 7 】

別の実施形態において、本発明は、媒体と、媒体内で分散する複数の第一の電子伝導粒子と、媒体内で分散する複数の第二の電子伝導粒子とを備える物品に関し、第一及び第二の電子伝導粒子は自己誘引性であり、第一及び第二の電子伝導粒子はそれぞれ互いに相互反発力を及ぼす。

【 0 0 5 8 】

別の実施形態において、本発明は、バイポーラデバイスを製造する方法を対象とする。この方法は、電子非伝導媒体、第一の電子接続粒子の第一のネットワーク、及び第二の電子接続粒子の第二のネットワークを備える相互貫入システムを提供するステップと、本質的に第二のネットワークから離れた第一の空間領域内に第一の粒子の少なくとも一部を隔離するステップと、本質的に第一のネットワークから離れた第二の空間領域内に第二の粒子の少なくとも一部を隔離するステップとを含む。

30

【 0 0 5 9 】

別の実施形態において、本発明は、第一の材料を含む第一の極と、第二の材料を含む第二の極とを備えるキャパシタに関し、第一の極は電子絶縁材料によって第二の極から分離され、この絶縁材料と、第一の材料と、第二の材料との組み合わせは、負のハマカ定数をもたらす。

【 0 0 6 0 】

他の実施形態において、本発明は、第一の材料を含む第一の極と第二の材料を含む第二の極とを備え、その少なくとも一方が酸化又は還元時に色又は光透過を変化させるエレクトロクロミックデバイスに関し、第一の極は電子絶縁材料によって第二の極から分離され、この第一の材料と、絶縁材料と、第二の材料との組み合わせは、負のハマカ定数をもたらす。

40

【 0 0 6 1 】

別の実施形態において、本発明は、第一の材料を含む第一の電極と、第二の材料を含む第二の電極とを備えるエネルギー貯蔵デバイスに関する。第一及び第二の材料は、電解質内に分散する時、相互貫入ネットワークを形成する。この電解質と、第一の材料と、第二の材料とは、組み合わせた時に第一及び第二の材料が互いに反発力を及ぼすように選択される。

50

## 【 0 0 6 2 】

別の実施形態において、本発明は、バイポーラデバイスを製造する方法を対象とする。この方法は、第一の電子接続粒子の第一のネットワーク及び第二の電子接続粒子の第二のネットワークを備える相互貫入システムを媒体に設けるステップと、第一の電子接続粒子に引力を及ぼし、第二の電子接続粒子に反発力を及ぼす粒子を含む第一の集電体を提供するステップとを含む。

## 【 0 0 6 3 】

別の実施形態において、本発明は、第一の構成要素と、第二の構成要素と、第三の構成要素とを含む相互貫入ネットワークを備えるバイポーラの物品を提供し、第一及び第三の構成要素は、第一及び第三の構成要素間に外部から加えられる電圧差がない状態において、互いに電子的に十分に分離される。

10

## 【 0 0 6 4 】

別の実施形態において、本発明は、複数の第一の粒子と、複数の第二の粒子と、媒体とを備える物品に関し、この組み合わせは第一及び第二の粒子間に反発力を提供する。

## 【 0 0 6 5 】

一実施形態において、キャパシタは、第一の材料を含む第一の極と、第二の材料を含む第二の極を含んで提供され、第一の極は電子絶縁材料によって第二の極から分離され、絶縁材料と、第一の材料と、第二の材料との組み合わせは、負のハマカ定数をもたらす。

## 【 0 0 6 6 】

エレクトロクロミックデバイスは、第一の材料を含む第一の極と第二の材料を含む第二の極とを含んで提供され、その少なくとも一方が酸化又は還元時に色又は光透過を変化させ、第一の極は電子絶縁材料によって第二の極から分離され、この第一の材料と、絶縁材料と、第二の材料との組み合わせは、負のハマカ定数をもたらす。

20

## 【 0 0 6 7 】

本発明のその他の利点、新規の特徴、及び目的は、添付図面と併せて考慮する時に、以下の本発明の詳細な説明から明らかとなり、これらの図面は説明図であり、一定の縮尺で描くことは意図されていない。図において、様々な図に例示された同一又はほぼ類似する各構成要素は、単一の数字又は記号によって表される。また、例示がなくとも当業者が本発明を理解できる箇所では、本発明の各実施形態の全ての構成要素が表示されるわけではない。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 6 8 】

電気化学的活性酸化物の固有容量及び輸送特性を改良するために、電極の微細構造特徴部は、( i ) 活性材料の体積分率を増加させ、( i i ) 電解質を通じたイオン輸送の長さのスケールを減少させるために使用される。そのため、こうしたシステムの構成要素の微細構造は、望ましい特性を最適化し、望ましくないものを最小化するように調整される。実現可能なエネルギー及び出力密度は、通常、システム設計に影響され、これは例えば、構成要素の配置及び選択を含み、望ましい性能のために最適化される。

## 【 0 0 6 9 】

リチウムイオン電池は、本発明の様々な態様を全般的に説明するために使用されることになる。こうしたリチウムイオンバイポーラデバイスの説明では、例示的なものが意図されており、本発明の様々な特徴及び態様を他のシステムに対して使用することも、本発明の範囲に入ると考えられる。下で説明する網状、相互貫入、有孔、又は制御多孔性構造は、エネルギー貯蔵又はエネルギー変換システムに関して使用可能であり、その一部には、一次（使い捨て）及び二次（充電式）電池と、キャパシタと、ハイブリッド電気化学キャパシタとが含まれる。

40

## 【 0 0 7 0 】

本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスは、図 1 に概略が表示されている。バイポーラデバイス 10 は、スペーサ領域 22 によって互いに間隔を空けた陰極 14 及び陽極 12 と、電解質 16 とを有するエネルギー貯蔵システムにすることができる。炭素質伝導性

50

添加物及び電解質材料は、例えば、電子及びイオン伝導性を向上させるために、エネルギー貯蔵材料であるリチウムコバルト酸化物に追加することができる。リチウムイオン電池その他の本発明によるエネルギー貯蔵デバイスは、液体電解質に基づくことが可能である。例えば、代表的なリチウム電離は、リチウムホイル又は複合炭素陽極と、リチウム塩を含む液体電解質と、複合陰極とを有する。

#### 【0071】

このリチウム電池は、電極12及び14間に電圧を加え、これによりリチウムイオンと電子とを電池の陰極においてリチウムホストから離脱させることで充電できる。陰極14からのリチウムイオンは、電解質を通じて陽極12に流れ、陽極において還元されることになる。放電中には、この逆が発生し、リチウムイオンと電子とは、リチウムホスト20に入り、一方、リチウムは、陽極12において酸化され、リチウムイオンとなり、これは通常、外部回路18を通じて電子を送るエネルギー的に好都合なプロセスであり、これにより電池が接続されたデバイスに電力を供給する。動作を改良するために、電極は、電子及びリチウムイオンの両方に関して高速輸送を提供するべきである。

#### 【0072】

したがって、電池の動作中、例えば、リチウムイオンは、いくつかのステップを通過して、電気化学反応を完了させる。通常、このステップは、一般に外部回路に電子を放出することになる陽極表面でのリチウムの溶解と、電解質（セパレータの微細孔及び、多孔性電極では、電極の微細孔に存在可能）を通じたリチウムイオンの輸送と、複合陰極内の電解質相を通じたリチウムイオンの輸送と、一般に外部回路にから電子を受領することになる活性陰極材料へのリチウムの挿入と、活性材料内へのリチウムイオンの拡散とを含む。

#### 【0073】

リチウムの陽極を通じた輸送及びその溶解と、電解質を通じた輸送と、陰極 - 電解質界面での挿入反応と、固体活性材料を通じたリチウムの輸送とは、熱的に活性化することが可能であり、一般には、反応速度論によって特徴付けることができる。一部の実施形態において、この界面反応は、電極 - 電解質界面で通常発生するものであり、室温で相対的に高速になると考えられているため、必ずしも速度を制限しない。それでもなお、こうした反応は、反応の表面積を増加させること、及び又は、挿入材料の粒子サイズを低減することにより、加速できる。電解質層を通じたリチウムの拡散（輸送）は速度を制限するステップになる可能性があるため、反対極性の電極間でのリチウムイオンの輸送は、電解質層の厚さを減少させることで助長される。

#### 【0074】

電解質におけるイオン輸送は、通常、二つの領域、つまりセパレータ領域22と電極領域24とにおいて発生する。前者では、一般に、電気化学反応は発生せず、輸送現象はセパレータの物理特性によって規定することができる。この現象に伴う割合は、セパレータの物理特性を設計又は最適化すること、或いは、セパレータを横断する輸送距離を最小化することにより低減できる。後者において、イオン輸送は、電極の電解質が充填された微細孔チャネル又はネットワーク構造を通じて発生する可能性がある。このイオン輸送は、例えば、平均的なイオン輸送経路の屈曲によって影響される可能性がある。一部のシステムにおいて、イオン流は、電気化学反応のため、電極の奥行きによって変化する。

#### 【0075】

複合構造12又は14における有効なイオン伝導性は、微細孔の体積分率を減らすことで急速に減少すると考えられ、これは微細孔にイオン伝導性の電解質が充填されているためである。したがって、一実施形態において、本発明は、イオン輸送を助ける又は促進する電極構造12又は14を提供する。例えば、一つ以上の実施形態によれば、本発明は、流れの方向に対してほぼ平行に配置された層状粒子を備えたシステムを提供する。こうした層状微細構造により、活性材料の体積分率は、イオン伝導性を減少させずに増加させることができる。

#### 【0076】

本発明の一つ以上の実施形態によれば、本発明は、集電体及び電解質質量が最小化され

10

20

30

40

50



、一方で陽極及び陰極質量が最大化された設計を有するバイポーラデバイス 10 を提供する。一実施形態において、拡散の長さである  $d$ 、又はイオンが横断する必要のある経路は最小化され、イオン又は電子に晒される界面面積は最大化される。つまり、一つ以上の実施形態において、このシステムは、界面面積を増加させるために、網状化すること、かみ合わせること、又は相互貫入させることが可能な構成要素又は構造、或いは網状化、かみ合わせ、又は相互貫入界面として機能する構成要素又は構造を含むことができる。これにより、界面の周長が増加し、例えば、イオン種の反応に利用可能な部位が増加する。

#### 【0077】

多様な網状化パターンを、本発明の一つ以上の実施形態に従って使用することが可能であり、これは図 2 A 乃至 2 D に概略を示す網状構造を含む。一実施形態において、この特徴部のアスペクト比  $l/w$  は、下で説明するように  $l$  が突出部（又は窪み部）の長さであり、 $w$  がその幅又は厚さである場合、変化させることが可能である。幅及び又は厚さは、電極の横寸法とも呼ばれる。こうしたバイポーラデバイスは、下で説明するように、様々な方法又は手順によって製造することができる。図 2 A において、システム 10 は、電解質マトリックス 16 内へ延びてイオンの連絡する複数の延長部 28 を有する網状陽極 12 を有する。この実施形態において、陰極 14 は、非網状のものとして表示されている。同様に、別の実施形態によれば、図 2 B は、網状陽極 12 と網状陰極 14 とを有するシステム 10 を示しており、一定の距離で互いに分離された突出部 28 と相補的な窪み部 26 とをそれぞれが有している。陽極 12 及び陰極 14 は、電解質 16 とイオンの及び又は電子的に連絡することが可能である。図 2 A のデバイスに関しては、電極 12 又は 14 の一方を非網状にすることができる。図 2 C において、システム 10 は、それぞれが相互にかみ合った相補的網状構造 12 及び 14 を有し、この網状部は、長さ  $l$  と、幅又は厚さを有する。図 2 D において、システム 10 は、網状構造 12 及び 14 を有し、それぞれが集電体 30 と電子的に連絡している。この網状部は、凸部 28 を形成しており、これは対応する形状の凹部 26 から分離距離  $d$  だけ離れている。凹部と凸部とは、集電体に接近する位置において横断面積が増加する表面を提供する。増加した断面積は、集電体の近くで電極の送電容量を増加させる役割を果たす場合がある。

#### 【0078】

本発明において、「網状界面」又は「かみ合わせ電極」とは、正極及び又は負極 12 及び 14 のような構造で、露出表面が網状化され、各電極の最大厚さ又は幅よりも小さい厚さ又は幅（例えば横寸法）を伴う特徴部を形成するのに十分な形で、凸部 26 又は突出部 28 と、これに対応して、凹部又は窪み部とを有するような形態をそれぞれが有するものを指す。こうした特徴部は、周期的及び規則的に間隔を空けることが可能であり、或いは非周期的又はランダムにすることができる。構造の形態は、互いに相補的な形状を示し、一方の電極が突出を有する箇所において、他方は同様の形状及び寸法の窪みを有する傾向にある。正極及び負極は、「接合」界面の全ての場所において、電解質 16 の層又は領域によって分離することができる。一部の実施形態において、特に形状相補的構造を伴うシステムに関して、電極 16 の層は、薄くすることが可能であり、相対的に均一な厚さを有することが可能である。電極は、集電体 30 に接続することが可能であり、及び又は、正極及び負極は、自分の集電体として機能することが可能である。

#### 【0079】

一つ以上の実施形態では、電気化学セルが提供され、これは低インピーダンスと、これによる高出力密度とを有し、陽極及び陰極ネットワークの電子伝導性は、電解質のイオン伝導性に基づいて選択される。リチウムイオンシステムに関して図 2 A を参照すると、以下の関係は、指定された電極形状に関してネットワーク伝導性を選択する基準を提供する。

$$\sigma_e > L_i^* L_b^2 / w_b^3$$

ここで、 $\sigma_e$  は活性材料の電子伝導性であり、 $L_i$  は電解質を通じたりチウムのイオン

10

20

30

40

50

伝導性であり、 $L_b$ は電極突出部28の長さであり、 $t$ は電極の厚さであり、 $w_b$ は電極延長部の幅である。したがって、電極の寸法は、構成要素の寸法と材料の特性との両方によって決定づけられる。

#### 【0080】

一つ以上の実施形態において、イオン及び電子伝導性については、高い電子伝導性を有する活性材料を使用することでバランスを取る。一つ以上の実施形態では、陽極又は陰極がリチウムイオンの過剰な環境となるように、電子伝導性には傾斜又は段階が設けられる。これは、活性材料（及び随意的に伝導性添加物）の割合（体積百分率）がセパレータ近くよりも基部（集電体に最も近い）において大きくなるように、電極の形状を変更することで達成できる。バランスの取れた電子及びイオン伝導性を提供することで、出力密度のレベルを最適化することができる。300W/kgより大きな出力密度と、450Wh/lより大きなエネルギー出力とを備えた電気化学デバイスを実現できる。

10

#### 【0081】

一つ以上の実施形態において、この構造は、滑らかな非網状構造における理論上の表面積の少なくとも1.25倍又は少なくとも1.5倍の表面積を有する網状化された接合面を有し、或いは、この網状表面積は、少なくとも約2.5倍、又は少なくとも約3倍、又は少なくとも4倍、又は少なくとも約5倍、或いは6倍又は12倍である。滑らかな非網状構造における理論上の表面積は、網状表面の平面での投影面積であると理解される。

#### 【0082】

一つ以上の実施形態において、この網状部は、少なくとも約2、又は少なくとも約2.5、又は少なくとも約3.0、又は少なくとも約3.0、又は少なくとも約4.0、又は少なくとも約5.0のアスペクト比を有する。網状部、例えば構成要素寸法の高いアスペクト比は、上で説明した伝導性のバランスを達成するために使用される。

20

#### 【0083】

一つ以上の実施形態において、突出部と窪み部とは、約100ミクロン未満の平均距離で分離される。一つ以上の実施形態において、分離距離は、約50ミクロン未満、又は25ミクロン未満、又は約10ミクロン未満、又は約5ミクロン未満、或いは2.5ミクロン又は約1ミクロンである。一つ以上の実施形態において、電解質の間隔は、接合界面に沿った少なくとも一箇所において、10ミクロン未満又は1ミクロン未満である。

#### 【0084】

図3は、本発明の一つ以上の実施形態による、集電体への多重経路を含む相互貫入電極を有する、本発明の電気化学デバイスを例示している。こうした構造の利点は、サイクル中に分枝の一つが機能しなくなった場合の高いレベルの信頼性である。構成要素300は陰極貯蔵化合物であり、集電体310に隣接して組織化され、正極を形成しており、構成要素320は陽極貯蔵化合物であり、集電体330に隣接して組織化され、負極を形成しており、構成要素340は電解質である。構成要素340は、固体電解質である時、デバイスの粒子構成要素を不動化するバインダとしての役割を果たすこともできる。構成要素300及び320は相互貫入しており、つまり、ネットワークが連続的であり（粒子が付近の粒子と接触して導電接続を形成する）、構成要素300の一部は、構成要素320によって占有されたデバイスの領域内へ入る距離に渡って延びている。二つの電極が相互貫入する性質は、組立後、二つの電極の分離を妨げる。

30

40

#### 【0085】

本発明の一つ以上の実施形態において、相互貫入ネットワークは、分枝構造を形成する。この分枝は、多重経路360及び365によって表示されるように、外向きに分岐することが可能である。このネットワークは、更に、多重経路370及び375によって表示されるように、集電体の近くで、増加した分枝を有することが可能である。電子が集電体に到達可能な経路の数を増やすことで、（各分枝が同じ断面積を有する限り）電極の断面積も同様に増加する。断面積の増加（又は集電体への経路の増加）は、集電体近くで電極の送電容量を増加させ、電極の信頼性を高める。したがって、電気化学デバイスは、電子伝導性の勾配を獲得し、これにより、電子輸送容量は、集電体に接近するにしたがって増

50

加する。

【 0 0 8 6 】

電極の信頼性の増加は、そのセルがサイクル中に高いレベルの容量を維持し、信頼性の低いシステムに比べて安全であることを意味する。例えば、一部の陽極材料は、過熱した場合に熱暴走しやすいことが広く知られている。熱は、電池の充電及び放電中のオーム損失を介して生成される。増加した断面積又は増加した集電体への経路を有する電池では、オーム損失が少なくなるため、急速充電及び放電中の過熱の可能性が低くなる。

【 0 0 8 7 】

一つ以上の実施形態において、相互貫入ネットワークは、一次元、二次元、又は三次元での粒子の自己組織化によって形成され、下で詳細に説明するように、この粒子は適切な相互引力及び反発力を有する。したがって、本発明の一つ以上の実施形態によれば、第一の材料と、第二の材料と、第三の材料とを有するシステムは、第一の（陰極）材料が自己引力を及ぼし、第三の（陽極）材料が自己引力を及ぼし、一方、第一及び第三の材料が第二の（電解質、電解質溶媒、又は溶媒結合システム）材料によって分離される時に、第一及び第三の材料が相互反発力を及ぼすような組み合わせで選択される。こうした粒子が十分に高い体積分率で、不必要なクーロン又は立体反発が存在しない場合、同種の粒子間での濾過性接触が発生可能となる。この粒子が個別に電子伝導性である場合には、結果として連続的な電子伝導ネットワークが生じる。こうした小さな体積で、陰極及び陽極材料の粒子を組織化する能力は、デバイスの構成要素に複雑な構造を与え、高度な相互貫入構造を提供する。この相互貫入構造は、陰極と陽極との間での分離の程度において、大きく変化することが可能であり、一部の事例においては、陰極及び陽極粒子が緊密に混合されながら、それぞれが別個の相互接続ネットワークを形成する分散ネットワークを有し、別の事例においては、多数の陰極又は陽極粒子の集合を形成し、この集合が同じ材料の他の集合と十分に相互接続される。こうした集合は、そのサイズにおいて、広い分布又は狭い分布を有することが可能である。こうした相互貫入構造は、多くの位相又は形態を有することが可能であり、これは粒子の配置において、支柱状、スポンジ状、或いは細胞状、ミセル状、層状、等方性又は異方性であることを含み、更に、構造の成分のサイズ又は間隔において、周期的又は非周期的であることを含む。こうした相互貫入構造は、球体又は多面体を含む等軸形状、或いは、楕円、偏球、平面、ロッド、髭、又は繊維を含む非等軸形状を含むことができる。

【 0 0 8 8 】

一つ以上の実施形態において、集電体への多重経路を有する電極は、三次元構造で、例えば、開放セル状又は網状のスポンジ又は発泡体といった、多孔性、スポンジ状、又は細胞状のものである。一種類の電極材料の懸濁物又は溶液を、多孔性焼結電極形態の開放セルネットワークに注入するか、或いは吸収させる。電極懸濁物は、焼結又は開放孔付き形態の内部通路の表面を覆い、搬送液の除去により不動化できる。システムの短絡は、開放孔付き形態を電解質でコーティングすること、例えば、電解質溶液に浸すことで回避される。電解質溶液の粘度は、多孔性電極の内部表面に薄いコーティングが残るように選択される。このコーティングは、通路の開放状態を維持して電極含有溶液が接近できるようにするのに十分な薄さとなる。結果として生じる構造は、一方の相が他方の相の連続的なネットワークの内部及び周囲に注入された相互貫入ネットワークの構造となる。この構造は、デバイスの相互貫入電極を形成し、デバイスの集電体への多重伝導経路を有することで特徴付けられる。この第一の構造は、例えば、 $0.010\text{ mm}$ より大きな、或いは $0.1\text{ mm}$ より大きな最小断面を有し、連続シート、直方体、円盤、ロッド、又は円筒を含む様々な形状で形成される。一つ以上の空洞を有するボックス又はトレイといった、更に複雑な任意の形状で形成することも可能である。この第一の構造は、ほぼ均一なものにすることが可能であり、或いは、構造に取り付けられる集電体の方向で固体材料の断面又は導電性等の特定の物理特性が変化するように、段階的なものにすることが可能である。焼結本体又は多孔性発泡体内の多孔性構造の複雑性は、集電体に向かって電子が移動可能な多重経路を提供する。

## 【 0 0 8 9 】

一つ以上の実施形態において、陰極は多孔性形態である。この形態は、焼結セラミックにすることが可能であり、これは電極に剛性と形状を与える。多孔性焼結形態へと処理するのに適した陰極材料の例には、リチウムコバルト酸化物又はリチウムマグネシウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、又はリチウム鉄酸化物といったリチウム金属酸化物が含まれる。

## 【 0 0 9 0 】

一つ以上の実施形態において、陽極は多孔性形態である。この形態は、多孔性炭素にすることが可能であり、例えば、グラファイト又はガラスカーボンフォーム、多孔性焼結炭素、炭素繊維マット、二次元又は三次元炭素繊維織物、或いはフラーレンカーボン及びカーボンナノチューブ又はナノファイバを含むナノフェーズカーボン又はカーボンナノロッドの織物である。

## 【 0 0 9 1 】

電極の網状、かみ合わせ、又は相互貫入特徴部により、二つの電極は、大きな界面面積を維持し、必要な電解質体積を減らす一方で、互いに非常に近接することが可能となる。一つ以上の実施形態において、正極と負極との間の電解質又はセパレータ層に関する空間的な平均の厚さは、約 1 0 0 ミクロン未満、又は約 5 0 ミクロン未満、又は約 2 5 ミクロン未満、又は約 1 0 ミクロン未満、又は 5 ミクロン未満、又は 2 . 5 ミクロン未満、又は約 1 ミクロンである。一つ以上の実施形態において、例えば、矢印 3 5 0 によって表示される距離 d のような、二電極間で最も狭い距離は、界面の少なくとも一箇所に沿って、約 0 . 5 乃至 5 ミクロンであり、或いは、1 ミクロン以下である。この距離は、界面に沿った多数の箇所達成することができる。こうした電極間での短い距離を達成することで、セパレータ電解質を横断するイオン拡散距離は低減され、出力密度が上昇する。

## 【 0 0 9 2 】

一つ以上の実施形態において、正極及び負極の網状、かみ合わせ、又は相互貫入特徴部は、突出部又は窪み部の長さに沿って平均化する時、約 1 0 0 ミクロン未満、好ましくは約 5 0 ミクロン未満、更に好ましくは約 2 5 ミクロン未満、更に好ましくは約 1 0 ミクロン未満の厚さを有する。こうした設計により、通常はセパレータ、電解質、バインダ、伝導性添加物、及び一部の実施形態ではリチウムを格納しないその他の不活性構成要素によって費やされるシステムの体積を減らすことが可能であり、これによって、体積又は重量に基づく電池のエネルギー密度が上昇する。

## 【 0 0 9 3 】

この新規の設計の電池は、サイクル中の短絡を防止する新規の設計考慮事項を有する。活性材料の体積の変化は、通常、充電又は放電中のイオン伝達によって生じる。こうした変化は、材料によって異なるが、 $Li-Ti-O$ スピネル及び $Si$ に関して、それぞれ 0 乃至約 5 0 % の範囲にすることができる。体積の変化は、明らかにデバイスに変形をもたらし、これは経時的にデバイスを劣化させる可能性がある一方で、要素間にこうした小さな寸法が伴うデバイスにおいて、デバイスを短絡させる、更に直接的な影響の可能性を有する。相互貫入電極を含む電池に関して、寸法の変化の長さのスケールは、電解質層の厚さ未満であるべきであり、或いは、電解質自体が高い対応性を有する必要がある。挿入酸化物を陰極として使用し、グラファイトを陽極として使用するロッキングチェア型電池では、イオンは、二つの挿入材料の間を行き来する。陽極の体積が増加する間に、陰極の体積は減少する。一部の実施形態において、電解質層の厚さは、変位量よりも 2 倍、4 倍、又は 8 倍大きくするべきである。粒子に基づいたネットワークに依存する設計においては、循環可用性を確保する上で都合の良い方法は、粒子のサイズを制限することである。1 ミクロンの電解質層の厚さとイオン輸送に伴う 2 . 5 % の線形変位量とを有するシステムに関しては、多くとも 2 0、1 0、又は 5 ミクロンの粒子サイズ（又はネットワーク幅）を使用することができる。

## 【 0 0 9 4 】

一つ以上の実施形態によれば、電池構造が提供され、これにおいて、出力密度は、電極

の微細孔ネットワークを通じた輸送ではなく、粒子間の拡散によって制限されるようになる。従来技術の設計を上回る、こうした実施形態の出力密度の増加は、完全な充電又は放電までの特徴的なリチウムイオン拡散時間から推定可能であり、これは  $D t \times 2$  により得られ、ここで  $x$  はイオン拡散長であり、 $D$  は電解質相におけるリチウムイオン拡散係数である。従来の電池設計において、拡散長は、電極の厚さを多孔性ネットワークに関する屈曲要素で乗算したものであり、これは少なくとも  $100 \mu\text{m}$  である。したがって、本発明は、一つ以上の実施形態において、特徴的な拡散長を粒子間の分離にまで低減し、或いは、貯蔵化合物内でのリチウム拡散が、速度を制限する輸送ステップとなるようにする。拡散長は、これにより、数ミクロン又は僅か数ナノメートルとなる。出力密度は、現行の設計に比べ  $10$  倍又はそれよりも大きく増加する可能性があり、通常は、出力密度の値は  $300 \text{ W / kg}$  となる。

