

(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2002-504741

(P2002-504741A)

(43) 公表日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/12	H 0 1 M	4/12 F 5 H 0 1 7
	4/04		4/04 A 5 H 0 2 4
	4/62		4/62 Z 5 H 0 2 9
	4/66		4/66 A 5 H 0 5 0
	6/14		6/14 A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-532875(P2000-532875)
(86) (22) 出願日 平成11年2月17日 (1999.2.17)
(85) 翻訳文提出日 平成12年8月18日 (2000.8.18)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 3 3 3 5
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 3 0 3 4
(87) 国際公開日 平成11年8月26日 (1999.8.26)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 7 5 , 0 1 7
(32) 優先日 平成10年2月18日 (1998.2.18)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 3 9 , 6 0 3
(32) 優先日 平成10年8月25日 (1998.8.25)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

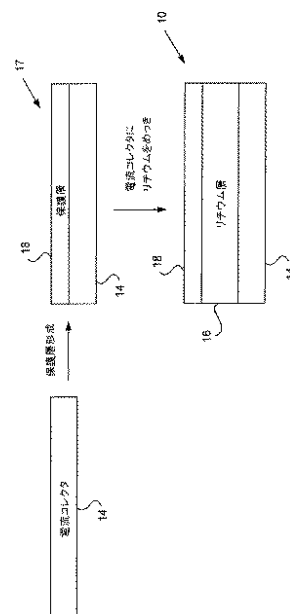
(71) 出願人 ポリプラス バッテリー カンパニー
PolyPlus Battery Co
m p a n y
アメリカ合衆国 94710 カリフォルニア
州 パークレー フィフス ストリート
2431 スイート ビー
(72) 発明者 ツウ、メイーイン
アメリカ合衆国 94611 カリフォルニア
州 オークランド フェアレーン ドライ
ブ 6069
(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護被覆下で金属負電極をめっきする方法

(57) 【要約】

保護層をもつリチウム電極の形成方法は、リチウムイオン伝導性保護層 (18) と「電極プリカーソル」の電流コレクタ (14) との間にあるめっき用リチウム (16) を使用する。電極プリカーソルは電流コレクタの極めて滑らかな表面上に保護層をデポジットすることで形成される。保護層はリチウムりんオキシニトライド等のガラスで、電流コレクタは銅シートのような導電シートである。めっき中、リチウムイオンは保護層とリチウム金属板を通り、電流コレクタの表面に移動する。得られる構造は、保護付きリチウム電極である。一様なリチウムめっきを容易にするために、電極プリカーソルは、電流コレクタを覆う「ウェットティング層」を有してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属電極の形成方法であって、

(a) 電気化学セル内にアルカリ金属電極プリカーソルを設けるステップであって、前記電極プリカーソルは電流コレクタと、アルカリ金属のイオンに伝導する単イオン導体である本質的に耐性のある層を形成するガラス状または無定形の保護層とを含むステップと、

(b) 前記保護層を通してアルカリ金属をめっきし、前記電流コレクタと前記保護層の間に前記アルカリ金属の層を形成して前記アルカリ金属電極を形成するステップと、
を含む方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、前記アルカリ金属電極プリカーソルは、さらに、前記電流コレクタと前記保護層の間に設けられ、かつ前記電流コレクタと前記保護層に密着するウェットティング層を含み、前記ウェットティング層は、(i) 前記単イオン導体によって伝導されたアルカリ金属イオンを挿入し、または(ii) 前記単イオン導体によって伝導されたイオンを有するアルカリ金属と合金を形成する方法。

【請求項3】 請求項1に記載の方法において、前記電気化学セルは放電された電池であり、電極を形成するために前記アルカリ金属をめっきすることは、初期充電処理である方法。

【請求項4】 請求項3に記載の方法において、前記電池は一次電池である方法。

【請求項5】 請求項3に記載の方法において、さらに、アルカリ金属をめっきして前記アルカリ金属電極を形成する前に、前記放電された電池を搬送するステップを含む方法。

【請求項6】 請求項1に記載の方法において、さらに、(c) 前記電気化学セルから前記アルカリ金属電極を取り除くステップを含む方法。

【請求項7】 請求項6に記載の方法において、さらに、(d) 前記アルカリ金属電極を含む電池を組み立てるステップを含む方法。

【請求項8】 請求項1に記載の方法において、前記アルカリ金属電極は、

リチウムマンガン二酸化物電池、リチウム(CF)_x電池、リチウムチオニル塩化物電池、リチウム硫黄二酸化物電池、リチウム鉄硫化物電池(Li/FeS₂)、リチウムポリアニリン、およびリチウムよう素電池から成るグループから選択される一次電池に設けられる方法。

【請求項9】 請求項1に記載の方法において、前記アルカリ金属電極は、リチウム-硫黄電池、リチウムコバルト酸化物電池、リチウムニッケル酸化物電池、リチウムマンガン酸化物電池、およびリチウムバナジウム酸化物電池から成るグループから選択される二次電池に設けられる方法。

【請求項10】 アルカリ金属電極プリカーソルであって、
電流コレクタと、
アルカリ金属のイオンの伝導するイオン導体である本質的に耐性のある層を形成するガラス状または無定形の保護層と、
前記電流コレクタと記保護層の間でかつ前記電流コレクタと記保護層に密着して設けられるウェットティング層であって、(i) 前記イオン導体によって伝導されたアルカリ金属イオンを挿間し、または(ii) 前記イオン導体によって伝導されたイオンを有するアルカリ金属と合金を形成する前記ウェットティング層と、
を備えたアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項11】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記電流コレクタは金属の層であるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項12】 請求項11に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記金属は銅、ニッケル、ステンレス鋼、または亜鉛から成るグループから選択されるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項13】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記電流コレクタは金属被覆されたプラスチックのシートであるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項14】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記ウェットティング層は、前記アルカリ金属と合金を形成する物質を含むアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項15】 請求項14に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおい

て、前記ウェットティング層の物質は、珪素、マグネシウム、アルミニウム、鉛、銀、または錫から成るグループから選択されるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項16】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記ウェットティング層は、前記アルカリ金属のイオンを挿間する物質を含むアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項17】 請求項7に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記ウェットティング層の物質は、炭素、チタン硫化物、または鉄硫化物から成るグループから選択されるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項18】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記保護層はリチウムイオンを伝導するアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項19】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記保護層は、リチウム・シリケート、リチウム・ボレート、リチウム・アルミネート、リチウム・フォスフェート、リチウム・フォスフォラス・オキシナイトライド、リチウム・シリコスルファイド、リチウム・ボロスルファイド、リチウム・アルミノスルファイド、およびリチウム・フォスフォスルファイドの内の少なくとも一つを含むアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項20】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記保護層の厚さは、約50オングストロームと5マイクロメートルとの間であるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項21】 請求項20に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記保護層の厚さは、約500オングストロームと2000オングストロームとの間であるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項22】 請求項10に記載のアルカリ金属電極プリカーソルにおいて、前記保護層の伝導率は、約 $10^{-8}(\text{ohm-cm})^{-1}$ と約 $10^{-2}(\text{ohm-cm})^{-1}$ との間であるアルカリ金属電極プリカーソル。

