

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-529895

(P2003-529895A)

(43)公表日 平成15年10月7日(2003.10.7)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------|-------------|
| H 0 1 M | 4/04 | H 0 1 M | A 5 H 0 2 9 |
| | 4/02 | | D 5 H 0 5 0 |
| | 10/40 | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21)出願番号 特願2001-535247(P2001-535247)
(86)(22)出願日 平成12年10月27日(2000.10.27)
(85)翻訳文提出日 平成14年4月30日(2002.4.30)
(86)国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 2 9 7 3 2
(87)国際公開番号 W O 0 1 / 0 3 3 6 5 1
(87)国際公開日 平成13年5月10日(2001.5.10)
(31)優先権主張番号 0 9 / 4 3 1 , 1 9 0
(32)優先日 平成11年11月1日(1999.11.1)
(33)優先権主張国 米国 (U S)
(31)優先権主張番号 0 9 / 6 4 0 , 4 6 7
(32)優先日 平成12年8月16日(2000.8.16)
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ポリプラス バッテリー カンパニー
PolyPlus Battery Co
m p a n y
アメリカ合衆国 94710 カリフォルニア
州 パークレー フィフス ストリート
2431 スイート ビー
(72)発明者 チュー・メイーイン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94611
オークランド、フェアレーン・ドライ
ブ、6069
(74)代理人 特許業務法人明成国際特許事務所

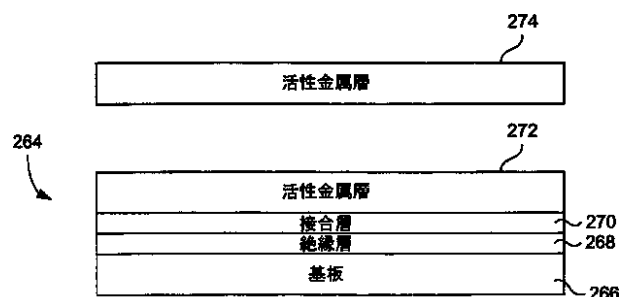
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層構造を有するリチウム電極

(57)【要約】

【課題】

【解決手段】 接合層を利用した方法を使用して、絶縁層を有した金属電極を形成する。この方法は、活性材料層の上に絶縁層を付着させることなくリチウム電極または他の活性金属電極を製造することを含む。まず、ポリマー電解質のような滑らかな基板の上に、ある程度滑らかな絶縁層を形成させる。次いで、絶縁層の上に接合層を形成し、さらに、その接合層に活性材料に接合させる。



C

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応性に富んだ活性金属の電極を製造する方法であって、

(a) 絶縁層の薄膜を準備する工程と、

(b) 前記活性金属を前記絶縁層の薄膜に接合させる工程と

を備え、

前記絶縁層の薄膜は、

(i) 基板に堆積されて、前記活性金属のイオンを除いた他の物質を実質的に透過させない絶縁層と、

(ii) 前記絶縁層に堆積されて、前記活性金属と接合可能な材料により形成された接合層と

を備えた薄膜である製造方法。

【請求項2】 前記接合層が箔状の接合層である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記絶縁層が堆積される前記基板は、剥離可能なウェブキャリアである請求項1または請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の製造方法であって、前記剥離可能なウェブキャリアは、

銅、錫、亜鉛、アルミニウム、鉄、ポリマー材料、またはこれらの組み合わせから選択された材料を含んでいる剥離層と、

前記剥離層に堆積された前記絶縁層と

を備えている製造方法。

【請求項5】 前記絶縁層が堆積される前記基板は、電解質を含んだ基板である請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】 前記絶縁層が堆積される前記基板は、高分子の電解質を含んだ基板である請求項1に記載の製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載の製造方法であって、さらに、

物理的気相成長法または化学気相反応法を用いて、前記基板の上に前記絶縁層を形成する工程を備える方法。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の製造方法であつ

て、

前記絶縁層は、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムリンオキシニトリド、リチウムシリコスルフィド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスフォスルフィドのうち少なくとも1つを含んだガラス層である製造方法。

【請求項9】 前記絶縁層が高分子材料により形成されている請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 前記絶縁層が無機高分子材料により形成されている請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 前記絶縁層が有機高分子材料により形成されている請求項9に記載の製造方法。

【請求項12】 前記絶縁層がさらに無機材料を含有している請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】 請求項11に記載の製造方法であって、
前記有機高分子材料には、窒素およびリンのうち少なくともいずれかが含まれている製造方法。

【請求項14】 請求項1に記載の製造方法であって、
前記絶縁層は、厚さが約50オングストローム～5マイクロメートルのガラス層である製造方法。

【請求項15】 請求項1に記載の製造方法であって、
前記絶縁層は、イオン伝導率が約 10^{-8} ～約 10^{-2} (オーム・cm)⁻¹の値を示す絶縁層である製造方法。

【請求項16】 請求項1に記載の製造方法であって、
前記接合層は、水分および空気に対して実質的に安定な接合層である製造方法。

【請求項17】 請求項1ないし請求項16のいずれかに記載の製造方法であって、

前記接合層は、アルミニウム、アルミ合金、シリコン、亜鉛、マンガン、銀、アンチモン、マグネシウム、鉛、錫、鉄、チタン、このような金属の合金、炭素

、スピネル： Mn_2O_4 、 NiO_2 、 CoO_2 、 VO_x 、パイライト（ FeS_2 ）、 MoO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアニリン、ポリアセチレン、およびポリピロールのうち少なくともいずれかを含んでいる製造方法。

【請求項18】 請求項1ないし請求項16のいずれかに記載の製造方法であって、

前記接合層は、アルミニウムまたはアルミ合金を含んでいる製造方法。

【請求項19】 請求項1に記載の製造方法であって、

前記接合層は、厚さが約100オングストローム～10マイクロメートルのアルミニウム層またはアルミ合金層である製造方法。

【請求項20】 請求項1に記載の製造方法であって、さらに、

前記活性金属に電流コレクタを取り付ける工程を備える製造方法。

【請求項21】 前記活性金属が、リチウムまたはリチウム合金である請求項1に記載の製造方法。

【請求項22】 請求項1に記載の製造方法であって、

前記活性金属はリチウムまたはリチウム合金であり、少なくとも約0.2マイクロメートルの以上の厚さに堆積されている製造。

【請求項23】 請求項1に記載の製造方法であって、

前記絶縁層に活性金属を接合させる工程は、別体に形成されたりチウム層を前記絶縁層に接合させる工程を備えている製造方法。

【請求項24】 請求項1に記載の製造方法であって、

前記絶縁層に活性金属を接合させる工程は、活性金属層および電流コレクタ層の薄膜を前記絶縁層に接合させる工程を備えている製造方法。

【請求項25】 請求項1に記載の製造方法であって、

前記絶縁層に活性金属を接合させる工程は、前記絶縁層の薄膜に活性金属層を圧着する工程を備えている製造方法。

【請求項26】 請求項25に記載の製造方法であって、

前記絶縁層の薄膜に前記活性金属層を圧着する工程は、加熱圧着によって行われる製造方法。

【請求項27】 請求項1に記載の製造方法であって、
前記絶縁層に前記活性金属を接合させる工程は、前記絶縁層の薄膜に前記活性金属を蒸着またはスパッタリングする工程を備えている製造方法。

【請求項28】 請求項1に記載の方法であって、
前記絶縁層の薄膜は、さらに、前記接合層の、前記絶縁層と接していない側の面に、前記活性金属層が堆積された薄膜であり、
前記接合層に前記活性金属を接合する工程は、前記絶縁層の薄膜に堆積された前記活性金属層に、前記活性金属を接合させる工程を備えている製造方法。

【請求項29】 請求項1に記載の製造方法であって、
次の手順に従って前記絶縁層の薄膜を形成する工程を、更に備えている製造方法。

- (i) 前記基板に堆積された前記絶縁層を有する第1の薄膜を提供し、
- (i i) 前記第1の薄膜の前記絶縁層に箔状の接合層を接合する。

【請求項30】 反応性に富んだ活性金属による電極を製造する方法であって、

(a) 基板に絶縁層を堆積することにより、前記活性金属のイオンを除いて他の物質を実質的に透過させない絶縁層の薄膜を提供する工程と、

(b) 前記活性金属と接合可能な接合層と、少なくとも1層の活性金属層とが互いに接合された活性金属層の薄膜を提供する工程と、

(c) 少なくとも前記活性金属の薄膜と前記絶縁層の薄膜とを接合させて次のような特徴を有する電極構造を形成する工程と
を備える製造方法。

(i) 2層の活性金属層の間に前記絶縁層が積層され、該2層の活性金属層の少なくとも一方は、前記活性金属のイオンを除いては物質を実質的に透過させない絶縁層であり、

(i i) 前記2層の活性金属層の中の1層は、前記絶縁層の薄膜に形成された前記絶縁層に接合されている。

【請求項31】 前記接合層として金属箔を用いる請求項30に記載の製造方法。

【請求項32】 請求項30に記載の製造方法であって、
前記活性金属の薄膜は、前記接合層と1の活性金属層とから構成されており、
前記少なくとも前記活性金属の薄膜と前記絶縁層の薄膜とを接合する工程は、
（a）前記活性金属の薄膜上に形成された前記接合層に、他の活性金属層を
接合させる工程と、
（b）前記活性金属の薄膜上に形成された前記1の活性金属層に、前記絶縁
層の薄膜上に形成された前記絶縁層を接合させる工程と
を備えている製造方法。

【請求項33】 請求項30に記載の製造方法であって、
前記絶縁層の薄膜には、さらに、前記絶縁層の、前記基板と接していない側の
面に、他の活性金属層が堆積されている製造方法。

【請求項34】 請求項33に記載の製造方法であって、
前記活性金属の薄膜は、前記接合層と1の活性金属層とを備え、
少なくとも前記活性金属の薄膜と前記絶縁層の薄膜とを接合させる前記工程は
、前記活性金属の薄膜上に形成された前記接合層に、前記他の活性金属層を接合
させる工程を備えている製造方法。

【請求項35】 請求項34に記載の製造方法であって、
前記活性金属の薄膜は、さらに、前記1の活性金属層の、前記接合層と接して
いない側の面に、電流コレクタが固定された薄膜である製造方法。

【請求項36】 請求項30に記載の製造方法であって、
前記絶縁層の薄膜は、さらに、
（a）前記絶縁層の、前記基板と接していない側の面に堆積された第2の活
性金属層と、
（b）前記第2の活性金属層の、前記絶縁層と接していない側の面に堆積さ
れた第2の接合層と
を備えている製造方法。

【請求項37】 請求項36に記載の製造方法であって、
前記活性金属の薄膜は、前記接合層と1の活性金属層とを備え、
少なくとも前記活性金属の薄膜と前記絶縁層の薄膜とを接合させる前記工程は

、該活性金属の薄膜上の前記接合層に、該絶縁層の薄膜上の前記第2の接合層を接合させる工程を備えている製造方法。

【請求項38】 請求項37に記載の製造方法であって、

前記活性金属の薄膜は、さらに、前記1の活性金属層の、前記接合層と接していない側の面に、電流コレクタが固定された薄膜である製造方法。

【請求項39】 反応性に富んだ活性金属のイオンを除いて他の物質を実質的に透過させない絶縁層を備えた活性金属電極を製造する方法であって、

(a) 前記活性金属と接合可能な接合層の上に前記絶縁層を形成して、絶縁層の薄膜を作成する工程と、

(b) 前記絶縁層の薄膜上に形成された前記接合層に、活性金属層を接合させる工程と

を備える製造方法。

【請求項40】 前記接合層として、アルミ箔またはアルミ合金の箔を用いる請求項39に記載の製造方法。

【請求項41】 前記活性金属は、リチウムまたはリチウム合金である請求項39に記載の製造方法。

【請求項42】 反応性に富んだ活性金属の電極を製造するために使用される絶縁層の薄膜であって、

(i) 表面が実質的に平坦で且つ滑らかな基板と、

(ii) 前記基板の上に堆積されて、前記活性金属のイオンを除いた他の物質を実質的に透過させない絶縁層と、

(iii) 前記絶縁層の上に堆積されて、前記活性金属と接合可能な材料で形成された接合層と

を備える薄膜。

【請求項43】 前記接合層は、箔状の接合層である請求項42に記載の絶縁層の薄膜。

【請求項44】 請求項42または請求項43に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記絶縁層が堆積される前記基板は、剥離可能なウェブキャリアである薄膜。

【請求項45】 請求項44に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記剥離可能なウェブキャリアは、銅、錫、亜鉛、アルミニウム、鉄、高分子材料、またはこれらの組み合わせからなる層を有するとともに、

前記ウェブキャリアの上には、前記絶縁層が形成されている絶縁層の薄膜。

【請求項46】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記絶縁層が堆積される基板は、電解質を含んだ基板である薄膜。

【請求項47】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記絶縁層が堆積される基板は、高分子電解質を含んだ基板である薄膜。

【請求項48】 請求項47に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記高分子電解質は、ポリエーテル、ポリイミン、ポリチオエーテル、およびポリホスファゼン、ならびにこれらのポリマーブレンド、ポリマー混合物、およびコポリマーからなる群より選択されている薄膜。

【請求項49】 請求項47に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記高分子電解質は、ポリアルキレンオキシドである薄膜。

【請求項50】 請求項42ないし請求項49のいずれかに記載の絶縁層の薄膜であって、

前記絶縁層は、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムリンオキシニトリド、リチウムシリコスルフィド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスフォスルフィドのうち少なくとも1つを含んだ絶縁層である薄膜。

【請求項51】 前記絶縁層が有機高分子材料により形成された請求項42に記載の絶縁層の薄膜。

【請求項52】 請求項51に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記有機高分子材料は、窒素およびリンのうち少なくとも1つを含んでいる薄膜。

【請求項53】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、
前記絶縁層は、厚さが約50オングストローム～5マイクロメートルの値を有するガラス層である薄膜。

【請求項54】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記絶縁層は、厚さが約500オングストローム～2000オングストロームの値を有するガラス層である薄膜。

【請求項55】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記絶縁層は、イオン伝導率が約 10^{-8} ～約 10^{-2} (オーム・cm)⁻¹の値を示す絶縁層である薄膜。

【請求項56】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記接合層は、水分および空気に対して実質的に安定な接合層である薄膜。

【請求項57】 請求項42ないし請求項56のいずれかに記載の絶縁層の薄膜であって、

前記接合層は、アルミニウム、アルミ合金、シリコン、亜鉛、マンガン、銀、アンチモン、マグネシウム、鉛、錫、鉄、チタン、これら金属の合金、炭素、スピネル： Mn_2O_4 、 NiO_2 、 CoO_2 、 VO_x 、パイライト (FeS_2)、 MoO_2 、酸化錫、酸化チタン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアニリン、ポリアセチレン、およびポリピロールのうち少なくとも1つを含んだ接合層である薄膜。

【請求項58】 請求項42ないし請求項56のいずれかに記載の絶縁層の薄膜であって、

前記接合層は、アルミニウムまたはアルミ合金を含んだ接合層である薄膜。

【請求項59】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記接合層は、厚さが約100オングストローム～10マイクロメートルのアルミニウム層またはアルミ合金層である薄膜。

【請求項60】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記接合層は、厚さが約0.1マイクロメートル～100マイクロメートルのアルミ箔またはアルミ合金箔である薄膜。