10

#### 【0095】

固体高分子電池の研究の一般的な焦点は、固体高分子電解質材料の伝導性を高めることに向けられている。本発明は、伝導性の高い電解質の使用から恩恵を受けることは可能だが、これは本発明の利点を実現する上で必要ではない。したがって、一実施形態において、本発明は、リチウムイオン拡散長を粒子間のスケールに減少させることに向けられる。電解質の伝導性は輸送速度を決定するため、特徴的なリチウムイオン拡散長を  $10$  倍より大きく減少させることで、本発明は、入手可能な固体高分子電解質を使用しながら、液体電解質を使用した現行の積層設計のものと少なくとも同等の出力密度を提供することができる。したがって、デバイス構成要素の寸法の小型化は、デバイスに関する伝導性の要求を減少させる。室温で  $10^{-3} \text{ S / cm}$  未満のイオン伝導性を有する電解質を使用することができる。一部の実施形態では、室温で  $10^{-4} \text{ S / cm}$  未満のイオン伝導性を有する電解質を使用することが可能である。漏出する可能性があり、極度に還元及び酸化した電極材料と反応する場合が多い可燃性液体電解質が存在しないことから、こうした電解質の使用は、より安全で長寿命のセルにつながる。更に、こうした電池では、重く高価な金属缶パッケージングを必要としない場合があるため、より高い形状柔軟性を提供する。

20

#### 【0096】

本発明の一つ以上の実施形態において、バイポーラデバイスの電極とセパレータ又は電解質との間での増加した界面面積は、有孔電極構造を使用して達成される。図4において概略的に表示するように、本発明は、内部に定められた複数のチャンネル450を有した、電極420又は440のような、有孔構造を有するシステムを提供する。一つ以上の実施形態において、この複数のチャンネルには、電解質材料が充填されている。こうした構造は、従来技術の電極の特色である拡散の屈曲を最小化することで、イオン拡散を向上させることができる。したがって、実効拡散長は、減少させることができる。一つ以上の実施形態において、有孔電極は、リチウムイオン電池の複合陰極として使用される。一つ以上の実施形態において、本発明は、バルク形態の薄膜電池を提供し、これにおいて電極は、固体電解質460が充填された複数のチャンネルを有する密度の高い単相材料である。図4の右側では、電極440のa-aに沿った断面が表示されている。この断面は、電極440のチャンネル450内の電解質460を示している。このチャンネルは、セパレータの電解質460との界面470に位置する前部から、集電体480近くの後部まで、電極の全体を通じて延びることができる。チャンネル450は、電解質の後部と電極の後部近くの領域との間にイオニックな連絡を提供する。この代替輸送経路は、イオン種が移動可能な屈曲を取り除くことで輸送距離を減らす。同時に、集電体と連絡する電極貯蔵材料の断面積は、従来の電極にあるような粒子のネットワークと比較して増加する。使用した場合に電極における貯蔵材料の体積分率を減らす炭素等の伝導性添加物を使用せずに、電極内の電子伝導性が増加するため、これは低電子伝導性の電極材料が使用される時に有利である。

30

40

#### 【0097】

チャンネル450は、様々な断面形状を有することが可能であり、その一部には、図4に示すような円形他、長方形、又は多角形が含まれる。穿孔は、電極を通じて延びる円筒形の穴の例のように、それぞれ互いに分離することが可能であり、或いは、互いに部分的

50

又は完全に相互連結させることが可能である。集電体又はセパレータに垂直な方向から見た時、穿孔の寸法と、断面形状と、断面積とは、大きく変化させることが可能であり、微細孔の合計体積を最小化しながら、電池の輸送特性を向上させるように選択される。一例として、低い固相リチウム化学拡散係数を有する電極貯蔵材料に関しては、穿孔間の最小の横寸法をできるだけ小さくすることが望ましい。微細孔を満たす液体又は高分子電解質が低いリチウム拡散係数を有する場合は、電極と比較して、微細孔の断面積を増やすことが望ましい。更に、電極 - 電解質界面を横断するリチウムの輸送が最も遅い運動ステップとなる電極に関しては、合計微細孔体積を増加させずに、界面面積を増加させる穿孔を有することが望ましい。

【 0 0 9 8 】

10

図 2 乃至 4 に例示するような単層セル又はスタックを製造することに加え、平面設計に通常利用されるものと同じ材料は、本発明の網状構造を有する多層セルにおいて使用することが可能であり、その結果、より高いエネルギー及び出力密度が達成される。同じ構成要素材料を使用しながら、構成要素の微細構造の特徴を修正することで、本発明は、例えば、改良されたエネルギー及び出力密度等、広範な特性を伴うシステム又はセルを提供する。これは、柔軟性を提供し、更に効率的な設計、プロトタイプ作成、及び製造順序を導くことが可能であると同時に、調整又はカスタマイズ可能なバイポーラデバイスの提供につながる。網状、かみ合わせ、又は相互貫入界面を有するバイポーラデバイスは、充電及び放電反応速度を制御及び最適化する目的で調整することが可能である。

【 0 0 9 9 】

20

したがって、ここで説明する網状、かみ合わせ、又は相互貫入電極構造を使用する一つ以上の実施形態では、電気化学デバイスが提供され、これは、基部（つまり、集電体近く）において先端部より電子伝導性が高い電極を有する。これは、上で説明した網状、かみ合わせ、又は相互貫入構造等、材料の構造的な段階付けを使用して達成される。これは更に、組成的な段階付けを使用して達成することも可能であり、この場合、様々な伝導性の電気活性化化合物が使用され、先端部乃至基部で組成が変化する。本明細書において下で説明するように、これは電極の多孔性の勾配を変化させることによって達成される。

【 0 1 0 0 】

上で述べた寸法を有することで、この設計では、イオン拡散距離を低減することが可能であるため、従来の設計の電池と比較して、体積又は重量を基準とする出力も改善される。正極及び負極の厚さがほぼ均一である従来の積層電池設計では、充電又は放電中、イオンは、電極の厚さに渡って拡散する必要がある。従来のリチウムイオンデバイスでは、電極の厚さは、通常、約 100 乃至約 200 マイクロメートルである。殆どこのようにしたシステムにおいて、電極の厚さに渡るリチウムイオンの輸送速度は、出力を制限する。電子の輸送速度は、遙かに高いと考えられ、必ずしも速度を制限しない。本発明において、リチウムイオン電池に適用される時には、リチウムイオン拡散距離は、電極の厚さに等しい値から、網状、かみ合わせ、又は相互貫入特徴部の横寸法に等しい値まで減少させる事ができる。

30

【 0 1 0 1 】

本設計は、更に、網状又はかみ合わせ特徴部の寸法を変えることで、充電又は放電特性を選択的に調整できるシステムを提供する。下で説明するような微細加工のアプローチにより、こうした特徴部の形状及び寸法を容易に変化させることが可能であり、これにより、材料のタイプに依存することなく、システム特性に対する制御が改善される。これは、望ましい特性を達成するために材料の製法を経験的に調整するのが普通である従来のエネルギー貯蔵システムと比較して、設計、プロトタイプ作成、及び製造を改善する。

40

【 0 1 0 2 】

一つ以上の実施形態では、出力密度が 300、600、1200 W / kg より大きく、エネルギー密度が 450、525、600 W - h / l より大きい電気化学デバイスが実現可能である。デバイス構成要素の長さのスケールが従来のデバイスよりも遙かに小さく、例えば、100 倍小さいため、同じデバイス内で高いエネルギー及び出力密度を実現できる。

50

例えば、デバイスは、スタックの幅及び長さが32mm及び48mmで、電池全体の厚さ（陰極集電体／陰極／電解質／陽極／陽極集電体）が250ミクロン未満で作成されている。23層スタック電池も、全体の厚さが6mm未満で作成された。ここで述べる原理を使用して、セパレータを含まないシステムにおいて電子の短絡を防止するのに表面力が使用され、デバイス構成要素は、イオン輸送距離を減少させるために、より小さなスケールで設計することが可能となる。

#### 【0103】

同様に、固相電解質によって互いに分離された第一及び第二の電極を有する電気化学デバイスが実現可能であり、このデバイスは約0.1mmより大きな全体の厚さを有し、第一及び第二の電極は300W/kgより大きな出力密度を伴う相互貫入ネットワークを形成する。高いエネルギー密度は、バルク電池の形態で可能となり、これはデバイスの長さのスケールが従来のデバイスのものよりも遙かに小さいためである。電解質及びその他の伝導性添加物に必要なデバイスの体積が少なくなるため、デバイス内の活性材料の割合は大きくなり、したがってエネルギー密度が大きくなる。

#### 【0104】

本発明の別の態様において、電極のような複合構造におけるイオン輸送は、構造内の電流分布と相対的にイオン伝導性を調整することで改良される。有限の厚さの電極において、電極内で電解質相によって伝達される電流は、深度と共に減少する場合がある。こうした現象は、一般には、電解質セパレータから離れた領域に近い電解質相のイオン伝導性が重要ではない場合がある一方で、電解質セパレータ近くの高いイオン伝導性が望ましいことを示している。したがって、一実施形態において、本発明は、電極構造の多孔性、又は多孔性の密度に、段階を付けることで、改良された輸送速度を提供する。界面近くの電解質の高い体積分率は、バルク電解質では、イオン電流を高くすることができる領域においてイオン伝導性を改善し、速度の可能性を向上させることが可能であり、一方、電極の深部における活性材料の割合を高くすることで、高いエネルギー密度の保持が可能となる。

#### 【0105】

本発明は、様々な段階的多孔性配置を提供し、その一部には、線形、凹形上向き、及び凹形下向きの多孔性勾配が含まれる。例えば、線形多孔性勾配を有する電極は、通常、一つの領域から別の領域に向かって、連続的に、或いは少なくとも非離散的に、変化する多孔性を有する。例えば、電極は、一実施形態において、電解質が充填された、線形に変化する多孔性を有することが可能であり、電解質に近い電極の前部において0.4の多孔性とし、集電体に近い電極の後部において0.2の多孔性とすることができる。後部とは、集電体と電子的に連絡する電極の領域を指し、前部とは、セパレータ電解質に隣接して位置する電極の領域を指す。他の実施形態において、電極は、凹形上向き又は凹形下向きのプロフィールを有することが可能な多孔性を有する。

#### 【0106】

多孔性は、平均して約10%乃至約70%にすることができる。多孔性が高すぎ、約80%を上回る場合、この枠組みは構造的に不安定になる場合があり、多孔性が低すぎ、約10%を下回る場合には、出力又はエネルギー密度における付加的な増加のみになると考えられる。したがって、平均多孔性は、好ましくは約20%乃至約50%である。別の実施形態において、平均多孔性は、約30%乃至約45%である。一部の実施形態では、集電体から電解質又は他方の電極に向かう、電極の多孔性勾配は、平均多孔性から少なくとも約10%、好ましくは少なくとも20%、更に好ましくは少なくとも30%変化する。他の実施形態において、集電体の質量中心と他方の電極の質量中心とを結ぶ線に垂直な、電極の任意の断面において、多孔性の変化量は、均一状態から約+/-10%、好ましくは約+/-5%、更に好ましくは約+/-3%、更になお好ましくは約+/-1%となる。

#### 【0107】

したがって、このシステムは、枠組みの中に多孔性ネットワークを有する構造を有することができる。この多孔性ネットワークは、多孔性構造内の任意の位置で多孔性を定める空洞にイオンが拡散できるように、イオンの相互接続させることができる。例えば、リ

10

20

30

40

50

チウムイオンは、バルク電解質から、イオンの相互接続された多孔性電極内の任意の位置まで拡散することができる。

【0108】

様々な多孔性のバイポーラシステムの性能は、代表的な  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スピネル陰極を、 $\text{EC/DEC/LiPF}_6$  電解質、及び図5Aに概略的に例示されるMCMC炭素又はリチウム陽極のいずれかと共に使用してシミュレートされた。メソ細孔性カーボンマイクロビーズ(MCMC)炭素陽極は、段階的有効性電極の評価に使用した。放電に関して、スピネル陰極は、 $\text{Li}_{0.1705}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の初期リチウム含有量であると仮定した。このシステムは、約3.5Vの限界点まで放電させることでシミュレートした。陰極の厚さは約200  $\mu\text{m}$ と仮定し、電解質の厚さは約52  $\mu\text{m}$ と仮定し、陽極の厚さは約100  $\mu\text{m}$ と仮定した。図においては、様々な勾配が、0.3の平均多孔性に関して表示されている。

10

【0109】

シミュレーションにおいて使用した、こうした段階的多孔性勾配は、図5Bでグラフにより例示されている。図5Bにおいて、平均多孔性は約0.3であり、段階的多孔性電極のそれぞれは、電極の前部において約0.4の多孔性を有し、これは電解質の割合0.4に対応している。

【0110】

図6は、図5Bに示した段階的多孔性電極のそれぞれに関して、正規化した累積イオン抵抗を電極深度の関数としてグラフにより例示したものである。段階的多孔性電極のそれぞれは、表面近く及び電極全体において、従来の電極より低い予測される累積イオン抵抗を有している。図7は、図5Bに示した段階的多孔性電極のそれぞれに関して、正規化した累積電位降下を電極深度の関数としてグラフにより例示したものである。段階的多孔性電極のそれぞれは、表面近く及び電極全体において、従来の電極より低い電位降下を有している。図6及び7は、段階的多孔性電極が、優れたイオン輸送及び電位特性を有することを示しており、これは、より高い出力及びエネルギー密度として解釈されるべきものである。こうした性能は、図8及び9にグラフとして例示可能であり、これらは様々な段階的多孔性電極に関して、電流密度及び比出力に対する比エネルギーをそれぞれ示している。図9は、段階的多孔性電極を含むシステムが一定の出力において従来の電極システムより多くのエネルギーを供給することを示している。更に、図10は、比エネルギーを多孔性の関数(電極表面での電解質の割合)としたグラフの例示であり、放電電流が増加すると、最適な電極の段階付けが、僅かな多孔性から、高い電流密度における更に大きな勾配へとシフトすることを示している。このシフトは、特に大きな段階が付いた電極に関して、電極後部での低いイオン輸送特性が低速及び中程度の放電速度における利用率を抑制する際に電流の増加により電極利用率が減少することから得られると考えられる。図11は、凹形上向き、凹形下向き、及び線形段階的多孔性電極を含むシステムに関して、比エネルギーを放電電流密度の関数としたグラフの例示であり、特に中間の放電速度の状況において、段階的多孔性システムが従来の均質電極システムと比較して高い比エネルギーを有することを示している。

20

30

【0111】

別の実施形態によれば、この電極は、集電体から他方の電極又は電解質への多孔性勾配を有し、これは電極に沿った任意の場所において5%未満又は以下、好ましくは10%未満又は以下、更に好ましくは15%未満又は以下で変化する傾斜を有する。傾斜の変化は、段階的に、或いは平坦にすることができる。

40

【0112】

ここで説明する電極構造の多くは、自己組織化を使用して製造できる。互いに引力及び反発力を及ぼす材料を選択することで、自己組織化構造、具体的には、自己組織化バイポーラデバイスが形成される。本発明の自己組織化実体のサイズスケールは、高分子量分子、例えば  $\text{MW} > 1,000,000$  から、ナノメートルスケール以上までの範囲にすることができる。例えば、電池、キャパシタ、エレクトロクロミック材料、燃料電池、及びハイブリッドデバイスを含め、ここで説明する様々な電気化学デバイスを自己組織化するた

50



めに、表面力を使用することができる。また、具体的にはバイポーラデバイスに適用される、分散力を使用したデバイスの組織化に関して本明細書で提供される教示内容を、当業者の知識と組み合わせることで、広範なデバイス、デバイスの微細構造、及び手法が提供される。

#### 【 0 1 1 3 】

ここで「反発」又は「斥」力とは、第二の構成要素の少なくとも分子寸法（約 1 nm より大きい）介在層又は湿潤層によって、第一及び第三の構成要素が直接的に接触するのと防止できる手段と理解される。こうした力の測定は、原子間力顕微鏡を使用して実行できる（例えば、"Direct Measurement of Repulsive van der Waals interactions using an Atomic Force Microscope" Journal of Colloid and Interface Science, 180, 460-5, 1996を参照）。こうした測定では、二重層デバイスの粒子の一つを、A F Mのチップに附着させる。次に、バイポーラデバイスの他の材料を適切な媒体内に含む表面に向けて、このチップを降下させる。カンチレバ A F Mチップの相対的な変位量を測定することで、斥力を引力から区別することができる。この方法は、バイポーラデバイスに使用する材料を選択するのに使用することができる。

10

#### 【 0 1 1 4 】

バイポーラデバイスの組織化において表面力を使用するための原理を最初に説明する。

#### 【 0 1 1 5 】

分子と凝縮相との間のファンデルワールス（v d W）力は、三種類の寄与により成り立つ場合があり、これらは有向恒久双極子間の相互作用によるケーソム力と、恒久双極子によって他の分子で誘発される分極によるデバイス力と、原子間結合の電子雲における振動によって他の分子で誘発される分極によるロンドン分散力とである。これらのうち、ロンドン分散力は、恒久双極子の存在を必要としないため、最も普遍的である。殆どのシステムにおいて、これはv d W力に最も大きく寄与する。分散力は比較的弱く、長距離に渡る場合があるが、その影響は無視できない。均一な厚さLの材料2によって分離される材料1及び3の二つの平坦な平行面の間で、v d W相互作用エネルギー及び力は、離隔距離の関数として、次のように求められる。

20

#### 【 0 1 1 6 】

##### 【数 1】

$$E_{vdW} = -\frac{A_{123}}{12\pi L^2}$$

30

$$F_{vdW} = -\frac{A_{123}}{6\pi L^3}$$

距離Lにより分離される、それぞれ半径 $R_1$ 及び $R_3$ の材料1及び3の二つの相互作用球体に関して、相互作用エネルギー及び力は、それぞれ次のようになる。

#### 【 0 1 1 7 】

##### 【数 2】

$$E_{vdW} = -\frac{A_{123}R_1R_3}{6L(R_1 + R_3)}$$

40

$$F_{vdW} = -\frac{A_{123}R_1R_3}{6L^2(R_1 + R_3)} \text{ 又は } F_{vdW} = -\frac{A_{123}R}{12L^2} \quad (R_1 = R_3 = R \text{ の場合})$$

分散力の大きさを定める重要なパラメータは、ハマカ定数Aである。材料の対称的な組み合わせに関して、ハマカ定数 $A_{121} = A_{212}$ は、常に正であり、これは誘引性分散力につ

50

ながる ( $F_{vdw} < 0$ )。非対称の組み合わせ 1 2 3 に関して、分散力は、誘引性又は反発性のいずれかになりうる。反発性のケースは、 $A_{123} < 0$  及び  $F_{vdw} > 0$  であり、本発明に特に当てはまる。分散力の大きさは、原子間力顕微鏡法 (AFM) 等の表面力の入念な測定、或いは関連する材料の物理特性を使用した様々な概算によって決定することができる。近年では、赤外線乃至深紫外線の非常に広範な周波数帯域での材料のスペクトル光学特性の測定により、リフシツ理論を使用したハマカ定数の厳密な計算が可能となっている。例えば、"Full Spectral Calculation of Non-Retarded Hamaker Constants for Ceramic Systems from Interband Transition Strengths," Solid State Ionics, 75, 13-33 (1994) 及び J. Am. Ceram. Soc., 83[9], 2117-46 (2000) が参考となり、これらは参照により本明細書に組み込むものとする。しかしながら、殆どの材料、特に低屈折率材料 ( $n < 2$ ) に関して、支配的な相互作用は、光周波数帯域で発生し、ハマカ定数は、光学指数及び静的誘電定数の概算を使用して、十分な精度まで概算可能であり、広く使用される形態は次の通りである。

【0118】

【数3】

$$A_{123} = \frac{3}{4} kT \left( \frac{E_1 - E_2}{E_1 + E_2} \right) \left( \frac{E_3 - E_2}{E_3 + E_2} \right) + \frac{3 h \nu_e}{8 \sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)(n_3^2 - n_2^2)}{(n_1^2 - n_2^2)^{1/2} (n_3^2 - n_2^2)^{1/2} \{ (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} + (n_3^2 - n_2^2)^{1/2} \}}$$

電子周波数  $\nu_e$  は、存在する材料の平均イオン化周波数に対応する。通常、これは、 $\nu_e = 3 \times 10^{15} \text{ Hz}$  である。k は、ボルツマン定数であり、h はプランク定数である。媒体 1、2、及び 3 に関する可視範囲の屈折率は、それぞれ  $n_1$ 、 $n_2$ 、及び  $n_3$  である。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  は、静的相対誘電定数である。第一の項は、ファンデルワールス相互作用のゼロ周波数エネルギーを与え、ケーソム及びデバイの双極子による寄与を含む。第三の媒体に作用する二つの無極性媒体に関して、第一の項は、重要ではない。

【0119】

屈折率が  $n_1 > n_2 > n_3$  の順序である時、 $A_{123}$  は負である。したがって、ハマカ定数の符号及び大きさは、光学及び誘電データから容易に推定可能であり、必要な場合には、更に正確な定量化も、全スペクトル法により可能となる。

【0120】

反発性のファンデルワールス相互作用は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) - グリコール - 鉄酸化物を伴うシステムにおいて予測された。反発性ファンデルワールス力の存在は、例えば、van Oss et al. により、Immunol. Comm., 6(4), pp. 341-354 (1977), Immunol. Comm., 8(1), pp. 11-29 (1979), Separation Sci. Tech. 14(4), pp. 305-317 (1979), Colloids and Surfaces, 1, pp. 45-56 (1980) において、更に Neumann et al. により、Colloid and Polymer Sci., 257, pp. 413-419 (1979) において実証されている。更に、負のハマカ定数は、人間の好中球によるバクテリアの飲み込み (食細胞活動) に関係している。

【0121】

分散力のみによって、或いは  $vdW$  及びクーロン力の組み合わせによって結合する抗原抗体複合体は、水性媒体の表面張力を修正し、ハマカ定数の符号を正から負へ変化させることで分離できる。疎水性クロマトグラフィの手法において、結合したバイオポリマは、水性媒体の表面張力を低下させることで溶離できる。これは、ハマカ定数の符号を変化させた結果であると考えられる。

【0122】

合成材料に当てはめると、二種類のポリマを不適合な状態にし、これらが媒体内に同時に没入する場合に分離を発生させ、その結果、相互反発力、具体的には反発性  $vdW$  を発生させることが可能である。負のハマカ定数は、異種材料の粒子の凝固前面からの排除も

発生させる。したがって、本発明の一つ以上の実施形態によれば、システムは、第一の材料と、第二の材料と、第三の材料を含み、第一の材料が自己引力を及ぼし、第三の材料が自己引力を及ぼし、第一及び第三の材料が第二の材料によって分離される時に第一及び第三の材料が相互反発力を及ぼすような組み合わせでそれぞれが選択される。システムの相対的な力は、一般に、構成要素の材料の屈折率を使用して予測される。この簡略化モデルは、以下の例において実証されるように、本発明の伝導性材料に適用できることが明らかになっている。このモデルは、全てのケースに使用されるわけではなく、一部の事例においては、表面力を決定する他の更に正確な手法が使用できると理解される。例えば、原子間力顕微鏡法を使用して、表面力を決定してもよい。

#### 【0123】

10

例えば、媒体2により分離される異種材料1及び3に対して、vdW相互作用は、材料の賢明な選択を通じて、反発力を与える事ができる（負のハマカ定数 $A_{123}$ により特徴付けられる）。他の任意媒体によって分離される同種材料の粒子間のvdW相互作用は、通常、誘引性である。つまり、材料 $A_{121}$ 又は $A_{323}$ の対称的な組立体に関するハマカ定数は、正である。そのため、図12の粒子1及び3は、自らと同じ種類の粒子に対するvdW引力を受けており、つまり、これらは自己誘引性にすることができる。

#### 【0124】

こうした粒子が十分に高い体積分率で、不必要なクーロン又は立体反発が存在しない状態では、同種の粒子間での濾過性接触が発生可能となる。この粒子が個別に電子伝導性である場合には、結果として連続的な電子伝導ネットワークが生じる。同一サイズの非相互作用球体を三次元でパックした場合、Zellenにより"The Physics of Amorphous Materials," J. Wiley & Sons, N. Y. (1983) において説明されるように、16体積パーセントのパッキングにおいて濾過が発生する。誘引性vdW力が存在する状態では、更に低い体積分率での濾過が予想される。したがって、電池システムにおいて、最大のエネルギー密度のために各貯蔵化合物の体積分率を最大にするべき場合に、材料1及び3の濾過性ネットワークは、材料1が材料2によって材料3から分離された状態で自然に形成することが可能である。

20

#### 【0125】

表面力を利用して、広範な相互貫入構造を作成することが可能である。 $A_{123} < 0$ 及び $p_3 < p_2 < p_1$ であるシステムに関して、当初は均質な材料1、2、及び3の混合物から、構造の連続を作成することができる。（i）混合物が比較的短期間で硬化する、（ii）固体負荷が比較的高い、（iii）材料2の粘度が比較的高い、或いは（iv）密度の対比が比較的小さい場合、デバイスの厚さの長さのスケールにおける分離の度合いは低くなる。反対に、（i）混合物が比較的長期間をかけて硬化する、（ii）固体負荷が比較的低い、（iii）材料2の粘度が比較的低い、或いは（iv）密度の対比が比較的高い場合、デバイスの厚さの長さのスケールにおける分離の度合いは、高くすることができる。高度に連結した格子は、前者のケースを形成される傾向にあり、更に分離された分枝構造は、後者のケースで形成される傾向にある。

30

#### 【0126】

本発明の一つ以上の実施形態によれば、異種材料間の力を使用して、パイポーラ接合を作成することができる。例えば、ロンドン分散力のような分散力を使用して、電気化学デバイスを一部として含む様々なタイプのパイポーラデバイスを製造することができる。別の実施形態では、クーロン力を使用して、構成要素の再配置を発生させ、構成要素の相互貫入ネットワークを含むシステムにすることができる。更に別の実施形態では、立体分子力を使用して、構成要素の再配置を発生させ、構成要素の相互貫入ネットワーク、つまり濾過を含むシステムにすることができる。