【請求項23】 電池であって、

- a) 充電下で可動アルカリ金属イオン源を含む正電極と、
- b) アルカリ金属負電極に対するプリカーソルであって、
電流コレクタ、

アルカリ金属のイオンの伝導するイオン導体である本質的に耐性のある層を形成するガラス状または無定形の保護層、および

前記電流コレクタと記保護層の間に前記電流コレクタと記保護層に密着して設けられ、(i) 前記イオン導体によって伝導されたアルカリ金属イオンを挿入し、または(ii) 前記イオン導体によって伝導されたイオンを有するアルカリ金属と合金を形成するウェットティング層、を含む前記プリカーソルと、

c) 電解質と、
を備えた電池。

【請求項24】 請求項23に記載の電池セルにおいて、前記アルカリ金属はリチウム及びナトリウムの少なくとも1つを含む電池セル。

【請求項25】 請求項23に記載の電池セルにおいて、前記保護層は、リチウム・シリケート、リチウム・ボレート、リチウム・アルミネート、リチウム・フォスフェート、リチウム燐窒化物、リチウム・シリコスルファイド、リチウム・ボロスルファイド、リチウム・アルミスルファイド、およびリチウム・フォスフォスルファイドの内の少なくとも一つを含む電池セル。

【請求項26】 請求項23に記載の電池セルにおいて、前記保護層の厚さは、約50オングストロームと3000オングストロームとの間である電池セル。

【請求項27】 請求項23に記載の電池セルにおいて、前記電解質は液体電解質である電池セル。

【請求項28】 請求項23に記載の電池セルにおいて、前記電解質は重合体電解質またはゲル電解質である電池セル。

【請求項29】 請求項23に記載の電池において、前記正電極は、前記アルカリ金属の硫化物、前記アルカリ金属の多硫化物、および前記硫化物と前記多硫化物との組み合わせから成るグループから選択される電気化学的活性物質を含む電池。

【請求項30】 請求項23に記載の電池において、前記電池は、リチウム・マンガン二酸化物電池、リチウム(CF)_x電池、リチウム・チオニル塩化物電池、リチウム硫黄二酸化物電池、リチウム鉄硫化物電池(Li/FeS₂)

、リチウム・ポリアニリン、およびリチウム元素電池から成るグループから選択される一次電池である電池。

【請求項31】 請求項23に記載の電池において、前記電池は、リチウム-硫黄電池、リチウム・コバルト酸化物電池、リチウム・ニッケル酸化物電池、リチウム・マンガン酸化物電池、およびリチウム・バナジウム酸化物電池から成るグループから選択される二次電池である電池。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は、電池に使用する陰電極（例えば、リチウム-硫黄電池に使用されるリチウム電極）に関する。本発明は、特に、薄いガラス状または無定形の保護層を有するアルカリ金属電極の形成方法に関する。

【0001】

理論上、アルカリ金属電極には、極めて高いエネルギー密度の電池を提供できるものがある。リチウムの当価重量が低いことが、リチウムを電池用電極として特に魅力的なものとしている。従来の電池で標準的に使用されるニッケルやカドミウムに比して、リチウムは単位体積あたりに供給するエネルギーが高い。残念ながら、再充電可能なリチウム金属電池はまだ市場において成功していない。

【0002】

リチウム金属電池が再充電可能ではないのは、主に電池サイクルの問題に起因する。電池の充電と放電の繰返しサイクル中に、電解液を通して、リチウム金属電極からリチウムの樹脂状結晶が次第に成長し、最終的には正電極に接触する。これは電池内に短絡を生じ、比較的僅かなサイクルの後には電池が使用不能になる。このサイクル中に、リチウム電極は苔状のデポジットを生ずる可能性もあり、これは陰電極から移動し、電池の容量を減少させる可能性がある。

【0003】

液状電解液システム内のリチウムのサイクル上の弱点に対して、リチウムの陰電極の電解液に触れる側を、「保護層」で被覆することが提案されている。このような保護層はリチウムイオンを伝導せねばならないが、同時に、リチウム電極表面と電解液全体とが接触しないようにせねばならない。保護層を形成する多くの技術は不成功である。

【0004】

リチウム金属とそれに接触する電池の電解液の化合物との反応によってリチウム金属保護層をインシツで（その部位で）形成することも考えられている。このインシツでの殆どの保護膜は、電池が組み立てられた後に、化学変化を制御しながら成長される。一般に、この種の膜は、多孔性の組成をもち、電解液が裸のリ

チウム金属表面に浸透するのを許容する。したがって、この膜はリチウム電極の保護に適していない。

【0005】

予め形成されたリチウム保護層が各種考案されている。例えば、米国特許第5,314,765号（ベイツに付与、1994年5月24日）は、スパッタによるリチウム-りんオキシナイトライド（LIPON（リボン））またはその関連物質の薄膜を含むリチウム電極を形成するためのエクスシツでの（外部形成での）技術を記載している。リPONはガラス状の単イオン導体（リチウムイオンを伝導する）であり、シリコン上に形成され集積回路に電力を与えるのに使用される固体リチウムマイクロバッテリー用のポテンシャル電解液として研究されているものである（ベイツ等に付与された米国特許第5,597,660号、第5,567,210号、第5,338,625号、第5,512,147号を参照）。

【0006】

保護されたリチウム電極形成のためのインシツとエクスシツの両技術では、保護層を形成するためのリチウムは滑らかで清浄でなければならない。不幸なことに、市場で入手できる殆どのリチウムは、所望の保護層の厚さと同程度の表面の粗さがある。つまり、リチウム表面には、保護層の厚さと同程度または殆ど同程度の突起や亀裂がある。その結果、殆どのデポジション処理では、リチウム表面に密着したギャップのない保護層を形成できない。

【0007】

従って、リチウム電池技術は、リチウム陰電極を保護するための効果的な手法を有していない。

発明の概要

本発明は、保護層をもつ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。活性金属とは、電極として使用されたときに保護層により益を得る金属である。この方法は、「電極プリカーソル」上の電流コレクタと保護層との間に活性金属をメッキすることを含む。電極プリカーソルは、電流コレクタの非常に滑らかな表面上に保護層をデポジットすることで形成される。保護層がデポジットされる表面は極めて滑らかなので、保護層は厚いリチウム金属上に直接デポジッ

トされるよりも、より高品質になる。メッキ処理中、活性金属イオンは保護層内を通過して移動し、活性金属層が電流コレクタの表面上にメッキされる。結果としての構造は、保護付き活性金属電極である。均一なメッキを容易とするために、電極プリカーソルは、電流コレクタを覆う「ウェットティング層」を含んでもよい。