【請求項61】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜であって、

前記活性金属は、リチウムまたはリチウム合金である薄膜。

【請求項62】 請求項42に記載の絶縁層の薄膜上に形成された接合層に、活性金属層が接合されている活性金属電極。

【請求項63】 請求項62に記載の活性金属電極を備える電池。

【請求項64】 リチウム硫黄電池に適用された請求項63に記載の電池。

【請求項65】 請求項62に記載の活性金属電極であって、さらに、前記絶縁層と前記接合層との間に、第1の活性金属層が設けられている電極。

【請求項66】 請求項65に記載の活性金属電極であって、前記接合層は箔状の接合層である電極。

【請求項67】 電池の負電極として機能し得る反応性に富んだ活性金属を、挟み込んだ絶縁層の薄膜であって、

(i) 前記活性金属のイオンを除いて他の物質を実質的に透過させない絶縁層と、

(ii) 前記絶縁層の上に、第1の表面の側で堆積された活性金属層と、

(iii) 前記第1の表面の反対側にある前記活性金属層の第2の表面上に堆積され、該活性金属と接合可能な材料から形成された箔状の接合層とを備える薄膜。

【請求項68】 請求項67に記載の絶縁層の薄膜であって、さらに、前記絶縁層の第1の表面上には、実質的に平坦で且つ滑らかな基板が設けられており、該第1の表面と反対側にある該絶縁層の第2の表面上には、前記活性金属層が設けられている薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の負電極（たとえば、リチウム-硫黄電池のリチウム電極）に関する。より詳しくは、薄い絶縁層を有するアルカリ電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルカリ金属の電極を用いれば、理論上は、エネルギー密度の非常に高い電池を製造することが可能である。リチウムは当量が小さいので、電池の電極材料として特に有望視されている。従来から用いられているニッケルやカドミウムなどによる標準的な電池と比べて、リチウムは、単位体積あたりで供給できるエネルギーが大きい。ところが残念なことに、充電式のリチウム二次電池は、市場で未だにほとんど成功していない。リチウム電池の技術は、リチウムの潜在能力を、未だ引き出せずにいるのである。

【0003】

充電式のリチウム電池が成功していない大きな原因は、セルサイクリングの問題にある。充放電を繰り返していると、リチウム金属の電極から樹枝状の突起が次第に成長していき、電解質を通り抜けて、最終的には正電極に接触する。このように、電池の内部で短絡回路が形成されるので、少ない回数のサイクルを経ただけで電池を使用することができなくなる。また、サイクルを経るにつれて、リチウム電極から「コケ状の」堆積物が成長することがある。このような堆積物は、負電極から脱落し、電池の容量を低下させる原因となる。

【0004】

液体電解質を用いたシステムにおいて、リチウムが好ましくないサイクリング挙動を示すことに対する対策として、リチウム負電極のうち電解質に接する側の表面に、絶縁層を形成することが提案されている。このような絶縁層は、リチウムイオンを通過させる一方で、電解質からはリチウム電極の表面を分離しておくことが求められる。絶縁層を適用した技術は数多く試みられているが、未だに成功していない。

【0005】

セル内で、電解質がリチウム電極と接している部分では、電解質に含まれている化合物とリチウム金属とが反応して、いろいろな種類のリチウム金属絶縁層が形成される。こうして形成される薄膜の大部分は、電池を組み立てた後に、化学反応を制御することによって形成される（本明細書では、このように、電池組立後のセル内で薄膜が形成される技術を、*i n-s i t u*の技術と呼んでいる）。このような薄膜は、多孔質構造を有するのが一般的であり、電解質が浸透して、リチウム金属の表面に接触してしまう。このため、リチウム電極を適切に保護することができない。

【0006】

組立の前に予め形成しておくリチウム絶縁層としては、様々の案が試みられてきた。例えば、B a t e sによる米国特許第5, 314, 765号（1994年5月24日付けで発行）には、リチウム電極上にリチウムリンオキシニトリド（L i P O N）またはそれに関連の材料をスパッタリングして、予め薄膜を形成しておく技術が記載されている（本明細書では、このように、薄膜を予め形成しておく技術を、*e x-s i t u*の技術と呼んでいる）。L i P O Nは、ガラス状の単一イオンの導体（リチウムイオンを伝導する）であり、集積回路を通電する目的でシリコン上に作成される固体の超小型リチウム電池用にと考えられた、電解質の候補の1つである（いずれもB a t e sらによる米国特許第5, 597, 660号、第5, 567, 210号、第5, 338, 625号、第5, 512, 147号を参照のこと）。

【0007】

保護されたりチウム電極を製造するためには、*i n-s i t u*の技術であっても*e x-s i t u*の技術であっても、滑らかで清潔なリチウムの原材料を用意して、その上に絶縁層を付着させなければならない。ところが残念なことに、市販のリチウムの表面粗度は、形成しようとする絶縁層の厚さと同程度である場合がほとんどである。つまり、リチウムの表面には、絶縁層の厚さとはほぼ同じ大きさのデコボコが存在する。このため、どんなに熟慮された付着工程を用いても、リチウムの表面上に、接着性の絶縁層を隙間なく形成することは不可能である。

【0008】

また、リチウム金属は高反応性であるので、酸素、二酸化炭素、水分、および窒素の存在しない環境下で製造することが求められる。このように、処理するにあたって予防措置をとる必要があるため、適切なリチウム電極の製造に必要とされるコストが増大し、困難度が増す。

【0009】

以上から、リチウム金属の電池技術が、いまだに、リチウム負電極を保護する効果的なメカニズムを欠いていることがわかる。

【0010】

【発明の概要】

本発明は、絶縁層を有した活性金属電極を形成するための、改良された方法を提供するものである。活性金属には、大気条件に対して高反応性であり、電極として使用することによって絶縁層から恩恵を受けることができる金属が含まれる。この方法は、金属層の上に絶縁層を付着させることなくリチウム電極または他の活性金属電極を製造することを含む。正しくは、絶縁層を滑らかな基板の上に形成する。滑らかな基板と反対側に位置する絶縁層の上には、接合層すなわち合金化層が設けられる。そして、接合層にリチウムまたは他の活性材料を取り付け、活性金属電極を形成する。この工程では、リチウムまたは活性金属に電流コレクタを随意的に取り付けても良い。好ましい1実施形態において、接合層は箔状の接合層として提供される。

【0011】

本発明の1態様は、活性金属電極を製造する方法を提供する。この方法は、（a）絶縁層ラミネートを提供する工程と、（b）絶縁層ラミネート内の絶縁層に活性金属を接合させる工程と、を備えることを特徴とする。絶縁層ラミネートは、（i）基板の上に設けられた絶縁層と、（ii）絶縁層の上に設けられ、活性金属との間に接合を形成することができる箔状の接合層と、を含む。活性金属は、厚さが約0.2マイクロメートル以上のリチウムまたはリチウム合金であることが好ましい。リチウムの層の厚さは、数ミリメートルに達する場合もある。このような厚さの層は、一次電池の電極に適している。この方法は、箔状の接合層

を絶縁層に取り付けて絶縁層ラミネートを形成する動作を、別個に必要とする。

【0012】

1実施形態において、上に絶縁層を設けられた基板は、銅、錫、亜鉛、アルミニウム、鉄、ポリマー材料、またはこれらの組み合わせからなる層を含んだ、剥離可能なウェブキャリアである。好ましい1実施形態において、上に絶縁層を設けられた基板は、ポリマー電解質などの電解質である。この試みには、すでに負電極と電解質とを含んでいるラミネートを製造できる、というメリットがある。この製品は、保管後あるいは処理後に正電極に接合させて、簡単かつ効果的に、積層電池を製造することができる。具体的な1実施形態において、ポリマー電解質は、ポリアルキレンオキシド（ポリエーテルなど）、ポリイミン、ポリチオエーテル、ポリホスファゼン、もしくはフッ素化ポリマー、またはこれらのポリマーブレンド、ポリマー混合物、もしくはコポリマー（例えばポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー）である。

【0013】

絶縁層は、例えば物理的気相成長または化学気相反応の工程によって、基板の上に形成して良い。こうして得られる絶縁層は、活性金属のイオンに対して伝導性の実質的に不透過性の層を形成している必要がある。1実施形態において、絶縁層は、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムリンオキシニトリド、リチウムシリコスルフィド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスフォスルフィドの少なくとも1つを含んだガラス層である。別の1実施形態において、絶縁層は、窒素またはリンを含んだポリマーなどの有機ポリマー材料で形成される。具体的な1実施形態において、絶縁層は、厚さが約50オングストローム～5マイクロメートルのガラス層であり、より好ましくは厚さが約500オングストローム～2000オングストロームのガラス層である。絶縁層は、その組成にかかわらず、約 10^{-8} ～約 $10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ のイオン伝導率を有することが好ましい。

【0014】

1実施形態において、箔状の接合層は、水分および空気に対して実質的に非反応性である。箔状の接合層は、例えば、アルミニウム、アルミ合金、シリコン、

亜鉛、マンガン等などの金属で形成して良い。具体的な1実施形態において、接合層は、厚さが約0.1マイクロメートル以上のアルミニウムまたはアルミ合金の層である。

【0015】

本発明では、上述した工程に加えて、活性金属の上に電流コレクタを取り付けてリチウムラミネートを形成する工程を、随意的に含んでも良い。そして、こうして形成されたラミネートを、絶縁層ラミネートの箔状接合層に活性金属を接合させる際に、使用する。別の1実施形態において、絶縁層に活性金属を接合させる工程は、別体に形成された（freestanding）リチウム層を絶縁層に接合させることを含む。

【0016】

絶縁層に活性金属を接合させる工程は、活性金属を単独で使用するか、あるいは電流コレクタとあわせて使用するかにかかわらず、絶縁層ラミネートに活性金属層をプレスすることを含んで良い。これは、例えば加熱プレスによって達成して良い。別の1実施形態において、絶縁層に活性金属を接合させる工程は、絶縁層ラミネートに活性金属を蒸着させるまたはスパッタリングすることを含む。

【0017】

本発明の別の1態様は、上で概述した方法によって形成される活性金属電極に関する。また、このような電極を使用して形成される電池も本発明の範囲に含まれる。このような電池の一例として、リチウム-硫黄電池が挙げられる。

【0018】

本発明のさらに別の態様は、活性金属電極の製造に使用するための絶縁層ラミネートを提供することを含む。絶縁層ラミネートは、（i）実質的に滑らかで平らな基板と、（ii）基板の上に設けられた絶縁層と、（iii）絶縁層の上に設けられた箔状の接合層と、を有することを特徴とする。上述したように、絶縁層は、活性金属イオンに対して伝導性の実質的に不透過性の層を形成する必要がある。箔状の接合層は、活性金属との間に接合を形成できる必要がある。以下では、ラミネートを構成する層成分の特性および組成に関して説明する。

【0019】

本発明の幾つかの態様は、2枚の別々の活性金属層にサンドイッチされた接合層を有した活性金属電極（または電極の前駆物質として機能するラミネート）に関する。この構造体の1実施形態は、（i）上述した実質的に不透過性の層を形成する絶縁層と、（ii）絶縁層の上に第1の面を設けられた第1の活性金属層と、（iii）活性金属層のうち第1の面と反対側に位置する第2の面の上に設けられた接合層と、（iv）接合層の上に設けられた第2の活性金属層と、を備えることを特徴とする。この構成では、接合層が第1の活性金属層と第2の活性金属層との間にサンドイッチされている。この構造体のさらに好ましい1実施形態では、絶縁層の第1の面の上に、実質的に滑らかで平らな基板を設け、活性金属層を、絶縁層のうち第1の面と反対側に位置する第2の面の上に設けている。時として、接合層は箔状の接合層である。

【0020】

具体的な1実施形態において、絶縁層ラミネートは、（i）絶縁層と、（ii）絶縁層の上に第1の面を設けられた活性金属層と、（iii）活性金属層のうち第1の面と反対側に位置する第2の面の上に設けられた箔状の接合層と、を有することを特徴とする。このような実施形態においても、当然ながら、絶縁層の第1の面の上に実質的に滑らかで平らな基板を設け、絶縁層のうち第1の面と反対側に位置する第2の面に活性金属層を設けて良い。

【0021】

上述した接合層の「サンドイッチ」構造は、様々な方法を使用して作成することができる。このような方法の一例は、（a）基板の上に絶縁層を設けられた絶縁層ラミネートを提供する工程と、（b）互いに固定された少なくとも1枚の活性金属層と接合層とを備えた活性金属層ラミネートを提供する工程と、（c）少なくとも活性金属ラミネートと絶縁層ラミネートとを接合させて電極／ラミネート構造を形成する工程と、を備えることを特徴とする。接合層は、最終的には2枚の別々の活性金属層にサンドイッチされる。接合層をサンドイッチする別々の活性金属層のうち少なくとも1枚は、上記活性金属層の中に設けられている。さらに、2枚の別々の活性金属層のうちの1枚は、絶縁層ラミネートの中に設けられた絶縁層に固定されている。好ましい1実施形態において、接合層は箔状の接

合層である。

【0022】

具体的な1実施形態において、活性金属ラミネートは、基本的に、接合層と単一の活性金属層とからなる。この実施形態における接合の工程は、(a)活性金属ラミネートの接合層に第2の活性金属層を接合させる工程と、(b)活性金属ラミネートの単一活性金属層に絶縁層ラミネートの絶縁層を接合させる工程と、を備える。

【0023】

別の具体的な1実施形態において、絶縁層ラミネートは、さらに、絶縁層のうち基板と反対側に位置する面の上に設けられた第2の活性金属層を備える。この1実施形態における活性金属ラミネートは、接合層と単一活性金属層とを備えて良い。このため、接合の動作は、活性金属ラミネートの接合層に第2の活性金属層を接合させる工程を備える。

【0024】

別の具体的な1実施形態において、接合層は2枚の別々の層に分離され、1枚は絶縁層ラミネート上に、もう1枚は活性金属ラミネート上に設けられる。この1実施形態における絶縁層ラミネートは、(a)絶縁層のうち基板と反対側に位置する面の上に設けられた第2の活性金属層と、(b)第2の活性金属層のうち絶縁層と反対側に位置する面の上に設けられた第2の接合層と、を備える。さらに、活性金属ラミネートは、接合層(第2の接合層とは分離されている)と単一活性金属層とを含む。接合の動作は、少なくとも活性金属ラミネートと絶縁層ラミネートとを接合させることを要し、活性金属ラミネートの接合層に絶縁層ラミネートの第2の接合層を接合させる工程を備える。

【0025】

上述した実施形態のそれぞれにおいて、活性金属ラミネートは、単一活性金属層のうち接合層と反対側に位置する面の上に固定された電流コレクタを含んでも良い。

【0026】

添付の図面および以下の詳細な説明をもとにして、本発明の特徴をさらに詳し

く説明する。

【0027】

【発明の実施の形態】

製造方法：

以下では、本発明がどのように実現されるかを明瞭にするため、特定の具体的な組成、構成、および工程を例に挙げて本発明を説明する。ただし、本発明は、これらの具体的な実施形態に限定されない。例えば、以下の説明では、リチウムのシステムに多くの紙面を割いているが、本発明は、より広く活性金属電池のシステム（例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および特定の遷移金属からなる負電極を有した電池）に関する。

【0028】

図1Aおよび1B、図2A、図2Bは、本発明による3通りの製造工程を示した図である。先ず図1Aでは、以下の手順を経て、リチウム電極10がラミネートとして作成される。ウェブキャリア14の上には、例えば蒸着によって、剥離剤からなる薄膜12を随意的に付着させて良い。このウェブキャリアおよび剥離剤は、非常に滑らかな表面を有する必要がある。剥離剤の付着に続き、スパッタリング、化学気相反応、塗装、押し出し加工／圧延加工、または吹き付け塗装などの適切な工程によって、剥離剤12の上に単一イオンの導体16が付着される。層16は、完成された電極内において絶縁層として機能するので、電極に使用された活性金属（例えばリチウム）のイオンを伝導する単一イオンの導体であることが好ましい。絶縁層16は、非常に滑らかな表面の上に付着されるので、それ自体も滑らかで連続した状態で形成される。

【0029】

絶縁層が形成されると、続いて、絶縁層16の上に接合層17が形成される。接合層の材料は、容易にかつ強力に活性金属に接合できる必要がある。また、接合層の材料は、水分や空気中の他の気体などの周囲の物質に対して、実質的に非反応性であることが好ましい。活性金属がリチウムである場合は、アルミニウムおよびアルミ合金が、接合層として上手く機能する。