40

#### 【0127】

本発明の一つ以上の実施形態によれば、ファンデルワールス力、クーロン力、立体力、分子力、及び又は磁力を含む、反発力の組み合わせを編成し、パイポーラシステムを作成することができる。したがって、一実施形態において、反発表面力を発生させる負のハマ

50

力定数を伴うシステムを選択し、貯蔵システムにおいて陰極及び陽極粒子間の分離を形成することができる。異種材料はそれぞれ電子的に伝導性であり、これは、約  $10^{-8} \text{ S/cm}$  より大きな電子伝導性を有することを意味する。同時に、誘引表面力（正のハマカ定数）による同種の陰極及び陽極粒子の集合により、濾過性ネットワークを形成することができる。したがって、このシステムは、自己組織化、共連続、相互貫入の微細構造となり、電極は集電体に、別の電極は別の集電体に、連続的に「結線」される一方で、二つの相を互いに電子的に分離する状態を確保するために反発分散力が使用される。デバイスの例には、書き込み可能マイクロ電池、スピンオンフラット電池、プリント可能厚膜電池、及びバルク貯蔵電池が含まれる。

#### 【0128】

本発明の別の実施形態において、任意の二種類のこうした伝導性材料間の反発力により、これらの間の空間を、電子的に絶縁性にすることが可能な第三の材料により充填することが可能となる。この方法では、電気的な接合が製造され、これは、あらゆる形のデバイスの基盤とすることが可能である。多数の電子デバイスは、レジスト、キャパシタ、バリスタを含め、デバイスの正端子及び負端子に接続された二種類の伝導性材料間での抵抗性界面材料の存在に依存している。本発明から恩恵を受ける抵抗デバイスの一例として、キャパシタの単位体積又は重量当たりの容量は、二電極間の誘電体が占める界面面積を増やすことで増加できる。電解質キャパシタの容量は、電極の表面積を増やすことで増加され、一方、放電の速度は、電極表面間の間隔を減らすことで増加される。バリスタ又は整流器の絶縁破壊電圧は、二端子間に伝導障害を提供する界面の数を減らすことで低減され、一方、デバイスの出力能力は、界面の純面積を増やすことで向上する。本発明の構造を有するバリスタ又は整流器は、こうした特性において改良される。

#### 【0129】

バイポーラ電子デバイスは、その一部として、トンネル接合、作業機能に違いを有する異種金属間に形成されるようなバイポーラ電気接合、 $p-n$  接合、光電子接合、イオン種の電氣的及び化学的ポテンシャルが変化する電気化学接合、或いは光電気化学接合を含む。こうした接合は、電子及び磁気デバイスと、光センサと、ガス及び化学センサと、エレクトロクロミックディスプレイ及びウィンドウと、太陽電池を含む集光性デバイスと、燃料電池及び電池を含むエネルギー収集貯蔵デバイスとにおいて使用される。整流器と、ダイオードと、発光ダイオードと、太陽電池と、ガス/化学センサとは、 $p-n$  接合の存在に依存しており、これは二つの異種材料間の界面である。例えば、 $p$  型  $\text{CuO}$  と  $n$  型  $\text{ZnO}$  との間の  $p-n$  接合では、ガスを吸収した時に界面の抵抗が変化するため、ガスセンサが生じる。センサの感度又は発光ダイオードの出力といった性能を改善するために、 $p-n$  接合の総面積は、増やすことが望ましい場合が多い。しかしながら、全体に渡って、二つの異なる相を別個の電氣的ポテンシャルに維持することが必要となる。上記の材料及び構造では、これを達成することが可能である。

#### 【0130】

上記のように、こうした相互貫入微細構造は、バイポーラデバイスに現実的な利点を与える。相互貫入電極電池は、陰極と陽極との間のイオン輸送距離を減らし、これに符合して、貯蔵材料の一定の組み合わせにおいて可能な出力密度を改善することができる。更に、金属集電体ホイル、高分子セパレータ、バインダ、伝導性添加物、及び余分な電解質といった不活性構成要素が貴重な質量及び体積に占める量を低減することで、活性材料の任意のシステムにおいて実現可能なエネルギー密度を増加させることができる。特定の実施形態において、本発明は、固体高分子電解質を使用することが可能であり、これにより、室温以下で使用可能な固体高分子電池が生じる。

#### 【0131】

一つ以上の実施形態において、材料 1 及び 3 は、陰極及び陽極貯蔵化合物として形成することができる。電池の動作のリチウムイオン源を提供するために、一方又は両方を、リチウム化合物にすることが可能である。こうした化合物は、更に、有用なセル電圧及び高いエネルギー密度（リチウム貯蔵容量とセル電圧の積）を提供するように選択するべきで

10

20

30

40

50

ある。陰極が最初からリチウム化され、陽極がされていない場合（例えば、 $\text{LiCoO}_2$  陰極及びグラファイト陽極、平均セル電圧 3.6 V を生成）、この電池は、通常、放電状態で自己組織化される。陰極が最初から脱リチウム化され、陽極がリチウム化される場合（例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5$  陰極及び  $\text{LiAl}$  陽極、平均セル電圧 2.5 乃至 3 V を生成）、この電池は、通常、充電状態で組み立てられる。

#### 【0132】

材料 2 は、通常、電解質を表し、リチウムイオン伝導性でありながら電子絶縁性であるべきである。これは高分子バインダシステムにすることが可能であり、通常、これは微小規模セパレータとして機能し、その後、内部に有機液体電解質を浸透させてリチウム伝導性を提供するか、或いは固体高分子電解質（SPE）にすることが可能である。処理又は自己組織化中、材料 2 は、後で蒸散させる適切な溶媒に溶解させることが可能であり、或いは、融解状態で処理及び自己組織化を達成可能な熱可塑性ポリマにすることが可能である。例えば、材料 2 の屈折率が低すぎる等、材料 2 のみでは材料 1 及び 3 の間に反発を提供できない場合には、材料 2 のために適切な高屈折率溶媒を選択し、必要な反発を提供することができる。溶媒の屈折率は、溶媒 - 材料 2 溶液が材料 1 及び 3 の間で反発力を生成するように、十分に高くする必要がある。溶媒をシステムから除去すると、残りの溶媒 - 材料 2 溶液の平均屈折率は減少し、最終的には純粋な材料 2 のものに近づく。したがて、溶媒及び乾燥条件（例えば、速度、温度、その他）は、ファンデルワールス相互作用を反発から誘引に変化させるために溶媒 - 材料 2 溶液の平均屈折率を十分に低下させたポイントで、粒子がネットワーク内で効果的に不動化されるように選択する必要がある。更に、乾燥は、デバイス全体で均一にするべきである。不均一な乾燥は、低い性能を発生させる恐れのある多孔性、2 の正味質量輸送、及びその他の異質性につながる。オープンメッシュ集電体を堆積面として使用すると、均一な乾燥が促進され、組織化された粒子の構造的特性が改善され、空間的により均一な層が提供されることが分かっている。オープンメッシュ集電体は、組織化する粒子にとってストレスの低い界面となり、空間的な粒子の分布において観察される改善を導くことができる。

#### 【0133】

材料 1 及び 3 のそれぞれも、図 12 の電極として示すそれぞれの集電体と接触するべきである。両方の相互貫入ネットワークを電子伝導性にするため、一方が両方の集電体と接触する場合、内部短絡が生じる可能性がある。そのため、二つの相互貫入ネットワークは、それぞれ一方の集電体のみと接触するべきである。二つのネットワークの制御された隔離を達成するには、考えられる多数の方法を利用することが可能であり、その一つは、引力による沈降の速度の相違である。本発明の相互貫入ネットワークは、図 13 に示す構造と対比して理解することが可能であり、これは代表的な積層構造電池 130 の断面の顕微鏡写真を示している。陰極及び陽極材料は、集電体 136、138 上に、非常に少ない表面積で緻密層 132、134 を形成している。

#### 【0134】

材料 1、2、及び 3 は、必要な分散力を提供するべきであり、つまり、 $A_{123}$  は負にするべきであり、一方、 $A_{121}$  及び  $A_{323}$  は正となる。リチウム貯蔵材料として使用される伝導性化合物（主に遷移金属酸化物、炭素、又は合金）は、電解質又はバインダ（材料 2）として有用な有機化合物よりも高い屈折率と誘電定数を有する傾向にある。

#### 【0135】

そのため、その他の場合には望ましい一部の陰極と陽極との組み合わせでは、固有の材料特性を使用して負の  $A_{123}$  を実現できない可能性がある。したがって、図 14 に概略的に示すように、組み合わせによって適切な反発力が生じるように材料 1 及び 3 のいずれかにコーティングを適用することができる。つまり、材料 1 及び 3 のいずれかにコーティングを適用し、負の  $A_{123}$  を提供することができる。これは、最も一般的には、適切な指数値を有するコーティングを選択し、粒子の屈折率を変更することで達成される。一つ以上の実施形態において、このコーティングは、電子濾過性及びイオン伝導性である。

#### 【0136】

このコーティングは、有機高分子、無機ガラス又は結晶化合物、或いは、この二つの調合物又は混合物又は合成物又は固溶体にすることができる。このコーティングは、電子又はイオン伝導性を提供することもできる。一例として、コーティングは、負の  $A_{123}$  を提供する誘電及び光学特性を有する伝導性高分子又は高分子調合物にすることができる。ポリアニリン、ポリピロール、及びその誘導体を、こうした調合物の成分とすることができる。別の例として、コーティングは、電子及びイオン伝導性を提供し、更に負の  $A_{123}$  を提供する、ガラス又は結晶性酸化物、或いは酸化物の固溶体又は調合物にすることができる。本発明によれば、ゾル-ゲル合成のような方法、或いはこうした材料の溶液及び懸濁液からのカプセル化を使用して、コーティングを提供する。多価バナジウムを含むバナジウム酸化物  $VO_x$ 、及びバナジウム酸化物と、酸化ホウ素  $B_2O_3$ 、ケイ素酸化物  $SiO$  又は  $SiO_2$ 、或いは五酸化リン  $P_2O_5$  との混合物は、こうしたコーティング材料の中に含まれる。

10

**【0137】**

貯蔵粒子をコーティングすることで、 $A_{123} < 0$  を提供する誘電及び屈折率特性を有するもののみに制限されずに、更に広範な貯蔵物質を使用することが可能になる。集電体も、その表面に対して電極が好ましく組織化されるように、コーティングすることができる。

**【0138】**

上記の選択基準を適用することで、材料 1、2、及び 3 の多数の組み合わせが選択可能となり、こうした組み合わせは、本発明により提供される教示内容を使用して、当業者が決定できる可能性がある。表 1 では、材料及び組み合わせのいくつかの例を列挙しているが、これは網羅的なものではない。

20

## 分散力組織化電池システム

**【0139】**

【表 1】

システム	材料1(陰極)	材料2(セパレータ/電解質)	材料3(陽極)
1	<ul style="list-style-type: none"> <li>•LiCoO<sub>2</sub></li> <li>•MgドープLiCoO<sub>2</sub></li> <li>•LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></li> <li>•LiMnO<sub>2</sub></li> <li>•LiNiO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•ポリ(エチレンオキシド)(PEO又はPEG)</li> <li>•ポリ(スチレン)(PS)</li> <li>•ポリ(アクリロニトリル)(PAN)(Li<sup>+</sup>伝導性のためリチウム塩をそれぞれドープ)</li> <li>•ポリプロピレンオキシド</li> <li>•メトキシエトキシエトキシフオスファジン(MEEP)</li> <li>•ポリ(イミド)</li> <li>•ポリ(アミン)</li> <li>•ジヨードメタン、1, 3-ジヨードプロパン、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、プロモベンゼン、シクロヘキサン、又はジメチルプロピレン尿素(DMPU)といった高屈折率溶媒で溶解するPEO又はPVDF、この溶剤はその後蒸散し、有機液体電解質が注入される。</li> </ul>	メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)又は非リチウム化金属陽極。Sn、Zn、Al、又はSi等で、それぞれ以下によりコーティングされる: <ul style="list-style-type: none"> <li>•POMA/PVDF、又は</li> <li>•POTh/PVDF</li> </ul>
2	システム1の陰極、以下でコーティング: <ul style="list-style-type: none"> <li>•POMA/PVDF</li> <li>•POTh/PVDF</li> <li>•PEDT/PTFE</li> <li>•PEDT/PP</li> <li>•PEDT/HDPE</li> </ul>	•システム1と同じ	<ul style="list-style-type: none"> <li>•メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)</li> <li>•Sn、Zn、Al、又はSi等の非リチウム化金属陽極</li> </ul>
3	<ul style="list-style-type: none"> <li>•LiFePO<sub>4</sub></li> <li>•Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></li> <li>•V<sub>6</sub>O<sub>11</sub></li> <li>•V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></li> </ul>	•システム1と同じ	<ul style="list-style-type: none"> <li>•メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)</li> <li>•Li、LiAl、Li<sub>3</sub>Al、LiZn、LiAg、Li<sub>10</sub>Ag<sub>3</sub>、Li<sub>5</sub>B<sub>4</sub>、Li<sub>7</sub>B<sub>6</sub>、Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>、Li<sub>21</sub>Si<sub>8</sub>、Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>、Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>、Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>、Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>Sb、Li<sub>3</sub>Sb、LiBi、又はLi<sub>3</sub>Bi等のリチウム化金属陽極</li> </ul>
4	<ul style="list-style-type: none"> <li>•LiFePO<sub>4</sub></li> <li>•Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub></li> <li>•V<sub>6</sub>O<sub>11</sub></li> <li>•V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Li<sub>2</sub>OB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラス</li> <li>•Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbOガラス</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)</li> <li>•Li、LiAl、Li<sub>3</sub>Al、LiZn、LiAg、Li<sub>10</sub>Ag<sub>3</sub>、Li<sub>5</sub>B<sub>4</sub>、Li<sub>7</sub>B<sub>6</sub>、Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>、Li<sub>21</sub>Si<sub>8</sub>、Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>、Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>、Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>、Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>Sb、Li<sub>3</sub>Sb、LiBi、又はLi<sub>3</sub>Bi等のリチウム化金属陽極</li> </ul>

10

20

30

40

システム	材料1(陰極)	材料2(セパレータ/電解質)	材料3(陽極)
5	システム1の陰極、以下でコーティング: ・バナジウム酸化物 ・水酸化バナジウム酸化物 ・バナジウム酸化物-PEO調合物 ・バナジウム-ホウ素酸化物 ・バナジウム-ケイ素酸化物 ・バナジウム-燐酸化ブル	・システム1と同じ	・メソカーボンマイクロビーズ(MCMB) ・Sn、Zn、Al、又はSi等の非リチウム化金属陽極

10

つまり、一部の実施形態において、陰極又は陽極は、一部として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ 、C、アモルファスカーボン、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、Li、LiAl、 $\text{Li}_9\text{Al}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Al}$ 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 $\text{Li}_5\text{B}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 、Ge、Si、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、Sb、 $\text{Li}_2\text{Sb}$ 、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ 、Bi、 $\text{LiBi}$ 、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、SnO、MnO、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、CoO、NiO、FeO、 $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、又はSN-B-P-O化合物又はガラスの一つ以上を含むことができる。

20

#### 【0140】

一部の実施形態において、材料2は、一部として、材料1及び3の間で反発相互作用を提供するために、或いは湿潤を提供するために選択された以下のもの、つまり、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(スチレン)(PS)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(ビニリデンフルオライド)(PVDF)、ジヨードメタン、1,3-ジヨードプロパン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルプロピレン尿素(DMPU)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチレンカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブロック共重合体リチウム電解質といった有機材料、リチウムイオン伝導性を提供するために $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiHgI}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、及び $\text{LiBF}_4$ といったリチウム塩によりドーブされる前記のもの、或いは、ガラスを含むLiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 化合物、ガラスを含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 化合物、ガラスを含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ 化合物、Ti、Zr、Pb、又はBiの酸化物又は水酸化物のゾル又はゲルといった無機材料の一つ以上を含むことができる。

30

#### 【0141】

別の実施形態によれば、セパレータ/電解質は、陰極及び陽極化合物の間に反発性分散力を提供するための十分に高い屈折率と、電解質として機能するための十分に高いリチウムイオン伝導性及び低い電子伝導性とを有するように選択された無機ガラス材料にすることができる。

40

#### 【0142】

材料1又は3にコーティングが使用される実施形態において、コーティングは、一部として、電子伝導性高分子ポリ(o-メトキシアニリン)(POMA)又はポリ(3-オクチルチオフェン)(POTh)とPVDE又はPEOとの調合物、或いはポリピロール、ポリアニリン、及びその誘導体、或いは多価バナジウムを含むバナジウム酸化物 $\text{VO}_x$ 等のガラス又は結晶性酸化物、及びバナジウム酸化物と酸化ホウ素 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ケイ素酸化物S

50



SiO<sub>2</sub>又はSiO<sub>2</sub>、又は五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との混合物低屈折率酸化物との混合物を含む。こうしたコーティングを形成する方法は、高分子化学、ゾル-ゲル化学、及びコロイド化学に関連する当業者に広く知られている。

#### 【0143】

コーティングは、陰極貯蔵化合物又は陽極貯蔵化合物において、これら二つの間で、与えられたセパレータ/電解質を使用して、反発性分散力を得るために使用することができる。セパレータ/電解質材料は、コーティング又は非コーティング陰極及び陽極貯蔵化合物の間に反発性分散力を与えるように選択することができる。

#### 【0144】

材料1又は3の一方(他方は除く)に対する誘引性表面を提供するために集電体がコーティングされる実施形態において、適切なコーティングは、適切な屈折率を有する電子伝導性材料を含む。

#### 【0145】

本発明の高界面表面積及び多孔性電極デバイスは、様々な方法で作成することができる。

#### 【0146】

##### 1. 網状及びかみ合わせ構造

網状及びかみ合わせ構造は、任意の最適な手法を使用して作成可能であり、その一部には、電解質粒子の連続堆積と、陰極又は陽極のプリント及び適切な電解質及び又は反対電極材料によるコーティングと、電極層のエンボス加工及び適切な電解質及び又は反対電極によるコーティングと、減算パターン形成及びその後の充填とを含む。

#### 【0147】

連続堆積において、図15A乃至15Dを参照すると、バインダ及び随意的なその他の添加物、例えば、炭素等の伝導性添加物等を伴う溶液中の陰極材料の微粒子の懸濁液150は、154に例示する、ステンシル、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷、パターン化グラビアコーティング、又はリソグラフィ法を使用して、構造化層152内の基板151上に堆積させる。陰極の微構造の特徴部と、こうした方法によって堆積する特徴部のサイズ及び間隔は、プリント層の横分解能と呼ばれる。金属ホイル又は微細メッシュ集電体を基板151として使用可能であり、或いは構造下層には、最初に中間伝達基板を加えることができる。バインダ及び溶媒システムは、堆積した陰極上に伝導層155を提供することが可能であり、この場合、バインダは固体高分子電解質である。代わりに、電解質層は、別個のステップで堆積させることができる。陽極懸濁液158は、陰極に使用したものと同様の形で堆積させ、陽極159を形成することができる。図15Cを参照する。陽極懸濁液の後続層は、集電体157を加える連続的な上部層を形成するために、随意的に加えられる。結果として生じるデバイス156は、一致する或いは等角的な電極を、その間の薄い電解質セパレータと共に含む。複数の交互の堆積ステップにより、積層セルが提供される。

#### 【0148】

プリント及びコーティングにおいて、網状又はかみ合わせ構造を有する第一の電極の堆積は、上記及び図15A及び15Bに示すように、ステンシル、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷、パターン化グラビアコーティング、又はリソグラフィ手法154を使用して、微粒子構造を堆積させることで行う。バインダ又は高分子電解質の連続膜155は、この構造上に堆積させ、堆積した電極と第二の電極との間に物理的な分離を形成する。この膜は、プリントされた電極の自由面に対するバインダ溶液の自己隔離(湿潤化)によって形成することができる。随意的に、表面膜は、液体バインダ又は電解質溶液によるコーティング及びその後の乾燥、或いは薄膜材料の準備に関して当業者に知られた蒸着手法によって、形成することができる。

#### 【0149】

液体懸濁液の等角的コーティングを、形成された構造に加え、反対電極を形成することができる。後者の窪み部は、相補的な形で、第一の電極の構造を充填し、滑らかで平坦な

10

20

30

40

50

外面が残し、その後、これに集電体 157 が加えられる。多数のコーティングを使用して、等角的な充填を達成することができる。このシステムは、その後、乾燥させ、随意的に加熱して、硬結させる。集電体は、一方又は両方の表面に加え、このシステムを完成させることができる。

#### 【0150】

エンボス加工及びコーティングにおいて、図 16A 乃至 16D を参照すると、第一の電極層 160 は、電極材料、バインダ、及び任意の添加物を含んだ状態で得られ、基板 161 上に薄膜を形成する。この層は、厚膜処理に適した流動学的特性を有するように、当業者に知られた方法、例えば、スクリーン印刷、テープ成型、ウェブ被覆、及び同様の処理によって調製される。第一の層の表面は、その後、ダイによりエンボス加工され、必要に応じた寸法の網状又はその他の表面を残す。第一の層の製法に応じて、デンボス加工は、完全に乾燥した層で行うことが可能であり、或いは、まだ層が「ゲル」の状態の間に行い、その後、乾燥させることもできる。液体懸濁物の等角的コーティングを、形成された構造に加え、反対電極 164 を形成することができる。後者の窪み部は、相補的な形で、第一の電極の構造を充填し、滑らかで平坦な外面が残し、その後、これに集電体 165 を加える。この組立体は、乾燥させ、随意的に加熱して硬結させ、集電体 165 を加える。バインダ又は電解質の膜 163 は、エンボス加工工程の前又は後、反対電極製法に伴うコーティングの前に加えられる。

#### 【0151】

減算パターン形成において、電極の第一の層は、この層から材料を除去し、これにより網状又はその他の構造化表面を得るために処理される。第一の層は、微粒子材料を上記のように堆積させることができる。別の実施形態において、第一の電極層は、固体薄膜にすることが可能であり、スパッタリング、蒸着、又は化学蒸着といった既知の方法によって堆積させることができる。第一の電極の層は、リソグラフィマスク及びその後の化学的又は反応性イオンエッチング、レーザ除去、又は厚膜及び薄膜材料処理において知られる他のこうした方法により、減算的にパターン形成され、つまり、材料が除去され、本発明の網状又はかみ合わせ電極位相が形成される。パターン形成された第一の電極は、バインダ又は電解質の膜を随意的に堆積させた後、続いて、第一の電極のパターンを等角的に充填するために、反対電極によりコーティングされる。

#### 【0152】

構造化表面を製造する更なる方法では、相補的パターンに関して望ましい構造を定める「テンプレート」を利用する。このテンプレートは、酢酸酪酸セルロース (CAB) 等の軟化プラスチックに相補的構造をエンボス加工することで作成される場合が多い。テンプレートは、望ましい材料、この場合は電極のスラリを、テンプレートを含む連続的なウェブにコーティングすることで使用される。電極のコーティングを乾燥させた後、この構造は、通常、伝導性添加物でコーティングされた集電体で積層化ことになる。積層化及び剥離後、構造化電極は、テンプレートから取り外され、その後、上で概略を述べた後続ステップにおいて使用される。テンプレートは、その後再使用され、製造ライン上の移動ベルトとして使用される場合が多い。

#### 【0153】

構造化表面を製造する更なる方法では、マイクロステオリソグラフィと呼ばれる比較的新しい処理を利用する。この処理では、電極粒子が内部へ分散できる光重合可能な単量体を利用する。この材料の分散は、移動ウェブ上での広く知られたコーティング方法によって応用可能であり、その後、この単量体は、分散に含まれるイニシエータの吸収及び反応に一致する波長の放射によるパターン化された露出により、重合化させることができる。重合化しない分散は、取り除き、再利用できる。単量体は、重合化時に電解質への浸透性を有するバインダとして機能できるように選択することが可能である。

#### 【0154】

### 2. 段階的多孔性構造

段階的多孔性構造は、任意の最適な手法を使用して作成可能であり、その一部には、差別的沈殿と一過性充填物を使用した沈殿が含まれる。

【 0 1 5 5 】

粉末処理に関する当業者に広く知られているように、流体内の粒子のストークスの沈殿速度は、その粒子のサイズ及び形状、粒子とそれが沈殿する流体との間の密度の違い、及び流体の粘度の関数である。同じ粒子材料に関して、小さな粒子は、大きな粒子よりも遅く沈殿する傾向にあり、直径に対する長さの比率が大きいロッド、或いは厚さに対する幅の比率が大きいプレートのような非等軸の粒子は、同一の体積の球体又は等軸粒子よりも遅い平均速度で沈殿する傾向にある。更に、アスペクト比の高い粒子は、同じ材料の等軸粒子よりも、低い充填密度で沈殿する傾向があることも知られている。そのため、粉末混合物又は懸濁物から製造される貯蔵電極の層に多孔性勾配を導入する方法では、粒子サイズ及び形状を混合して使用する。

10

【 0 1 5 6 】

電気活性粒子の懸濁物は、等軸粒子及び血小板状粒子を含んで形成され、粒子のサイズは、等軸粒子が高いストークス沈殿速度を有し、電気活性粒子の差別的沈殿が可能となるように選択される。粉末は、バインダ（P V D F 等）と、微細伝導性添加物（高表面積炭素等）と、溶媒とにより調製し、成型可能な懸濁物を製造する。金属ホイル集電体又は絶縁フィルム上に、膜が、成型、プリント、又はコーティングされ、その上で、重力により差別的沈殿が発生し、結果として、金属集電体に隣接する電極の部分では等軸粒子の高い充填密度が生じ、不当軸粒子の低い充填密度は、金属集電体から離れて生じる。これにより、電極内には望ましい多孔性勾配が導入される。乾燥後、電極は、セパレータ及び反対電極と積層化され、有機液体電解質が注入され、電池セルが製造される。段階的多孔性炭素陽極は、同様の方法で製造される。

20

【 0 1 5 7 】

一つ以上の実施形態において、電極貯蔵材料は、懸濁物において、一つ以上の追加的固体材料と混合され、これは加熱によって除去され、これにより多孔性が後に残る。そのため、この除去される固体材料は、「一過性」微細孔形成物となる。電極貯蔵材料及び一過性微細孔形成物の密度と、粒子サイズ及びサイズの分布と、粒子形状とは、最終的な生産物において、高い密度で充填された貯蔵材料が集電体に隣接し、低い密度で充填された貯蔵材料がセパレータに隣接する状態を与える差別的なストークス沈殿速度を提供するように選択される。