【0008】

本発明の一観点によれば、アルカリ金属電極形成方法が提供される。この方法は以下を特徴とする。即ち、(a) 電気化学セル内にアルカリ金属電極プリカーソルを設けるステップである。この電極プリカーソルは電流コレクタと、アルカリ金属のイオンの伝導する単イオン導体である本質的に耐性のある層を形成するガラス状または無定形の保護層とを含み、(b) 前記保護層を通してアルカリ金属をめっきし、前記電流コレクタと前記保護層の間に前記アルカリ金属の層を形成して前記アルカリ金属電極を形成するステップ。望ましくは、アルカリ金属電極プリカーソルは、さらに、前記電流コレクタと前記保護層の間に設けられ、かつ前記電流コレクタと前記保護層に密着するウェットティング層を含む。このウェットティング層は、電流コレクタ上にアルカリ金属をデポジットするのも容易にする。留意されたいのは、電流コレクタは、典型的には、アルカリ金属に対して不活性で、そのため、良好なめっき表面を提供しない。多くの場合、アルカリ金属は表面上に不均一にめっきされる。望ましい実施例では、ウェットティング層は、(i) 前記単イオン導体によって伝導されたアルカリ金属イオンを挿入し、または(ii) 前記単イオン導体によって伝導されたイオンを有するアルカリ金属と合金を形成する。

【0009】

アルカリ金属はインシツまたはエクスシツでメッキされてよい。インシツの場合、電池は電極プリカーソルと、電解液および正電極を含むその他の電池要素から組み立てられる。電極プリカーソルは初期充電によってアルカリ金属電極に変換される。この充電では、リチウムは正電極からメッキされる。電池は一次電池または二次電池でよい。メッキ処理前に、上記電池は自由なアルカリ金属を含まない。これにより、搬送が安全になり貯蔵寿命が延びる。電池セルの使用の準備

が整ったときのみ、初めて電池が充電されてアルカリ金属電極が形成される。この後にのみ、電池は自由なアルカリ金属を含む。

【0010】

エクスシツの場合、電極は電解槽内で形成される。この電解槽は、電池が最終的に組み立てられる電池セルと切り離されている。その後、電極は電解槽から取りだされて、電池に組み込まれる。

【0011】

本発明は、アルカリ金属電極プリカーソルにも関係する。このカーソルは以下を特徴とする。即ち、(a) 電流コレクタと、(b) アルカリ金属のイオンの伝導するイオン導体である本質的に耐性のある層を形成するガラス状または無定形の保護層と、(c) 前記電流コレクタと記保護層の間に設けられ、かつ前記電流コレクタと記保護層に密着するウェットティング層とを含む。本発明の方法の観点に説明したように、このウェットティング層は、(i) 前記単一のイオン導体によって伝導されたアルカリ金属イオンを挿間し、または(ii) 前記単一のイオン導体によって伝導されたイオンを有するアルカリ金属と合金を形成する。

【0012】

電流コレクタは典型的には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、または亜鉛の層である。または、金属被服されたプラスチック板またはその他の金属被服された絶縁板でもよい。ウェットティング層用物質をアルカリ金属と合金にする場合には、例えば、珪素、マグネシウム、アルミニウム、鉛、銀、またはすずを使用できる。ウェットティング層がアルカリ金属のイオンを挿間する場合には、例えば、炭素、チタン硫化物、または鉄硫化物が使用できる。

【0013】

アルカリ金属がリチウムならば、保護層はリチウムイオンの導体でなければならない。リチウムイオンの導体である保護層に適する物質の例としては、リチウムシリケート、リチウムボレート、リチウムアルミネート、リチウムフォスフェート、リチウムフォスフォラスオキシニトライド、リチウムシリコスルファイド、リチウムボロスルファイド、およびリチウムアルミノスルファイドがある。保護層物質の具体例としては、 $6\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiCO}$

${}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{LiI-Li}_2\text{O-SiO}_2$, および $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LIPON) がある。好ましくは、保護層は約50オングストロームと5マイクロメートルの間であり（さらに好ましくは、約500オングストロームから2000オングストロームの間である）。望ましくは、保護層の伝導率は（アルカリ金属イオンに関して）約 $10^{-8} (\text{ohm-cm})^{-1}$ から $10^{-2} (\text{ohm-cm})^{-1}$ である。

【0014】

上記のように、本発明の電極プリカーソルはアルカリ金属電池内に組み込み可能である。具体的な実施例では、本発明は下記の特徴を有するアルカリ金属電池を提供する。（a）充電下で可動アルカリ金属イオン源を含む正電極と、（b）上記のようなアルカリ金属電極に対するプリカーソルと、（c）電解質を含む。望ましくは、アルカリ金属は少なくともリチウムまたはナトリウムである。電解質は液体、重合体、またはゲルである。特に望ましい実施例では、正電極は、少なくとも、アルカリ金属の硫化物およびアルカリ金属のいずれかを含む。

【0015】

適切な一次電池の例としては、リチウムマンガン二酸化物電池、リチウム (CF)_x 電池、リチウムタイノール塩化物電池、リチウム硫黄二酸化物電池、リチウム鉄硫化物電池 (Li/FeS_2)、リチウムポリアニリン電池、およびリチウムよう素電池がある。適切な二次電池の例としては、リチウム-硫黄電池、リチウムコバルト酸化物電池、リチウムニッケル酸化物電池、リチウムマンガン酸化物電池、およびリチウムバナジウム酸化物電池がある。リチウムを除く活性金属を用いた電池を使用してもよい。これらの電池は、他のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む。

【0016】

本発明の上記および他の特徴を図面に例示し、以下に、さらに詳述する。

好適な実施例の詳細な説明

電極プリカーソルの使用

次に、本発明を特定の組成、構成、および処理に基づいて、その実施形態を説明する。本発明はこれらの特定の実施例に限定されない。例えば、以下ではリチウムのシステムを主に説明するが、本発明は他の活性金属のシステム（例えば、

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の負電極をもつ電池)にも広く適用できる。

【0017】

図1と図2は本発明の望ましい二つの実施方法を示す。まず図1を見ると、電流コレクタ14がある。これは導体であって、少なくとも上面が滑らかである。この滑面上に、保護層18がスパッタまたは化学的蒸着などの適切な処理によって形成される。保護層18は電極に使用される活性金属(例えば、リチウム)のイオンを通す単イオン導体でなければならない。保護層18は非常に滑らかな表面にデポジットされるので、滑らかでかつ連続している。

【0018】

得られた構造はここでは「電極プリカーソル」17と呼ぶ。これは、リチウム金属電極に関して通常必要な注意を払わずに、搬送、貯蔵、およびその他の取り扱いが可能である。

【0019】

最後に、リチウムイオン10源からリチウム金属が電流コレクタ14上へ電気めっきされ、リチウム電極10が作成される。リチウムイオンは保護層18内を通過して電流コレクタ14に接触し、ここでリチウム金属を形成する。従って、電極10は、電流コレクタ14と保護層18との間にリチウム金属層16を含む。このリチウム層は保護層よりも後で形成されるので(従来処理ではリチウム上に保護層が形成されるが)、保護層は高品質である。即ち、本発明によって製造された保護層は全体としてギャップが無く密着性がある。