【0030】

リチウム18（または電極用の他の活性金属）は、例えば蒸着によって、接合層17の上に付着される。次いで、蒸着やスパッタリングなどの従来の工程によって、リチウム層18の上に電流コレクタ20（例えば厚さが約1000オングストローム～1マイクロメートルの銅の層）が随意的に形成される。絶縁層／リチウム層／電流コレクタからなるラミネートは、最終的に、剥離層12の崩壊によってキャリア14から分離される。接合層は、絶縁層に対するリチウムの付着を促進することによって、上述した分離を、絶縁層を損傷させることなくきれいに行うことを可能にする。

【0031】

こうして得られる構造は、「密閉型（encapsulated）電極」と称される。リチウムが絶縁層と電流コレクタとによって包み込まれているので、リチウム電極で通常必要とされる予防措置を取らなくても、リチウムを移送したり、保管したり、あるいは取り扱ったりすることが可能である。ここで、実施形態によっては電流コレクタを利用しない場合もあることに、注意が必要である。つまり、リチウム層は、片側は保護されるがもう片側は露出されている場合もある。

【0032】

絶縁層ラミネートは、連続した方法で作成することが可能である。一連のステーションを次々と経るのにつれて、ウェブの上に、新しい層が形成されてゆく。ウェブと、剥離剤と、絶縁層と、接合層と、を含んだ絶縁層ラミネートは、大気条件のもとで保管して良い。

【0033】

ウェブキャリアは、一連の蒸着反応器を用いて行われる電極ラミネートの連続的な製造にも適用可能とするために、高温および広範囲の圧力変化に耐えられる必要がある。適切なウェブ材料の例には、テレフタル酸ポリエチレン（PET）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリオレフィン、およびポリイミドが含まれる。ウェブキャリアは、金属およびガラスまたはポリマーの付着工程によって決定されるラインスピードで取り扱えるように、適切な厚さおよび引っ張り強さを有する必要がある。

【0034】

剥離剤は、続いて形成される電極を、ウェブキャリアから剥離させるように機能する。剥離層の種類は、利用されるウェブキャリアおよび絶縁層の種類に依存して選択される。適切な剥離剤が、当該分野において知られている。具体的な1実施形態において、剥離層は、蒸着またはスパッタリングによって形成される、50オングストロームの銅薄膜である。剥離剤の厚さは、剥離特性を保持しつつ、対象とする電池環境のもとで容易に溶解できる範囲内で、可能な限り薄くする必要があるのである。剥離膜として銅を使用する場合は、分厚い銅の剥離膜が、絶縁層へのイオンの移動を妨害する可能性がある。したがって、薄い銅層を使用すれば、電池環境のもとで腐食および／または溶解によって薄い銅層を除去し、電池の電解質に絶縁層を曝すことができると考えられる。

【0035】

こうして得られる密閉型電極10は、電流コレクタ20と絶縁層16との間にサンドイッチされたりチウム金属層18を含む。リチウム層は絶縁層の後に形成されるので、（従来の工程のように、粗面である可能性があるリチウムの表面上に絶縁層を付着させる場合と比べて）、高品質の絶縁層を得ることができる。つまり、本発明にしたがって製造される絶縁層は、隙間がなく接着性であるのが一般的である。上述したように、リチウム膜の表面は、スパッタリングによって付着されるガラス膜の厚さ（例えば300～1500オングストローム）と比較し得る大きさの粗さを有しているため、リチウム膜の上にガラスを直接付着させることは困難である。

【0036】

図2Aおよび図2Bは、本発明の好ましい実施形態を示した図である。これらの実施形態では、電流コレクタを利用する。ただし、このような電流コレクタの利用は随意的である。別体に形成されたりチウムシートを活性材料として利用する場合は、一般に、電流コレクタは不要である。ただし、スパッタリングまたは類似の付着工程によってリチウムを付着させる場合は、電流コレクタが、リチウムの上に付着させる基板として機能する。ここで、図2Aおよび図2Bの実施形態には剥離層が示されていることに、注意が必要である。これらの剥離層も随意的なものであり、キャリア層／絶縁層の組み合わせによっては不要である。

【0037】

図2Aでは、事前に形成された2つの別々の要素を合わせて接合している。リチウム（または他の活性金属）は、単独であるいは電流コレクタとあわせて別体に形成された層として提供される。第2の要素は、上述したタイプの絶縁層ラミネートである。図に示した実施形態において、部分的に作成されたリチウム電極200は、リチウムラミネート202および絶縁層ラミネート204の2つの主要部分を含む。これらのうち第1の要素はリチウムのサブ層を含み、第2の要素は接合層（箔状であることが好ましい）を含む。これら2つのラミネートをつき合わせ、リチウムと接合層とを接合させれば、積層電極の中に、単一の電気活性層を形成することができる。絶縁層ラミネートは、大気条件のもとで保管して良いので、絶縁層ラミネートとリチウム層との接合は、大気条件またはそれに近い条件のもとで行える場合がある。

【0038】

図のように、絶縁層ラミネート204は、キャリア14と、剥離剤12と、絶縁層16と、例えば蒸着またはスパッタリングによって絶縁層16の上に形成して良い接合層206と、を含む。リチウムラミネート202は、電流コレクタ208とリチウム層210とを含む。電流コレクタ208は、滑らかな金属のシートまたは金属化されたプラスチックのシートであることが好ましい。ラミネート202は、様々な技術によって形成して良い。例えば、リチウムのシートおよび電流コレクタの金属を、あわせて押し出し加工したり、あるいはロールの間に挟んで圧延加工して形成することが可能である。あるいは、蒸着または他の適切な工程を使用して、電流コレクタ208の上にリチウムを付着させることによって、ラミネート202を形成しても良い。このような工程を使用すると、比較的薄いリチウム層を得られるのが一般的である。

【0039】

こうして得られる電極は、最下層として電流コレクタを、最上層として単一イオンを伝導する絶縁層を含み、電流コレクタと絶縁層との間にリチウムまたはリチウム合金がサンドイッチされている。リチウムの出発原料が合金である場合は、電気活性層はリチウム合金であって良い。また、接合層に利用する材料の量に

よって、接合層とリチウムとが合金を形成する場合もある。つまり、活性金属を接合するために選択された接合技術および拡散係数に依存して、接合層は、（i）活性電極の中で絶縁層側に局在する個別の層として大部分が残留するか、あるいは（ii）活性金属を通して拡散して合金を形成する。

【0040】

図2Bは、本発明を実現するための、別の好ましい1実施形態を示した図である。この実施形態でもやはり、2つのラミネート、すなわちリチウムラミネート202（第2の実施形態で利用されたものと類似の構成を有する）と電解質ラミネート254とから、密閉型電極が形成される。第2の実施形態と同じく、リチウムラミネートには電極のリチウムが含まれる。そして、電解質ラミネートには、接合層が含まれる。この工程では、2つのラミネートを突き合わせることで、リチウム層と接合層とを接合することができる。再度述べるが、電流コレクタは、リチウム層がスパッタリングまたは類似の工程によって形成された場合に最も望まれる随意的な要素である。

【0041】

電解質ラミネート254には、スパッタリング、化学気相反応、または他の適切な工程によって絶縁層258を付着させる際に基板として機能する電解質層256が含まれる。接合層260は、蒸着または他の適切な工程によって、絶縁層258の上に付着される。ただし、好ましい1実施形態において、接合層260は、加圧、圧延、または他の適切な積層技術によってラミネート254に加えられる、箔状の接合層である。電解質層256は、続いて製造される電池セルの電解質として機能する。このため、電解質層は、検討中の電池セルに適した電解質材料（例えばポリマー電解質またはゲル化可能なポリマー）で形成する必要がある。絶縁層258は、ウェブキャリア基板（キャリア14）の上ではなく電解質基板の上に形成されるという点以外は、第1および第2の実施形態における絶縁層16と類似である。また、この実施形態は、負電極および電解質の両方を含んだセルを部分的に作成することを目的とするので、剥離剤は不要である。

【0042】

電解質ラミネート254は、ウェブの取り扱いを容易にするためのキャリアウ

ウェブ262を、随意的に含む。幾つかの実施形態では、電解質層256が非常に薄くて（例えば2ミクロン程度）、キャリア材料（例えば厚さが10～20マイクロメートルのPET）から剥離可能であることが好ましい。キャリアウェブ262は、他の実施形態におけるキャリア14の特性を有して良い。

【0043】

この第3のタイプの工程によって最終的に得られる構造は、最下層として電解質層を、最上層として電流コレクタを含み、さらに、電流コレクタに固定されたリチウムまたはリチウム合金と、電解質層に固定された絶縁層と、を含む。また、絶縁層とリチウム層とは、互いに固定されている。

【0044】

この第3の実施形態では剥離層が不要なので、最終的には不要となる銅をスパッタリングしなくて良い。電解質層は、（厚さが10～20マイクロメートルの）ウェブ上での取り扱いが容易であるような厚さにすることができる。あるいは、厚めの剥離可能なシートの上に、非常に薄いポリマー膜を設けることもできる（例えば、厚さが12マイクロメートルのPETの上に、厚さが1マイクロメートルのポリマー電解質を設ける）。

【0045】

図2Aおよび図2Bの工程は、連続的に実施することが好ましい。いずれの場合も、絶縁層ラミネートとリチウムラミネートとを先ず形成し、次いで接合させ、単一の密閉型電極を形成する。接合の工程は、これら2つのラミネートをつき合わせ、可能ならば加熱しながらプレスすることを含む。具体的に言うと、接合の工程は、これら2つのラミネートをローラに通すことによって達成される。加熱プレスや熱間圧延が利用可能である。2つのラミネートをバッチ処理で接合させることも、当然ながら可能である。

【0046】

これら3つの実施形態にしたがって製造された密閉型電極の電流コレクタは、全て、周囲空気に露出された第1の面と、リチウム層に密接した第2の面と、を含んでいる。リチウム層は、電流コレクタとの境界を形成する第1の面と、最終的に接合層に接する第2の面とを含む。絶縁層は、接合層に接する第1の面と、

周囲空気（または図2Bの実施形態の場合は電解質層）に露出された第2の面とを含む。水分、空気、電解質、そして周囲空気からの他の物質が、リチウム金属に密着するのを阻止するためには、リチウム層の境界面が、十分に連続的で密である必要がある。また、リチウムと電流コレクタとの境界は、低抵抗の電子的な接触（electronic contact）を形成する必要がある。そして、リチウム合金または接合層と絶縁層との境界は、低抵抗の異音的な接触（ionic contact）を形成する必要がある。第3の実施形態において最終的に得られる構造は、電解質層が絶縁層の外側の面に取り付けられ、その境界が低イオン抵抗の密な接触を構成するような、電極／電解質ラミネートである。

【0047】

本発明において利用される電流コレクタは、リチウムとの間で合金を形成する材料からなる、物理的に堅い層であることが好ましい。これらの電流コレクタは、電子伝導性であって、水分、大気中の気体（例えば酸素および二酸化炭素）、電解質、そして電池の製造前、製造中、または製造後に遭遇し得る他の剤に対して非反応性である必要がある。本発明の電流コレクタとして有用な材料の例として、銅、ニッケル、様々な形態のステンレス鋼、亜鉛、クロム、そしてこれらの金属からなる相容性の合金が挙げられる。電流コレクタは、リチウム層との間で合金を形成したり、リチウム層の中へと拡散したり、あるいはリチウム層の電気化学的な特性に悪影響を及ぼしたりしない必要がある。この特性によって、リチウムの鍍金と電解的な消費とが交互に繰り返される充放電のサイクル中に、電流コレクタの材料が周辺に移動していかないことが保証される。電流コレクタの厚さは、原材料の種類に依存する。ここで取り上げる多くの実施形態において、電流コレクタの厚さは約1～25マイクロメートルであり、より好ましくは約6～12マイクロメートルである。

【0048】

電流コレクタおよび活性金属層の取り付けは、様々な技術によって行って良い。例えば、圧延加工、押し出し加工、または類似の処理技術を使用し、別体に形成された層をもとに、電流コレクタ／活性金属ラミネートを形成して良い。あるいは、電流コレクタ層の上に、活性金属をそのまま堆積させても良い。利用され

る堆積技術は、電流コレクタおよび活性電極の材料の種類に依存する。様々な場合に適合する堆積技術の例として、化学気相成長、蒸着、スパッタリングなどが挙げられる。

【0049】

1実施形態では、金属化されたプラスチックの層として、電流コレクタが提供される。この場合の電流コレクタは、別体に形成された電流コレクタよりも、かなり薄くて良い。例えば、プラスチック上の金属層の厚さは、500オングストローム～1マイクロメートルで良い。このタイプの電流コレクタとともに使用するのに適したプラスチックの裏打ち層としては、テレフタル酸ポリエチレン（PET）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリオレフィン、ポリイミド等などが挙げられる。このようなプラスチック基板の上に設けられる金属層は、リチウムに対して不活性である（例えばリチウムと反応して合金を形成しない）ことが好ましく、上で列挙した材料（例えば銅、ニッケル、ステンレス鋼、亜鉛など）を少なくとも含んで良い。この設計によって得られる利点の1つは、電極のために、比較的軽量の裏打ち層／電流コレクタを形成できることである。

【0050】

別の1実施形態では、第2の絶縁層などの非電子伝導性の外層が、電流コレクタに塗布される。この実施形態においても、やはり、電流コレクタまたは端子をリチウム電極に貼り付けなければならない。これは、金属のつまみか、あるいは絶縁層から突き出した電子伝導性の他の部材の形態をとることが可能である。

【0051】

電流コレクタは、従来の電流コレクタ製造技術によって作成して良い。第2および第3の実施形態では、市販の金属または金属化されたプラスチックからなるシートの形で、電流コレクタを提供して良い。このような電流コレクタの表面に対しては、電極のポリッシング（polishing）、サンディング（sanding）、グラインディング（grinding）、および／または洗浄などの標準的な技術によって、前処理を施して良い。一般に、電流コレクタの表面は、その上に続いて付着される活性金属層の厚さよりも滑らかである必要がある。多くの応用例では、表面粗

度の大きさが数マイクロメートル程度の電流コレクタが適している。

【0052】

あるいは、基板の上に金属を蒸着させる、基板の上に金属を物理的または化学的に気相成長させるなどの、より変わった技術によって、電流コレクタの金属を形成しても良い。このような工程は、電極を作成する連続工程の一部として実施して良い。

【0053】

絶縁層は、セルサイクリング中に、電極のリチウム金属を保護する機能を果たす。絶縁層は、電解質からの攻撃からリチウム金属を保護し、樹枝状の突起やコケ状の堆積物が形成されるのを抑える必要がある。また、絶縁層は、周囲の薬剤に対して実質的に不透過性である必要もある。したがって、絶縁層は、間隙、欠陥、そして空気、水分、電解質や、金属層を貫通し得る外側の他の薬剤を通す通路などが、実質的に形成されない必要がある。絶縁層に必要な保護特性を付与するためには、組成、厚さ、そして製造方法のいずれも重要である。絶縁層のこれらの特徴に関しては、以下でさらに詳述することにする。絶縁層は、ガラス質または非晶質の形態を有することが好ましいが、これは、必ずしも必須ではない。

【0054】

他のリチウム電極を処理する際に必要とされるような、乾燥室のような手の込んだ条件下でなくとも、大気条件のもとでリチウム電極を取り扱うことができるように、絶縁層は、周囲の水分、二酸化炭素、酸素等などに対し、十分に不透過性であることが好ましい。ここで説明する絶縁層は、リチウム（または他の反応性の金属）を良く保護するので、本発明による電極および電極／電解質の複合体は、電池の外側であっても、かなり長い保存寿命を有することが可能である。このため、本発明は、本発明にしたがった負電極を含んだ電池はもちろん、電池の内部で組み立てられる以前の負電極や、電極／電解質ラミネート自体にも適用される。このような負電極および電極／電解質ラミネートは、シート、ロール、スタック等などの形態で提供して良い。これらの要素は、最終的に他の電池要素と組み合わせられて、電池を構成する。本発明による電極は、安定性に優れているので、製造の手続きが大幅に簡略化される。