30

【 0 1 5 8 】

一つ以上の実施形態において、一過性微細孔形成物は、約 0 乃至 8 0 0 の融点を有する有機又は無機化合物の粒子で構成される。懸濁物の作成及び成型処理は、この化合物の融点未満で実行される。その後、成型、プリント、又はコーティングされた膜を、有機化合物の融点を超えて加熱し、多孔性電極からの排出又は蒸散を可能とし、望ましい多孔性勾配を残す。

【 0 1 5 9 】

一つ以上の実施形態において、一過性微細孔形成物は、酸素又は窒素ガスと反応して揮発性気体種を形成する有機又は無機化合物の粒子により構成される。懸濁物の作成及び成型処理は、反応が発生しない温度又は空気中で実行される。その後、成型、プリント、又はコーティングされた膜を、反応性の気体中で加熱し、微細孔形成物を揮発させ、望ましい多孔性勾配を残す。

40

【 0 1 6 0 】

別の実施形態では、多孔性レベルの増加する薄層を、セパレータの方向で、互いの上に積み重ねる。

【 0 1 6 1 】

3 . 相互貫入構造

a . 自己組織化。三種類の構成要素（陽極、陰極、及び電解質）は、適切な熱物理状況において、陽極及び陰極粒子が自発的に自らを配線し、電解質が陽極及び陰極粒子間のあ

50

らゆる位置を占めるような固有の特性を保有する。相互貫入構造は、本明細書で説明する自己組織化の原理を使用して製造することができる。

【0162】

一つ以上の実施形態において、本発明は、バインダ又はLi電解質を含む液体2、或いは適切な溶媒中のバインダ又はLi電解質の溶液（材料2）において、電極材料1及び3を懸濁可能とする構成を提供する。この懸濁物4は、図17に概略的に示すように、基板6上で膜5として成型される。液体2は、二種類の電極材料1及び3の間に反発力を提供するが、1のみの粒子間と3のみの粒子間とは引力を提供する。粒子1と粒子3との連続的な濾過性ネットワークが得られるが、二つのネットワークは、相互に貫入しているものの、介在材料2の存在により、互いに電子的な接触を形成しない。この隔離構造を凍結させる処理は、「硬化」として知られている。介在材料2の乾燥後、又は冷却による凝固後、電極材料1及び3は、互いに電子的接触を形成するのを妨げられた状態を維持し、材料2が適切なLi電解質である時、或いは、この多孔性複合構造に液体電解質が注入される時、電池が得られる。

10

【0163】

別の実施形態では、材料1と材料3との二種類の別個の懸濁物が作成される。懸濁物は、粒子の相互拡散が可能な二つの層として堆積させることができる。このシステムは、所定の期間に渡る粒子の相互拡散後、急冷又は乾燥させ、結果として、材料1及び材料3の共連続相互貫入ネットワークを生成する。

【0164】

20

本発明の一実施形態では、バイポーラデバイスの異なる電極又は極を形成する相互貫入ネットワークを含む粒子又は材料の少なくとも一部を隔離する方法を提供する。

【0165】

別の実施形態において、本発明は、層状構成に向けられ、これにおいて、一方の電極、つまり材料1は連続する層又は膜の形態であり、その上に、材料2を含む液体184中の他方の電極、つまり材料3の懸濁物182を堆積させ、これにより、図18に示すように、二種類の電極材料間に反発力を提供する。ここでは、粒子状電極の濾過が必要となり、一方、粒子状電極と固体膜電極との間の負の $A_{123}$ は、電子的分離を提供する。介在材料2の乾燥後、又は冷却による凝固後、電極材料1及び3では、互いに電子的接触を形成するのを妨げることができる。集電体185が加えられ、材料2が適切なLi電解質である時、或いは、この多孔性複合構造に液体電解質が注入される時、電池が得られる。代わりに、材料1及び3の両方を連続膜にすることが可能であり、材料2は、材料1又は3のいずれかの上に堆積させ、その後、他方の電極を層状構造に接合することになり、これにおいて、反発力は二つの膜を分離する役割を果たす。

30

【0166】

別の実施形態では、電極材料の二つの共連続相互貫入ネットワークのそれぞれに集電体を別個に接触させるために、以下の製造方法の一つを使用することができる。

【0167】

一実施形態において、材料1、2、及び3の密度は、材料1及び3の両方が材料2に浮くように、或いは両方が材料2に沈むように選択される。しかしながら、残量1及び3の間での密度又は粒子サイズ又は粒子形状の違いにより、材料1及び3の浮揚又は沈降速度は異なる。つまり、材料1及び3のストークス沈殿又は浮揚速度は異なる。これは隔離を発生させる可能性があり、これにより、二材料の一方は、他方に対して、上部で豊富になり、他方は底部で豊富になる。材料2の乾燥後、又は冷却による凝固後、余分な材料2が存在する場合は、これを複合構造の上部から（材料1及び3が沈んでいる場合）、或いは複合構造の底部から（材料1及び3が浮かんでいる場合）取り除くことができる。集電体は、隔離された層の上部又は底部表面に取り付けること、或いは堆積させることが可能であり、それぞれが本質的に二つの電極材料ネットワークの一方のみに接触する。

40

【0168】

別の実施形態において、集電体は、液体材料2中の材料1及び3の懸濁物の上部又は底

50

部表面に加えることができる。上部集電体に使用される材料は、材料 1 又は材料 3 の一方のみに対する誘引力を有するように選択することができる。底部集電体に使用される材料は、他方に対する引力を有するように選択することができる。集電体は、随意的に、適切な伝導体材料を引き付ける電子伝導性材料によりコーティングすることができる。

【 0 1 6 9 】

材料 1 及び 3 の共連続相互貫入ネットワークが形成されると、一方のネットワークは上部集電体と接触し、他方は底部と接触する。上で説明した引力による隔離は、同時に存在することができる。一実施形態において、二つの集電体は、材料 1 及び 3 のそれぞれの懸濁物の連続部分にすることが可能であり、この場合、材料 1 で作成された集電体は、材料 1 の連続するネットワークに接触し、材料 3 で作成された集電体は、材料 3 の連続するネットワークに接触する。別の実施形態において、本発明は、集電体を自己組織化電池材料のシートのエッジに取り付けることが可能な構成を提供する。上で説明した懸濁物により、支持材料上にシートを形成することが可能であり、これは好ましくは、電子絶縁性になることができる。このシート内で、その後、材料 1 及び材料 3 の共連続相互貫入ネットワークが形成される。上で説明した集電体は、このシートのエッジに加えることができる。これにより、一方のエッジでは、集電体が濾過性ネットワークの一方、つまり材料 1 又は 3 のいずれかと接触し、他方とは接触しない。他方のエッジでは、集電体が他方の濾過性ネットワークと接触する。

**【 0 1 7 0 】**

電極ネットワークを特定の集電体に優先的に「配線」又は電気的に接続するためには、様々な方法が使用される。陽極及び陰極ネットワークは、自己組織化混合物が硬化した後、それぞれの集電体にのみ配線されるべきである。適切な配線を達成する一方法では、適切な位置合わせのために、陽極及び陰極粒子上の表面力を使用する。それぞれのネットワークを形成し、更に互いに反発させることを可能にする原理は、それぞれの集電体にネットワークを配線するために使用することができる。各集電体は、陰極又は陽極のいずれかを誘引し、他方と反発する表面を有する。例えば、ロンドン分散力が使用される場合、一方の集電対は、伝導性高分子調合物等、低屈折率活性材料（例えば、適切にカプセル化した  $\text{LiCoO}_2$  粒子）を誘引し、高屈折率活性材料（例えば、 $\text{MCMB}$ ）と反発する伝導性低屈折率材料の薄層によりコーティングすることができる。反対側の集電体は、高屈折率を有することになり（例えば、純粋な  $\text{Cu}$  等）、これは反対の効果をもたらし、こうした場合、比較的に短い長さのスケールで強くなるため（殆どのシステムにおいて、ロンドン分散力に関しては約数ミクロン未満）、この自己組織化混合物は、好ましくは、陽極及び陰極粒子がミクロンレベルの長さのスケールでランダムかつ均質に分布するように、非常に十分に混合される。

【 0 1 7 1 】

代わりに、重力又は磁力といったフィールドを使用して、適切な材料の選択により、陰極及び陽極ネットワークをそれぞれの集電体に配線することもできる。重力の場合は、密度の対比が生じるように材料を選択することができる。例えば、MCMB等の陽極の密度を、DIM + PEO + Li塩といった溶媒 + 電解質のものより低くし、溶媒 + 電解質の密度をLiCO<sub>2</sub>等の陰極のものよりも低くする。こうしたシステムにおいて、陽極集電体は、陰極集電体の上方となる。

【 0 1 7 2 】

代わりに、層状のアプローチを表面力と併せて使用することができる。このアプローチでは、集電体との接続に適した活性材料のタイプのみの薄い（活性粒子の直径の10倍まで）コーティングを、その直後に近接して連続的にコーティングする。例えば、底部集電体を堆積させ、次に適切な活性材料の層を堆積させ、続いて通常のセル層の厚さを有する自己組織化混合物の層、続いて他の活性材料の層、続いて他の集電体等のようにする。活性材料の高いローディング（50%超）により、短絡は生じないことになる。

【 0 1 7 3 】

集電体上で、こうした懸濁物を成型し、最上面に第二の集電体を堆積又は積層化するこ

とで、完全な電池が生じる。この基本アプローチは、様々な製造方法及び電池タイプに拡張可能であり、その一部には、プリント可能マイクロ電池（例えば、ダイレクトライティング法を使用）、スピンオン厚膜電池、スクリーン印刷パターン電池、テープ成型厚膜電池、及びバルク電池用の連続コート積層が含まれる。

#### 【 0 1 7 4 】

b. 連続的組立。このアプローチでは、第一の高「開放」多孔性電極、例えば焼結 L M C O が、反対の電極材料の主要な粒子サイズよりも大幅に大きい微細孔直径を伴って製造される。内側の微細孔空間は、その後、電解質の先駆物質、例えば P E O 及び電解質塩溶液によりコーティングされる。このコーティングされた予備成形物には、その後、反対の電極材料、例えば M C M B と、随意的に電解質の先駆物質、例えば P E O 及び電解質塩溶液とを染み込ませる。

10

#### 【 0 1 7 5 】

この第一の多孔性電極構造は、粒子又はコーティング粒子の圧迫、凝結、又は沈殿を一部として含む処理によって、部分的に又は完全に、貯蔵電極材料で形成される。粒子は、随意的に加熱処理又は焼結を行い、多孔性構造の強度と電気伝導性を向上させる。除去可能な微細孔形成材料、或いは液体又は固体からの構造成分の相分離又は沈殿、及びその後の微細孔形成材料の除去を使用して、この構造を形成することができる。多孔性層の積層化、リソグラフィパターン形成及び選択的エッチング又は構造材料の三次元プリントといった層毎の加算的又は減算的堆積法、或いは方法の組み合わせを使用して、この構造を形成することができる。

20

#### 【 0 1 7 6 】

この第一の多孔性構造の表面上には、電気化学デバイスの動作中に輸送されるイオン種を伝導する電子的絶縁層が形成される。この電子絶縁層は、有機又は無機固体電解質であり、或いは、液体又は固体電解質が十分に浸透したセパレータで、この層にイオン伝導性を提供する。電子絶縁層は、第一の構造の内部及び外部表面をコーティングし、融解した形態の絶縁体による第一の構造への浸透、絶縁体の成分を含む液体による浸透、化学又は物理蒸着又はプラズマ蒸着による絶縁体成分の気相からの堆積、表面絶縁層を形成する第一の構造の材料の気相又は堆積材料との反応、電解又は電気化学的堆積、或いはこうした方法の組み合わせを一部として含む方法によって形成される。この絶縁層は、一つ又は複数の処理ステップにおいて形成される。この構造は、第一の構造の内部表面に絶縁層が形成された後、十分な開放多孔性を有する。

30

#### 【 0 1 7 7 】

絶縁体でコーティングされた第一の構造における開放多孔性には、その後、第二の電極材料、又は第二の貯蔵材料を含む複合混合物が浸透し、その結果、第一の構造の微細孔空間を十分に占有する第二の相互貫入電極が生じる。第二の相互貫入電極は、電子伝導ネットワークを形成し、介在する電解質層により、第一の電極から電子的に分離される。第二の電極材料は、いくつかの方法で浸透させ、これは、融解生成物として、気相種として、電解又は無電解メッキ、その後の乾燥又は反応により第二の電極材料を形成する溶液として、或いは液体中の第二の電極材料の懸濁物としての方法を含む。懸濁物の場合、第二の電極材料が分散する液体は、随意的に、液体又は固体電解質であり、或いは溶媒中にバイ

40

#### 【 0 1 7 8 】

随意的に、第一の構造には、第二の電極材料を含む流体を浸透させ、第一の構造と第二の電極材料又は流体のその他の成分との反応を使用して、電解質層を形成する。

#### 【 0 1 7 9 】

随意的に、第一の構造には、第二の電極材料を含む懸濁物を浸透させ、二つの電極材料間に反発力を発生させ、互いに電子的に分離させる。相互ネットワークを製造するハイブ

50

リッドアプローチは、自己組織化システムにおいて第一の材料の役割を果たす開放多孔性電極の使用を含む。電解室内の第二の電極の懸濁は、この多孔性ネットワークに浸透させる（或いは二ステップ製造が使用される）。第二の電極粒子（材料3）及び電解質（材料3）は、自己組織化システムの望ましい引力及び反発力を示すように選択される。したがって、電解質は、多孔性電極の壁を優先的にコーティングし、第二の電極は、内部の微細孔空間に優先的に蓄積する。多孔性電極及び第二の電極粒子の反発特性は、多孔性形態の壁における電極粒子の体積を妨げ、これにより、システムの短絡を回避する。

#### 【0180】

c. 層ごとの成長。このアプローチにおいて、電池は、書き込みアプローチを使用して、一度に一層が構築される。こうしたアプローチでは、所定の長さ、幅、及び高さを有する陽極、陰極、及び電解質の個別の粒子が、適切な基板上に堆積する。電池の全体的な厚さが達成されるまで、層が連続的に構築される。機能的な要件としては、(i) 陰極粒子は、陰極集電体と相互接続する必要があり、(ii) 陽極粒子は、陽極集電体と相互接続する必要があり、(iii) 電解質は、陽極ネットワークを陰極ネットワークから分離する必要がある。使用できる処理には、インクジェット印刷、レーザ誘起前方転写、及びマトリクス支援パルスレーザ蒸着、更にはフォトリソグラフィ手法が含まれる。

#### 【0181】

本発明の前記及びその他の機能及び利点は、下の例により更に完全に理解される。以下の例では、本発明の全範囲を例証することではなく、本発明の利点を例示することを意図している。

#### 【実施例1】

#### 【0182】

連続堆積により作成されるリチウム電池

懸濁物は、溶媒中の  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{Sb}$ 、又は当業者に知られたその他のこうした陰極といった微粉末リチウム貯蔵陰極により、バインダ、随意的には、炭素等の伝導性添加物、及び懸濁物に特性を与えることが広く知られているその他の添加物と共に作成し、望ましい寸法範囲内であるプリント層に対する横分解能を可能にするように選択されたステンシル、スクリーン印刷、インクジェット印刷、又はリソグラフィ手法を使用した薄層における堆積を可能にする。別個の懸濁物も、同様に、炭素、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{LiAl}$ 、又は当業者に知られるその他の陽極材料といった微粉末リチウム貯蔵陽極により作成される。陰極懸濁物及び陽極懸濁物は、層ごとに堆積させ、上記及び図2A乃至2Dに示すような、周期的又は非周期的な網状又はかみ合わせ構造を提供する。陰極と陽極との間の電子接触又は短絡は、乾燥時にバインダの連続（湿潤）表面層が形成されるように溶媒及びバインダシステムを選択すること、及び又は同じ層内で陰極パターンと陽極パターンとが十分に分離されるように層を堆積させることで回避される。随意的に、バインダを含み、陰極又は陽極又は伝導性添加物を含まない第三の懸濁物を、陰極及び陽極パターンの界面におけるパターンとして堆積させ、これら二つの電子的分離を確保することができる。

#### 【0183】

層が堆積する基板としては、例えば、アルミニウム又は銅製の金属ホイル又は微細メッシュ集電体を使用される。アルミニウムは、陰極化合物が第一の連続層を形成する時に一実施形態で使用され、銅は、陽極が第一の連続層を形成する時に他の実施形態で使用される。連続堆積が完了し、組立体を乾燥させ、随意的に硬結のために加熱した後、第二の集電体を、層状電池の表面に加えることができる。随意的に、上部集電体が、プリントにより伝導性インクとして形成され、これには、電子デバイス製造に関する当業者が使用するもののような、パターン化された相互接続を形成するために使用される手法等が使用される。随意的に、この電池は、絶縁膜の上に堆積させ、これには E. I. Du Pont de Nemours and Company（デラウェア州ウィルミントン）から入手可能な MYLAR フィルム等のポリエチレン又はポリエステルが一部として含まれ、電池は、その後ここから取り外すことが可能であり、集電体を加えて、陽極及び陰極との接

触を形成することができる。

【0184】

バインダは、例えば、固体高分子電極である。これは、電池内での液体電解質の必要性を未然に回避し、一部の事例では、組立デバイスにおいて、粒子を共にしっかりと結合する役割を果たし、一方、電池全体での液体電解質の注入（浸水）を可能にする。適切な固体高分子電解質の例には、一部として、過塩素酸リチウム又はリチウムトリフレートといったリチウム塩が追加された（ポリ）エチレンオキシドが含まれる。寸法的に安定して残るバインダ及び液体電解質、つまりバインダに溶解しない電解質の例は、（ポリ）エチレンジフルオライド（PVDF）及びモル比1：1のエチレンカーボネート-ジメチルカーボネート（EC：DMC）にリチウム塩を追加したものである。

10

【実施例2】

【0185】

：プリント及びコーティングにより製造される電池

陰極又は陽極のいずれかで、網状又はかみ合わせ構造を伴う第一の電極は、実施例1の材料及び方法を使用して作成される。このプリント構造の自由表面において、バインダ又は高分子電解質の連続膜が形成される。この膜は、陽極と陰極との間の物理的セパレータを形成することができる。この膜は、プリント電極の自由表面に対するバインダ溶液の自己隔離（湿潤化）により形成される。随意的に、この表面膜は、液体バインダ又は電解質溶液によるコーティング及びその後の乾燥により、或いは、薄膜材料作成に関する当業者に知られる蒸着手法によって形成される。

20

【0186】

液体懸濁物の等角的コーティングは、反対電極を作成するために、形成済みの構造に適用される。後者の窪み部は、第一の電極の構造を相補的な形で埋め、滑らかで平坦な外部表面を残し、その後、これに集電体を加えられる。多数のコーティングが、随意的に使用され、等角的な充填が達成される。このシステムは、その後、乾燥させ、随意的に加熱して硬結させる。集電体を一方又は両方の表面に加え、システムを完成させる。

【実施例3】

【0187】

：エンボス加工及びコーティングによって製造される電池

実施例1の材料及び方法によって調製された、陰極又は陽極のいずれかである第一の電極の層は、金属ホイル集電体又は絶縁膜上の層において成型又はコーティングされる。この層は、厚膜処理に適した流動学的特性を有するように、当業者に知られた方法、例えば、スクリーン印刷、テープ成型、ウェブ被覆、及び同様の処理によって調製される。第一の層の表面は、その後、ダイによりエンボス加工され、必要に応じた寸法の網状表面を残す。この成形済み表面に対して、実施例2において説明した等角的コーティング材料及び処理によって、反対電極が加えられる。この組立体は、乾燥させ、随意的に加熱して硬結させ、集電体を加える。バインダ又は電解質の膜は、エンボス加工工程の前又は後、反対電極製法に伴うコーティングの前に加えられる。

30

【実施例4】

【0188】

：減算パターン形成及びその後の充填

実施例1の材料及び方法によって調製された、陰極又は陽極のいずれかである第一の電極の層は、金属ホイル集電体又は絶縁膜上の層において成型又はコーティングされる。随意的に、この電極は、金属ホイル集電体上の懸濁物として成型又はコーティングし、貯蔵材料の連続固体膜を得るために焼成し、或いは、スパッタリング、蒸着、又は化学蒸着といった、当業者に知られる蒸着処理によって、固体膜として堆積させる。第一の電極の層は、リソグラフィマスク及びその後の化学的又は反応性イオンエッチング、レーザ除去、又は厚膜及び薄膜材料処理において知られる他のこうした方法により、減算的にパターン形成され、つまり、材料が除去され、本発明の網状又はかみ合わせ電極位相が形成される。パターン形成された第一の電極は、バインダ又は電解質の膜を随意的に堆積させた後、

40

50



続いて、実施例 2 及び 3 の方法により、第一の電極のパターンを等角的に充填するために、反対電極によりコーティングされる。

【実施例 5】

【0189】

：差別的沈殿により製造される段階的多孔性電極

粉末処理に関する当業者に広く知られているように、流体内の粒子のストークスの沈殿速度は、その粒子のサイズ及び形状、粒子とそれが沈殿する流体との間の密度の違い、及び流体の粘度の関数である。同じ粒子材料に関して、小さな粒子は、大きな粒子よりも遅く沈殿する傾向にあり、直径に対する長さの比率が大きいロッド、或いは厚さに対する幅の比率が大きいプレートのような非等軸の粒子は、同一の体積の球体又は等軸粒子よりも遅い平均速度で沈殿する傾向にある。更に、アスペクト比の高い粒子は、同じ材料の等軸粒子よりも、低い充填密度で沈殿する傾向があることも知られている。そのため、粉末混合物又は懸濁物から製造される貯蔵電極の層に多孔性勾配を導入する方法では、粒子サイズ及び形状を混合して使用する。

【0190】

懸濁物は、陰極酸化粉末により作成され、この粉末は粒子サイズ及び形状の分布を含む。等軸粒子は、血小板状粒子と混合され、粒子のサイズは、等軸粒子が高いストークス沈殿速度を有するように選択される。粉末は、バインダ（P V D F 等）と、微細伝導性添加物（高表面積炭素等）と、溶媒とにより調製し、成型可能な懸濁物を製造する。この懸濁物は、懸濁物からの膜の成型後、数分乃至数時間以内に陰極酸化粒子の差別的沈殿が可能となるように調製される。金属ホイル集電体又は絶縁フィルム上に、膜が、成型、プリント、又はコーティングされ、その上で、重力により差別的沈殿が発生し、結果として、金属集電体に隣接する電極の部分では等軸粒子の高い充填密度が生じ、不当軸粒子の低い充填密度は、金属集電体から離れて生じる。これにより、電極内には望ましい多孔性勾配が導入される。乾燥後、電極は、セパレータ及び反対電極と積層化され、有機液体電解質が注入され、電池セルが製造される。随意的に、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  等の高い電子伝導性を伴う陰極酸化物が使用され、炭素添加物は使用されない。

【0191】

段階的多孔性炭素陽極は、等軸粒子形状と非等軸粒子形状の混合と、ストークスの沈殿速度を調整可能とする密度の違いとを有するように選択された炭素粉末を使用して、同様の方法で製造される。一例においては、迅速に沈殿し、集電体に隣接する充填密度の高い領域を形成する等軸炭素粒子として M C M B が使用され、遅く沈殿し、セパレータに隣接する充填密度の低い領域を形成する非等軸炭素粒子として血小板粒子形状を有する片状黒鉛が使用される。多孔性勾配は、M C M B 及び片状黒鉛粒子の粒子形態及びサイズの相対的な量を選択することで調整される。

【実施例 6】

【0192】

：一過性充填物の差別的沈殿により製造される段階的多孔性電極

この例において、懸濁物は、実施例 5 のような電極の成型、プリント、又はコーティング層を形成するために使用される。しかしながら、電極貯蔵材料は、懸濁物において、一つ以上の追加的固体材料と混合され、これは加熱によって除去され、これにより多孔性が後に残る。そのため、この除去される固体材料は、「一過性」微細孔形成物となる。電極貯蔵材料及び一過性微細孔形成物の密度と、粒子サイズ及びサイズの分布と、粒子形状とは、最終的な生産物において、高い密度で充填された貯蔵材料が集電体に隣接し、低い密度で充填された貯蔵材料がセパレータに隣接する状態を与える差別的なストークス沈殿速度を提供するように選択される。

【0193】

一例において、彫像材料は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、又は  $\text{LiFePO}_4$  といった酸化物陰極である。一過性微細孔形成物は、M C M B で、陰極酸化物より遅いストークス沈殿速度を与える粒子サイズを有するように選択される。懸

濁物は、これら二種類の固体と、溶媒と、随意的にバインダとを含み、陰極酸化物及びMCMBの差別的沈殿を可能にするように選択される特定の製法で作成される。この懸濁物は、金属集電体上で成型、プリント、又はコーティングされ、MCMBを熱分解し、陰極酸化物を焼結させて接続層を形成する酸化環境において焼成される。焼結多孔性陰極層は、MCMBが除去された後、望ましい多孔性勾配を含む。

#### 【0194】

別の例において、一過性微細孔形成物は、約0乃至800の融点を有する有機又は無機化合物の粒子で構成される。懸濁物の作成及び成型処理は、この化合物の融点未満で実行される。その後、成型、プリント、又はコーティングされた膜を、有機化合物の融点を超えて加熱し、多孔性電極からの排出又は蒸散を可能とし、望ましい多孔性勾配を残す。

10

#### 【0195】

更に別の実施形態において、一過性微細孔形成物は、ナフタリン又は氷等、高い蒸気圧を有する固体であり、融解ではなく昇華により除去され、望ましい多孔性勾配を残す。

#### 【実施例7】

#### 【0196】

：自己組織化バイポーラ構造のための材料の選択

陰極に関しては、非ドーブル  $\text{LiCoO}_2$  と比較した高い電子伝導性から、Mgドーブル  $\text{LiCoO}_2$  (5モル%ドーブ) をリチウム化合物として選択することができる。これにより、陰極粒子の濾過性ネットワークにおける高い電子伝導性を達成するのに助けることができる。陽極は、市販のリチウムイオン電池において既に広く使用されている大阪ガス株式会社が開発したグラファイトカーボン、MCMB (メソカーボンマイクロビーズ) にすることが可能である。この材料は、球形の形態で、サイズは2乃至25  $\mu\text{m}$  の範囲であり、高放電出力密度のための十分に急速な  $\text{Li}$  イオン拡散を可能にする。なお、Mg -  $\text{LiCoO}_2$  / MCMB システムは、既存のリチウムイオン電池と完全に電圧互換にすることが可能であり、現行の技術の直接的な代替品とすることができる。