【0020】

図2は、本発明の他の好ましい実施例を示す。この実施例は、リチウムの均一なめっきが不可能な物質で電流コレクタが構成されている場合に適すると考えられる。例えば、銅の電流コレクタは、リチウムをめっきするのに相応しい表面をもたない。リチウムは銅上につぎあて状に不連続にめっきされやすい。この問題に対して、電流コレクタ上に「ウェットティング層」を形成し、めっきされたリチウムと電流コレクタの界面における表面エネルギーを低下させてもよい。

【0021】

図2に示されるように、電極プリカーソル17'は、電流コレクタ14、保護層18、およびウェットティング層15から構成される。ウェットティング層15が電流コレクタ14と保護層18に挟まれている点に留意されたい。電極プリカーソル17と同様に、電極プリカーソル17'は、アルカリ金属電極に必要な特別な注意を払わずに、取り扱い、貯蔵が可能である。

【0022】

ウェットティング層15と電流コレクタ14の上に、リチウム層16をめっきすることによって電極10'が形成される。従って、電極10'は、最下層としての電流コレクタと、最上層としての単イオン伝導保護層と、電流コレクタのウェットティング層と、ウェットティング層と保護層との間のリチウム金属層との集合体である。ウェットティング層15は、必ずしも必要ではないが、めっき中に、リチウム層16に統合され得る。例えば、ウェットティング層15がアルミニウム層としてデポジットされるときには、リチウム層16の形成時に、リチウム／アルミニウム合金ができる可能性がある。

【0023】

留意されたいことは、両電極10と10'において、電流コレクタ14は周囲環境に晒されている第一表面とリチウム層16（または、場合によっては、ウェットティング層15）に密に接触する第二表面とを含む。リチウム層16は電流コレクタ14（または、場合によっては、ウェットティング層15）との界面を形成する第一表面と保護層18に密に接触する第二表面とを含む。さらに、保護層18はリチウム層16の第二表面に接する第一表面を有する。最後に、保護層18は周囲環境に晒されている第二表面をもつ。リチウム層16の表面における界面は連続かつ密着性があり、湿気、空気、電解液、および周囲環境からの他の要因がリチウム金属に接触するのを防がねばならない。さらに、リチウムと電流コレクタとの界面の電子的接触抵抗は低くなくてはならない。

【0024】

望ましくは、本発明に使用される電流コレクタは、リチウムとは合金を構成しない物質から成る物理的に硬い層である。電流コレクタは電子的導体であり、湿気、空気中のガス（例えば、酸素や二酸化炭素）、電解液、および電池製造前、

製造中、製造後に存在し得る物質と反応しないものでなくてはならない。本発明の電流コレクタに使用可能な物質の例としては、銅、ニッケル、各種ステンレス鋼、亜鉛、クロム、およびこれらと互換性をもつ合金がある。電流コレクタはリチウム層16と合金を構成してはならないし、容易にリチウム層16に拡散してはならない上に、リチウム層16の電気化学的性質を害してはならない。これによっても、リチウムが繰り返しめっきされ電気分解的に消費される充電と放電のサイクル中に、電流コレクタの材料物質が再分配されないことが保証される。望ましい実施例では、電流コレクタは約1マイクロメータから約25マイクロメータ（より好ましくは約6マイクロメータから約12マイクロメータ）の厚さでよい。

【0025】

他の実施例では、電流コレクタは金属被覆されたプラスチック層として設けられる。この場合、電流コレクタは単独の電流コレクタより薄くてよい。例えば、プラスチック上の金属層の厚さは500オングストロームから1マイクロメータの範囲でよい。この種の電流コレクタ用に適切なプラスチック裏打ち層は、ポリエチレン・テレフタレート（PET）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリオレフィン、ポリイミド等である。このようなプラスチック基盤上に設けられる金属層は、望ましくは、リチウムに対して不活性であり（例えば、リチウムと合金を構成しない）、また、少なくとも上記の物質（銅、ニッケル、ステンレス鋼、および亜鉛）を含んでよい。この設計の一つの長所は、電極に対して比較的軽量の裏打ち材／電流コレクタを形成することである。

【0026】

他の実施例では、電流コレクタ14は、第2保護層のような非電子的に伝導性の外部層によって覆われる。この実施例では、電流コレクタまたは端子は、やはり、リチウム電極に近接していなければならない。この形態は、金属タブまたは保護層を越えて延存する他の導電性部材でもよい。

【0027】

電流コレクタは、従来の電流コレクタ製造技術で作成されてもよい。例えば、

電流コレクタは、市場で入手可能な金属または金属被覆されたプラスチックのシートとして提供されてもよい。この種の電流コレクタの表面は、電極研磨、サンダ処理、研削、および／または洗浄等の標準的な技術で作成され得る。この時点で、電流コレクタの表面は、後にこの表面にデポジットされる保護ガラス層の厚さよりも滑らかでなくてはならない。例えば、マイクロメータの表面粗さの電流コレクタは、1000オングストロームのガラス層のデポジションには適さないと考えられる。

【0028】

または、電流コレクタ金属は、より新しい技術、例えば、基盤上への金属蒸着や基盤上への物理的または化学的な金属蒸着等によって形成され得る。このような処理は、電極形成の連続処理の一部であってよい。この連続処理を構成する処理には、以降に実施されるアルミニウム層（ウェットティング層の一例）およびリチウム層のデポジションがあげられる。連続処理での各ステップは真空中で行われる。

【0029】

電流コレクタの材料が望ましくはリチウムに対して不活性であるが、これは、電流コレクタ上に滑らかで粘着性のあるリチウム層をデポジットすることを困難にしている。この理由から、本発明では、電流コレクタ上に「ウェットティング」物質の層を用いて、後続のステップでのリチウムの一様なデポジションを容易にし得る。

【0030】

本発明のウェットティング層の使用目的は、リチウムが一個所または数箇所では優先的にめっきされ、厚くなりガラス保護層に亀裂を生じさせることを防ぐことである。従って、初期めっきサイクル中では、リチウムは電流コレクタ上に一様にめっきされ、この亀裂を防ぐようにせねばならない。

【0031】

ウェットティング材料はめっきエネルギーを低下させるように選ばねばならない。各種材料がこの機能を行い得る。一般的に適切な材料の2種類としては、（1）リチウムと合金を構成する材料と（2）リチウムを挿間する材料である。第一

種類の材料の例には、珪素、マグネシウム、アルミニウム、鉛、銀、およびすずがある。第二種類の材料には、炭素、チタン、硫化チタン (TiS_2)、および硫化鉄 (FeS_2) がある。