【0055】

絶縁層は、リチウムイオンは伝導するが他のイオンは実質的に伝導しない無機材料または有機材料（または無機と有機の混合）である必要がある。つまり、絶縁層は、単一イオンの導体である必要がある。絶縁層は、また、検討中のセルの電圧範囲の中で安定している必要がある。絶縁層は、さらに、少なくともセルの電圧範囲の中では電解質に対して化学的に安定している必要がある。最後に、絶縁層は、リチウムイオンに対して高いイオン伝導率を有する必要がある。

【0056】

絶縁層は、任意の適切な工程によって、キャリア上または電解質上に直接形成して良い。例えば、物理的气相成長、塗装、押し出し加工／圧延加工、吹き付け塗装、化学気相反応などの技術を使用して、上記した基板の上に、絶縁層を付着させることができる。具体的な1実施形態では、プラズマ化学気相反応（PECVD）によって絶縁層を付着させる。適切な物理的气相成長工程の例として、スパッタリングや蒸着（例えば電子ビーム蒸着）などが挙げられる。PECVD技術に関しては、1998年5月19日付けの米国特許出願09／086,665「Protective Coatings For Negative Electrodes（負電極用の保護塗装）」に記載されており、本文献を引例として本明細書に組み込むことにする。

【0057】

一般に、上述したリチウム層は、負電極として機能できる任意の金属または任意の金属混合物によって、置き換えることができる。しかしながら、本発明による絶縁層の効用の大部分は、アルカリ金属やアルカリ土類金属のような高反応性の金属を保護することにある。本発明による電極において使用される金属層の厚さは、セルの構成、所望のセル容量、利用される金属の種類等などに依存する。二次電池に適用する金属層の厚さは、多くの場合において、約0.2～100マイクロメートルであることが好ましい。一次電池に適用するなどの、他の場合においては、より分厚い金属層を利用して良い。例えば、厚さが数ミリメートル程度の金属層を利用して良い。

【0058】

好ましい1実施形態において、負電極の材料は、リチウムもしくはナトリウム

もしくはこれのうちいずれかの合金に、1つもしくはそれ以上のアルカリ金属および／もしくはアルカリ土類金属を加えたもの、ならびに／またはアルミニウムなどの金属である。好ましい合金として、リチウムアルミニウム合金、リチウムシリコン合金、リチウム錫合金、およびナトリウム鉛合金（例えばNa₄Pb）などが挙げられる。他の金属性電極の材料としては、マグネシウムなどのアルカリ土類金属およびそれらの合金、アルミニウム、ならびに亜鉛および鉛などの遷移金属およびそれらの合金などが挙げられる。絶縁層は、相容性の材料から形成しなければならない。絶縁層の材料は、電気化学的に活性の金属イオンまたは負電極の金属に対して伝導性である必要がある。

【0059】

第3の実施形態のように、電解質層を含んだラミネートの形で電極を形成した場合、その電解質は、相容性の固体電解質または相容性のゲル化可能な材料である必要がある。固体の材料である場合は、一般にポリマー材料であるが、これは必ずしも必須ではない。ポリマー電解質の例としては、適切な電解質の塩を随意的に加えられた、ポリエーテル、ポリイミン、ポリチオエーテル、およびポリホスファゼン、ならびにこれらのポリマーブレンド、混合物、およびコポリマーなどが挙げられる。ポリエーテルとしては、ポリアルキレンオキシドが好ましく、ポリエチレンオキシドがより好ましい。また、電解質層は、ベータアルミナ材料のようなセラミックまたはガラスであることも可能である。具体例として、ナトリウムベータアルミナ、Nasicon（登録商標）、Lisicon（登録商標）などのガラスまたはセラミックが挙げられる。1実施形態では、第1および第2の実施形態の絶縁層を十分に厚く形成し、それ自体を電解質として機能させる。

【0060】

ゲル化可能な材料を利用する場合は、適切な溶媒と混合した際に、ゲル状の電解質に変質できなければならない。ゲル化可能な材料の例としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレンオキシド（PEO）などを使用することができる。

【0061】

上記以外の様々なラミネート構造および方法にも、本発明にしたがった接合層を利用して良い。図2C～図2Hに、このような構造および方法を幾つか示した。

【0062】

図2Cは、基板266（例えば、Kynarなどの電解質や不活性で可処分キャリア）と、絶縁層268と、接合層270とを、上述したような形で配置された絶縁層ラミネート264を示した図である。また、絶縁層ラミネート264は、露出された上面を有し絶縁層270に固定された活性金属の薄膜層272を有する。このため、絶縁層270は、絶縁層268と活性金属薄膜層272との間にサンドイッチされる。好ましい1実施形態において、活性金属層272は、蒸着、スパッタリング、CVD、または他の適切な技術によって、薄膜層として付着される。実施形態によっては、活性金属層が箔状である場合もある。基板266が電解質層である場合は、接合層270によって、電解質層と活性金属層272との間で有害な反応を生じるのが阻止される。

【0063】

用途によって、ラミネート264自体が活性金属電極として機能する場合がある。二次電池に適用する場合は、必要とされる活性金属が比較的少量であるため、構造264が適切な電極として機能する。しかしながら、一次電池に適用するなどのそれ以外の場合は、追加で活性材料が必要である。このような金属の追加は、別個の工程によって行っても良い。例えば、図2Cに示すように、別体に形成された第2の活性金属層274（例えばリチウム箔）を、絶縁層ラミネート264の層272に接合させて良い。この接合は、圧延または他の適切な手続きによって達成される。

【0064】

ここで、電極の構成を容易にするためには、第2の活性金属層274に電流コレクタを提供しても良いことに、注意が必要である。好ましい1実施形態において、絶縁層270は、アルミ箔またはアルミ合金箔などの箔状の層として提供される。

【0065】

図2Dは、2枚の別々の活性金属層280、282の間に接合層287（例えばアルミホイル）がサンドイッチされた別のラミネート／電極構造290を示した図である。この構造は、電極それ自体として、あるいは最終的な電極の前駆物質として機能する。図に示したラミネート電極290には、図2Cと同様に、基板266と絶縁層268とが含まれる。ただし、図2Cの場合のように、接合層が絶縁層に直接固定されるのではなく、接合層278は、第1の活性金属層280を介して絶縁層268に固定されている。そして、第2の活性金属層282によって、電気化学反応を生じる材料がさらに提供される。図には示していないが、活性金属層282の外側（絶縁層および接合層に面していない方の面）には、電流コレクタを固定しても良い。

【0066】

ラミネート／電極構造290は、図2E～図2Hに示した4通りの方法を含む様々な方法で作成することができる。図2Eに示すように、接合要素および活性金属要素は、箔などの別体に形成された層としてそれぞれ提供される。したがって、第1の要素が第1の活性金属層280で、第2の要素が接合層278で、第3の要素が第2の活性金属層282であり、第4の要素は、基板266と絶縁層268とからなる絶縁層ラミネートである。この第4の要素は、図に示すように配置されて貼り合わされ、活性金属電極を形成する。

【0067】

図2Fに示すように、ラミネート／電極構造290は、3つの別々の要素をもとに作成することができる。第1の要素は、上述したように、層266、268からなる絶縁層ラミネートである。第2の要素は、第1の活性金属層280と接合層278とからなる活性金属ラミネートである。第3の要素は、活性金属層282である。これら3つの要素は、図に示すように配置されて貼り合わされ、構造290を形成する。

【0068】

図2Gには、別の試みを示した。ここでは、2つの要素だけを使用する。第1の要素は、基板266と、絶縁層268と、第1の活性金属層280とを含んだ絶縁層金属ラミネートである。第2の要素は、接合層278と第2の活性金属層

282とを含んだ活性金属ラミネートである。これら2つの要素は、図に示すように配置されて貼り合わされ、構造290を形成する。

【0069】

図2Hには、さらに別の試みを示した。ここでもやはり、2つの要素のみを最終的な接合動作で使用する。この試みは、接合層278が絶縁層ラミネートと活性金属ラミネートとに分割される点を除き、図2Gと同様である。絶縁層ラミネートは、層266、268、280に加えて層278の一部を含む。活性金属ラミネートは、第2の活性金属層282に加えて層278の一部を含む。これら2つの要素を、図に示すように配置して貼り合わせることによって、接合層278の2つの部分が互いに接合され、構造290が形成される。

【0070】

上述した実施例において、接合工程で使用される別体に形成された要素は、リチウム箔やアルミ箔などの箔状の要素であることが好ましい。活性金属ラミネートは、リチウム箔やアルミ箔などの2種類の箔からなるラミネートであって良い。これら様々な要素の接合は、静的で連続的な適切な方法によって行われることが好ましい。例えば、静的な加熱プレス、連続的な圧延、あるいは圧延加工などを利用して良い。

【0071】

上述したように、本発明の動機の1つは、市販のリチウム層が粗面を有することが多く、高品質の絶縁層を形成するのに適した良い基板ではない、という事実にある。しかしながら、アルミ箔やアルミ合金箔などの箔状の接合層のなかには、自立構造を有するとともに十分に滑らかで清潔なものがあり、これらは、絶縁層を付着させる基板として機能することができる。図2Iは、このような試みの一例を示した図である。

【0072】

図のように、箔状の接合層294（例えばアルミ箔またはアルミ合金の箔）の上にガラスまたはポリマーの絶縁層292を形成し、絶縁層ラミネート296を形成する。絶縁層は、化学気相反応、物理的気相成長、塗装、または本明細書で特定された他の工程を使用して付着して良い。続いて、活性金属の層298（例

えバリチウム) がラミネート 296 に接合される。この活性金属層には、電流コレクタを固定しても良い。

【0073】

この工程による利点は、接合層が絶縁層の基板としても機能でき、このため処理が簡単だという点にある。また、アルミ箔などの接合層は、ポリマーの支持体(例えばPET)と比べて、高温処理に対する耐性が強い。加熱プレスや熱間圧延などの処理動作では、絶縁層ラミネートが高温に曝される。上述した接合層は、このような状況下でも、絶縁層の基板として良く機能することができる。

【0074】

絶縁層の組成：

絶縁層は、負電極の金属イオンに対して伝導性の、ガラス質または非晶質の材料から形成されることが好ましい。絶縁層は、硫黄電極の放電時に生成される S_8^{2-} などの陰イオン(または他の正電極にともなって生成される他の陰イオン)や、リチウム過塩素酸塩の分解によって生じる過塩素酸塩イオンなどの電解質中の陰イオンを、伝導しないことが好ましい。

【0075】

絶縁層は、必要なイオン伝導率を提供する目的で、負電極の金属陽イオンなどの移動イオンを含んで良い。多くの適切な単一イオンの導体が知られている。適切なガラスとしては、「修飾」体と「網目形成」体とを含むことを特徴とする材料が挙げられる。修飾体は、活性金属イオン(例えば絶縁層が伝導性を示すような金属イオン)の酸化物である場合がほとんどである。そして、網目形成体は、ポリマー酸化物または硫化物である場合がほとんどである。一例としてリチウムケイ酸塩ガラス $2Li_2O \cdot 1SiO_2$ が、別の一例としてナトリウムホウケイ酸ガラス $2Na_2O \cdot 1SiO_2 \cdot 2B_2O_3$ が挙げられる。

【0076】

本発明において利用される修飾体／網目形成体を含んだガラスは、一般式： $(M_2O)_X(A_nD_m)$ によって表される。ここで、Mはアルカリ金属、Aはホウ素、アルミニウム、シリコン、またはリン、そしてDは酸素または硫黄である。nおよびmの値は、Aの価数に依存する。Xは、ガラスに対して望まれる所望

の特性に依存して変化する係数である。一般に、ガラスの伝導率は、 X の値が減少するのにともなって増大する。しかしながら、 X の値が小さくなり過ぎると、修飾体および網目形成体の相が別々に形成される。ガラスは单相を維持する必要があるので、 X の値は注意深く選択しなければならない。

【0077】

M2 Oの最高濃度は、網目形成体の完全なイオン塩についての化学量論から導かれる値である必要がある。例えばシリカ SiO_2 は、 Li_2O を添加されるとO-O結合を壊して $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}+$ を生じるので、共有結合型のポリマー材料である。 Li_2O の添加量の限度は、シリカから Li_4SiO_4 または $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$) が形成されるように、完全にイオンに関する化学量論に基づいて定められる。この化学量論の成立を超える量の Li_2O が添加されると、相は、必然的に Li_2O および Li_4SiO_4 の二相に分離される。ガラス組成の相分離は、完全なイオン組成が形成される前に生じるのが通常であるが、これはガラスの熱的過程に依存するので、化学量論に基づいて計算することはできない。したがって、その値を超えると熱的過程にかかわらず相分離が生じる上限を、イオンの限界だとみなすことができる。 Li_3BO_3 または $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ や Li_3AlO_3 または $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などの全ての網目形成体に関し、同様に限界を計算することができる。 X の最適値が、使用される修飾体や網目形成体に依存して変化することは、明らかである。

【0078】

修飾体の例として、酸化リチウム (Li_2O)、硫化リチウム (Li_2S)、セレン化リチウム (Li_2Se)、酸化ナトリウム (Na_2O)、硫化ナトリウム (Na_2S)、セレン化ナトリウム (Na_2Se)、酸化カリウム (K_2O)、硫化カリウム (K_2S)、セレン化カリウム (K_2Se) 等等、およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。網目形成体の例としては、二酸化ケイ素 (SiO_2)、硫化ケイ素 (SiS_2)、セレン化ケイ素 (SiSe_2)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、硫化ホウ素 (B_2S_3)、セレン化ホウ素 (B_2Se_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、硫化アルミニウム (Al_2S_3)、セレン化アルミニウム (Al_2Se_3)、五酸化リン (P_2O_5)、五硫化リン (P_2S_5)、五セレン化リン (P_2Se_5)

2S e_5)、四酸化リン (P O_4)、四硫化リン (P S_4)、四セレン化リン (P S e_4)、および関連の網目形成体などが挙げられる。

【0079】

あるいは、保護ガラスを構成する上記2部分を、不純物の添加を利用して構成しても良い。添加する不純物としては、単純に、ガラスが伝導性を示すイオンのハロゲン化物を利用する場合はほとんどである。例として、ヨウ化リチウム (L i I)、塩化リチウム (L i C l)、臭化リチウム (L i B r)、ヨウ化ナトリウム (N a I)、塩化ナトリウム (N a C l)、および臭化ナトリウム (N a B r) 等などが挙げられる。不純物が添加されたこのようなガラスは、一般式： $(\text{M}_2\text{O}) \cdot \text{X} (\text{A}_n\text{D}_m) \cdot \text{Y} (\text{MH})$ で表される。ここで、Yは係数、MHは金属のハロゲン化物である。

【0080】

ガラスへの金属ハロゲン化物の添加は、同じくガラスへの金属酸化物すなわち網目修飾体の添加とは、大きく異なる。網目修飾体を添加する場合は、添加量の増大にともなってガラスの共有結合性が低下し、ガラスのイオン性が高まる。これに対し、金属ハロゲン化物の添加は、溶媒（修飾体／形成体のガラス）への塩 (MH) の添加として理解する方が適切である。また、ガラスに対する金属ハロゲン化物 (MH) の溶解度は、ガラスの熱的過程にも依存する。一般に、ガラスのイオン伝導率は、相分離が始まるまで、添加不純物 (MH) の濃度増加に依存して増大することが知られている。しかしながら、MH添加不純物の濃度が非常に大きいと、ガラスは吸湿性になり、電池の電解質内に残留した水による攻撃を受けやすくなる。このため、ハロゲン化物の濃度が負電極表面からの距離の関数の形で減少するような、段階的な境界を使用することが望まれる。ハロゲン化物を添加された適切なガラスの一例として、 $\text{L i}_2\text{O} \cdot \text{Y L i C l} \cdot \text{X B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Z S i O}_2$ が挙げられる。

【0081】

他の単一イオンの導体ガラスを、本発明で使用する絶縁層として利用しても良い。一例として、引例として本発明に組み込まれた文献：J. Electrochem. Soc. 144,524 (1997) 「A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosph

orus Oxynitride」(電気化学協会誌144, 524(1997))「安定した薄膜状のリチウム電解質:リチウムリンオキシニトリド」)に記載された、 LiPON と称されるリチウムリンオキシニトリドガラスが挙げられる。 LiPON の組成の一例は、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.5}$ である。上手く機能する他のガラス薄膜の例として、 $6\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ および $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiCO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ などが挙げられる。