20

#### 【0197】

表1では、材料2として使用することが可能な固体高分子電解質を列挙している。それぞれ、リチウム塩により適切にドーブする時、良好なりチウムイオン伝導体になることが知られている。例えば、80重量%  $\text{PEO}$  / 20重量%  $\text{LiClO}_4$  或いは20重量%  $\text{LiClO}_4$  によりドーブした80重量%  $\text{PAN}$  は、適切な電解質とすることができる。こうしたポリマは、範囲  $n = 1.46$  乃至  $1.54$  ( $\text{PEO}$ )、 $1.52$  ( $\text{PAN}$ )、及び  $1.59$  ( $\text{PS}$ ) の屈折率を有する。これらは、融解生成物として処理すること、或いは、ジヨードメタン ( $n = 1.749$ )、DMF ( $n = 1.427$ )、又は  $\text{DMPU}$  ( $n = 1.489$ ) といった、適切な高屈折率溶媒に溶解させることが可能である。ニートポリマ又は溶媒 - ポリマ溶液のいずれかにおいて、この媒体に関して範囲  $n = 1.45$  乃至  $1.59$  の屈折率を達成することができる。

30

#### 【0198】

Mgドーブル  $\text{LiCoO}_2$  及びMCMBは、高屈折率を有する伝導性固体にすることができる。負の  $A_{123}$  を得るために、電解質よりも低い屈折率のポリマにより、どちらか一方をコーティングし、 $n_1 > n_2 > n_3$  とすることができる。このコーティングは、更に、十分な電子伝導性を有し、粒子ネットワークの濾過を維持する。電子伝導性ポリマ、ポリ (o - メトキシアニリン) ( $\text{POMA}$ ) 又はポリ (3 - オクチルチオフェン) ( $\text{POTH}$ ) と  $\text{PVDF}$  ( $n = 1.42$ ) との調合物は、低体積分率の伝導性構成要素 (10%まで) において、十分な伝導性 ( $10^{-4} \text{ S/cm}$  まで) を発生させられると思われる。こうした体積分率では、 $\text{SPE}$  ( $n = 1.46$  乃至  $1.59$ ) より低い屈折率 ( $n$  乃至  $1.42$ ) が予想され、負の  $A_{123}$  が導かれる。

40

#### 【0199】

本発明の実施形態の別の例では、ドーブル  $\text{LiCoO}_2$  を陰極として使用可能であり、これは、 $\text{POMA}$  /  $\text{PVDF}$  又は  $\text{POTH}$  /  $\text{PVDF}$  調合物によりコーティングし、実施例

50

1と同様である、提案される電解質と共に使用される時に負の $A_{123}$ を提供することが可能である。陽極は、純粋な非リチウム化金属にすることが可能であり、これは高屈折率を有し、大きな負の $A_{123}$ と強い反発性分散力とを発生させる。この組み合わせは、金属陽極を連続膜として堆積させることができるため、図18に示す簡略化したプリント電池構造に特に適している。

#### 【0200】

本発明の実施形態の別の例において、非リチウム化 $V_2O_5$ を、リチウム化陽極と併せて、陰極として使用することができる。電池システムにおいて使用される遷移金属酸化物のうち、 $V_2O_5$ は、僅か $n = 1.4$ の低屈折率を有することにおいて異例である。高屈折率の $LiAl$ 又は $Li$ 金属及び $n = 1.45$ 乃至 $1.59$ の表1記載の $SPE$ といったリチウム化陽極と併せて使用することで、負の $A_{123}$ が得られる。この組み合わせは、通常、粒子のコーティングを必要としない。 $Li$ 及び $LiAl$ は、蒸着により、容易に薄膜として堆積させることができるため、これは図18の簡略化プリント電池構造にも適している。この電池システムは、実施例1及び2により製造されるもの(3.6V)に比べ低いセル電圧(2.5乃至3Vまで)を有する。

#### 【0201】

本発明の実施形態の別の例において、非コーティング $Li_2Fe_2(SO_4)_3$ は、その低い屈折率( $n$ 乃至 $1.55$ )から、陰極に使用することができる。1.6391の屈折率を有する1,3-ジヨードプロパンは、材料2として、更にバインダの役割を果たす $PEO$ の溶媒として、使用することができる。非リチウム化 $Al$ ホイルは、陽極として使用することができる。これらの材料は、以下の体積測定量で組み合わせ、 $Al$ ホイル上で成型することができる： $Li_2Fe_2(SO_4)_3$  9.78%、 $PEO(200,000M.W.)$  10.67%、及び1,3-ジヨードプロパン 79.54%。この層状構造は、その後、液体電解質に浸水させることができる。 $Al$ ホイルは、陽極集電体、更に陽極としての役割を果たす。 $Al$ ホイルは、更に、成型層の最上面に取り付け、陰極と接触させ、陰極集電体として機能させることができる。

#### 【0202】

本発明の実施形態の別の例において、非コーティング $Li_2Fe_2(SO_4)_3$ は、その低い屈折率( $n$ 乃至 $1.55$ )から、陰極に使用することができる。1.749の屈折率を有する1,3-ジヨードプロパンは、材料2として、更にバインダの役割を果たす $PEO$ の溶媒として、使用することができる。微細 $Sn$ 粉末は、陽極として使用することができる。これらの材料を、組み合わせ、 $Cu$ ホイル上で成型することができる。 $Sn$ が部分的に沈下し、 $Li_2Fe_2(SO_4)_3$ が部分的に浮揚することを可能にし、この二つの相互貫入ネットワークを残す部分的隔離を達成した後、ジヨードメタンを蒸散させることができる。この層状構造は、その後、液体電解質に浸水させることができる。 $Cu$ ホイルは、陽極集電体の役割を果たす。 $Al$ ホイルを、更に成型層の最上面に取り付け、陰極と接触させ、陰極集電体として機能させることができる。

#### 【実施例8】

#### 【0203】

：表面間の反発力を使用して伝導性固体間に形成される電気及び電気化学接合

この例において、電子伝導性高分子調合物は材料1であり、溶媒-ポリマ混合物は材料2であり、グラファイトカーボン材料3である。材料は、ハマカ定数 $A_{123}$ が負になるように選択され、結果として、電子伝導性固体1及び3の間で反発力が生じる。材料1は、10重量%の伝導性高分子ポリ(ο-メトキシアニリン)( $POMA$ )と90重量%の絶縁性高分子ポリ(ビニリデンフルオライド)( $PVDF$ )との調合物である。この調合物は、電子伝導性となる一方で、低い屈折率を有するように作成される。材料2は、共に中間の屈折率を有するジヨードメタン( $DI M$ )及びポリエチレンオキシド( $PEO$ )の溶液である。材料3は、 $MCM B$ グラファイトであり、高い屈折率を有する。図18に示すようなプリント電池構造が作成される。

#### 【0204】

ポリ( *o*-メトキシアニリン) (POMA) には、塩酸(HCl)、トリフルオロ酢酸(TFA)、又はトルエンスルホン酸(TSA)の添加により、電子伝導性を与える。90重量%のポリ(ビニリデンフルオリド)(PVDF)は、10重量%のPOMAと混合する。低いPOMAの割合により、適切な電子伝導性と共に、PVDFの優れた機械的特性からの恩恵が得られる。DMF内でPVDF及びTFAドープPOMAの原液を最初に作成する。534,000分子量のPVDFを、70 で約20分攪拌することで、DMFに溶解させ、0.0989 g/mlの濃度にする。DMF中の0.0171 g/mlのPOMAと、9体積%のTFAとを含む原液は、最初にPOMAエメラルジン塩基をDMFに70 で溶解し、その後、TFAを追加することで作成される。こうした原液を使用し、最終的な乾燥膜において10重量% POMA / 90重量% PVDFが生じる混合物を作成する。この溶液からガラス上で成型され、真空中で12時間、室温で乾燥させた膜を取り外し、自立する伝導膜を形成する。この膜の伝導性は、約 $10^{-4}$  S/cmと評価される。PVDFは、1.42の集計光学屈折率を有する。633 nmの波長での偏光解析法による伝導膜の測定は、これが $n_1 = 1.46$ の屈折率を有することを示している。

#### 【0205】

DIM及びPEOの溶液中に分散するMCMB(平均粒子サイズ25マイクロメートル)の懸濁物を作成する。PEOは、ポリマ及び溶媒の合計体積の10体積%を構成する。この懸濁物は、厚さ254  $\mu$ mのステンシルを使用して、ガラス上で成型される。その後、懸濁物が依然として湿っている間に、乾燥伝導高分子調合物のシートを、懸濁物の最上面全体に配置する。この試料は、その後、真空中で12時間、室温で乾燥させる。POMA / PVDF調合物の厚さは、15乃至30  $\mu$ mであり、MCMB / PEO層の厚さは、乾燥時、約100  $\mu$ mである。

#### 【0206】

MCMBの密度がDIMよりも低いため、MCMB粒子は、伝導性ポリマに向かって浮揚する傾向にある。そこでは、これらがポリマとの優れた電気接続を形成すると予想される。しかしながら、ジヨードメタンの屈折率は、 $n_2 = 1.7411$ であり、MCMBのものは、 $n_3 = 2.5$ である。したがって、 $n_1 < n_2 < n_3$ となり、負のハマカ定数 $A_{123} < 0$ が予想され、これは材料1及び3の間での反発性相互作用につながる。乾燥によるDIMの除去後、絶縁性PEOが後に残り、これは伝導性ポリマとMCMBとを互いに電子的に分離する。

#### 【0207】

電氣的測定により、これが発生したことが明らかになる。乾燥したMCMB / PEO膜の上で、3乃至4 mmのプローブ間隔に関して、60 k の二点間抵抗が測定され、2 cmのプローブ間隔に関して、360 k が測定される。POMA / PVDF膜の上では、3乃至4 mm離れたプローブに関して、0.5 k の二点間抵抗が測定され、1.5 cmまで離れたプローブに関して、1 M の抵抗が測定される。しかしながら、伝導性ポリマ膜とMCMB / PEO膜との間での二点間測定は、遙かに高い抵抗を示す。懸濁物において60体積%のMCMBと40体積%のPEOとを使用した試料では、1.2 M の二層間最小抵抗が測定される。40体積%のMCMBと60体積%のPEOとを使用した時、二層間の抵抗は、約2 M となる。したがって、二つの伝導層間には0.7 M 乃至1.5 M の追加的な界面抵抗が存在し、これは二層が電子的に短絡した場合には存在しない。それぞれのMCMB / PEO比率の五種類の試料を作成し、各事例において同様の結果が観察された。

#### 【0208】

この例は、二つの固体間で反発性分散力を有するように設計されたシステムにおいて、二つの電子伝導性固体間に電子的分離が発生したことを示している。この例においては、POMA / PVDF及びMCMBは、それぞれ電子伝導性であるだけでなく、リチウム塩を含む電解質が存在する時、それぞれ、電気化学的電化蓄積が可能となることも知られている。POMAと関連する合成ポリアミンとは、正の貯蔵電極として使用できることが知られており、一方、MCMBグラファイトは、リチウム電池の負極材料として広く知られ

10

20

30

40

50

ている。したがって、ここで実証した接合は、電気的接合であるだけでなく、電気化学的接合でもある。

#### 【実施例 9】

#### 【0209】

：自己組織化及び相互貫入電気化学デバイスの作成

このデバイスは、以下の構成要素を含む。

#### 【0210】

陰極集電体：Al

陰極CCコーティング：10%PEDT(30mm)及び90%PTFE粉末

陰極：LMCO(3%MgO)(密度5g/ccまで)

カプセル材料：10%PEDT(30mm)及び90%PTFE粉末

陽極：6ミクロンMCMC(密度2.1g/cc)

陽極集電体：Cu

電解質：PEO+LiClO<sub>4</sub>

溶媒：DIM+AN

コーティング陰極集電体。アルミニウム(Al)ディスクは、陰極集電体として機能するように、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)(PEDT-SS)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の伝導性高分子調合物によりコーティングする。このコーティングは、コーティングに、陰極材料であるリチウムマグネシウムコバルト酸化物に対する誘引性と、炭素陽極(MCMC)に対する反発力とを与える屈折率を有する。

#### 【0211】

Bayer CorpからのBayton Pの商標名で入手可能な10重量%のPEDT-SS(ポリ(エチレンジオキシチオフェン)1及びポリ(スチレンスルホン酸)2の割合)と、DuPontからの86.6重量%テフロン(登録商標)(グレードMP1100、狭い粒子サイズ分布 1.5乃至4ミクロン)及び3.3重量%の非イオンフッ化界面活性剤、DuPont Zonyl FSNと、ペルフルオロアルキルエトキシ化界面活性剤と、平衡水とにより構成されるコーティング溶液を作成する。1.45グラムの1.3重量%PEDT-SS分散を、磁気攪拌バーと共にガラスバイアル内に配置する。攪拌と共に、0.611グラムの水を追加する。この希釈後、126マイクロリットルの5重量%Zonyl FSNを追加し、その後、145マイクロリットルのN-metirun-2-ピロリジノンを追加する。最後に、0.163グラムのテフロン(登録商標)MP1100粉末を追加し、この混合物を、少なくとも1時間攪拌するか、或いは、好ましくは、5分間、音波処理する。結果として生じた分散は、7.54重量%の固体になると計算される。

#### 【0212】

アルミニウムディスクは、極めて耐久力に優れたReynoldsアルミニウムを使用し、直径9/16インチのディスクを打ち抜くことで作成される。各ディスクは、滑らかに平板化した後、アセトン中で2分間すすぎ、その後、エタノールにより2分間すすいだ後、乾燥させる。各ディスクは、その後、低粘着度の接着剤を使用してガラス板に取り付け、50マイクロリットルの先ほど説明した流体を加えることで、ディスクの無光沢側をコーティング分散によりコーティングする。このディスクを、75度で40分間、その後、150度で1時間乾燥させる。乾燥させたコーティングの厚さは、20ミクロンとなった。貫通伝導率は、5オームと測定される(接触直径0.25インチ)。これは、体積測定伝導率 $1.26 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に対応する。

#### 【0213】

コーティング陰極材料。陰極材料は、リチウムマグネシウムコバルト酸化物(LCMO)であり、これは"Electronic Conductivity of LiCoO<sub>2</sub> and its Enhancement by Magnesium Doping" Journal Electrochem Soc, 144, 9, 3164, 1997に従って合成することが可能である。LCMOは、約5g/ccの密度と、約4ミクロンの平均粒子サイズとを有す

10

20

30

40

50

る。本明細書で説明するように、密度等の特性は、自己組織化中の粒子の重力沈殿にとって重要な要素である。粒子の体積変化はデバイスの寸法よりも大きくするべきはなく、そうでなければ短絡が発生する恐れがあるため、粒子サイズは、デバイスの安定性に関する要素となる。

#### 【0214】

LMCOは、90%の重量のPTFEと、10%の重量のポリ(3,4エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレン(PEDT-PSS)とにより、スプレードライ処理でカプセル化される。LMCOは、約35nmの厚さで、約5S/cmの伝導性コーティングを提供するようにコーティングされる。これは、約5%の体積測定粒子負荷を表す。

#### 【0215】

1.3重量%のPEDT-PSSの水性分散(PS30nmまで、Baytron-PH、H.C.Starck)を、純粋に対する徹底的な透析により界面活性剤のない状態としたPTFE(PS0.05乃至0.35ミクロン、Zonyl PTFE K-20、DuPont)の水性分散と混合する。最低量の非イオンフッ化界面活性剤を、その後、追加し、最終的な分散安定性を助ける。PEDT-PSS/PTFE混合物は、固体PEDT-PSS:PTFEの比率が1:9となるように作成する。この混合物に追加するLMCO粉末の体積は、LMCO:(PEDT-PSS+PTFE)の体積比が95:5となるように計算される。計算されたLMCOの体積と等しい体積の水をPEDT-PSS/PTFE混合物に追加し、これを希釈し、その後、LMCOを高剪断混合状態で追加し、十分に分散した混合物を生成する。この混合物は、これにより、体積で約50%の固体負荷を有し、LMCO:PTFE:PEDT-PSSの質量比は95:4.5:0.5となる。

#### 【0216】

上の処理による配合用の例を下に記載する。

#### 【0217】

#### 【表2】

		密度	重量%	質量	活性質量	水質量	活性体積
材 料	PEDT-PSS	1.1	0.013	1	0.013	0.987	0.011818182
	テフロンラテックス	2.2	0.5	0.195	0.117	0.078	0.053181818
	LMCO	5.2	0.5	32.11	32.11	0	6.175
	水	1	1	6	6	6	6

その後、この混合物をスプレードライし、PEDT-PSS/PTFEによりカプセル化されたLMCO粒子を形成する。

#### 【0218】

代わりに、LMCOは、90%の重量のPTFEと、10%の重量のポリ(3,4エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(「PEDOT-PSS」と)により、メカノフュージョン処理でカプセル化される。LMCOと、水と、PEDOT-PSSと、PTFEラテックスとを上記のように混合し、この混合物にメカノフュージョン処理を施した。材料に、装置内で遠心力を与え、ユニットの内壁に押し付ける。粒子は、壁と回転する「内部ヘッド」との間に捕捉され、この隙間で受ける剪断力により、共に融合が生じる。部分的に融合した(コーティングされた)粒子は、均一な表面範囲を得るために、絶えず再循環させる。この処理は、より均一なアスペクト比を有するカプセル化LMCO粒子の形成を促し、更に剪断力が完成した粒子を滑らかにする。

#### 【0219】

自己組織化スラリの作成。電解質は、ポリエチレンオキシド (PEO) と過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) とを含む固体高分子電解質である。自己組織化を促進するために、電解質は、固体電極構成要素を追加した溶液に溶解させる。

#### 【0220】

200,000の分子量を有するDow Chemical Co.のPolyoxR WSR N80等のポリ(エチレンオキシド)(PEO、1g)を、閉鎖容器内において1時間50で撹拌及び加熱することにより、10mlのアセトニトリルに溶解させる。次に、0.15gの無水過塩素酸リチウムを、この溶液に追加し(Li:O比、1:16)、この塩が完全に溶解するまで撹拌し、その後、10mlのジヨードメタンを追加した。このPEO-Li塩複合溶液を使用して、所定の量の正及び負の活性材料を追加すること、成型スラリを作成する。

10

#### 【0221】

平均粒子サイズが5ミクロンまでのメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)と、カプセル化LMCOとを、陰極に対する陽極の容量比を1.05として、溶解した電解質に混合する。乾燥した混合物の固体負荷は、70%までである。MCMBは、電解質溶液と混ぜ合わせ、70までで磁気撹拌する。MCMBが完全に湿潤化した直後に、カプセル化した陰極を追加する。この混合物は、70までで磁気撹拌し、十分に混合する。

#### 【0222】

電気化学デバイスの自己組織化。この混合物は、高表面積界面電池を作成するのに使用される。加熱した自己組織化スラリを、ステンシルプリンタのホッパに送り込む。個々の電池セクションは、以下の寸法でステンシルにプリントされる：最終的な電池スタックの幅及び長さ(例えば、32mm×48mm)及び厚さ0.1mm。このスラリは、上で説明したPEDT-PPS/PEFTコーティング集電体のようなコーティングされた陰極集電体上で成型される。開放メッシュ陽極集電体が、このステンシルの上に配置される。真空硬化後、結果として生じた対称セルのエネルギー密度は、約600Wh/lになると予想される。合計した電池の厚さが2.4mmになるように、薄いMYLAR層をそれぞれの間に配置して、23セクションを積み重ねる。結果として生じた対称セルのエネルギー密度は、約575Wh/lになると予想される。

20

#### 【0223】

代わりに、14の個別セクションを、(i)隣接するセクションの陰極及び陽極集電体が互いに接触し、(ii)合計した電池の厚さが3.5mmになるように、セクションを交互に反転させるようにして積み重ねる。結果として生じた対称セルのエネルギー密度は、約600Wh/lになると予想される。

30

#### 【実施例10】

#### 【0224】

：表面間の反発性分散力を使用して伝導性固体間に形成される層状電気化学セル

この実施例では、それぞれ電気化学セルの正極及び負極材料であり、通常は互いに誘引性分散力相互反応を示す二つの伝導性固体において、反発性分散力を導入するために、一方の端部材の固体を低屈折率の伝導膜でコーティングすることにより、互いに電子的に分離することを示す。結果として生じる構造は、電気化学セルになることが明らかとなる。

40

#### 【0225】

銀金属で、リチウムと合金を形成可能で、AgLiの組成となることが知られているものが、負極材料として使用される。リチウム貯蔵陰極材料、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  (LMCO)は、他方の伝導性端部材固体として使用される。ジヨードメタンは、介在流体として使用され、この中でPEOを溶解させる。銀とLMCOとの両方が介在流体より大きな屈折率を有する事実から、誘引性分散力( $A_{123} > 0$ )が予想される。そのため、銀は、反発性分散力を導入するために、低屈折率の伝導性高分子調合物によりコーティングする。これにより、銀とLMCOとの電子的分離が発生する。

#### 【0226】

電子的に分離された電気化学的活性POMAと、絶縁性ポリアクリロニトリル(PAN

50

）との調合物を作成した。PANは、 $\text{LiClO}_4$ によりドーブする時、適度に良好な固体高分子電解質となり、室温で $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の伝導率値を有する。したがって、この調合物は、コーティングとして使用される時、低屈折率の電子及びイオン伝導体の要件を満たす。これは、電気化学的活性POMAを含むため、正極材料にもなる。POMA原液は、実施例8において説明したように作成される。DMF中で濃度 $0.0989 \text{ g/ml}$ を有するPAN原液が、更に作成される。 $\text{LiClO}_4$ は、20重量%のPANに等しい濃度で、PAN原液に追加される。POMA及びPAN/ $\text{LiClO}_4$ 原液は、10重量%POMA及び90重量%PANの乾燥膜組成を与える比率で混合される。この溶液は、銀金属ホイル基板をコーティングするのに使用される。コーティングされた基板は、真空下において、室温で12時間乾燥させ、アルゴンを充填したグローブボックスに移送する。PEOがポリマ及び溶媒の体積の10体積%を構成するPEO/DIM溶液中で、撹拌中に50℃で加熱することにより、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  (LMCO) 粉末の懸濁液を作成する。このLMCO/PEO/DIMスラリーは、POMA/PAN膜によりコーティングされた銀基板上で成型される。LMCOは、DIMより密度が高く、重力下でPOMA/PAN膜に向かって沈降する。この層状組立体を、真空下において、室温で12時間乾燥させる。

#### 【0227】

伝導率の測定を行うために、LMCO/PEO/DIMスラリーの別個の試料をガラス上で成型し、室温で12時間乾燥させた。厚さ $100 \mu\text{m}$ の乾燥LMCO/PEO膜上で、3乃至4mm離して配置した二つのプローブに関して、1乃至2MΩの抵抗が観察された。POMA/PANコーティング銀ホイルに関して、POMA/PAN層乃至Agホイルの厚さに渡って測定した二点間抵抗は、約1MΩとなる。しかしながら、POMA/PAN伝導調合物によりコーティングしたAgホイル上でLMCO/PEO層を成型した後、全三層を通じて測定した二点間抵抗は、5MΩより大きくなる。これは、二枚の伝導膜であるPOMA/PANとLMCOとの電気的分離が、POMA/PAN及びLMCOのものの中間の屈折率を有する介在流体であるPEO含有DIMが存在する状態で、達成されたことを実証している。約4MΩの追加的な界面抵抗が、二つの伝導材料の間に導入されている。

#### 【0228】

この試料は、その後、ステンレス鋼電気化学セル内に配置し、体積比1:1のエチレンカーボネート(EC)及びジエチレンカーボネート(DEC)で構成され、濃度1Mの $\text{LiPF}_6$ によりドーブした液体電解質により浸水させる。このセルの負極と正極との間では、0.72Vの開回路電圧が観察され、これは本発明の方法によって電気化学セルが製造されたことを示している。

#### 【実施例11】

#### 【0229】

：陰極貯蔵材料とコーティング陽極貯蔵材料との間の反発性分散力を使用して形成される層状電気化学セル

この実施例では、実施例8の伝導性POMA/PVDFコーティングを使用して、実施例11のように銀負極をコーティングした。ポリスチレン(PS)をバインダとして含むDIM中のLMCO懸濁物を、次に、コーティング銀負極上で成型した。結果として生じた電気化学セルは、リチウムイオン電池の電気化学特性を有することが明らかとなる。

#### 【0230】

POMA/PVDF調合物は、実施例8のように作成し、直径3/8インチ(0.95cm)及び厚さ $100 \mu\text{m}$ のAgホイルディスク上で成型する。乾燥後、DIM中のLMCO粉末及びPSの懸濁液を作成し、これにおいて、LMCOとPSとの比率は、50体積%LMCO及び50体積%PSとなる。PSは、70℃で加熱及び撹拌することで、DIMに溶解させる。PSは、分子量50,000を有し、PS及びDIMの合計体積の10体積%となる。LMCO懸濁物をコーティング銀基板上で成型した後、この層状組立体を、真空下において、室温で12時間乾燥させる。次に、この試料をステンレス鋼電気化



学セル内に配置し、体積比 1 : 1 のエチレンカーボネート及びジエチレンカーボネート (DEC) で構成され、濃度 1 M の  $\text{LiPF}_6$  によりドーピングした液体電解質により浸水させる。

#### 【0231】

こうした三つのセルは、組立時、100 mV の開回路電圧を示し、電気化学セルが製造されたことを示す。図 19 は、10 mA / g の充電率において、一つのセルで測定された電圧対容量曲線を示している。容量及び充電率は、セル内に存在する LMC O の質量に相対的な、セルに対する一定の電流供給から計算された。この充電曲線は、2.7 V 乃至 3.6 V で僅かに傾斜した電圧水平域を示している。LMC O からの  $\text{Li}^+$  の除去と銀への組み入れとに関する熱力学的電圧は、3.3 ボルトである。したがって、このセルで観察された電圧は、予想される電圧と一致する。なお、ポリアニリン及び POMA は、リチウムセルの正極として電気化学的活性を有することが知られているが、この例では、POMA / PVDF コーティングが負極の銀に適用されるため、電気化学的活性種としては考慮されない。