【0032】

いずれのウェットティング材料が選択されるかに拘らず、これは少量だけ使用されるべきである。この材料が余りに多く使用されると、電極の電気化学的性質に影響を与える。これらの各材料は電極の酸化還元電位に影響を与える。ある実施例では、ウェットティング層の厚さは、約50オングストロームから約1000オングストロームである。

【0033】

ウェットティング材料はできるだけ滑らかな表面をもつように形成されねばならない。初期層のr.m.s.厚さは、後にデポジットされるガラス層の予定の厚さを越えてはならない。各種処理によって、適切に滑らかな層が形成可能である。好ましい処理の例としては、アルミニウムまたはマグネシウムのウェットティング層の物理的蒸着（例えば、蒸着またはスパッタリング）がある。または、化学的蒸着を使用して、炭素、珪素、硫化チタン、および硫化鉄をデポジットしてもよい。ウェットティング層の厚さが比較的薄く保たれている限り（例えば、50オングストロームから1000オングストロームの厚さ）、一般的に、粗さが大きくなりすぎることはない。

【0034】

ウェットティング層は電極の連続サイクル中、固定しているのが望ましい。殆どの場合、保護層はウェットティング層のイオンに対して導体でないので、ウェットティング層は保護層の背後に留まる。例えば、保護層がリチウムの単イオン導体でウェットティング層がアルミニウムであれば、アルミニウムイオンは保護層を通過しない。従って、保護層とウェットティング層を適当に選択すれば、ウェットティング層が電極を使用しているセルを透過して拡散していかないことが保証される。さらに、ウェットティング層は、電流コレクタのマトリクス内に「ロック」されてもよい。別の方法としては、電流コレクタを、ウェットティング層で化学的に変性してもよい。望ましい実施例では、これは電流コレクタの表面近くで組成に勾配

をつけ、ウェッティング層材料の濃度を表面に近づくほど高くすることで達成される。

【0035】

保護層18は、セルのサイクル中、電極内のリチウム金属を保護するためのものである。保護層18は、リチウム金属を電解液の侵食から守り、樹脂状結晶および苔状堆積物の生成を減少する。さらに、保護層18は、周囲環境からの要因によって本質的に害を受けないものでなくてはならない。従って、保護層18は、空気、湿気、電解液、および他の物質を金属層16へ通過させる孔、欠損、および通過路を本質的に有していないものである。これに関し、組成、厚さ、および製造方法は、全て、必要とする保護性を保護層18に持たせるのに重要である。保護層のこれらの特徴を以下に詳述する。

【0036】

保護層18は、周囲の湿気、二酸化炭素、および酸素等に耐性があるのが望ましく、その耐性は、リチウム電極を、他のリチウム電極を処理するのに典型的に使用される複雑な乾燥箱条件を必要とせずに、取り扱いができる程度のものである。ここに記載の保護層はリチウム（または、他の反応性金属）に対してこのように好都合な保護を与えるので、電極10（または、10'）は、電池外部で極めて長い貯蔵寿命をもつと考えられる。従って、本発明は負電極10を含む電池のみならず、新しい負電極そのものについての考察も含む。このような負電極は板、巻き物、スタック等の形態で提供可能である。最終的には、負電極は他の電池要素と共に統合され、電池が製造される。本発明の電池の高安定性は、この製造手続きを極めて単純化するものである。

【0037】

保護層は、リチウムイオンを伝導し他のイオンは殆ど伝導しないガラス状または無定形の物質でなくてはならない。即ち、保護層は単イオン導体でなくてはならない。保護層は、また、対象のセルに使用された電圧窓に対して安定していなければならない。さらに、保護層は、電解液に対して化学的に、少なくともセルの電圧窓内では、安定していなければならない。最後に、保護層は、リチウムイオンに関して高イオン伝導性を有していなければならない。

【0038】

保護層は、適当な処理によって、ウェットティング層の最上部に直接形成可能である。保護層は、物理的蒸着や化学的蒸着等の技術で、ウェットティング層の上にデポジットされ得る。望ましい実施例では、プラズマで強化された化学的蒸着（PECVD）でデポジットされる。適切な物理的蒸着処理の例としては、スパッタリングと蒸着（例えば、電子ビーム蒸着）がある。PECVD 技術は、1998年5月19日提出の米国特許出願第09/086,665号「負電極用保護被覆」に記載されている。この出願は参照により本発明出願に既に含まれている。

【0039】

リチウムまたは他の活性物質は、保護層の背後の電流コレクタ／ウェットティングエージェント上に電気めつきされることで、電気化学的に電極に与えられる。これは、エクスシツまたはインシツで実施可能である。エクスシツの場合には、電気めつきは、電極が使用される最終的な電池またはセルから切り離されているシステム内で行われる。従って、リチウム電極は電池内に導入される以前に予め形成される。インシツの場合には、電流コレクタ、ウェットティングエージェント、保護層を含む組成は、完全に放電された正電極をもつ電池内に組み込まれる。完全に放電された正電極は、セルのサイクルを実現するのに必要な全リチウムまたは他の金属を含んでいる。セルが組み立てられると、セルは充電サイクルに入り、ここで、リチウム（または他の金属）が正電極から取り出され、保護層の背後の負電極上に置かれる。

【0040】

エクスシツの場合には、電流コレクタ／ウェットティングエージェント／保護層の組成は、電解液とリチウムイオン源（例えば、金属リチウム源）を含む電解溶液に入れられる。リチウムイオン源と電極プリカーソルは電極として働き、電流源に接続される。金属電流コレクタ（即ち、PET のように絶縁裏材をもたないもの）が使用されるときには、金属電流コレクタの被覆されない表面はマスクされて、リチウムまたは他の金属がその表面にデポジットされないようにせねばならない。目的は、全リチウムが保護層を通して、ウェットティングエージェントを有する電流コレクタの側部にめつきされるのを確実にすることである。

【0041】

電解液は高伝導性の有機溶剤であるのが望ましい。電解液は、めっき処理の効率を上げるためにできるだけ高伝導性でなくてはならない。電解液が高伝導性であればある程、複合電極にリチウムまたは他の金属をめっきするのに要するエネルギーが低くなる。適当な電解液の例としては、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルカリカーボネート、モノグリム（モノグリム） $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OCH}_3$ 、ダイグリム（ジグリム） $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、トリグリム（トリグリム） $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、テトラグリム（テトラグリム） $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ 、テトラヒドロフラン等のエーテル、およびポリエチレン酸化物、ジメチルスルフォキシド、スルフォラン、テトラエチルスルホンアミド、ジメチルフォルムアミド、ジエチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等のポリエーテルがある。他の適当な溶剤は当業界で周知である。通常は、この溶剤は、リチウムトリフルオロメチルスルホンアミド等の伝導性強化剤を含む。