【0082】

ポリマー絶縁層も、効果的な絶縁層として機能することが可能である。これらの層は、一般に、ガラスの絶縁層に関して設定されたものと同じ性能要件を満足する必要がある。場合によっては、可撓性に富み破損しにくいという理由で、無機ガラス材料よりもポリマー材料の方が好まれる。さらに、ポリマー(すなわち有機および/または無機の)絶縁層を使用する場合は、接合層を別個に用意する必要がない。このような場合は、活性金属と絶縁層の露出表面との反応によって、活性金属に絶縁層を固定させるのに十分な接合力が提供される。

【0083】

ポリマー絶縁層として適切な材料の例として、ポリマーの骨格構造(backbone)または側鎖の中に窒素および/もしくはリンを含んだ化合物、ならびに陰イオンの溶解度が小さいポリマーなどが挙げられる。窒素および/またはリンを含有した材料を使用する場合は、この材料と活性金属との反応によって、 Li_3N または Li_3P などのイオン伝導性の窒化物層が形成される。活性金属との反応性が同金属との接合を促進させるのに十分でありさえすれば、窒素またはリン以外の他の要素を利用しても良い。ここで使用するポリマー材料は、完全に消費されることがないように、活性金属に対して自己制御的な反応(self-limiting reaction)を示すことが好ましい。反応は、ポリマー絶縁層内における窒素、リン、または他の反応性要素の量を制限することによって、自己制御される。適切なポリマー絶縁層材料の具体例として、ポリホスファゼン、ポリグリコール、およびアクリラートなどが挙げられる。1実施形態において、ポリマー絶縁層材料は、紫外線により硬化するアクリラートまたはジアクリラート(たとえば、テトラエチレングリコールジアクリラート、ポリエチレングリコール200ジアクリ

ラート、ポリエチレングリコール400ジアクリラート、ポリエチレングリコール200ジメタクリラート、ポリエチレングリコール400ジメタクリラート、ポリエチレングリコール600ジメタクリラート、ポリエチレングリコール200ジアクリラート、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロニトリル、ジエチルアミノエチルアクリラート、ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリラート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、およびメトキシエチルアクリラート)である。

【0084】

いくつかの実施形態において、絶縁層は、上述したタイプの無機成分および有機成分を含有して良い。このような「混合」組成は、様々な方法によって得ることができる。例えば、無機ポリマーおよび有機ポリマーの前駆物質(モノマー)を含んだ混合物を重合させると、有機ポリマーと無機ポリマーとが互いに密に絡み合った網目構造が形成される。具体的な一例では、TEOS(オルトケイ酸テトラエチル)などの適切なアルコキシドを加水分解させて、多孔質で無機の網目構造層を形成する。そして、有機モノマー(上述したタイプのアクリラートまたはジアクリラート)を浸入させて重合させ、無機/有機のポリマー複合体を得る。別の例では、CVDチャンバの中で重合を行う。こうして得られる製品は、CVDの条件に依存して、無機ポリマーから有機ポリマーまでの両極端の間で変化する。例えば、プラズマ含有のTEOSまたは関連の化合物に導入される酸素の量によって、絶縁層に含まれる有機材料と無機材料の量の割合を制御して良い。したがって、結果として得られるポリマーが無機ポリマーと有機ポリマーとの密な混合物になるように、重合反応を適度に調節して良い。

【0085】

絶縁層の厚さに関しては、一般に、金属性電極を効果的に保護できる範囲で可能な限り薄くする必要がある。層が薄いと、様々なメリットが得られる。これらには、可撓性や低イオン抵抗性などが含まれる。層が分厚すぎると、層を損傷させたり絶縁層を損なったりすることなしに、簡単に電極を曲げることができない。また、絶縁層全体の抵抗は、厚さの関数で表される。ところが、絶縁層は、電解質または特定の攻撃性イオンが絶縁層の下のアルカリ金属に接触するのを阻止

できる十分な厚さを有する必要がある。どの程度の厚さが適切かは、付着の工程および絶縁層の材料に依存する。付着の工程によって高品質の絶縁層が製造される場合は、薄い層を利用することが可能である。高品質の絶縁層は、滑らかで連続的であり、電解質からのリチウム金属または有害な薬剤を通す通路となる孔または欠陥を形成されない。

【0086】

多くの薄膜電池において、絶縁層として最適な厚さは、約50オングストローム～5マイクロメートルの範囲である。より好ましくは、約100オングストローム～3,000オングストロームの範囲である。さらに好ましくは、約500オングストローム～2,000オングストロームの範囲である。多くの高品質の絶縁層において、最適な厚さは約1,000オングストロームである。非薄膜電池においては、膜の総合抵抗が大きくなりすぎない範囲内で、絶縁層を実質的に厚めに形成して良い。

【0087】

また、絶縁層の組成は、本質的に高いイオン伝導率を有する必要がある（例えば約 10^{-8} ～約 $10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ）。比較的高品質の薄膜層を付着させられる場合は、当然ながら、比較的低伝導率の材料でも適切である。しかしながら、十分な保護機能を果たすためには比較的分厚い層が必要なので、絶縁層の組成が比較的高伝導率を有することはやむをえない。

【0088】

接合層：

本発明において利用される接合層は、一般に、活性材料にきちんと接合または付着する必要がある。これらの接合層は、絶縁層と活性材料との接合を改善する必要がある。あるいはまたはさらに、これらの接合層は、所定の電池の電極材料としての活性金属の電気化学的な特性を、改善するものでなければならない。接合層の厚さは、利用される材料（絶縁層、電極層、および接合層）に依存し、電極の電気化学的な特性と、電極製造のコストおよび製造し易さと、絶縁層の効果と、を最適化するように選択される。ただし、接合の完了後には、はっきりした接合層が残らない。あるいは、接合層を、活性層に完全に組み込むことも可能

である。

【0089】

特に好ましい1実施形態において、接合層は箔状の接合層である。箔は、別体に形成された金属または金属合金である。箔状の接合層は、本発明にしたがって工程中に取り扱えるように、十分な厚さを有する必要がある。たとえば、プレスおよび／または圧延の動作（例えば圧延加工）に必要な取り扱いが可能なように、十分な機械的完全性を有する必要がある。材料が異なると、それに固有な機械的特性も異なるので、厚さの最小値として適切な値もそれぞれに異なる。好ましい1実施形態において、箔の厚さは一般に約0.1～100マイクロメートルである。用途に応じて厚さの選択が決定される場合もある。例えば一次電池の用途では、比較的厚めの箔が利用される。これらの用途では、比較的少量のリチウム（または他の活性電極材料）が使用される。比較的少量のリチウムが使用される二次電池の用途では、もっと薄い箔状接合層が適している。

【0090】

リチウム電極である場合は、好ましい接合層材料として、アルミニウム、シリコン、亜鉛、マンガン、銀、アンチモン、マグネシウム、鉛、錫、鉄、チタン、およびこのような金属の合金などが挙げられる。好ましい1実施形態において、接合層の金属は、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、錫、鉛、およびこれらの合金からなる群より選択される。接合層は、また、炭素、スピネル： Mn_2O_4 、 NiO_2 、 CoO_2 、 VO_x 、パイライト（ FeS_2 ）、 MoO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 などのインサクション化合物（化合物の固体骨格を変えることなくイオンを可逆的に出し入れ可能な化合物）で形成しても良い。さらにまた、接合層は、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール等などの有機材料で形成しても良い。有機材料、酸化物、硫化物の多くは、明らかに、箔として存在するのに適していない。

【0091】

接合層としてアルミニウムまたはアルミ合金が選択された場合は、その厚さは、約100オングストロームを超えることが好ましい（この範囲の下限は箔として適切でない）。さらに好ましい1実施形態では、厚さの範囲が約100オング

ストローム～約10マイクロメートルである。蒸着、スパッタリング、または類似の工程からは、一般に、比較的薄い層が製造される。接合を可能にする接合材料に関しては、塗布の工程を利用して良い。塗布層は厚めになるのが一般的であり、その厚さは数マイクロメートル程度から数ミリメートル程度に達する。箔状の接合層は、プレス、圧延（例えば圧延加工）、またはその他の適切な工程を使用して、絶縁層に取り付けて良い。このような接合の工程は、室温または高温で実施して良い。接合材料によって所望の電気化学的な特性が活性金属に付与される場合は、比較的多量の接合材料を利用する必要があるので、結果として、比較的分厚い箔状接合層が形成される。

【0092】

接合層の金属は、酸素、二酸化炭素、水、窒素などの周囲空気中の化学物質に対し、実質的に非反応性である。例えばアルミニウムは、周囲空気中の酸素および／または水分と反応して粘着性の酸化物被覆を薄く形成するものの、この基準を満足している。周囲空気中の化合物に対する反応性が低いと、絶縁層ラミネートを大気条件のもとで保管および処理することが可能になるので、保管および取り扱いのコストおよび不都合が低減される。場合によっては、接合層を設けることによって、大気条件下でリチウムラミネートを処理することが可能になることもある。リチウム金属は、大気条件のもとで急激に酸化される。このため、通常は真空条件のもとで処理される。しかしながら、本発明によるいくつかの実施形態では、電流コレクタおよび絶縁層のラミネートを、大気条件のもとで互いに組み合わせることが可能である。アルミニウムとリチウムとは、非常に簡単に且つ完全に合金を形成するので、接合の工程中にリチウムが酸化したとしても、接合には差し障りの無い範囲であると考えられる。つまり、酸化リチウムまたは炭酸リチウムからなる表層は、アルミニウムとリチウムとの接合を妨害するものではない。さらには、製造される電極の電気化学的な特性を実質的に低下させることのない形で、合金全体に酸素分子が分配される。

【0093】

電池の設計：

本発明による電池は、セル成分およびセルを組み立てるものとして知られてい

る様々な工程にしたがって構成して良い。本発明は、一般に、任意のセル構成に対して適用することが可能である。具体的な構造は、その電池装置の使用目的に主に依存する。例として、多孔性のセパレータを含んだ薄膜、薄膜状のポリマーラミネート、ジェリーロール (jelly roll) (すなわち渦巻き状)、プリズム状、コインセル (coin cell) 等などが挙げられる。

【0094】

本発明による負電極を利用した電池は、一般に、電解質を使用して作成される。ただし、絶縁層自体を固体電解質として機能させることも可能である。電解質を別途に利用する場合は、液体状、固体状 (例えばポリマー)、またはゲル状であって良い。そして、負電極とともに、単一構造として (例えばラミネートとして) 作成して良い。このような単一構造では、固体のまたはゲル相の電解質を利用する場合はほとんどである。

【0095】

負電極は正電極から離れて設けられ、両電極ともが電解質のセパレータに材料接触している。電流コレクタは、従来の形で正電極および負電極の両方に接して、外部の回路から電流を引き込むことを可能にしている。代表的なセルでは、電流コレクタだけがはみ出した状態で、例えばプラスチックなどの適切なケーシングの中に全ての構成要素が入れている。

【0096】

図3には、本発明の好ましい1実施形態にしたがったセル310を示してある。セル310は、電子伝導性の材料で形成された負の電流コレクタ312を含んでいる。この電流コレクタは、セルの端子 (未図示) と、電流コレクタ312を固定された負電極314 (リチウムなど) と、の間で電子を伝導させるように機能する。負電極314は、リチウムまたは同様に反応性の他の材料から形成され、電流コレクタ312の反対側に設けられた絶縁層308を含んでいる。接合層が活性金属の中に拡散しない場合は、負電極と絶縁層との間に接合材料からなる層 (未図示) を別途設けて良い。絶縁層308は、電解質領域316内の電解質に接する。上述したように、電解質は、液体状、ゲル状、または固体状 (例えばポリマー) であって良い。固体電解質の一例は、ポリエチレンオキシドである。

ゲル電極の一例は、非プロトン性溶媒などの搬送用液体 (entrained liquid) を相当量だけ含有したポリエチレンオキシドである。

【0097】

液体状の電解質すなわち液体電解質である場合は、領域316の中に随意的に設けられるセパレータによって、正電極と負電極との電子接触が阻止される。正電極318は、セパレータ層316のうち負電極314と反対側に位置する側面と境を接する。電解質領域316は電子絶縁体であってイオン伝導体であるので、正電極318は、負電極314に対してイオンの結合されてはいるが、電子的には絶縁されている。最後に、正電極318のうち電解質領域316と反対側に位置する側面は、正の電流コレクタ320に固定されている。電流コレクタ320は、セルの正端子（未図示）と正電極318との電子接続を提供する。

【0098】

正電極への電流接続を提供する電流コレクタ320は、セルの電気化学環境のもとでも劣化せず、充放電の最中にも実質的に変化しない必要がある。1実施形態において、電流コレクタは、アルミニウムやステンレス鋼などの導電材料からなるシートの形態をとる。正電極は、電流コレクタの上に直接形成するか、あるいは前もって形成された電極を電流コレクタの上にプレスすることによって、電流コレクタに取り付けて良い。電流コレクタの上に直接形成される正電極の混合物は、優れた接着力を有することが好ましい。また、正電極の膜を鋳造またはプレスして、拡大された金属シートを形成することもできる。あるいは、圧着工程 (crimp sealling)、金属溶射、スパッタリング、または当業者に知られたその他の技術によって、金属導線を正電極に取り付けることもできる。また、正電極を、電解質セパレータとともにプレスできる場合もある。正電極と金属容器との間に優れた電気伝導率を提供するために、例えば、炭素、アルミニウム粉、繊維、または金属メッシュなどからなる電子伝導性のマトリックスを使用して良い。

【0099】

液体電解質を利用する場合は、上述したように、電解質の区画316の全部または一部をセパレータで占めて良い。セパレータとしては、フェルト、紙、または微小孔性プラスチック膜などの、多孔性／透過性の材料を使用することが好ま

しい。また、セル内で生じる電位のもとで、電解質または他のセル成分による攻撃に抵抗できる必要がある。適切なセパレータの例としては、当該分野で知られたもののなかでも、ガラス、プラスチック、セラミック、およびこれらの材料からなる多孔膜などが挙げられる。具体的な特定の実施形態では、セパレータとして、テキサス州ダラス所在のHoechst Celanese社によるCelgard 2300またはCelgard 2400を使用する。

【0100】

別の1実施形態では、負電極上に設けられた絶縁層が、正電極と負電極との接触を阻止し、電解質セパレータとして機能する。このような場合の絶縁層は、損傷や磨耗に対する耐性が特別に強いうえに、さらに高伝導性である必要がある。

【0101】

本発明のいくつかの実施形態において、セルは、「薄膜」または「薄層」セルであることを特徴とする。このようなセルは、比較的薄い電極および電解質セパレータを有している。正電極の厚さは、好ましくは約300マイクロメートル以下であり、さらに好ましくは約150マイクロメートル以下であり、さらには約100マイクロメートル以下であることが最も好ましい。負電極の厚さは、好ましくは約200マイクロメートル以下であり、さらに好ましくは約100マイクロメートル以下である。最後に、（組み立て完了後のセル内での）電解質セパレータの厚さは、好ましくは約100マイクロメートル以下であり、さらに好ましくは約40マイクロメートル以下である。

【0102】

本発明は、リチウムまたは他のアルカリ金属などの高反応性の負電極を利用した任意の電池システムとともに使用することができる。例えば、リチウム金属電池またはリチウムイオン電池とともに使用して良い任意の正電極を、本発明とともに使用することができる。これらには、リチウムマンガンオキシド、リチウムコバルトオキシド、リチウムニッケルオキシド、リチウムバナジウムオキシドなどが含まれる。または、リチウムコバルトニッケルオキシドなど、これらの化合物を混合した混合酸化物を利用しても良い。以下で詳述するように、本発明による電極の好ましい用途の1つは、リチウム-硫黄電池において利用することで