10

#### 【0232】

したがって、この実施例は、リチウム貯蔵電池の充電特性を示す電気化学セルが製造可能であることを示している。

#### 【実施例 12】

#### 【0233】

：リチウム鉄リン酸化物と MCM B との間の反発性分散力を使用して形成される自己組織化電気化学セル

20

この実施例では、リチウム鉄リン酸化物陰極と MCM B グラファイト陽極とが、介在材料としてのジヨードメタン - ポリスチレン (DIM - PS) 混合物の使用を通じて導入された反発性分散力が存在する状態で、電気化学セルを形成することを示す。結果として生じた電気化学セルは、同じ電極材料を使用した従来のリチウムセルに関するものと同様の充電特性を示す。

#### 【0234】

このシステムは、高指数のジヨードメタン ( $n = 1.7411$ ) に依存して、リチウム鉄リン酸化物陰極貯蔵材料 (700 で合成した粉末) と MCM B グラファイト陽極貯蔵材料との間に反発力を供給する。自己組立の後、ジヨードメタンは、乾燥により除去され、*in-situ* セパレータとしてポリスチレンが残る。

30

#### 【0235】

この例では、アルミニウムホイルを陰極集電体として利用する。ジヨードメタンポリスチレン混合物において、リチウム鉄リン酸化物の集電体に対する誘引力と、MCM B グラファイトの集電体からの反発力との両方を与えるために、実施例 8 の POMA - PVDF コーティングをこの集電体に加える。陽極集電体は、低剛性カンチレバの形状で形成された Cu メッシュ材料で構成される。

#### 【0236】

活性スラリ 200 は、ジヨードメタン - ポリスチレン混合物中で伝導性の 2 % Nb ドープリチウム鉄リン酸化物及び MCM B グラファイトを含んで製造される。具体的には、0.122 g のポリスチレン (MW 50000) を、70 までで、0.66 ml のジヨードメタンに溶解させる。これに対して、0.10 g の MCM B グラファイトを追加し、続いて、0.254 g の 2 % Nb ドープリチウム鉄リン酸化物を追加する。この混合物 200 を、その後、70 までで 30 分間混合し、その後、POMA - PVDF コーティング 202 によりコーティングされた Al 集電体 201 上に、これをピペットで乗せる。絶縁体 204 により支持された Cu メッシュカンチレバ 203 を降下させて、依然として流体の活性スラリに接触させ、その後、このスラリを望ましい構造に自己組織化させ、リチウム鉄リン酸化物はコーティング Al 集電体と短絡し、MCM B は Cu メッシュ集電体と短絡した。メッシュ集電体 (表示なし) は、乾燥中の溶媒の除去を促進し、乾燥中のポリスチレンの横方向の移動 / 隔離を最小化するために利用されており、これは、全ての溶媒が

40

50

集電体のエッジを通じてシステムから排出される固体集電体において発生する可能性がある。セルの最終的な構造の概略は、図20に表示されている。真空下での乾燥後、液体電解質（1：1のEC：DMCでの1M LiPF<sub>6</sub>）を導入し、Oリングにより、セル全体を小さな密封ウェルに密閉し、電解質の損失を防いだ。カンチレバ設計の使用は、セルの活性領域におけるストレスを最小化し、これにより、液体電解質中で膨張により幾分柔らかくなるポリスチレンin-situセパレータでのストレスを最小化する。この方法で製造されたセルは、セル内のリチウム鉄リン酸化物の合計質量に基づいて予想される実用容量の30%まで充電され、陽極及び陰極ネットワーク間での内部短絡が存在しないことを示す電圧を維持する。

#### 【実施例13】

10

#### 【0237】

：陰極貯蔵材料としてのリチウム鉄リン酸化物と陽極貯蔵材料としてのグラファイトとの間での反発性分散力を使用して形成される層状電気化学セル

この実施例では、リチウム鉄リン酸化物陰極とMCMBグラファイト陽極とが、介在材料としてのジヨードメタンの使用を通じて導入された反発性分散力が存在する状態で、電気化学セルを形成することを示す。結果として生じたセルは、同じ電極材料を使用した従来のリチウムセルに関するものと同様の充電-放電特性を示す。

#### 【0238】

Li(Fe, Mn)PO<sub>4</sub>の組成を伴う鉱物トリフィライトとして天然に存在するLiFePO<sub>4</sub>(LFP)は、約1.69の低屈折率を有する。しかしながら、LiFePO<sub>4</sub>は、電子的に絶縁性である。LiFePO<sub>4</sub>は、僅かな濃度の特定の金属をドーブする時、高い電子伝導性となる。850℃で熱処理され、稠密に焼成されたペレットとして作成された1%NbドーブLiFePO<sub>4</sub>の組成物は、633nmの波長で、n=1.78の屈折率を有すると評価される。他の元素によりドーブした伝導性組成物は、同様の屈折率を有する。1,2-ジヨードエタン(DIE)は、電解質溶媒として使用され、これはLFPとMCMBとの中間である1.871の屈折率を有し、結果として負のハマカ定数、A<sub>123</sub><0が生じる。DIEは、83℃の融点を有し、室温では固体である。PSは、100℃でDIEに溶解する。

20

#### 【0239】

アルミニウムホイルは、陰極集電体として使用される。アルミニウムホイルは、DMF溶媒中の伝導性AlドーブLFP粉末とPVDFバインダとの懸濁物によりコーティングされる。固体の割合は、80体積%LFP及び20体積%PVDFである。懸濁物をアルミニウムホイルにコーティングし、空気中において50℃で乾燥させ、厚さ約50μmの膜を与える。このLFP材料の焼結ペレットは、ρ=1×10<sup>-3</sup>Ωcmの抵抗を示す。1cm<sup>2</sup>Au電極をアルミニウム上のLFP/PVDFコーティング上でスパッタする時、この層を通じて測定される抵抗は、3乃至5Ωである。

30

#### 【0240】

60体積%MCMB及び40体積%PS(50,000MW)を含む混合物を、DIEと混合する。PSは、ポリマ及びDIE溶媒の合計体積の10体積%を構成する。この三つの構成要素の混合物を、PSが完全に溶解するまで、閉じたガラス容器内において100℃で加熱する。次に、この混合物を、急速に室温まで冷却し、コーティングの作成に使用した。このMCMB/PS/DIE混合物を、LFPコーティング済みアルミニウムホイル上に配置し、100℃まで加熱し、この温度で、DIEは融解及び蒸散し、LFP層の上にMCMB及びPSの固体層が残る。

40

#### 【0241】

1cmのプロープ間隔に関するMCMB/PS層上での二点間抵抗は、1乃至5kΩである。しかしながら、層状組立体を通じて測定した二点間抵抗は、30MΩを超える抵抗を示し、伝導性LFP層と伝導性MCMB層とが互いに電子的に分離されたことを示す。

#### 【0242】

次に、こうした層状セルを、ステンレス鋼電気化学セル内に配置し、体積比1：1のエ

50

チレンカーボネート及びジエチレンカーボネート（DEC）で構成され、濃度 1 M の  $\text{LiPF}_6$  によりドーブした液体電解質により浸水させる。このセルを、その後、室温及び 50 で、ガルバノスタットにより試験する。

#### 【0243】

図 21 は、室温で循環させたセルの充電曲線の一部を示している。室温における LFP と MCMB との間での熱力学的電圧は、3.25 V である。図 21 の結果は、時折の電圧降下が存在するものの、この値より僅かに高い水平電圧を示している。次に、同じセルを 50 に加熱し、同じ電流率で充電する。図 22 の充電 / 放電曲線が得られる。ここで、電圧水平域は、この電気化学的な組み合わせに関して予想される通り、約 3.5 ボルトの中間値を有する。放電時、更に大きな分極が観察され、1 V を下回る放電容量が確認される。

10

#### 【0244】

図 23 は、その後 50 で循環させた同じセルを示している。以後のサイクルでは、3.7 V 近い充電水平電圧が確認され、放電容量は 1 V を下回って確認された。この層状構造の循環反応は、炭素添加物を追加せずに電極に加工し、高分子セパレータ及び有機液体電解質と共に従来のセルにおいてリチウム金属の反対電極で試験した伝導性 LFP 粉末が示すものに極めて類似している。したがって、こうした結果は、本発明に従ってリチウム充電セルを製造できることを示している。

#### 【実施例 14】

#### 【0245】

20

：重複層自己組織化電池

この実施例では、別個の陰極及び陽極懸濁物を作成し、重複領域が相互拡散せずに相互貫入電極を形成するように、これらを重複層にプリントする一方、非重複領域が集電体として機能するか、或いは集電体に容易に取り付けられる。この構造は、図 24 に示すものになる。粉末懸濁物は、実施例 8 及び 12 において説明するように、ジヨードメタンを溶媒として使用して作成されるが、ただし、この懸濁物は、陰極粉末又はカプセル化陰極粉末のみをリチウム貯蔵電極材料として含む。同様の懸濁物は、MCMB 陽極粉末のみを含んで作成される。この陽極懸濁物は、最初に層としてプリント又は成型又は噴霧堆積させ、その後、十分に湿潤である間に、図 24 に示すように、二つのプリント層が十分に重複するように、陰極懸濁物を上にプリント又は成型又は噴霧堆積させる。MCMB は、DI M 溶媒よりも低い密度を有するため、浮揚する傾向にある。一方、陰極粉末は、懸濁物内で沈降する傾向にある。重力下では、陽極粒子が浮揚する一方で陰極粒子が沈降し、同じタイプの粒子のみに電子的に接続された状態を維持する相互貫入電極を形成する。その後、この組立体を乾燥させる。銅金属集電体を MCMB が豊富なエッジに加え、アルミニウム集電体を陰極が豊富なエッジに加え、これによりリチウム電池セルが生じる。

30

#### 【0246】

随意的に、以前の実施例において説明したように、陰極懸濁物又は陽極懸濁物の非重複エッジが、既に堆積済みの集電体上で成型され、これに陰極又は陽極粒子がそれぞれ付着する。そのため、電子接続は、陰極ネットワークと陽極ネットワークとに対して独立して形成される。

40

#### 【0247】

随意的に、これらの層は、絶縁支持表面上の別々のパッチ内のプリント又は成型又は噴霧層であり、分離されたセル、或いは直列又は並列に接合された個別のセルのパターン又はアレイを形成する。随意的に、これらの層は、連続的なストリップとしてプリントされ、その後にロール或いはカット及び積層化される非常に長いセルを形成する。

#### 【0248】

随意的に、この電池組立体は、その後、密封性を提供する高分子又は無機材料によりコーティング又は密閉される。

#### 【実施例 15】

#### 【0249】

50

#### ：エッジ集電体付き自己組織化電池

この実施例では、陰極及び陽極粒子の両方を含み、実施例 8 又は 12 のように作成された自己組織化電池懸濁物が、単一の層としてプリント又は成型又は噴霧堆積される。この懸濁物が十分に湿潤である間に、図 14 において説明するような陰極及び陽極のみを含む懸濁物を、自己組織化電池層の表面又はエッジに加える。結果として生じる構成は、図 25 に表示されている。陰極のみの懸濁物は、二種類の粒子の懸濁物内で陰極粒子に対して自己誘引性である陰極粒子を含む。陽極のみの懸濁物は、二種類の粒子の懸濁物内で陽極粒子に対して自己誘引性である陽極粒子を含む。これにより、分離された終端が、相互貫入陰極及び相互貫入陽極構造となる。集電体は、実施例 14 において説明したように、陰極又は陽極懸濁物に接続される。

10

#### 【実施例 16】

#### 【0250】

#### ：コロイド粒子の集電体への選択吸着による自己組織化電池

図 26 は、この実施例の概念を例示している。平面にすることが可能で、薄層構造において使用することが可能なデバイスは、繊維等の他の材料と積層化することが可能な柔軟な層としてのものを含め、集電体及び同じタイプの粒子に対する一タイプのコロイド粒子間の引力を使用し、一方の集電体において陰極粒子を、他方において陽極粒子を、選択的に吸着することで製造される。陰極集電体と陽極集電体とは、電子的に絶縁された相互支持面において、互いにごく近接して堆積させる。各集電体の横方向の幅と、これら二つの間の間隔とは、電池の動作中に、これら二つの間でのイオン種の十分な拡散が可能となり、電池の貯蔵容量が十分に利用可能となるように選択される。間隔を微細にすることで、動作中、陽極と陰極との間では、より迅速なイオン種の輸送が可能となり、結果として、より高い出力密度が生じる。二つの集電体は、単純な隣接ストリップから、単純又は複雑な相互貫入パターン又はメッシュの範囲で、多くのパターンでの製造が可能である。

20

#### 【0251】

集電体及び粒子の寸法は、ナノメートルほどの小ささ、或いは高いマイクロメートル数の大きさにすることができる。例えば、ナノスケールにおいて、単一のカーボンナノチューブを陽極集電体として使用し、これに超微細グラファイト粒子又はフラーレンを陽極貯蔵化合物として付着させ、更に同様のサイズの単一の陰極粒子と陰極集電体とを使用することが可能であり、これによりナノ電池が生じる。或いは、0.1 乃至 200 ナノメートルの横寸法を有する、リソグラフィによるパターン形成又はマイクロ接触プリントを施した電極パターンを、同様のサイズの陰極及び陽極貯蔵材料粒子と共に使用し、プリント可能な自己組織化マイクロ電池を製造することができる。リチウムイオン電池に関して、集電体の幅は、0.1 乃至 200 マイクロメートルで、集電体間の間隔は、0.1 乃至 200 マイクロメートルであり、固体高分子電解質等の低リチウム拡散性電解質が使用される時には小さな寸法が好ましく、液体電荷質が使用される時には大きな寸法が許容される。

30

#### 【0252】

陰極粒子と陽極粒子とは、いくつかの方法のうち一つにより、それぞれの集電体に対して選択的に誘引性にする。一方法では、静電荷を使用して、静電塗装に類似する形で、噴霧粒子を選択的に堆積させる。一方の集電体には、陰極粒子を含む噴霧液体懸濁物における電荷とは反対の符号である電位を加える。この粒子と同じ符号の電位を、反対の集電体に加えて、粒子の吸着を防止してもよい。これにより、陰極集電体では、陰極粒子の「塗装」が選択的に生じる。次に、この処理を、陽極集電体において、陽極粒子を選択的に堆積させるために実行する。結果として生じた構造は、図 26 に表示される通りである。この構造を液体電解質により湿潤させ、或いはこの構造に固体高分子電解質膜を加え、電池セルとする。

40

#### 【0253】

溶液からの静電堆積を使用することもできる。この例において、陰極粒子は、一方の符号の表面電荷を有することが可能であり、これにより、他方の符号の電位を加えられた一方の集電体に対する選択的な電気泳動堆積が可能となる。陽極粒子は、その後、同様の形

50

で、他方の集電体に電気泳動堆積させることができる。陰極及び陽極粒子の電荷は、コロイド化学に関する当業者に広く知られた方法によって生成される。特定の状況では、例えば、陰極及び陽極粒子が同時に分散する水溶液のpHの制御により、陰極及び陽極は、反対の電荷を有することができる。この例は、ヘテロ凝集を可能にする目的で、コロイド化学に関する当業者に広く知られている。それぞれの集電体への両粒子の同時堆積は、懸濁物への没入の間、陰極及び陽極集電体に反対の電位を加えて導くこともできる。

#### 【0254】

陰極及び陽極粒子をそれぞれの集電体に選択的に堆積させるために、分散力を使用することが可能である。一例として、低屈折率電子伝導性高分子調合物によりコーティングされたアルミニウム集電体は、陰極集電体の役割を果たし、銅金属が陽極集電体の役割を果たす。リチウム鉄リン酸化物等の陰極粒子、或いはカプセル化LMCO粒子と、更にMCMB陽極粒子とを含み、両タイプの粒子が溶媒としてのDIM中に分散する懸濁物を、電極パターンに接触させて配置する。この例において利用される分散力は、実施例7乃至13及び23及び25において説明される通りである。陰極粒子及び陰極集電体の間と、陽極粒子及び陽極集電体の間との正のハマカ定数 $A_{123}$ は、陰極粒子及び陽極集電体の間と、陽極粒子及び陰極集電体の間との負の $A_{123}$ を同時に存在させることで、コロイド粒子の望ましい選択的堆積を発生させる。

#### 【0255】

関連する方法において、一方の集電体、例えば、陰極集電体に加えられる低屈折率コーティングは、犠牲コーティングであり、その後、陰極粒子を選択的に堆積させた後で、熱分解又は化学分解によって除去される。適切なコーティングは、半導体デバイス製造において広く使用されるようなフォトレジストである。この方法により、必ずしも電子伝導性ではない低屈折率の有機又は高分子コーティングの使用が可能となる。犠牲コーティングの除去後、陰極粒子は、集電体と電子的に連絡する状態となる。

#### 【0256】

それぞれの集電体における陰極及び陽極粒子の選択的堆積の各例において、液体懸濁物使用される場合、この懸濁物は、乾燥時に固体高分子電解質層を形成し、デバイスの電池としての機能を可能にする、固体高分子電解質及びリチウム塩を、溶液中又は分散物中に含むことができる。或いは、溶媒中にバインダを溶解させることが可能であり、溶媒の蒸散後、選択的に堆積した粒子をそれぞれの集電体に結合させる。或いは、バインダを使用せずに、表面力のみによって、粒子をそれぞれの集電体に結合させる。バインダを使用する時、或いは使用しない時、続いて液体電解質を使用し、構造の湿潤化又は浸透を行うか、或いは、続いて固体高分子電解質を構造に加えて、電池セルとする。固体高分子電解質は、本明細書の他の実施例において説明したように溶媒溶液の堆積及び乾燥によって加えることが可能であり、或いは、融点を超えて加熱した固体高分子電解質の熱可塑性層として加え、陰極及び陽極粒子を取り囲むことが可能である。

#### 【実施例17】

#### 【0257】

：浸透によって製造される固相相互貫入電極電池

この実施例では、最初に正極材料の多孔性構造を形成し、前記多孔性構造を固体高分子電極の薄層によりコーティングし、その後、前記構造に負極材料のペースト又は懸濁物を浸透させる連続的なステップにおいて形成される、固相相互貫入電極電池を例証する。

#### 【0258】

開放多孔性を伴う正極は、 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 粉末から形成される。この $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 粉末は、粉末として得られる以下の量の出発材料を混合することで作成される。

#### 【0259】

【表 3】

	F. W.	量
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58. 32g/mol	1. 52g
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	73. 89	19. 21g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291. 04	143. 79g

出発材料は、混合し、ポリプロピレン瓶を使用して、アセトン中で24時間湿式ミルにかけた後、空気中において、200 で二時間乾燥させる。次に、この粉末混合物を、粉砕し、開放したアルミナ製坩堝において、900 で20時間、空気中での熱処理を行う。

## 【0260】

この  $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$  陰極粉末は、除去可能又は一過性微細孔形成物、この例においては、平均粒子サイズ25マイクロメートルのメソカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪ガス株式会社)と混合する。この陰極粉末及びMCMBは、陰極：MCMBの体積比が30：70、50：50、又は70：30となる割合で混合する。この粉末混合物は、テフロン(登録商標)製ミリングボールと溶媒としてのシクロヘキサノン又はアセトンとを使用して、ポリプロピレン瓶内での湿式ボールミルにより混合し、随意的に数重量パーセントの有機バインダを含め、その後、100 で乾燥させる。次に、この陰極：MCMB粉末混合物を、ダイプレスにより、圧縮された円筒型ペレット(ボタンセル電池用)又は直方体(プリズム又はフラット電池)に成形する。粉末成形体の最小寸法は、少なくとも0.1mmである。次に、この粉末成形体を、空気中において、20時間700 で焼成し、これによりMCMBを熱分解させ、その後、20時間900 、12時間1000 、又は2時間1150 で焼成し、開放多孔性を伴う焼結構造を形成する。多孔性構造の密度は、陰極材料の理論上の密度( $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ の場合は  $5.1\text{g}/\text{cm}^3$ )の25%乃至70%の範囲にすることができる。この焼結多孔性成形物は、最も薄い外部寸法の厚さが少なくとも0.1mmである。

## 【0261】

随意的に、他の多くの材料を、一過性微細孔形成物として使用することができる。氷を一過性微細孔形成物として使用することも可能であり、この場合は、陰極(第一の多孔性構造が陽極である場合は陽極)と氷とを含む複合粉末を、氷の融点を下回る温度で、望ましい形状に成形し、続いて加熱して氷を融解させて除去し、多孔性電極材料を残す。随意的に、砂糖又は塩又はその他の水溶性化合物が、一過性微細孔形成材料として使用され、その後、複合粉末が望ましい形状に成形された後、水での溶解により除去される。各例において、多孔性陰極は、上で説明したように焼成し、多孔性構造に強度を与える。

## 【0262】

次に、この多孔性焼結  $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  構造は、伝導性接着剤を使用して、金属集電体と多孔性陰極とを接触中に高温にすることで、或いは、多孔性陰極構造の外表面又は表面に金属ペーストを加えることで、アルミニウム等の金属集電体に結合させる。次に、多孔性陰極構造の内面を、アセトニトリル又はDMF溶媒中のポリエチレンオキシド(PEO)固体高分子電解質の溶液によりコーティングする。PEOの分子量は50,000乃至8,000,000であり、これは、体積で1%乃至10%のPEOを有する溶液となるような割合で、溶媒に追加される。更に、PEOの質量に対して約20重量%の  $\text{LiClO}_4$  を与える割合で、 $\text{LiClO}_4$  が溶液に追加される。このPEO溶液は、多孔性  $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$  構造に浸透させる、或いはこれをコーティングするために使用される。この構造は、一度以上の回数で浸透させ、各浸透後に室温で乾燥させるか、或いはオープン内又は真空中において40乃至60 で乾燥させる。浸透及び乾燥ステップは、多孔性陰極の内面が全ての箇所においてPEO電解質の層によりコーティングされるまで、随意的に繰り返す。このPEO電解質コーティングは、最も薄い箇所ですら

も 10 nm の最小厚を有し、平均の厚さは多くとも約 50 マイクロメートルである。好ましくは、PEO 層の平均厚は、0.5 乃至 5 マイクロメートルである。PEO によるコーティング後、陰極構造は、引き続き開放多孔性を有することになる。

#### 【0263】

次に、この多孔性コーティング陰極構造には、上で説明した PEO 溶液中の MCMB 又はグラファイトカーボンの懸濁物を浸透させる。MCMB 又はグラファイトは、0.1 乃至 10 マイクロメートルの粒子サイズを有するように選択され、大きな粒子は多孔性陰極構造に容易に浸透しないため好ましくなく、小さな粒子は同じ体積分率の粒子の負荷において高い粘度を有するため好ましくない。適切な懸濁物は、4 乃至 10 体積 % の平均粒子サイズ 6 マイクロメートルの MCMB、又は平均粒子サイズ 0.5 乃至 2 マイクロメートルのグラファイトを有する。浸透後、溶媒は、室温での蒸散、或いは、オープン内又は真空下における 40 乃至 60 までの加熱により、除去される。浸透及び乾燥は、陰極構造内の微細孔空間が十分に充填されるまで、随意的に繰り返す。MCMB 混合物の僅かな超過が、充填成形物の外面又は表面に残るようにしておき、これに、銅製の集電体を取り付ける。これにより、本発明の相互貫入電極電池が得られる。

#### 【0264】

他の多くの陰極貯蔵材料、固体電解質、及び陽極貯蔵材料を、この実施例の方法で使用し、相互貫入電極電池を製造することが可能であると理解される。例えば、 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$  の代わりに、 $\text{LiCoO}_2$ 、電子伝導性となるようにドーブした  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 、又は  $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$  といった他のリチウム貯蔵陰極を使用することができる。MCMB 陽極の代わりに、他のグラファイト又は非グラファイトカーボンと、Sn、Si、Sb、Zn、Ag、又はこれらの合金及び金属間化合物といった金属に基づく陽極とを使用することができる。加えて、この相互貫入電極電池は、最初に陰極ではなく陽極を作成して製造することが可能であり、この場合、陰極は陽極構造内に最後に浸透させ、相互貫入電極を形成する。

#### 【実施例 18】

#### 【0265】

：浸透により製造される段階的電極を伴う固相相互貫入電極電池

電池は、例 17 の方法に従って製造され、追加的な特徴として、多孔性陰極構造において、陰極集電体に向かう方向で増加する陰極断面を有する。出発混合物における  $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$  及び MCMB の粒子サイズは、より急速な沈殿速度を一方の材料に提供するように、当業者に広く知られた方法によって選択される。粉末は、アセトン、シクロヘキサノン、グリセロール、或いは二種類の粉末の差別的沈殿を可能にする粘度を有する同様の液体中で分散する。陰極粉末が早く沈殿する例では、懸濁物を金属集電体上で成形し、沈殿させる。空気中において、少なくとも約 700 の温度で乾燥及び焼成した後、MCMB は酸化により除去され、望ましい勾配を伴う多孔性陰極構造が残る。MCMB が早く沈殿する例では、乾燥及び焼成の後に勾配が得られ、これにより陰極の密度は上部表面で高くなる。陰極集電体は、この表面に取り付け、陰極断面における望ましい勾配を得る。段階的多孔性陰極構造の厚さは、少なくとも 50 マイクロメートルである。

#### 【0266】

この多孔性陰極構造は、その後、実施例 17 の方法に従って、PEO 電解質によりコーティングし、MCMB 陽極を浸透させる。相互貫入陰極の密度における勾配により、完成した電池では、相互貫入陽極の密度における相補的な勾配が得られ、これにより、陽極の断面も陽極集電体へ向かう方向で増加する。このような段階的電極の存在は、集電体へ向かう方向での相互貫入電極の電子伝導性の増加を提供することで、改善された電池性能を提供する。

#### 【0267】

この実施例の電池は、他の多くの陰極材料を使用して同様に製造可能であり、更に、段階的相互貫入陽極構造を最初に製造し、続いて陰極を浸透させることも可能であると理解

される。

【実施例 19】

【0268】

：浸透により製造される段階的電気伝導性の電極を伴う固相相互貫入電極電池

この実施例において、相互貫入電極の電気伝導性は、電極の特定の特性における勾配により、集電体に向かう方向で増加する。 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ の電気伝導性は、還元条件よりも酸化条件下で熱処理する時に大きくなることが知られている。多孔性陰極は、実施例 17 又は 18 の方法に従って製造される。多孔性  $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$  構造は、空気又は酸素中において、900乃至1150 で焼結させた後、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気中で冷却し、この処理中に、集電体から離れた陰極の露出する外面は、集電体に隣接する内側部分よりも多く還元される。結果として生じた陰極構造は、集電体へ向かう方向で、高い電気伝導性を有する。この多孔性構造は、その後、実施例 17 の方法に従って、電池へと加工される。