【0042】

めっき処理中は、リチウムがめっきされる複合電極は負にされ、リチウム電極源が正にされる。電流は所定のクーロン値が得られるように制御される。この所定の値は、めっきされるリチウムの量に対応して設定される。上記電流はリチウムのめっき速度を決定する。保護層に亀裂が生じないで、密着性が失われずに、または保護機能が低下しない範囲で、なるべく速くめつきをするのが望ましい。可能ならば、電解液の伝導性を上げてめっき速度を高めるために、めっき処理を比較的高温（例えば、摂氏約50度から摂氏100度）で実行するのが望ましい。

【0043】

インシツの場合には、負電極形成に必要なリチウムは、リチウムが長時間、安全に保持され得るカソードまたはカソード液から得られる。この方法では、セルは、本質的には、通常のリチウム電極と共に設けられるのと同様な構成である。しかし、最初の充電サイクル前には、負電極には自由リチウムは存在しない。完成されたセルは放電された状態である。完全に組み立てられたセル（最初の充電

以前)内には自由リチウムが存在しないので、このようなセルは、長時間、安全に貯蔵可能で、貯蔵寿命を縮めずに安全に搬送可能である。

保護層の組成

保護層18はガラス状または無定形材料で、アルカリ金属を含む層16のアルカリイオンを伝導する材料で構成するのが望ましい。望ましくは、保護層18は硫黄電極の放電で生じる S_8^{2-} のようなアニオン（または、他の正電極で生成されるアニオン）、または、リチウム過塩素酸塩の解離による過塩素酸塩イオンのような電解液内にあるアニオンを伝導しない。

【0044】

必要なイオン伝導性を得るために、保護層は典型的には負電極金属のアルカリ金属カチオン等の可動イオンを含む。単イオン導体として適当なものが多く知られている。適当なガラスでは、「モディファイア」部分と「ネットワークフォーマ」部分とを含むことが特徴のものがある。モディファイアは、層16内のアルカリ金属の酸化物（即ち、保護層18を伝導する金属イオン）であることが多い。ネットワークフォーマは、重合体の酸化物または硫化物であることが多い。一例としてリチウムシリケートガラス $2Li_2O \cdot SiO_2$ があり、他の例としてナトリウムボロシリケートガラス $2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 2B_2O_3$ がある。

【0045】

本発明に使用されるモディファイア／ネットワークフォーマを含むガラスは、一般式 $(M_2O)_X(A_nD_m)$ で表し得る。但し、Mはアルカリ金属、Aはホウ素、アルミニウム、珪素、またはりんであり、Dは酸素または硫黄である。また、nとmの値はAの原子価に依存する。Xはガラスに対する所望の性質によって変化する係数である。一般に、ガラスの伝導性はXの値と共に高くなる。しかし、Xの値が小さくなりすぎると、モディファイアとネットワークフォーマとの間で相の分離が起こる。一般に、ガラスは单相を保たねばならないので、Xの値は注意して選択しなくてはならない。

【0046】

M_2O の最大濃度は、ネットワークフォーマの全イオン塩のストイキオメトリが成立するものでなければならない。例えば、 SiO_2 は共有結合をもつ重合体物質

であり、 Li_2O が珪素に加えられると、 O-O の結合が破壊され Si-O-Li^+ が得られる。添加する Li_2O の限度は完全にイオンのストイキオメトリで決められ、珪素では Li_4SiO_4 または $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$) である。ガラス組成の相分離は、典型的には、イオンのストイキオメトリが完全に達成される前によく発生するが、これは、ガラスの熱的履歴に依存しストイキオメトリからは計算できない。従って、イオンの限度は、それを越えると、熱的履歴に無関係に相分離が発生する最大値とみなせる。同様な限度は、全てのネットワークフォーマ、即ち、 Li_3BO_3 、 $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 Li_3AlO_3 、または $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に対して計算できる。明らかに、 X の最適値は、使用するモディファイアとネットワークフォーマに依存して変化する。

【0047】

モディファイアの例としては、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)等およびこれらの組み合わせがある。ネットワークフォーマの例としては、二酸化珪素(SiO_2)、硫化珪素(SiS_2)、セレン化珪素(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)、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)、五酸化りん(P_2O_5)、五硫化りん(P_2S_5)、五セレン化りん(P_2Se_5)、四酸化りん(P_4O_4)、四硫化りん(P_4S_4)、四セレン化りん(P_4Se_4)およびこれらの関連ネットワークフォーマがある。

【0048】

上記の二部分から成る保護層にドーパしたものも使用してよい。ドーパントは、多くの場合、ガラスを伝導するイオンの簡単な硫化物である。その例としては、よう化リチウム(LiI)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、よう化ナトリウム(NaI)、塩化ナトリウム(NaCl)、臭化ナトリウム(NaBr)等である。このようなドーパされたガラスは、一般式 $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{A}_n\text{D}_m)_y$ 漂(MH)を有する。ここで、 Y は係数でありMHはハロゲン化金属である。

【0049】

ガラスへのハロゲン化金属の添加は、ガラスへの酸化金属またはネットワークモディファイアの添加とは極めて異なる。ネットワークモディファイアの添加では、ガラスの共有結合の性質が添加量の増加と共に減少し、ガラスはイオンより多く含むようになる。ハロゲン化金属の添加は、溶媒（モディファイア／ネットワークフォーマガラス）への塩(MH)の添加に置き換えて理解される。ガラス内でのハロゲン化金属(MH)の溶解度もガラスの熱的履歴に依存する。一般に、ガラスのイオン伝導率は、相分離点に達する迄はドーパント(MH)の濃度と共に増加することが知られている。しかし、MH濃度が高くなりすぎると、ガラスの吸湿性が低下し、電池の電解液内の残流水からの悪影響を受けやすくなる。従って、ハロゲン化物濃度が負電極表面からの距離の関数として減少する勾配をつけた界面域を設けることが望ましい。ドーパされたハロゲン化ガラスとして適当なものに Li_2O 漂 LiCl 氷 B_2O_3 瓢 SiO_2 がある。

【0050】

本発明では、他の単イオン導体ガラスを保護層として使用してもよい。この一例は、リボンと呼ばれるリチウムりんオキシニトライドガラスであり、「安定薄膜リチウム電解液 (A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride) J. Electrochem Soc., 144, 524 (1997) に記載されていて、あらゆる目的のために参照により本明細書に含まれる。リボンの組成例としては $\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.3}\text{N}_{0.5}$ がある。使用できる他のガラス膜の例として $6\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ および $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiCO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ がある。

【0051】

厚さについては、保護層18は金属電極を効果的に保護する範囲においてできるだけ薄くすべきである。薄い層は各種利点を持つ。利点としては、柔軟性および低イオン抵抗がある。この層が厚すぎると、電極は曲がりにくくなり、保護層の亀裂または損傷が生じる。また、保護層の全抵抗は厚さの関数である。しかし、電解液またはある種の攻撃的イオンが下地のアルカリ金属に接触するのを防ぐために、保護層は十分な厚さがなくてはならない。適切な厚さはデポジット処理に依存する。デポジット処理によって高品質の保護層が形成されれば、より薄い