ある。

【0103】

上述した例は充放電式の電池に関するが、本発明は、一次電池において使用することも可能である。このような一次電池の例として、リチウム-マンガンオキシド電池、リチウム-(CF)_x塩化物電池、リチウム硫黄二酸化物電池、リチウムヨウ素電池などが挙げられる。特に好ましい1実施形態において、これらの一次電池は放電された状態で形成される、すなわちリチウムは自ずから負電極に鍍金される。この実施形態では、保管および移送の段階に自由なリチウムが存在しないので、この一次電池は非常に長い保管寿命を有する。

【0104】

絶縁層は、反応性のリチウム金属電極をリチウムイオン電池と似た方法で使用することを可能にする。リチウムイオン電池は、リチウム金属電池よりもサイクル寿命が長くて安全性に優れているという理由で開発された。金属性のリチウム電池のサイクル寿命が短いのは、一部には、リチウム電極から成長して電解質を通して正電極に達し、セルの中で短絡回路を形成する、リチウムの樹枝状突起が原因である。これらの短絡回路は、セルを早い時期に駄目にするだけでなく、安全面に関しても深刻な問題を引き起こす。本発明による絶縁層は、樹枝状突起の形成を阻止することによって、金属性リチウム電池のサイクル寿命および安全性の向上を図るものである。さらに、本発明による電池は、リチウムイオンをサポートするための炭素のインターカレーションマトリックスを必要としないので、リチウムイオン電池よりも上手く機能することができる。炭素マトリックスは、電気化学エネルギーの供与源にならないので、電池のエネルギー密度を低下させるだけの、単なる死荷重である。本発明では、炭素のインターカレーションマトリックスを利用しないので、これまでに考え出された金属性リチウム電池よりも優れたサイクル寿命および安全性を提供しつつ、従来のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を実現することができる。また、本発明によるリチウム金属電池は、リチウムイオン電池の上述した「形成」に関連した不可逆的で大量の容量ロスを生じない。

【0105】

リチウム-硫黄電池：

硫黄の正電極および金属-硫黄電池に関しては、Chuによる1997年11月11日付けの米国特許第5,686,201およびChuらによる1997年10月10日付けの米国特許出願第08/948,969号に記載されている。これらの両文献を、ともに引例として本明細書に組み込むものとする。硫黄の正電極は、理論的に完全に充電された状態で、硫黄および電子伝導性の材料を含むことが好ましい。いくらか放電された状態の正電極は、負電極に存在する1つまたはそれ以上の金属の、1つまたはそれ以上の多硫化物あるいは硫化物を含む。いくつかの実施形態では、完全に充電された状態の電極に、このような硫化物および／または多硫化物がいくらか含まれていても良い。

【0106】

正電極は、硫黄と電子伝導性材料との間で電子が容易に移動することを可能にし、電解質と硫黄との間でイオンが移動することを可能にするように、作成される。このため、多くのサイクルを経た後でも高い硫黄利用率が実現される。リチウム-硫黄電池において、固体状またはゲル状の電解質が利用される場合は、正電極に、硫黄の電気活性材料に加えて電子伝導体（例えば炭素）およびイオン伝導体（例えばポリエチレンオキシド）を含ませる必要がある。電池において、液体の電解質を利用している場合は、正電極に、硫黄の電気活性材料以外に電子伝導体のみを含ませれば良い。電解質自体は、電子を透過させるイオン伝導体として機能する。液体電解質を利用した電池は、（1）全ての活性硫黄（元素状態で存在する硫黄、ならびに正電極の多硫化物および硫化物）が電解質溶液（単相の正電極）に溶解されている、（2）活性硫黄が固相（沈殿している場合もある）と液相とに分配されている、の2つの状態を想定して設計される。

【0107】

本発明による金属-硫黄電池のセルが液体電解質を含んでいる場合は、吐き出される硫黄成分の多くまたは全てをその溶液中に保持し、電気活性反応に供与できるようにする必要がある。このため、リチウムの硫化物および比較的低分子量の多硫化物に対し、その可溶性を高めることが好ましい。特に好ましい1実施形態において、電解質の溶媒は、繰り返しのエトキシ単位： $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ を有

する。これは、グリムまたはグリムに関連の化合物であって良い。このような溶剤は、リチウムを強く結合させて、リチウム-硫黄電池における放電成分の溶解度を高めることができると考えられる。適切な液体電解質の溶媒に関しては、既に引例として組み込まれた米国特許出願第08/948,969号に詳述されている。

【0108】

本発明による電解質溶媒は、当然ながら共同溶媒を含んでも良い。このような追加の共同溶媒には、スルホラン、ジメチルスルホン、炭酸ジアルキル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキソレン、炭酸プロピレン (PC)、炭酸エチレン (EC)、炭酸ジメチル (DMC)、ブチロラクトン、N-メチルピロリジノン、ジメトキシエタン (DMEまたはグリム)、ヘキサメチルリン酸アミド、ピリジン、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N', N'-テトラエチルスルホアミド、テトラエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、フッ化ホウ素、およびこのような液体の組み合わせなどが含まれる。

【0109】

本発明で利用される絶縁層は、硫化物および多硫化物に対して上手く作用するもののリチウムを攻撃する可能性がある電解質溶媒の使用を可能にする。このカテゴリに属する溶媒の例として、ジエチルアミン、エチレンジアミン、トリブチルアミン、ジメチルアセトアミドやヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 等などのアミドなどが挙げられる。

【0110】

本発明による電解質溶媒を組み込んだ電池セル用の、代表的だが随意的な電解質塩の例として、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリフラート (LiCF_3SO_3)、過塩素酸リチ

ウム (LiClO_4)、 LiPF_6 、 LiBF_4 、および LiAsF_6 、ならびに例えばナトリウム塩などの、負電極用の金属の選択に応じて得られる塩などが挙げられる。上述したように、本発明による電池セルに対して電解質塩は随意的なものである。これは、例えば $x = 0 \sim 2$ で且つ z が金属の価数である際に M_x / z Sで表されるように、形成された金属硫化物または金属多硫化物が、電池の放電時に電解質塩として作用できるためである。

【0111】

上述したように、本発明による電池セルは、固体電解質を含んでいて良い。代表的な固体電解質セパレータは、基本的に液体を含まないセラミックまたはガラスの電解質セパレータである。セラミックの固体電解質セパレータの具体例には、ナトリウムのベータアルミナ、ナシコン（登録商標）またはリシコン（登録商標）のガラスまたはセラミックなどの、ベータアルミナタイプの材料が含まれる。代表的な電解質セパレータは、ポリマー電解質、多孔膜、またはこれらを組み合わせたものであり、本発明にしたがって非プロトン性の有機可塑剤液を加えることによって、液体の含有率が一般に20%未満である固体電解質セパレータを形成することができる。適切なポリマー電解質の例には、ポリエーテル、ポリイミン、ポリチオエーテル、ポリホスファゼン、ポリマーブレンドなど、ならびに適切な電解質塩を随意的に加えられたこれらの混合物およびコポリマーが含まれる。ポリエーテルとしては、ポリアルキレンオキシドが好ましく、さらにはポリエチレンオキシドがより好ましい。

【0112】

ゲル状の電解質セパレータは、一般に、ゲル化剤によって固定化された有機液体（例として、上で列挙した液体電解質を参照のこと）を、少なくとも20%（重量百分率）だけ含んでいる。ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、またはポリエチレンオキシド（PEO）など、多くのゲル化剤が使用可能である。

【0113】

液体電解質を利用したシステムのいくつかは、当然ながら、「ポリマー」セパレータ膜を有したシステムとして一般に称される。本発明では、このようなシス

テムを、液体電解質システムとして捉えることにする。これらのシステムにおいて利用されるセパレータ膜は、毛管作用によって微細孔内に液体電解質を保持するように機能する。多孔性または微小孔性の網目は、基本的に、液体電解質を混入させるための領域を提供する。このようなセパレータに関しては、例えば、W. R. Grace & Co. に譲渡された米国特許第3,351,495号および Bellcore に譲渡された米国特許第5,460,904号、第5,540,741号、第5,607,485号に記載されている。これらの特許の説明全体を、引例として本明細書に組み込むものとする。

【0114】

本発明による電池セルのいくつかを、完全に充電された状態にするためには、正電極全体を、完全に元素状態の硫黄に変換する必要はない。例えば x が5以上である際に Li_2S_x で表されるように、正電極は、場合によっては高酸化状態のリチウム多硫化物であっても良い。また、完全に充電された状態の正電極は、完全に元素状態の硫黄およびいくらかの硫化物とともに、このような多硫化物の混合物を含んでいても良い。一方で、充電中の正電極の組成は、当然ながら均一でない。つまり、硫化物と、硫黄と、様々な x の値に対応する多硫化物の取り合わせとが、いくらかずつ含まれている。また、電気化学的に活性の材料に、かなりの割合で「硫黄」が含まれる場合であっても、正電極における電気化学エネルギーの生成が、専ら硫黄のみに依存して行われるとは限らない。

【0115】

正電極内の電子伝導体は、相互に接続されたマトリックスを形成することによって、正の電流コレクタから電子伝導体内の任意の位置への電流路を常に存在させることが好ましい。こうして、電気活性場所の可用度を高め、サイクルの繰り返しを経ても荷電粒子へのアクセス可能性を維持することが可能になる。このような電子伝導体は、フェルトまたは紙のような繊維状物質である場合がほとんどである。適切な材料の例として、ニューハンプシャー州ロチェスター所在の Lydall Technical Papers Corporation によるカーボン紙や、ニューヨーク州ランカスター所在の Electrosynthesis Company による黒鉛フェルトなどが挙げられる。

【0116】

硫黄は、電子伝導性の材料を含んだ複合マトリックス内で、均一に分散されていることが好ましい。本発明による硫黄ベースの正電極における、硫黄対電子伝導体の重量比は、完全に充電された状態で約50：1未満であることが好ましく、約10：1未満であることがさらに好ましく、約5：1未満であることが最も好ましい。このような重量比で含まれる硫黄には、電解質に溶解された硫黄はもちろん、沈殿した状態の硫黄または固相の硫黄とともに含まれる。電子伝導体対結合剤の重量比は、約1：1以上であることが好ましく、約2：1以上であることがさらに好ましい。

【0117】

硫黄ベースの複合正電極は、さらに、結合剤、電気触媒（例えば他の電気触媒のなかでも特にフタロシアニン、メタロセン、ブリリアントイエロー（ウィスコンシン州ミルウォーキー市ウェストセントポールアヴェニュー1001所在のアルドリッチケミカル社（Aldrich Chemical Company, Inc.）による精製化学製品のアルドリッチカタログハンドブック（Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals）に記載の第3051-11-4番）など）、表面活性剤、分散剤（例えば電極成分の均一性を高めるため）、および絶縁層形成用の添加物（例えば有機硫黄化合物、リン酸塩、ヨウ化物、ヨウ素、金属硫化物、窒化物、およびフッ化物など）などの、性能強化のための添加物を、リチウム負電極を保護する目的で、随意的に含んでも良い。好ましい結合剤は、（1）液体電解質の中で膨張せず、（2）液体電解質によって全体的ではなく部分的に硫黄を湿らすことを可能にする。適切な結合剤の例として、ペンシルバニア州フィラデルフィア所在のエルフ・アトケム社によるKynarや、ポリテトラフルオロエチレン分散剤、（例えば分子量が約900kの）ポリエチレンオキシドなどが挙げられる。他の添加物としては、基本骨格に二硫化物の結合を利用した、電気活性的な有機硫黄化合物などが挙げられる。電気化学エネルギーは、化合物の基本骨格にある二硫化物の結合を、可逆的に壊すことによって生成される。二硫化物の結合は、充電中に修復される。本発明において使用するのに適した有機硫黄化合物の例が、De Jongheらによる米国特許第4,833,048号および第4,917,974号と、Viscoらによる米国特許第5,162,175号とに、記載されている。

る。

【0118】

本発明によるリチウム-硫黄電池セル（およびここで開示された他の電池セル）は、充放電式の「二次」電池であることが好ましい。一度しか放電されない一次電池と異なり、本発明による二次電池は、充電と放電のサイクルを少なくとも2回以上繰り返す。本発明による二次電池は、少なくとも50のサイクルを繰り返す。このとき、各サイクルにおける硫黄の利用率（放電サイクル中に、硫黄出力1675 mA h / g に対する割合として計測）は、少なくとも約10%である。さらには、50以上のサイクルの硫黄利用率が、最低でも約20%以上であることが好ましい（約30%以上であることが最も好ましい）。あるいは、本発明による二次電池がサイクルを少なくとも2回繰り返す場合に、各サイクルの硫黄利用率が、正電極において50%以上を達成しても良い。

【0119】

実施例：

実施例1～3では、PET（テレフタル酸ポリエチレン）基板上のKynar膜の滑らかな表面に、LiPONガラス電解質を付着させる。ガラス電解質を付着させた後は、ガラス/Kynar/PETラミネートの上にアルミニウム膜を蒸着させる。次いで、ステンレス鋼の電流コレクタ上にプレスされたリチウム箔を、リチウムとアルミニウムとが互いに表面を接しあうように、アルミニウム／ガラス/Kynar/PET構造と結合させる。そして、こうして得られた構造を、2枚のガラス板の間に挟んでクランプ（締め付けて固定）する。リチウム電極全体からアルミニウムへとリチウム原子が拡散すると、リチウム電極とLiPON層との間に、リチウムアルミニウム合金からなる薄い層が形成される。

【0120】

この工程からは、引例として本明細書に組み込み済みの米国特許出願第09/139,601号に記載された工程では実現できない大きなメリットを、いくつか得ることができる。先ず第1に、合金の形成によって、ガラス電解質にリチウムが非常に良く粘着するようになるので、PET基板を、LiPONのガラス層を破損させることなく剥がすことが可能になる。リチウムアルミニウム合金は、

純リチウムほど化学的に活性ではないので、ガラス層に何らかのピンホールが空いている場合に、リチウムが電解質からの酸化種と反応しないように、さらなる保護機能を提供することができる。このような構成を使用すると、ガラス層の上にリチウムを真空付着させ、付着されたこのリチウム層を真空チャンバの中で電流コレクタ上のリチウム層に結合させる必要が、回避される。リチウムを真空付着させるこの工程は、より複雑度が低い、アルミニウムを真空付着させる手続きで置き換えられる。真空チャンバの中で2つのリチウム表面を結合させる工程は、リチウム箔をアルミニウム層に結合させる手続きで置き換えられる。この手続きは、アルゴンで満たされたグローブボックスの中で、あるいはリチウム電池製造の標準装備である乾燥室の中でも行うことができる。

【0121】

実施例1：

本実施例では、リチウム箔に接合させるものとして、LiPON/Kynar/PE Tのサンプルを使用する。まず、Kynarを、PE Tキャリアの上に押し出し加工する。次に、LiPONの絶縁層を、Kynar層の上にスパッタリングする。こうして得られるLiPON、Kynar、およびPE Tの厚さは、それぞれ約200ナノメートル、4ミクロン、および25ミクロンである。次に、このサンプルを、アルゴンで満たされたグローブボックスに移す。そして、アルゴテック (Argo-Tech Co.、カナダ) による厚さ125マイクロメートルのリチウム箔を、ステンレス鋼からなる電流コレクタの上にプレスし、リチウムとLiPONとが互いに表面を接し合うように、LiPON/Kynar/PE T構造に結合させる。これらの膜は、2枚のガラス板の間に挟んでクランプされた状態で、約2日間のあいだ室温で保管される。保管後は、上記構造の固定を外し、PE T層が最上部にくるように上下を逆転させる。次いで、ピンセットを使用してPE T層を剥ぎ取る。ところが、LiPONとリチウムとの接着力が非常に小さいため、LiPONとリチウムとの接合を維持しつつPE Tキャリアを剥がすのは難しい。