10

【0269】

空間的に変化する特定の伝導性を相互貫入陰極又は陽極に導入するその他の方法も使用できると理解される。

【実施例 20】

【0270】

：相互貫入電極高出力密度アルカリ一次電気

この実施例では、多孔性酸化マンガン陰極構造が、実施例 17 又は 18 の方法に従って形成される。この多孔性陰極構造は、水性電解質に浸透可能な電子絶縁セパレータにより、内部及び外部表面をコーティングされる。その後、亜鉛粉末の懸濁物を陰極ネットワークの微細孔空間に浸透させる。水性電解質の電池への浸透によって、高出力密度の相互貫入電極アルカリ電池が形成され、これは従来の設計の電池と比較して陽極と陰極との間のイオン拡散距離が減少したことによるものである。

20

【実施例 21】

【0271】

：金属発泡体電極を使用して形成される相互貫入電極高出力密度アルカリ一次電気

この実施例では、多孔性亜鉛電極又は開放セル発泡体を使用される。この多孔性金属構造は、微小孔性コーティングを含む、水性電解質に浸透可能な電子絶縁セパレータにより、内部及び外部表面をコーティングされる。炭素粉末等の伝導性添加物を随意的に含む  $\text{MnO}_2$  陰極粉末の懸濁物を、その後、この多孔性亜鉛ネットワークの微細孔空間に浸透させる。水性電解質の電池への浸透によって、高出力密度の相互貫入電極アルカリ電池が形成され、これは従来の設計の電池と比較して陽極と陰極との間のイオン拡散距離が減少したことによるものである。

30

【0272】

実施例 17 乃至 21 の構造及び方法は、その他の化学物質を利用する一次又は二次電池に容易に応用され、その一部には、ニッケル水素、ニッケルカドミウム、銀亜鉛、及びリチウム硫黄電池が含まれる。

【実施例 22】

40

【0273】

：陽極粒子のネットワークと電子的に分離（ただし、イオンの際には接続）される結合陰極粒子の相互貫入ネットワーク

この相互貫入ネットワークは、二つの化学的に異なるポリマの不混和性の結果として形成される。一般に、固相において（融解処理又は溶媒に基づく処理により）混合される時、化学的に異なるポリマは、互いに混合しない傾向にあり、各材料が別個の領域を形成する傾向を有する。一方のポリマが、他方のポリマのマトリックス内部で、分離された別個の領域として現れる場合があり、或いは、両方のポリマの共連続（相互貫入）ネットワークが形成される場合もある。この後者のケースは、ブロックコポリマが二種類のポリマの混合物に追加される時、時に観察される場合がある。このブロックコポリマは、混合物の

50



第一のポリマに化学的に類似する一ブロックと、混合物の第二のポリマに化学的に類似する第二のブロックとを有するべきである。ブロックコポリマは、二つのポリマ間の界面に集中し、こうした界面が存在する状態で増加を促し、上で言及した共連続構造を極端に安定させる。したがって、自己組織化電池は、まず陰極活性材料を第一のポリマに分散させることで製造可能であり、陽極活性は、第二の不混和性ポリマに分散させる。次に、これらの二種類の粒子/ポリマ分散物を、二つのポリマに化学的に類似する上記のようなブロックコポリマが存在する状態で、両ポリマの融点より上で混合する。この混合処理は、それぞれの電極活性を個々に含んだ二つのポリマの相互貫入ネットワークを形成する。第一のポリマ内の第一の活性の粒子は、第二のポリマ内の第二の活性の粒子と全く接触しないため、陰極及び陽極ネットワークは、電子的に分離され、このセルが短絡することはない。混合物の各ポリマには、活性粒子が多く詰め込まれているため、こうした粒子は互いに電氣的に接触し、各電極相内に電気伝導性を提供する。いずれかの活性が低い固有電気伝導性を有する場合、その活性の伝導性は、例えば、適切な調合ポリマ内に分散させる前に、電気伝導性ポリマの膜により活性の粒子をカプセル化すること等、この技術において知られる手段で高めることができる。活性の粒子は、ポリマ内に粉末を分散させる技術において知られるように、適切なポリマに分散させる前に、相溶化剤（例えば、粒子を分散させるものと類似する化学的性質のポリマ）で表面を処理することにより、調合物の適切なポリマ内での分散を更に十分に促すことができる。

10

#### 【0274】

相互貫入ネットワークを形成するポリマのそれぞれは、十分に高いイオン伝導性を有し、リチウムイオン輸送はデバイスの出力を制限しない。不混和性ポリマの一ペアは、ポリ（エチレンオキシド）とポリ（プロピレンオキシド）とになる場合があり、相互貫入調合物を安定化させるために使用するブロックコポリマは、ポリエチレンオキシド - b - ポリプロピレンオキシドとなる。この場合、一方の活性には、その相の中での分散を助けるために、グラフトしたポリエチレンオキシド鎖により機能を与え、他方の活性にはポリプロピレンオキシドにより機能を与えてもよい。

20

#### 【0275】

随意的に、一つ以上の不混和性流体相は、蒸散によって除去される溶媒、或いはバインダを含んだ溶媒であり、相互貫入ネットワークには、電池セルを製造するために、溶媒の除去後、液体電解質が注入される。

30

#### 【0276】

このアプローチを使用してデバイスを構築するためには、三枚の別個の層が例えばマルチスロットコートからの共押出によりコーティングされるコーティング方法が使用される。陰極含有ポリマ及び陽極含有ポリマの相互貫入ネットワークを最初に形成した後、この混合物が、一方の側の陰極含有ポリマ内の陰極の層（陰極と同じポリマが相互貫入ネットワークにおいて分散する）と、他方の側の陽極含有ポリマ内の陽極（陽極と同じポリマが相互貫入ネットワークにおいて分散する）との間に共に押し出され、三段重ねのサンドウィッチ構造を形成する。このサンドウィッチの最上層は、例えば、陽極含有ポリマ内の陽極活性であり、中間層は相互貫入ネットワークであり、底層は陰極含有ポリマ内の陰極活性である。最上層のポリマは相互貫入ネットワーク内の陽極含有ポリマと同じであるため、最上層の陽極の粒子は、相互貫入ネットワーク内の陽極粒子と電気接続を形成できる。粒子を差別的に湿潤させて分離を維持する不混和性ポリマ内で各タイプの粒子が分散しているため、最上層の陽極活性と相互貫入層の陰極活性との短絡は、防止される。サンドウィッチの下側の層内の陰極含有層についても同じことが当てはまり、陰極粒子間の接触のみが可能となる。

40

#### 【0277】

陽極及び陰極集電体との接続も、正しい極性の活性のみによって形成され、これは、こうしたタイプの粒子のみが集電体に隣接する層に存在するためである。

#### 【実施例23】

#### 【0278】

50

：リチウム鉄リン酸化物を正極として有し、グラファイトを負極として有する、相互貫入電極設計の自己組織化電気化学セル

この実施例と実施例 24 及び 25 とでは、異なる材料間の反発力と同種の材料間の引力とを同時に有する自己組織化構造について、本発明の実施形態を実証する。これらは更に、相互貫入電極を伴うバイポーラデバイスと、相互貫入電極を伴う電気化学デバイスと、相互貫入電極を伴うリチウム充電電池と、バイポーラデバイスの反対の電極間での反発力を有する自己組織化構造との実施形態を例証する。

【0279】

$\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$  の組成を有し、微粉として追加される電子伝導性のリチウム鉄リン酸化物材料を陰極活性材料として使用し、平均粒子サイズ 25 マイクロメートルの MCMC B グラファイトを陽極活性材料として使用する。ジヨードメタン (DIM) を、介在媒体として使用し、この中に分子量 4000 のポリスチレンをバインダとして溶解させる。僅かにドーブしたリチウム鉄リン酸化物の屈折率  $n_1 = 1.69$  は、ジヨードメタン (DIM) のもの  $n_2 = 1.7411$  と比較して低く、更にこれは  $n_3 2.5$  までのグラファイトのものより低いため、結果として、LFP 及び MCMC B の粒子間には反発性の分散力が生じ、LFP 粒子のみの間及び MCMC B 粒子のみの間では引力を有する。結果として生じた自己組織化構造は、図 12 に示すような相互貫入電極を有し、これにおいて、LFP の連続的な濾過性ネットワークは、連続的な濾過性 MCMC B 粒子ネットワークと絡み合う。各粒子ネットワークは、十分な電子伝導性を有する。アルミニウムが、陰極集電体として使用され、実施例 8 のように作成された POMA / PVDF 伝導性高分子膜によりコーティングされる。DIM を介在媒体とするため、LFP は、この集電体に誘引され、一方、MCMC B を跳ね返す。銅金属は、陽極集電体として使用される。DIM を介在媒体とするため、MCMC B は、この集電体に誘引され、一方、LFP を跳ね返す。したがって、LFP 粒子ネットワークは、陰極集電体のみと電子的に連絡し、MCMC B 粒子ネットワークは、陽極集電体のみと電子的に連絡する。

【0280】

$\text{LiZr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$  粉末は、最終焼成温度 600 °C での固相反応により作成した。厚さ 100  $\mu\text{m}$  のアルミニウムホイル (Alfa-Aesar の Puratronic グレード) を、直径 3/8 インチ (0.95 cm) のディスクに打ち抜き、10 重量% POMA 及び 90 重量% PVDF で構成される TFA ドープ伝導性高分子調合物により、実施例 8 において説明するようにコーティングした。セル内の  $\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$  と MCMC B との相対的な量は、これら二つの内部の電荷貯蔵容量が等しくなるように計算し、 $(\text{Li}(\text{M}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4)$  に関する実用容量は 140 mAh/g、MCMC B に関しては 372 mAh/g と仮定した。追加した PS の量は、活性材料の合計体積に等しい体積とした。使用した DIM 溶媒の量は、PS 及び溶媒の合計体積の 90 体積%とした。 $\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$  及び MCMC B 粉末は、最初に、DIM 中で PS の溶液に個別に分散させ、その後、二種類の懸濁物を混ぜ合わせた。LFP、MCMC B、及び PS を全て DIM 中に含む、結果として生じた懸濁物は、20 分間 70 °C で加熱した。この懸濁物を、POMA / PVDF コーティングアルミニウム基板に対するコーティングとして、この温度で加えた。銅製ディスクを、この湿潤懸濁物の上に加え、陽極集電体として機能させた。この組立体は、その後、真空中において、12 時間室温で乾燥させた。図 28 は、乾燥後の自己組織化セルを示している。この試料は、その後、ステンレス鋼電気化学セル内に配置し、体積比 1 : 1 のエチレンカーボネート (EC) 及びジエチレンカーボネート (DEC) で構成され、濃度 1 M の  $\text{LiPF}_6$  によりドーブした液体電解質により浸水させた。図 27 は、こうしたセルに関して実行した電気化学試験での曲線を示している。ステンレス鋼セルでの組立及び液体電解質の注入後、このセルは、155 mV の開回路電圧を示した。このセルの電流率は、LFP の質量に関して計算され、2 mA/g となる。このセルは、約 4.1 V を中間点としたフラットに近い電圧水平域を示すことが確認される。この電圧は、約 3.3 V である LFP と MCMC B との間の熱力学的な平衡電圧を約 0.8 V 上回る。観察された高い電圧は、充電時のセルに存在する一部の分極化

と一致する。約  $18 \text{ mAh/g}$  の容量で発生した上限電圧  $4.5 \text{ V}$  に達すると、セルは放電し、 $3.1$  乃至  $2.5 \text{ V}$  の限定された容量を示した。この電圧は、平衡電圧を僅かに下回り、放電時のセルに存在する一部の分極化と一致する。

#### 【0281】

次に、このセルを、電流率  $2 \text{ mA/g}$  で  $4.5 \text{ V}$  まで充電し、電流を切断して、開回路電圧 (OCV) を経時的に測定した。このセルは、 $3.4 \text{ V}$  より大きい OCV を 3 時間に渡って維持した。その後、このセルを、上限電圧  $4.3 \text{ V}$  まで再度充電した。図 29 は、 $4.1 \text{ V}$  近くの充電電圧水平域と、 $3 \text{ V}$  近くの電圧水平域を含む放電曲線とを、セルが再び示したことを表している。

#### 【実施例 24】

10

#### 【0282】

：リチウム鉄リン酸化物を正極として有し、グラファイトを負極として有する、相互貫入電極設計の自己組織化電気化学セル

別の自己組織化セルを、実施例 23 と同じ方法で製造及び試験したが、ただし、試験中、ネジ蓋式の電気化学セルによって加わる圧力を自己組織化セルには与えなかった。代わりに、セルに圧力を加えることなく、銅製リード線を銅製陽極集電体に取り付けた。液体電解質の注入後、このセルは、 $380 \text{ mV}$  の開回路電圧を示し、 $4.74 \text{ M}\Omega$  の合計セル抵抗を有し、陽極及び陰極集電体が電子的に分離されていることを示した。このセルは、電流率  $2 \text{ mA/g}$  で充電され、約  $3.8 \text{ V}$  の電圧水平域を示した。 $18$  時間の充電後、電流を切り、OCV を経時的にモニタした。このセルは、 $3.6 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$  の OCV を  $21$  時間維持し、本発明の自己組織化セルが実用的な持続時間に渡って高いセル電圧を維持できることを示した。

20

#### 【実施例 25】

#### 【0283】

：リチウム鉄リン酸化物を正極として有し、グラファイトを負極として有する、相互貫入電極設計の自己組織化電気化学セル

別の自己組織化セルを、実施例 23 と同じ方法で製造及び試験したが、ただし、使用する陰極粉末を、 $\text{Li}(\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$  の組成の  $\text{Ti}$  ドープ伝導性リチウム鉄リン酸化物とし、最終焼成温度を  $600^\circ\text{C}$  とした。組立及び液体電解質の注入後、このセルは、 $90 \text{ mV}$  の OCV を有した。電流率  $5 \text{ mA/g}$  で充電したこのセルの第一の充電曲線は、図 30 に表示されており、これにおいて電流率と容量とは陰極の質量に関して計算されている。第一の充電では、 $80 \text{ mAh/g}$  の容量が確認される。観察された電圧水平域は、傾斜しているが、中間点で  $3.5 \text{ V}$  の電圧を有しており、これは、LFP を正極として有し、MCMB を負極として有する電気化学的結合に関して予測される平衡電圧に近い。したがって、このセルは、異なる組成の陰極材料を使用し、本発明の設計及び方法を使用して、電気化学セルが製造されたことを示している。

30

#### 【実施例 26】

#### 【0284】

：自己組織化エレクトロクロミックデバイス

この実施例では、自己組織化エレクトロクロミックデバイスを、実施例 9 乃至 15 及び 23 乃至 25 の方法を使用して作成するが、ただし、エレクトロクロミック活性材料が、正及び負の貯蔵電極材料に使用される。少なくとも一つの貯蔵電極材料は、イオン挿入による還元又はイオン除去による酸化時に、色を変化させる。一例においては、 $\text{WO}_3$  が陰極として使用され、バナジウム酸化物、水酸化バナジウム酸化物、バナジウムアルコキシドの部分的な加水分解により生成されるバナジウム含酸素ポリマ、或いはバナジウム酸化物 - ポリマ調合物又はナノ複合体が、陽極として使用される。こうした材料は、当業者に広く知られた方法によって、コーティング又は粒子として容易に製造される。バナジウム酸化物に基づく陽極は、低屈折率の端部材料 1 であり、 $\text{WO}_3$  は、高屈折率の端部材料 3 である。中間屈折率の材料 2 を以前の例において説明したように使用することで、陽極と陰極との間には反発力が存在し、互いからの電子的分離が可能となる。材料 2 は、リ

40

50

チウム伝導性電解質又はバインダであるか、或いは、これらの成分を含む。バインダの場合は、リチウム伝導性有機液体電解質又はプロトン伝導性水性電解質が、材料2の溶媒構成要素の除去後、自己組織化構造に注入される。

#### 【0285】

このエレクトロクロミックデバイスは、材料2によって分離された陰極及び陽極の固体膜を使用した層状デバイスとして、或いは、実施例10乃至13のように、一方の電極が固体膜、他方が粒子懸濁物として作成された層状デバイスとして、或いは、実施例9及び23乃至25のように、陰極及び陽極粒子の両方を含む自己組織化懸濁物を使用して作成される。こうした例において、金属集電体は、インジウム-錫酸化物、フッ素ドーピングジウム-錫酸化物、又は伝導性高分子調合物といった透明な電極に置き換えられる。集電体を含む透明な伝導体は、自己組織化及び乾燥後に堆積させるか、表面として使用され、陰極又は陽極粒子を選択的に誘引する。 $\text{WO}_3$ 及び $\text{V}_2\text{O}_5$ を一つの材料の組み合わせとする例では、低屈折率ポリマが、陽極集電体として使用されるか、コーティングとして透明な酸化物陽極集電体に加えられ、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を選択的に誘引し、一方、 $\text{WO}_3$ は、高屈折率酸化物集電体を選択的に誘引される。更に、エレクトロクロミックデバイスは、随意的に、実施例14のエッジにおける集電体により製造され、この場合、電極はエレクトロクロミック活性のある中央領域に重ならないため、透明な酸化物電極は必要ない。

#### 【実施例27】

#### 【0286】

：PEDOT/PSS/PTFEカプセル化材料の反発力特性を測定する原子間力顕微鏡実験

10重量%PEDOT/PSS、90重量%PTFE膜(実施例6)とメソカーボンマイクロビーズ(「MCMB」)(容易に入手可能で、市販のリチウムイオン電池において広く使用されている大阪ガス株式会社が開発したグラファイトカーボン)で構成される通常の電極材料との間の相互作用を、原子間力顕微鏡(「AFM」)を使用して、シクロヘキサン内で測定した。公称6ミクロンのMCMB粒子を、AFMカンチレバに取り付けた。このMCMB粒子と膜との間の相互作用力は、分離の関数として測定され、つまり、力対距離の曲線が生成された。この粒子と複合膜とは、この媒体において、互いに反発することが分かった。

#### 【0287】

本明細書で説明した全てのパラメータ及び構造が例示的なものであり、本発明のシステム及び方法が使用される特定の用途に応じて実際のパラメータ及び構造が変化する可能性があることは、当業者により容易に理解される。当業者は、本明細書で説明した本発明の特定の実施形態の多くの同等物を認識することが可能であり、或いは、単なる通常の実験を使用して確認することができる。したがって、前記の実施形態は例としてのみ提示されたものであり、付記する請求項及びこれと同等のものの範囲内で、具体的に説明したものとは別の形で本発明を実施できると理解される。本発明は、本明細書で説明された個別の特徴、システム、又は方法を対象とする。加えて、こうした特徴、システム、又は方法が相互に矛盾しない場合、こうした特徴、システム、又は方法の二つ以上の任意の組み合わせは、本発明の範囲に含まれる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0288】

本発明の好適かつ非限定的な実施形態は、例として、以下の添付図面を参照して説明されることになる。

【図1】本発明に従って使用可能な陽極/陰極システムを示す説明図であり、ここでは充電モードを示している。

【図2A】本発明の別の実施形態による様々な網状化電極バイポーラデバイスを示す説明(断面)図である。

【図2B】本発明の別の実施形態による様々な網状化電極バイポーラデバイスを示す説明(断面)図である。

【図 2 C】本発明の別の実施形態による様々な網状化電極バイポーラデバイスを示す説明（断面）図である。

【図 2 D】本発明の別の実施形態による様々な網状化電極バイポーラデバイスを示す説明（断面）図である。

【図 3】本発明の一つ以上の実施形態による集電体への多重経路を含む相互貫入電極を有する本発明の電気化学デバイスを示す図である。

【図 4】本発明の別の実施形態による有孔構造を有するバイポーラデバイスを示す説明図である。

【図 5 A】性能シミュレーションにおいて使用される代表的な電気化学セルを示す図であり、

10

【図 5 B】本発明の一実施形態による電極における電解質の体積分率を距離の関数として示すグラフである。

【図 6】本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスにおいて、更に大きな多孔性構造における正規化した累積イオン抵抗を予測するグラフである。

【図 7】本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスにおいて、更に大きな多孔性構造における正規化した累積電位降下を示すグラフである。

【図 8】本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスにおいて、更に大きな多孔性構造の比エネルギーを電流密度の関数として示すグラフである。

【図 9】本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスにおいて、比エネルギーを比出力の関数として示すグラフである。

20

【図 10】本発明の一実施形態によるバイポーラデバイスにおいて、比エネルギーを段階的有効性構造の表面における電解質分率の関数として示すグラフである。

【図 11】本発明の一実施形態による段階的有効性構造を有するバイポーラデバイスにおいて、比エネルギーを放電電流密度の関数として示すグラフである。

【図 12】本発明の一つ以上の実施形態による自己組織化バイポーラデバイスを示す説明図である。

【図 13】バイポーラデバイスの製法を示す、本発明の一実施形態による説明図である。

【図 14】望ましい分散力を得るために材料をコーティングすることに関する、本発明の別の実施形態を示す説明図である。

【図 15】本発明の実施形態による、本発明のデバイスの連続的な製造を例示する図である。

30

【図 16】A 乃至 D は、本発明の実施形態による、本発明のデバイスの連続的な製造を例示する図である。

【図 17】本発明の実施形態による、本発明のデバイスの自己組織化製造を例示する図である。

【図 18】本発明の一実施形態による、別のバイポーラデバイスを示す説明図である。

【図 19】電流率が L M C O の活性量と相対的に計算される、銀の負極と L M C O の正極とを有する層状電気化学セルに関する電圧対容量曲線である。

【図 20】本発明の一実施形態による相互貫入電気化学セルの説明図である。

【図 21】5 m A の電流率と容量とがセルの L F P 質量と相対的に計算される、室温での L F P - M C M B 電気化学セルに関する充電曲線を示す図である。

40

【図 22】50 で試験した図 21 のセルの充電曲線である。

【図 23】図 21 のセルにおける以後の充電及び放電を例示する充電曲線である。

【図 24】本発明の一つ以上の実施形態による、重複層自己組織化電池の説明図である。

【図 25】本発明の一つ以上の実施形態による、エッジ集電体を含む自己組織化電池の説明図である。

【図 26】本発明の一つ以上の実施形態による、コロイド粒子の集電体への選択吸着による自己組織化電池の説明図である。

【図 27】図 28 に例示するセルに関する第一の充電及び放電曲線である。

【図 28】リチウム鉄リン酸化物を陰極材料とし、M C M B を陽極材料とし、両者をポリ

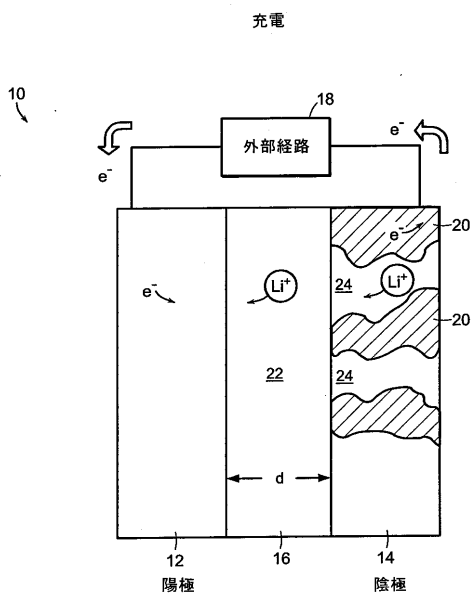
50

スチレンがバインダとして使用されるジヨードメタン中で分散する微粉として取り入れた、単一の懸濁から形成された自己組織化電気化学セルである。

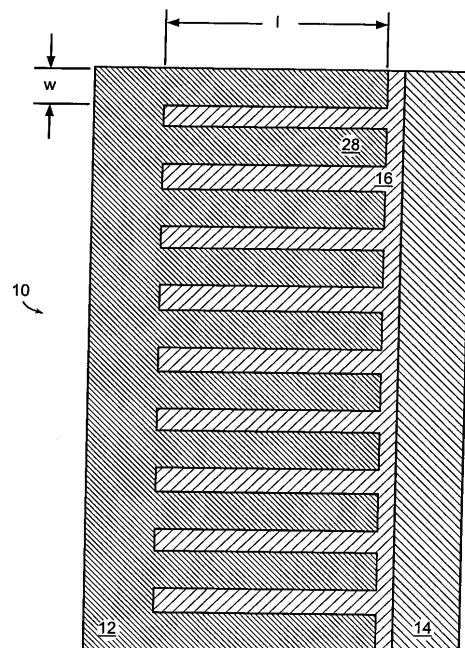
【図 29】図 28 に例示したセルに関する以後の充電 - 放電曲線である。

【図 30】 $\text{LiTi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$  を陰極とし、MCMB を陽極として使用した自己組織化電気化学物質に関する第一の充電曲線である。