層が使用できる。高品質の保護層は滑らかで連続していて、電解液からのリチウム金属または有害エージェントの通過路となり得る孔や欠損のないものである。

【0052】

多くの保護層では、最適な厚さは約50オングストロームから5マイクロメートルの範囲である。より望ましくは、この厚さは約100オングストロームから3,000オングストロームの範囲である。さらに望ましくは、この厚さは約500オングストロームから2,000オングストロームの範囲である。多くの高品質保護層では、最適厚さは約1000オングストロームである。

【0053】

さらに、保護層の組成は固有の高イオン伝導率（例えば、約 10^{-8} から 10^{-2} （オームセンチメートル））でなければならない。明らかであるが、比較的良質の薄膜がデポジットできるならば、比較的低伝導率の物質が適当である。しかし、適切な保護のために比較的厚い保護層が必要な場合には、保護層の組成は比較的高伝導率を有するものでなければならない。

電池の設計

本発明の電池は、セル構成要素およびセルの組み立てのための公知の各種処理によって構成可能である。一般に、本発明は任意のセル構造に適用可能である。厳密な構造は、主として、電池の使用目的に依存する。例としては、有孔分離部を含む薄膜、重合体合板薄膜、ジェリロール（即ち、螺旋状巻き物）、プリズム状構造、コインセルなどを含む。

【0054】

一般に、本発明の負電極を使用する電池は、電解液と共に作成される。しかし、保護層はそれ自体固体電解質として機能することもできる。別個の電解質が使用されるときには、液体、固体（例えば、重合体）、またはゲル状である。この電解質は、単独の構造物として（例えば、合板として）負電極と共に製造可能である。このような単独の構造物は、多くの場合、固体またはゲル状態の電解質を使用する。

【0055】

負電極は正電極から離れているが、両電極は電解質の分離部を介して物質的に

接触してもよい。電流コレクタは従来のように負電極と正電極とに接触し、電流が外部回路に引き出せるようにする。典型的なセルでは、全ての構成要素は適当な容器、例えば、プラスチック容器に収められ、この容器外には電流コレクタのみが出ている。これによって、負電極内のナトリウムまたはリチウム、およびその他のセル要素等の反応構成要素が保護される。

【0056】

本発明の望ましい実施例によるセル310を図3に示す。セル310は導電物質から成る負電流コレクタ312を含む。この電流コレクタは、セル端子（図示せず）と、負電流コレクタ312が近接している負電極314（例えば、リチウム）との間の電子を伝導する。負電極314はリチウムまたは他の同様な物質から成り、負電流コレクタ312に対抗して形成された保護層308を含む。負電極314はウェットティング層313を介して負電流コレクタ312に接する。負電極314または保護層308は、電解質領域316内の電解質と接触する。上述のように、電解質は液体、ゲル、または固体（重合体）でよい。図3の説明を簡単にするために、電解質を「液体電解質」または単に「電解質」と呼ぶ。

【0057】

領域316内のオプションのセパレータは、正電極と負電極との電氣的接触を妨げる。正電極318は、負電極314に対向するセパレータ316の側部に当接する。電解質領域316は電子的絶縁体かつイオン導体であるので、正電極318は負電極314にイオンの結合されるが、電氣的には絶縁されている。最後に、分離層316に対抗する正電極318の側部は正電流コレクタ320に近接している。正電流コレクタ320は正のセル端子（図示せず）と正電極318の間の電氣的接続を行う。

【0058】

正電極への電流を接続する正電流コレクタ320は、セルの電気化学的環境によっては低品質化しないもので、放電や充電中に本質的に変化しないものでなければならない。ある実施例では、この電流コレクタはアルミニウムまたはステンレス鋼のような電導物質のシートである。正電極は、電流コレクタ上に直接形成されことで電流コレクタに取り付けられてもよいし、または、プリフォーム電極

を電流コレクタ上に圧接して取り付けてもよい。電流コレクタに直接形成される正電極混合物は、よく密着することが望ましい。正電極膜は、広げられた金属板に鑄込まれることも、プレス加工されることもできる。または、金属リード線を、クリンプ封じ、金属スプレ、スパッタリング、または当業者に周知の他の技術によって、正電極に取り付けてもよい。正電極には、電極間に挟まれた電解質分離部（セパレータ）と共にプレス加工できるものもある。正電極と金属容器との導電性的を高めるために、例えば、炭素またはアルミニウムの粉末または繊維から成る導電性マトリクス、または、金属メッシュを使用してもよい。

【0059】

セパレータは電解液室316の全てまたは一部を占める。望ましくは、セパレータは、フェルト、紙、または微小孔プラスチック膜等の、多孔の／高透過性の物質である。セパレータは、また、セル内でうけるポテンシャルのもとで、電解質および他のセル要素からの攻撃に耐性がなくてはならない。適当なセパレータの例としては、当業者に周知の他のセパレータの中では、ガラス、プラスチック、セラミック、およびこれらの多孔膜がある。具体的な実施例では、セパレータはヘキストセラネーゼ社のセルガード2300または2400（Celgard 2300/Celgard 2400; Hoechst Celanese of Dallas, Texas）である。

【0060】

他の実施例では、セパレータは使用されない。負電極上の保護層は正電極および負電極が互いに接触するのを妨げ、分離部として働く。このような場合、保護層は強度がなくてはならない。保護層は、比較的厚く、亀裂や摩滅に強い物質から形成可能である。

【0061】

いくつかの実施例では、セルは「薄膜」または「薄層」セルと名づけられる。このようなセルは比較的薄い電極と電解質セパレータを有する。望ましくは、約300 μm 以下の厚さであり、より望ましくは、約150 μm 以下の厚さであり、最も望ましくは、約100 μm 以下の厚さである。負電極は、望ましくは、約100 μm 以下の厚さであり、より望ましくは、約100 μm 以下の厚さである。

。最後に、電極セパレータ（完全に組み立てられたセル内で）は、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さであり、より望ましくは、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さである。

【0062】

本発明は、リチウムまたは他のアルカリ金属のような極めて反応性の高い負電極を用いる多くの電池システムのいずれにも使用できる。例えば、リチウム金属またはリチウムイオン電池に用いられるどの正電極も使用可能である。これらには、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、およびリチウムバナジウム酸化物等を含む。これらの化合物を混ぜた酸化物、例えば、リチウムコバルトニッケル酸化物も使用できる。さらに以下に詳述するように、本発明の電極の望ましい適用例はリチウム-硫黄電池である。

【0063】

上記の例を再充電可能電池にあてはめると、本発明はさらに一次電池への適用も可能である。そのような一次電池の例は、リチウム-マンガン酸化物電池、リチウム- $(\text{CF})_x$ 塩素電池、リチウム硫黄二酸化物電池、およびリチウムよう素電池がある。これらの電池は、通常は、エクスシツでめっきされたリチウムを有し、保護層のおかげで貯蔵寿命は長い。