【0122】

実施例2：

厚さ約150ナノメートル（0.15ミクロン）のアルミニウム薄膜を、実施例1で上述した方法で調製されたLiPON/Kynar/PETのサンプルの上に蒸着させる。次に、こうして得られたサンプルを、アルゴンで満たされたグローブボックスに移す。続いて、アルゴテック（Argo-Tech Co. , カナダ）による厚さ125マイクロメートルのリチウム箔を、ステンレス鋼からなる電流コレクタの上にプレスし、リチウムとアルミニウムとが互いに表面を接し合うように、Al/LiPON/Kynar/PET構造に結合させる。そして、これらの膜を、2枚のガラス板の間に挟んでクランプした状態で、室温で保管する。透明なPET/Kynar/LiPONサンプルを通して、リチウムアルミニウム合金の形成がモニタリングされる。滑らかなアルミニウム層の対光反射率は非常に高く、それに比べてLiAl合金の反射率はかなり低いので、反射率の降下が観測されたら、それは合金の形成に対応している。まもなく、反射率が低いグレーのリチウムアルミニウム合金の形成が観測され、約1時間後には、表面領域の約95%が完全に合金化される。リチウムのうち孤立した部分や周囲の部分は、クランプ時の圧力や膜の厚さの不均一が原因で、室温で最大2日間保管した後も、大きく合金化されない状態のままである。合金化の工程を向上させるために、上記構造を加熱し、グローブボックスのオープンの中で55度で1日保管する。こうして、より均一性の高い合金が得られる。保管後は、上記構造を室温まで冷却して固定を外し、PET層が最上部にくるように上下を逆転させる。そして、ピンセットを使用してPET層を剥ぎ取る。こうして得られるLiPON/Kynar/LiAl-Liのラミネートは、非常に接着性に優れており、ガラス層への目だった損傷もない。

【0123】

実施例3：

接合の工程を室温で1時間実施すること以外は、実施例2と同様の手続きをとった。55度の温度で余分に保管することはしなかった。このため、アルミニウムの接合層を利用しないということ以外は、実施例1と同様の手続きで接合を行った。こうして得られた接合は、実施例2ほど優れたものではなかったが、（アルミニウムを使用しなかった）実施例1よりはかなり良かった。

【0124】

実施例4：

リチウム／LiPON／Kynar／PETとリチウム／Cuの2タイプのサンプルを作成する。第1のタイプであるLi／LiPON／Kynar／PETは、先ずKynarをPETキャリアの上に押し出し加工し、次いでLiPONの絶縁層をKynar層の上にスパッタリングし、最後にリチウムをLiPONの上に蒸着させることによって作成される。こうして得られるリチウム、LiPON、Kynar、およびPETの厚さは、それぞれ約3ミクロン、約200ナノメートル、約4ミクロン、および約25ミクロンである。第2のタイプであるLi／Cuは、銅箔の上にリチウムを蒸着させることによって作成される。こうして得られるリチウムおよびCuの厚さは、それぞれ8ミクロンおよび17ミクロンである。

【0125】

乾燥室において、2つのサンプルを接合させる。すなわち、2つのリチウムが互いに表面を接しあうように、Cu／LiのサンプルとLi／LiPON／Kynar／KETのサンプルとを結合させる。この際に、加熱と加圧の条件の様々な組み合わせを使用した。すなわち、(1) 6,000 psiまで一軸加圧し、次いで夜通し60度に過熱する、(2) 170度の温度（リチウムの融点に近い温度）に達するまで20 psiで加圧し続ける、そして(3) 20,000 psiの高圧で圧延する、の3通りである。どの条件で実施しても、Li-Li結合は形成されない。Li-Liの両面が接合されないと、LiPONを損傷させることなくPETを取り除くことができない。

【0126】

実施例5：

実施例4で説明したリチウム／LiPON／Kynar／PETのサンプルを、Li／ステンレス鋼（SS）のサンプルとともに使用する。Li／SSのサンプルは、アルゴテック（Argo-Tech Co.，カナダ）による厚さ125ミクロンのリチウム箔を、ステンレス鋼からなる電流コレクタの上にプレスすることによって作成される。

【0127】

乾燥室において、厚さ約0.8ミクロンの薄いアルミ箔を、Li/LiPON/Kynar/PETとLi/SSとの間に挟む。こうして得られる構造：PET/Kynar/LiPON/Li/Al/Li/SSを、液圧プレスによって6,000psiまで2時間プレスする。滑らかなアルミニウム層の対光反射率は非常に高く、それに比べてLiAl合金の反射率はかなり低いので、反射率の降下が観測されたら、それは合金の形成に対応する。LiAl合金の形成は、透明なPET/Kynar/LiPONのサンプルを通してモニタリングすることができる。滑らかなアルミニウム層の対光反射率は非常に高く、それに比べてLiAl合金の反射率はかなり低いので、反射率の降下は、合金形成の完了に対応する。圧縮後には、低反射率のグレーのLiAl合金の形成が観測される。表面領域の約95%が完全に合金化される。リチウムのうち孤立した部分や周囲の部分は、クランプ時の圧力や膜の厚さの不均一が原因で、さらに加圧しても合金化されないまま残る。合金化の工程を向上させるために、上記構造を加熱し、グローブボックスのオープンの中で、60度で夜通し保管する。こうして、より均一性の高い合金が得られる。保管後は、上記構造を室温まで冷却し、PET層が最上部にくるように上下を逆転させる。そして、ピンセットを使用してPET層を剥ぎ取る。こうして得られるKynar/LiPON/Li-Al-Li/SSのラミネートは、非常に接着性に優れ、ガラス層への目だった損傷もない。

【0128】

こうして得られたKynar/LiPON/Li-Al-Li/SSのラミネートを負電極として使用して、電気化学的な電池を作成する。そして、オクラホマ州タルサ所在のマッコール社(Maccor Inc.)によるシリーズ4000の電池テストシステムを使用して、この電池の評価を行う。これらの電池は、0.5mA/cm²の電流密度で、1.8ボルトのカットオフ電圧まで放電された。蒸着された3ミクロンのリチウムの(LiPON含有ラミネートの中における)容量は、理論的に約0.6mAh/cm²である。これらの電池は、第1回目の放電で7mAh/cm²を超える量だけ放電され、Li-Li結合の電気化学的な透明度が立証された。続く充電および放電においても、6mAh/cm²を超える

放電容量が示された。ここで、ステンレス鋼からなる層には、LiPONラミネート中に存在するリチウムの40倍を超える量のリチウムが含まれることに、注意が必要である。

【0129】

実施例6：

LiPON/Alのサンプルは、厚さ4ミクロンのアルミ箔の上にLiPONをスパッタリングすることによって作成される。次いで、このサンプルを乾燥室に移す。アルゴテック (Argo-Tech Co. , カナダ) による厚さ125マイクロメートルのリチウム箔を、ステンレス鋼からなる電流コレクタの上にプレスし、こうして得られた構造を、さらに、リチウムとアルミニウムとが互いに表面を接し合うように、LiPON/Al構造に結合させた。そして、実施例4で説明したのと同様な条件のもとで、これらの膜を加圧および過熱した。アルミニウムとリチウムは容易に合金を形成するので、こうして得られたLiPON/Al/Liラミネートは、非常に優れた接着性を示した。

【0130】

その他の実施形態：

以上では、本発明および現時点において好ましい幾つかの実施形態を取り上げて説明した。しかしながら、当業者ならば、本発明に関して様々な変更形態および変形形態を考え付くことができると予想される。例えば、本発明によって、1997年11月11日付けで発行された米国特許第5,686,201号「RECHARGEABLE POSITIVE ELECTRODES (充電式の正電極)」と、1999年3月16日付けで発行された米国特許第5,882,812号「OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES (充電式電池の過放電に対する保護システム)」に記載されるように、過充電に対する保護を提供しても良い。このような変更形態および変形形態も、添付した特許請求の範囲の範囲内に包括される。

【0131】

本明細書において取り上げた参考資料の記載内容を、全て、引例として本明細書に組み込むものとする。

【図面の簡単な説明】

【図1 A】

ポリマーまたはガラスの絶縁層の上に箔状の接合層を設けられた、事前に形成される絶縁層ラミネートを示した図であり、絶縁層がキャリアの上に設けられている様子を示す説明図。

【図1 B】

図1 Aに示した絶縁層ラミネートの箔状接合層の上にリチウム層が形成された本発明の1実施形態のリチウム電極を示した説明図。

【図2 A】

事前に形成された電流コレクタ上のリチウム層が、絶縁層ラミネート上の箔状接合層に接合された本発明の好ましい1実施形態のリチウム電極を示した説明図。

【図2 B】

絶縁層および箔状接合層に加えて電池電解質層を有した事前に形成されたラミネートに、第2の実施形態によるリチウム層を接合させた本発明の別の好ましい1実施形態のリチウム電極を示す説明図。

【図2 C】

絶縁層ラミネートに絶縁層と接合層と活性金属層とが含まれる1実施形態を示した説明図。

【図2 D】

電極／ラミネート構造に、絶縁層と、第1の活性金属層と第2の活性金属層とにサンドイッチされた接合層と、が含まれる1実施形態を示した説明図。

【図2 E】

図2 Dに示された構造を形成するための1の方法を示した説明図。

【図2 F】

図2 Dに示された構造を形成するための1の方法を示した説明図。

【図2 G】

図2 Dに示された構造を形成するための1の方法を示した説明図。

【図2 H】

図2 Dに示された構造を形成するための1の方法を示した説明図。

【図21】

別体に形成された滑らかな接合層の上に絶縁層を直接形成する別の1実施形態を示した説明図。

【図3】

本発明による電極を使用して形成される電池を示したブロック図。

【符号の説明】

- 10…リチウム電極
- 12…剥離層
- 14…ウェブキャリア
- 16…単一イオンの導体
- 17…接合層
- 18…リチウム層
- 20…電流コレクタ
- 200…リチウム電極
- 202…リチウムラミネート
- 204…絶縁層ラミネート
- 206…接合層
- 208…電流コレクタ
- 210…リチウム層
- 254…電解質ラミネート
- 256…電解質層
- 258…絶縁層
- 260…接合層
- 262…キャリアウェブ
- 264…絶縁層ラミネート
- 266…基板
- 268…絶縁層
- 270…接合層
- 272…活性金属層

274…活性金属層
278…接合層
280…第1の活性金属層
282…第2の活性金属層
290…ラミネート／電極構造
292…絶縁層
294…（箔状の）接合層
296…絶縁層ラミネート
298…活性金属層
308…絶縁層
310…セル
312…負の電流コレクタ
314…負電極
316…電解質領域
318…正電極
320…正の電流コレクタ