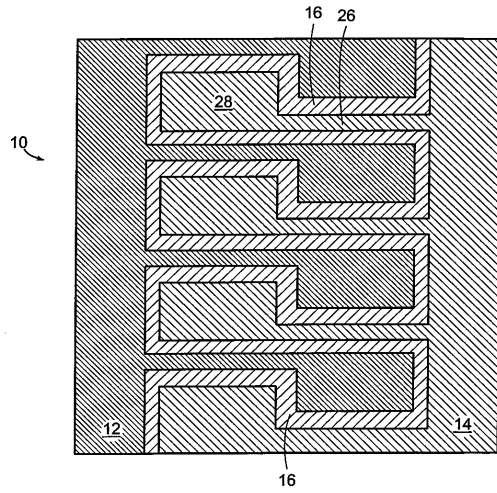
【図 1】



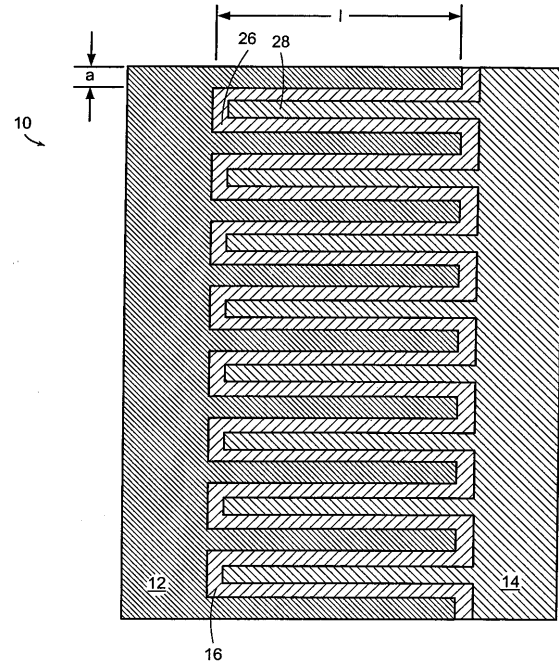
【図 2 A】



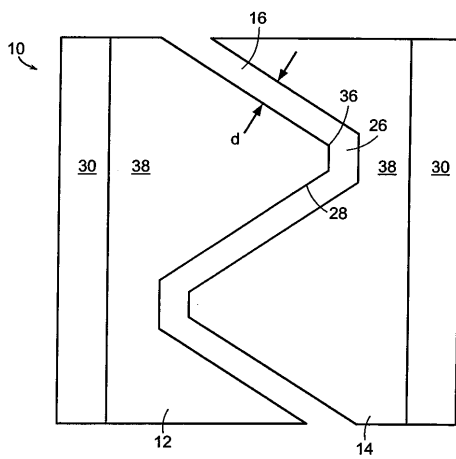
【図 2 B】



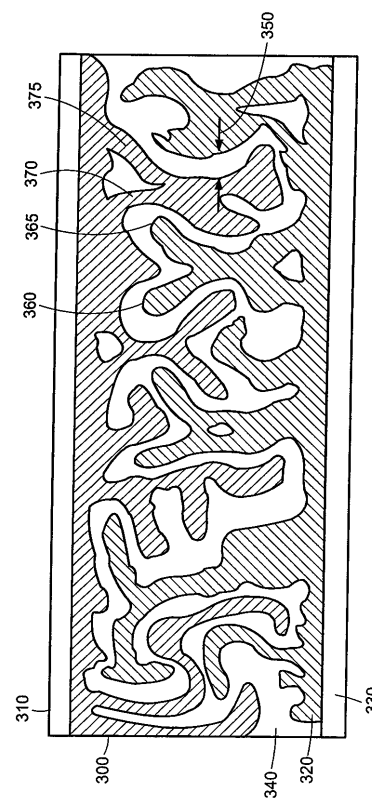
【図 2 C】



【図 2 D】



【図 3】



【図 4】

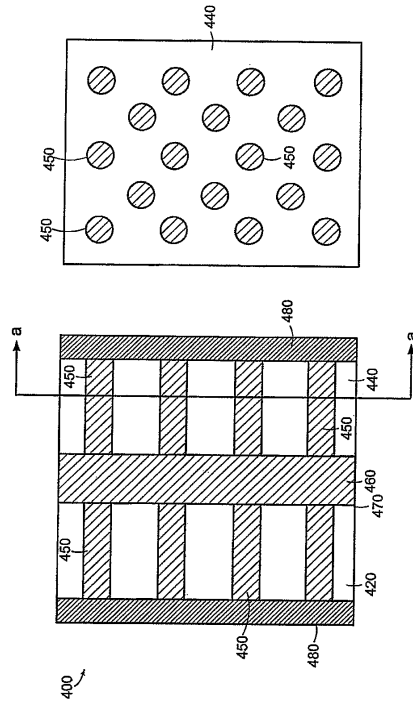
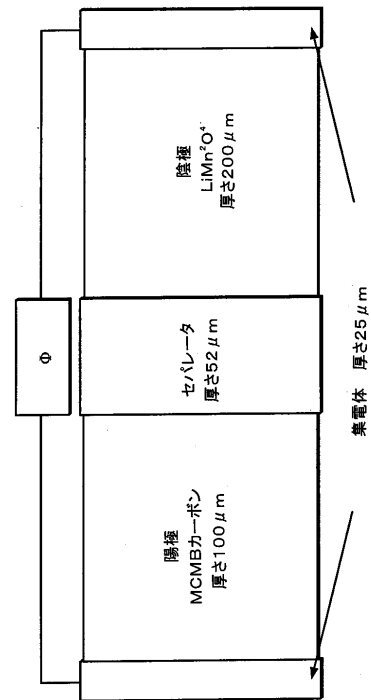


FIG. 4

【図 5 A】



【図 5 B】

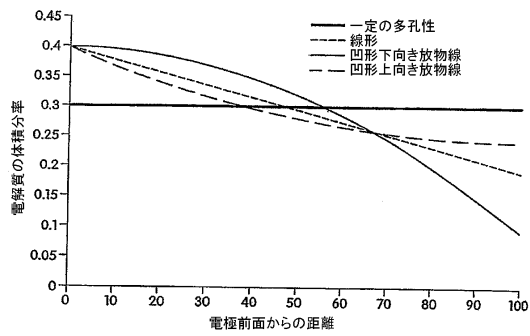


FIG. 5B

【図 7】

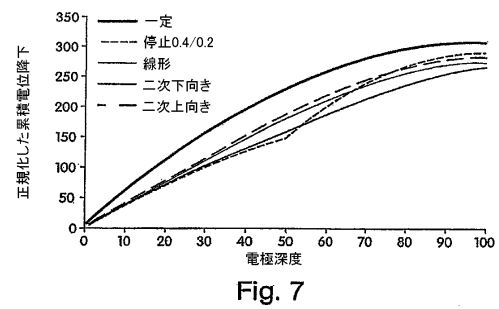


Fig. 7

【図 6】

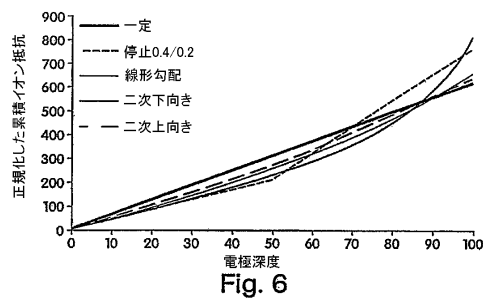
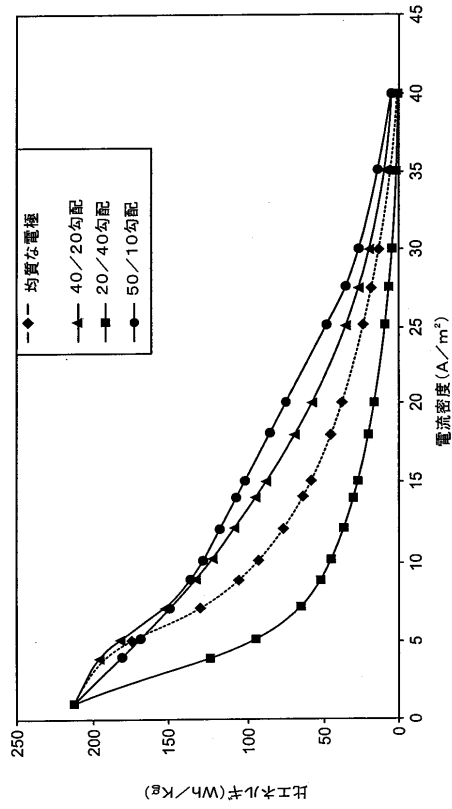


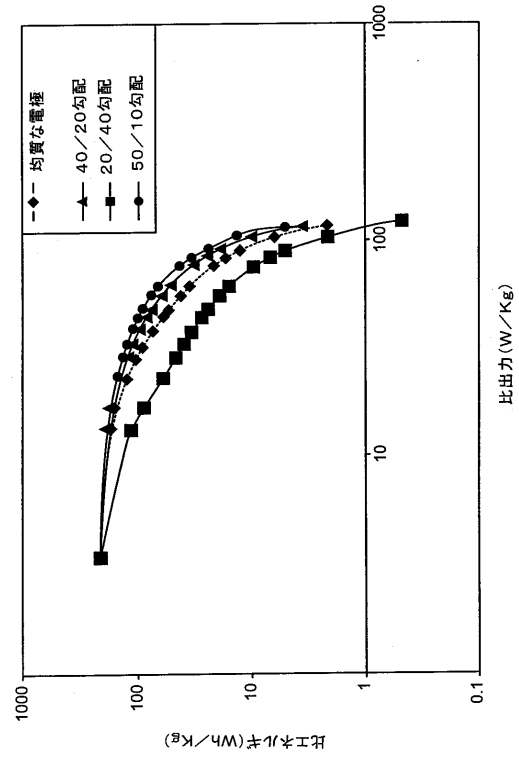
Fig. 6



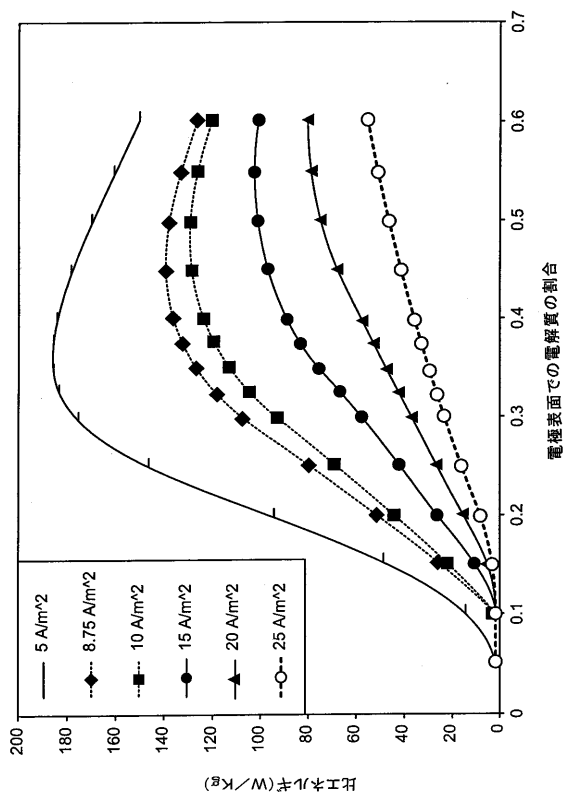
【図 8】



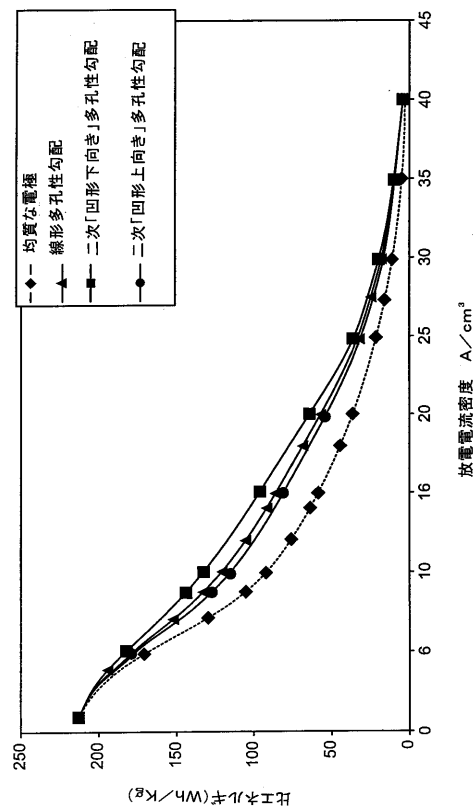
【図 9】



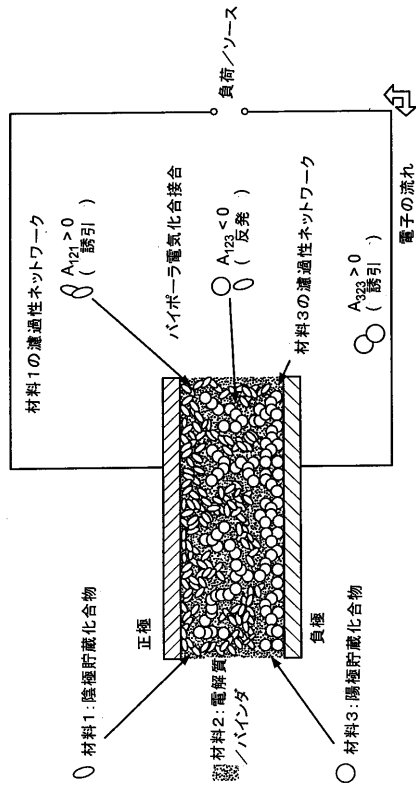
【図 10】



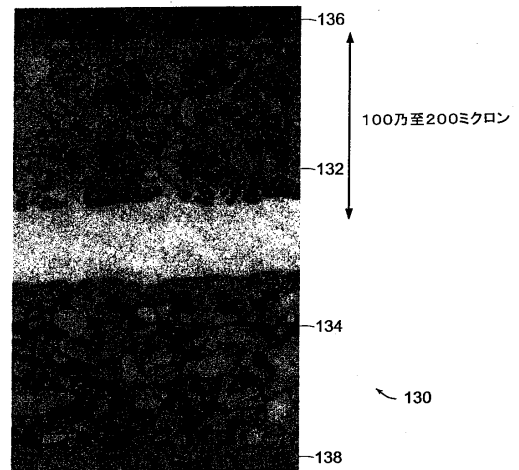
【図 11】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



(アイントホーフエン、Philips Research Labs、Dr. H. Feil提供)

【 図 1 4 】

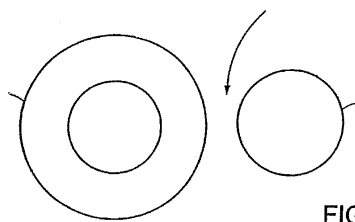
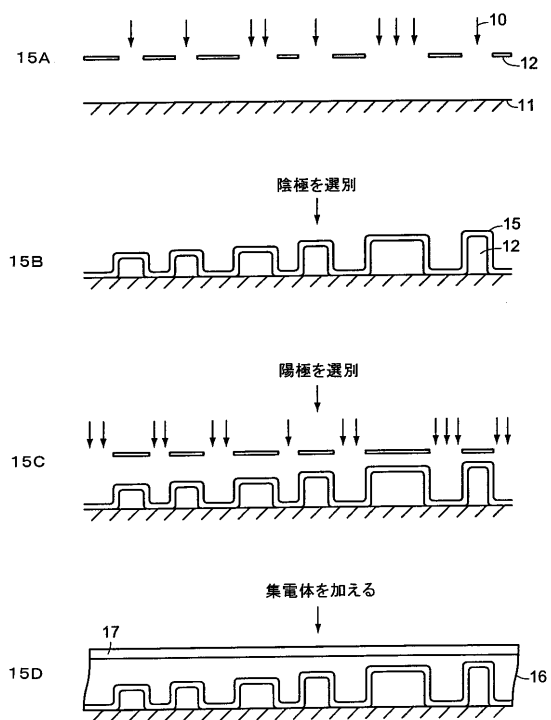
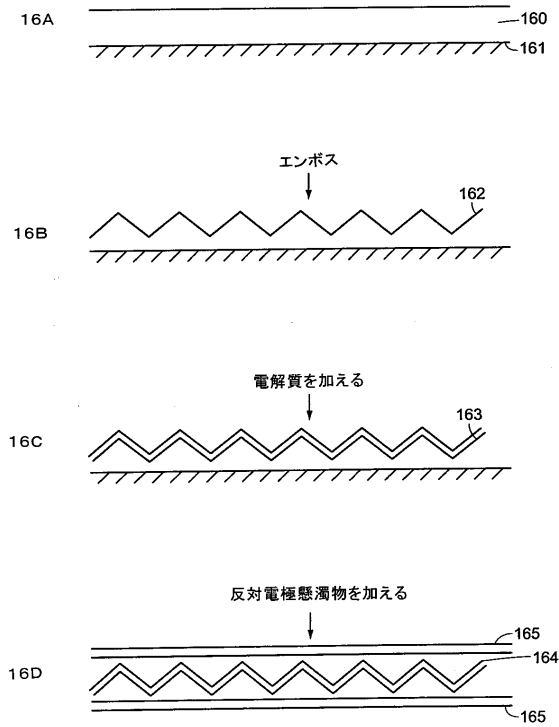


FIG. 14

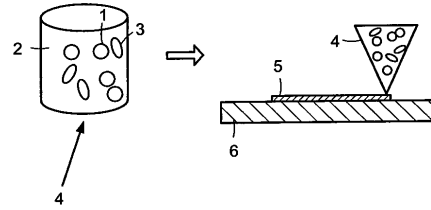
【 図 1 5 】



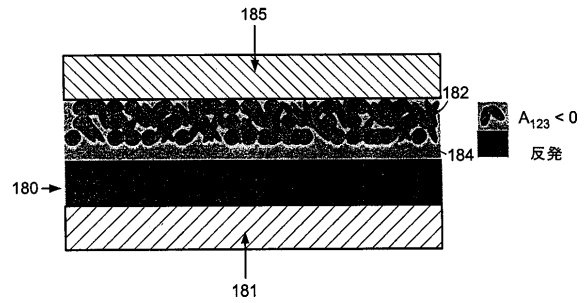
【図 16】



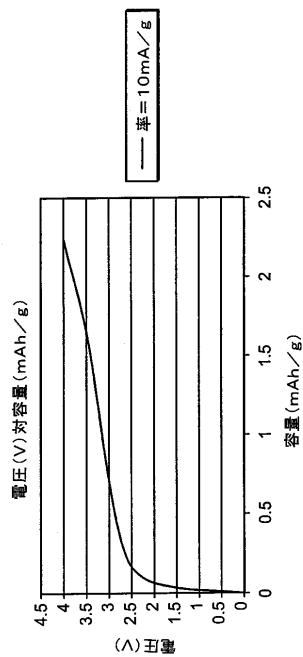
【図 17】



【図 18】



【図 19】



【図 20】

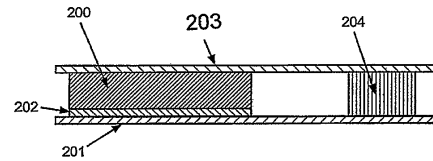
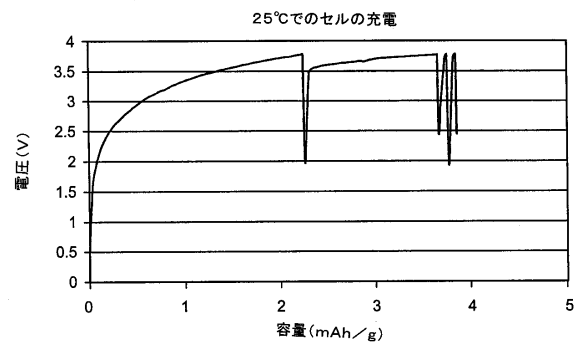
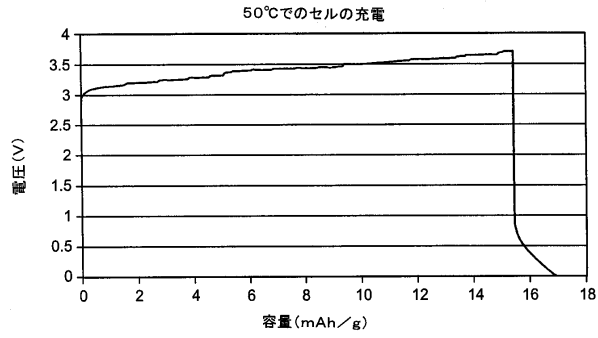


FIG. 20

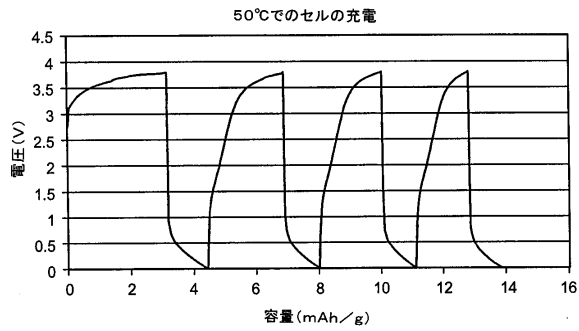
【図 21】



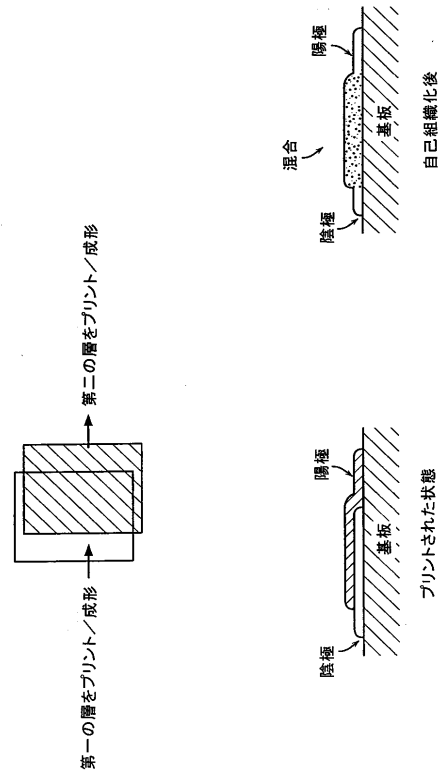
【図 2 2】



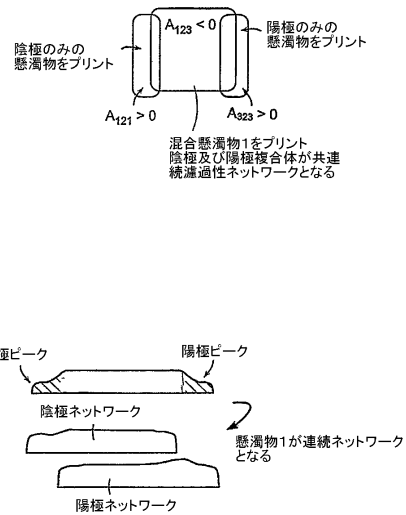
【図 2 3】



【図 2 4】



【図 2 5】



【図 2 6】

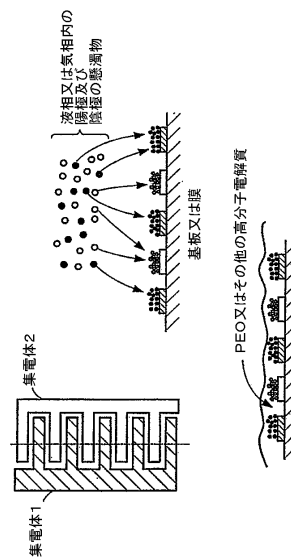
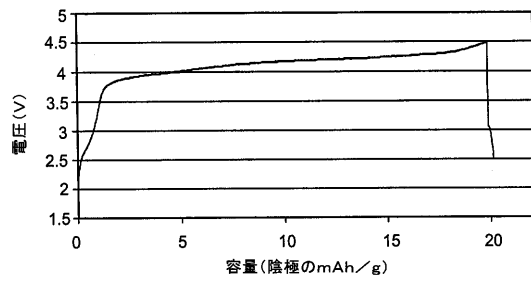
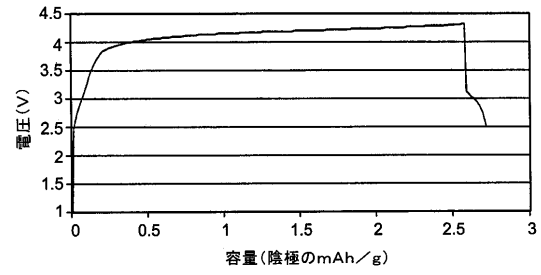


FIG. 26

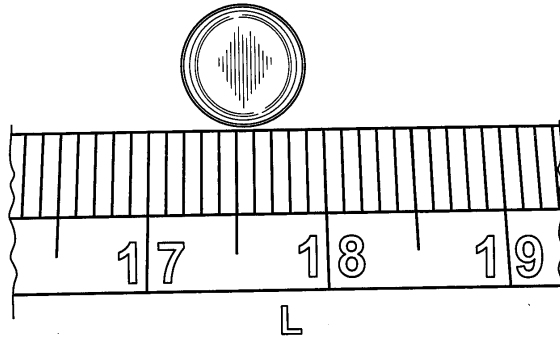
【図 27】



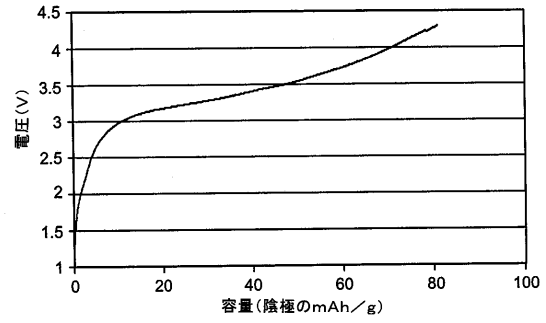
【図 29】



【図 28】



【図 30】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 8
H 0 1 M	4/485	(2010.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/48	1 0 2
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/50	1 0 2
H 0 1 M	4/583	(2010.01)	H 0 1 M	4/52	1 0 2
H 0 1 M	10/05	(2010.01)	H 0 1 M	4/58	1 0 2
H 0 1 M	10/0565	(2010.01)	H 0 1 M	10/00	1 0 1
H 0 1 M	10/058	(2010.01)	H 0 1 M	10/00	1 1 0
			H 0 1 M	10/00	1 1 5

(73)特許権者 505239219

エイ 1 2 3 システムズ, インク.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 4 7 2, ウォータータウン, アーセナル ストリート  
3 2 1 番地 アーセナル オンザ チャールズ

(74)代理人 100083932

弁理士 廣江 武典

(74)代理人 100121429

弁理士 宇野 健一

(72)発明者 チャング, イエット - ミング

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 0 1, フラミングハム, レイク ロード, 5 2

(72)発明者 ムーアヘッド, ウィリアム, ダグラス

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 4 5 5 - 1 6 7 4, バージニア ビーチ, サンピスタ ドラ  
イブ, 2 2 2 1

(72)発明者 ホルマン, リチャード, ケイ.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 4 7 8, ベルモント, ルイス ロード 1 0 4

(72)発明者 ビオラ, マイケル, エス.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 8 0 3, バーリントン, マッカーシー ドライブ 2

(72)発明者 ゴジュズ, アントニ, エス.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2, マールボロ, オリアリー ロード, 2 4

(72)発明者 ロクスレイ, アンドリュー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 5, サマービル, アパート 2 エー, セントラ  
ル ストリート 1 8 1

(72)発明者 リレイ, ギルバート, エヌ., ジュニア

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2, マールボロ, ヘミンウェイ ストリート 6  
3 0

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 5 3 4 9 2 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 1 2 1 2 7 2 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 0 8 0 4 0 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 0 2 1 4 1 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 0 4 8 6 3 9 ( J P , A )

特許第 2 6 6 2 4 5 6 ( J P , B 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01M 10/04

G02F	1/15
H01G	9/058
H01M	4/13
H01M	4/139
H01M	4/38
H01M	4/485
H01M	4/505
H01M	4/525
H01M	4/583
H01M	10/05
H01M	10/0565
H01M	10/058