【図1A】

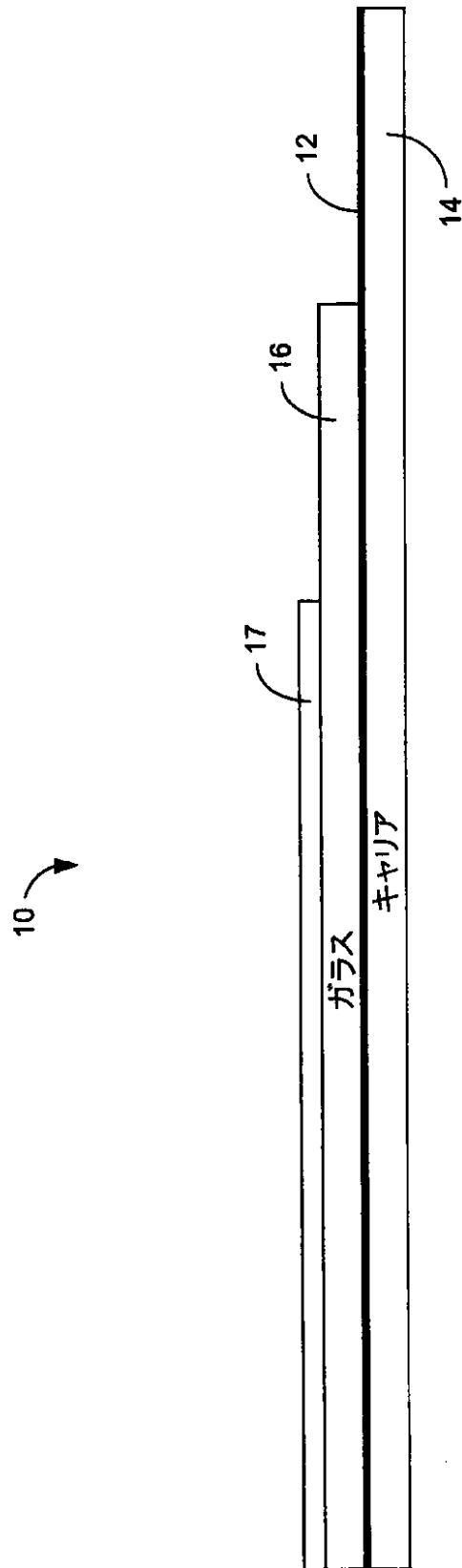


Figure 1A

【図1B】

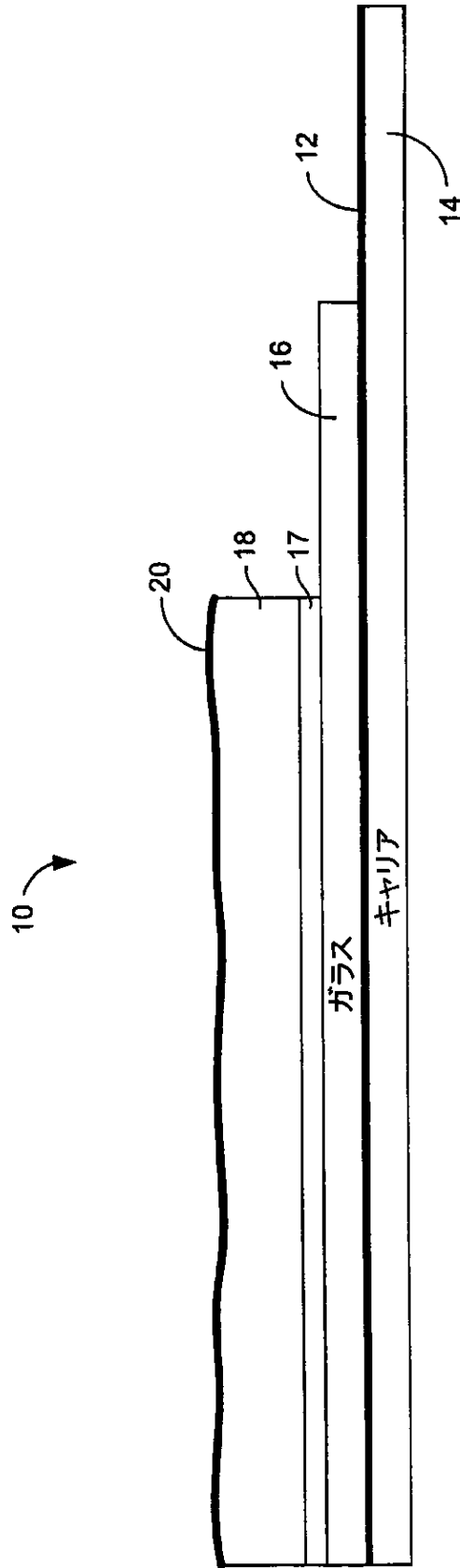


Figure 1B

【図2B】

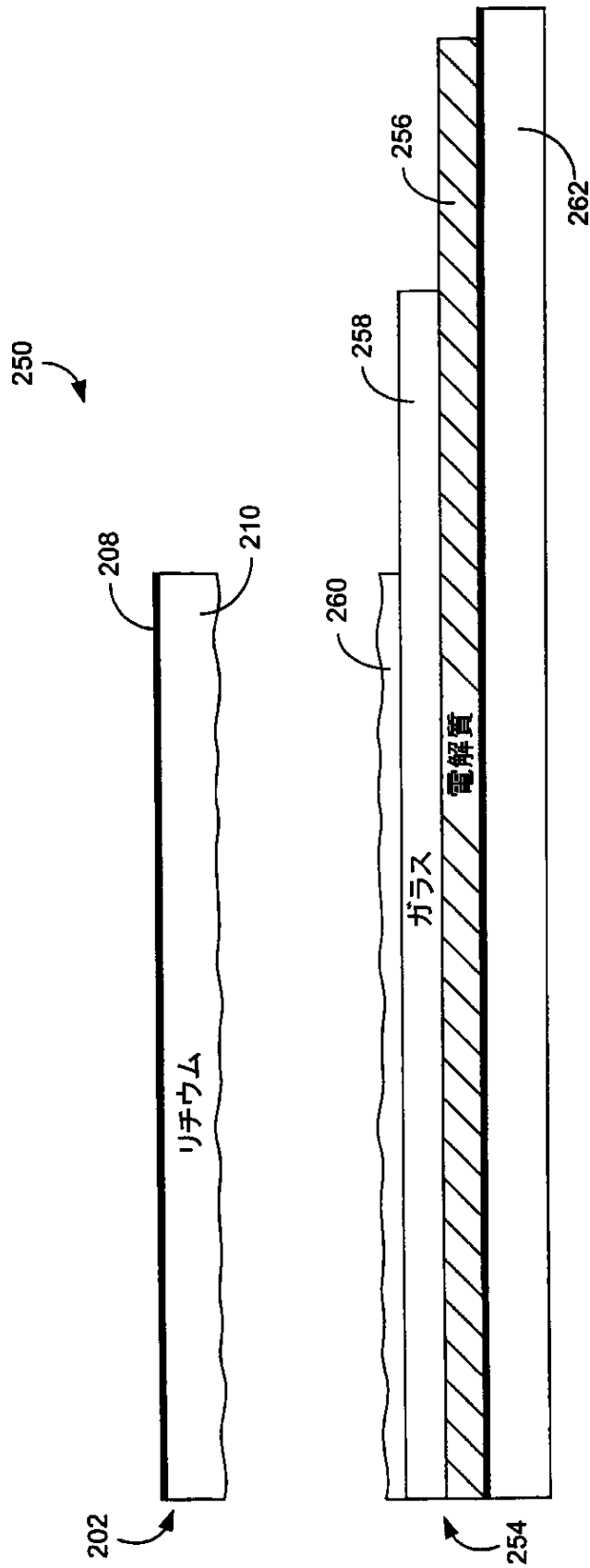


Figure 2B

【図2C】

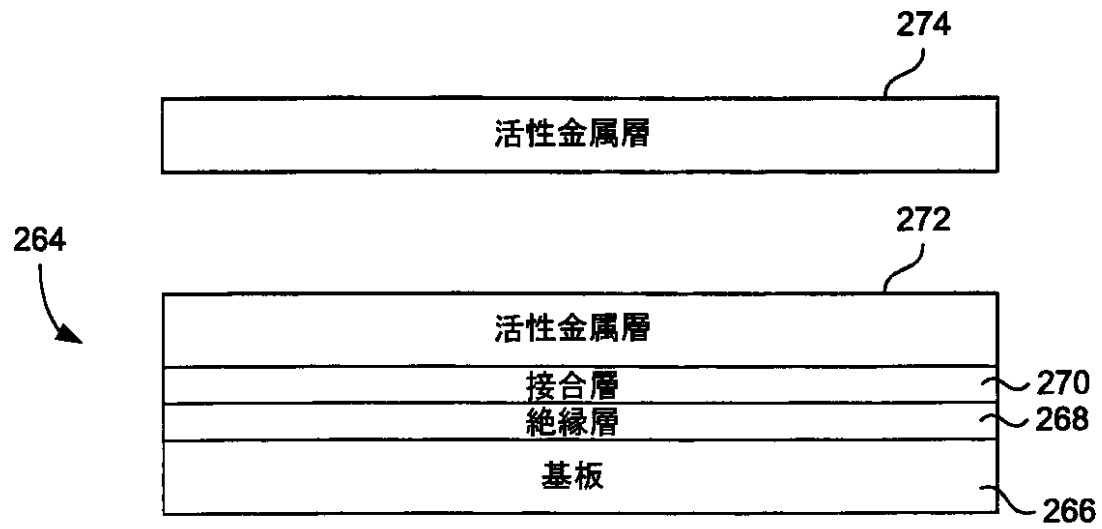


Figure 2C

【図2D】

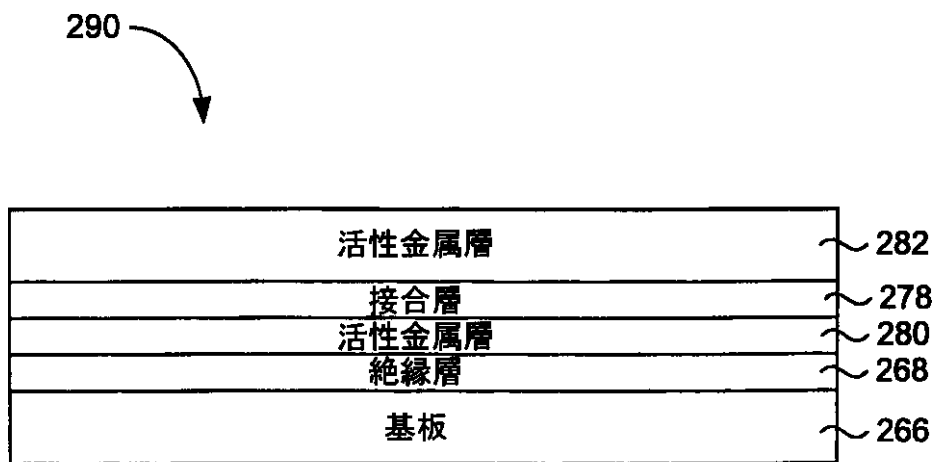


Figure 2D

【図 2 E】

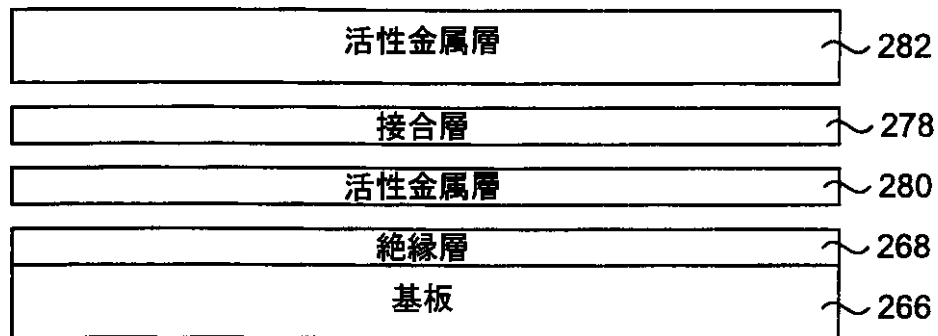


Figure 2E

【図 2 F】

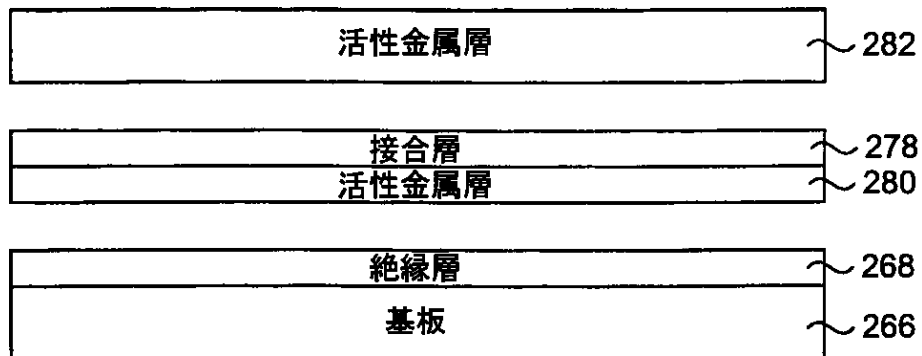


Figure 2F

【図 2 G】

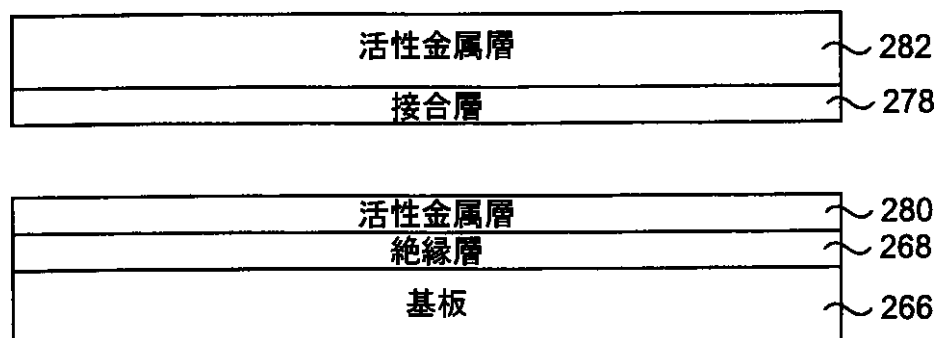


Figure 2G

【図2H】

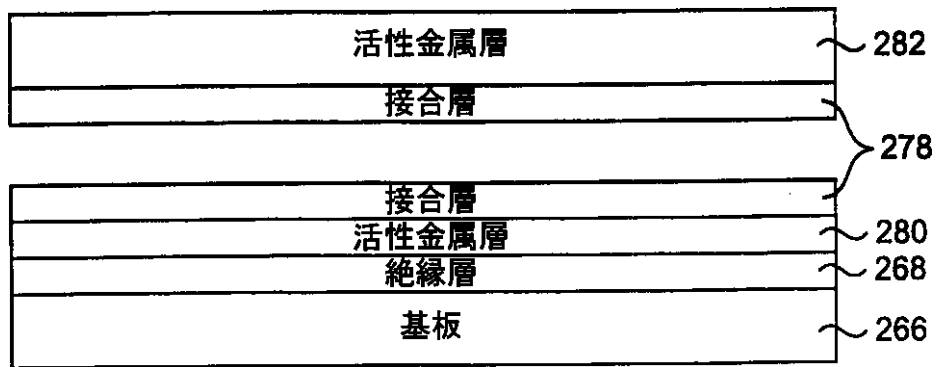


Figure 2H

【図2I】

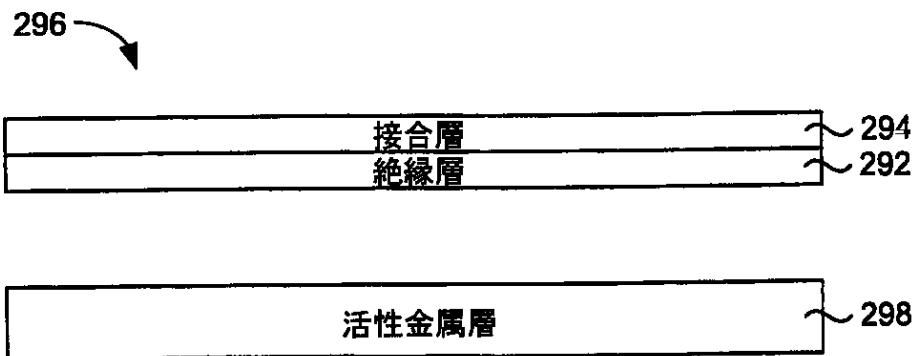


Figure 2I

【図3】

310

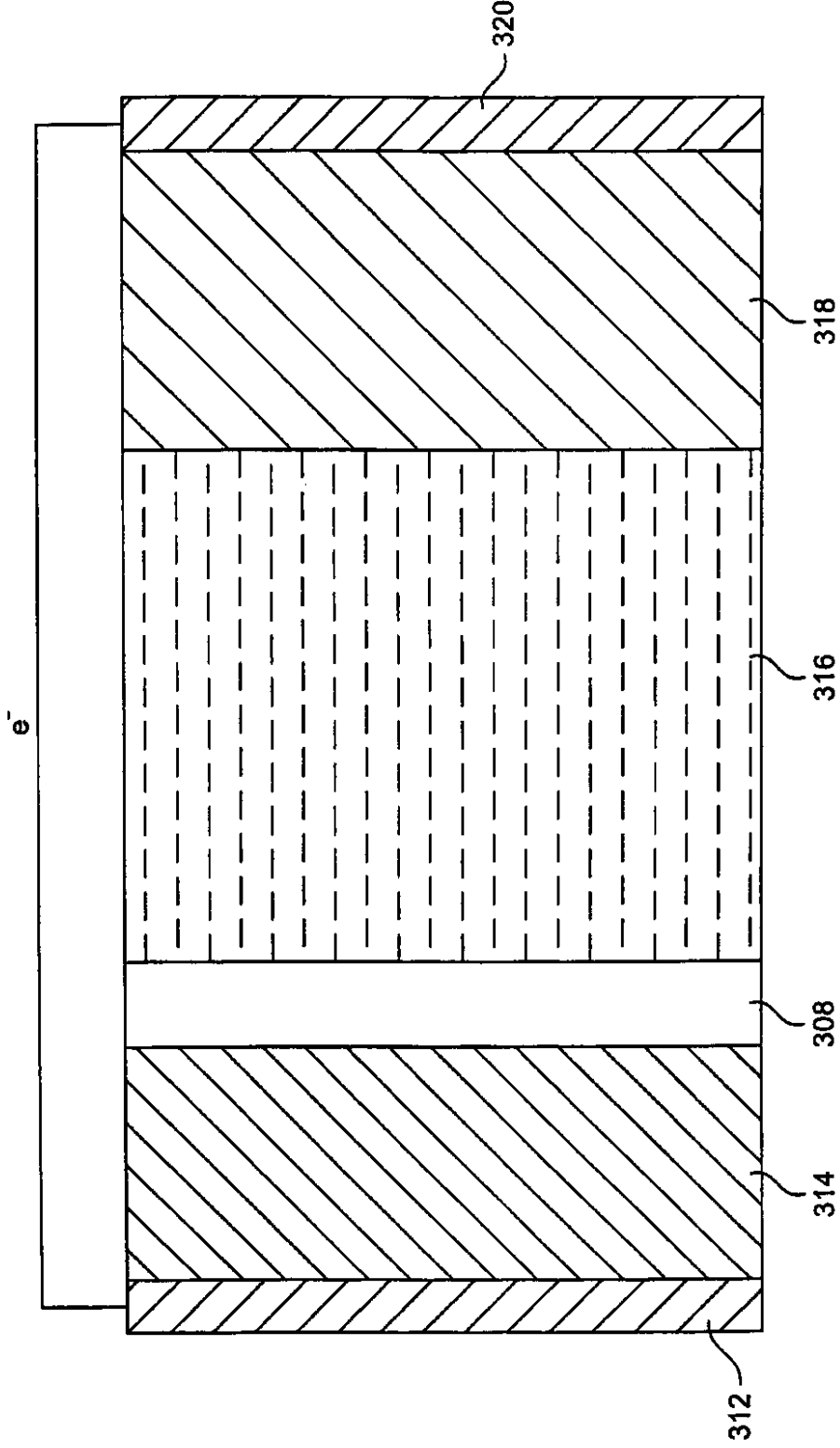
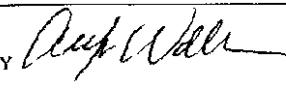


Figure 3

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US00/29732 |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01M 4/04, 4/40, 4/66 US CL : 429/ 231.95, 232; 29/ 2, 623.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/ 231.95, 232; 29/ 2, 623.1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST 2.0 | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5,648,187 A (SKOTHEIM) 15 July 1997, claims 1-41 | 24-26, 48-49, 53-54 |
| X | US 5,314,765 A (BATES) 24 May 1994, col. 2, claims. | 27-31, 34, 37-39, 40, 44-47 |
| Y | US 5,409,786 A (BAILEY) 25 April 1995, claims. | 32, 33 |
| Y | US 4,981,672 A (DE NEUFVILLE et al.) 01 January 1991, claims. | 35, 36, 41, 50, 52 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 26 JANUARY 2001 | | Date of mailing of the international search report 20 MAR 2001 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer MARK RUTHKOSKY  Telephone No. (703) 308-0651 |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ヴィスコ・スティーブン・ジェイ.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94703
バークレイ, カリフォルニア・ストリート, 2336

(72)発明者 デイヤンゲ・ルートガード
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94549
ラファイエット, アカレーンズ・ロード, 910

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AK11 AL04 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 CJ05 DJ07
EJ01 EJ05 EJ12 HJ04
5H050 AA01 BA17 BA18 CA17 CB05
DA03 DA04 DA07 DA08 DA11
EA12 FA02 GA22 GA24 HA04
HA17