【0064】

保護層は、反応性リチウム金属電極を、リチウムイオン電池と同様に使用できるようにする。リチウムイオン電池は、金属リチウム電池よりも長いサイクル寿命とより高い安全性の故に広く使用されている。金属リチウム電池の短いサイクル寿命は、ある程度、リチウムの樹脂状結晶形成が原因である。この結晶は、リチウム電極から出て電解質を通過して正電極に達し、セルに短絡をもたらす。これらの短絡は、セルを寿命到達前に駄目にするだけでなく、安全を脅かす極めて深刻な危険を生じる。本発明の保護層は、樹脂状結晶の形成を阻止し、これによって、金属リチウム電池のサイクル寿命と安全性を改善する。さらに、本発明の電池は、リチウムイオンを補助するための炭素挿間マトリクスを必要としないので、リチウムイオン電池よりも効率がよい。炭素マトリクスは電気化学的エネルギー源とはならないので、単に電池のエネルギー密度を低下させる死重を表すにすぎない。本発明は炭素挿間マトリクスを使用しないので、従来のリチウムイオンセ

ルよりも高エネルギー密度であり、これまで研究された金属リチウム電池より長いサイクル寿命と安全性を提供する。さらに、本発明のリチウム金属電池は、リチウムイオン電池の「構成」に伴う大きい不可逆容量損がない。

リチウム-硫黄電池

硫黄正電極および金属-硫黄電池は、1997年11月11日にチュウに付与された米国特許第5,686,201号および1997年10月10日にチュウ等の発明者により提出された米国特許出願第08/948,969号に記載されている。これらはあらゆる目的のために参照によって本明細書に含まれる。硫黄正電極は、望ましくは、理論的に完全に充電された状態では、硫黄と電子伝導物質を含む。ある放電状態では、正電極は一種類以上の多硫化物および、おそらく硫化物を含む。これらは、負電極内にある一種類以上の金属の多硫化物および硫化物である。ある実施例では、完全に充電された電極は、また、このような硫化物および／または多硫化物のある程度の量含むことができる。

【0065】

正電極は、電子が硫黄と電子伝導物質との間を移動しやすくし、また、イオンが電解質と硫黄との間を移動できるようにする。従って、多数回のサイクル後にさえ、高い硫黄使用が実現する。リチウム硫黄電池が固体またはゲル状の電解質を使用するときには、正電極は、硫黄電気活性物質の他に、電子伝導体（例えば、炭素）およびイオン伝導体（例えば、ポリエチレン酸化物）を含まねばならない。電池が液体の電解質を使用ときは、正電極は硫黄電気活性物質の他に、電子伝導体のみを含むだけでもよい。電解質そのものは、電極を透過しイオン伝導体として作用する。液体電解質の場合、電池設計は次の二形式が考えられる。即ち、（1）全ての活性硫黄（正電極の硫黄元素、多硫化物、および硫化物）は電解質液内に溶けている（単相正電極）と（2）活性硫黄は固体相（時には沈殿した状態）と液体相の間に分布される。

【0066】

本発明の金属硫黄電池セルが液体電解質を含むときには、この電解質は溶液内に多くのまたは全ての硫黄放電生成物、即ち、電気化学反応に利用可能なこれらの生成物を保持しなくてはならない。従って、これらは、望ましくは、リチウム

硫化物および比較的低分子量の多硫化物を可溶化する。特に望ましい実施例では、電解質溶媒は繰り返しエトオキシ単位($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)を有する。これはグライムまたは関連の化合物である。これらの溶媒はリチウムと強く作用し合い、それによって、リチウム硫黄電池の放電生成物の可溶性を高めると考えられる。液体電解質の適当な例は、既に参照によって本発明明細書に含まれている米国特許出願第08/948,969号により詳細に記載されている。

【0067】

本発明の電解質溶媒は共溶媒を含むことができるものと解されるべきである。このような追加の共溶媒の例は、スルフォラン、ジメチルスルフォン、ジアルキルカーボネート、テトラヒドロフラン(THF)、ジオクソラン、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ブチロラクトン、N-メチルピロリジオン、ジメトクシエタン(DMEまたはグライム(グリム))、ヘキサメチルフォスフォラミド、ピリジン、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラメチルレア、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルフォルムアミド、トリブチルフォスフェート、トリメチルフォスフェート、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、テトラエチルジアミン、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、トリフルオル酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、ボロントリフルオリド、およびこれらの組み合わせである。

【0068】

本発明で使用される保存層は、硫化物および多硫化物とうまく作用するがリチウムを攻撃する可能性のある電解質溶媒の使用も可能とする。この種の溶媒の例は、ジエチルアミン、エチレンジアミン、およびトリブチルアミン等のアミン溶媒、ジメチルアセトアミドおよびヘキサメチルフォスフォルアミド(HMPA)等のアミド等である。

【0069】

本発明の電解質溶媒を収容する電池セルのための電解質塩の例で、但しオプションであるものは、例えば、リチウムトリフルオロメタンスルフォンイミド(L

i N (C F₃ S O₂)₂)、リチウムトリフレート(LiCF₃ S O₃)、リチウム過塩素酸塩(LiClO₄)、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、および 負電極の金属選択に依存する対応する塩、例えば、対応するナトリウム塩がある。上記のように、電解質塩は、本発明の電池セルではオプションであり、電池の放電時に、生成された金属の硫化物および多硫化物は電解質塩として作用可能である。例えば、M_{x/z} Sであり、ここで、x = 0 から 2、z 金属の原子価である。

【0070】

上記のように、本発明の電池セルは固体電解質を含んでよい。固体電解質セパレータの例は、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。固体セラミック電解質セパレータの具体例は、ナトリウムベータアルミナ、N a s i c o nTMまたはL i s i c o nTMガラスまたはセラミック等のベータアルミナタイプの物質である。重合体の電解質、多孔膜、またはこれらの組み合わせは、以下の電解質セパレータの例である。即ち、一般的に20パーセント未満の液体を含む固体電解質セパレータを形成するために非プロトン性有機可塑剤液を、本発明によって、加えることができるタイプの電解質セパレータの例である。重合体の電解質の適当な例は、ポリエーテル、ポリイミド、ポリチオエーテル、ポリフォスファゼーネ、重合体混合物等、および、これらの混合物および、適当な電解質塩がオプションとして添加されて共重合体等である。望ましいポリエーテルは、ポリアルキレン酸化物、より望ましいのは、ポリエチレン酸化物である。

【0071】

ゲル状態では、電解質セパレータは一般に少なくとも20パーセント（重量パーセント）の有機液体（例えば、上記の液体電解質を参照されたい）を含む。この液体はゲル化剤を混入することで不動化されている。ポリアクリロニトリル、ポリビニリデン二弗化物(PVDF)、またはポリエチレン酸化物(PEO)等の多くのゲル化剤が使用できる。

【0072】

液体電解質を使用するシステムには、「重合体」セパレータ膜を有するシステムと広く呼ばれているものがあることを承知されたい。そのようなシステムは、

本発明の文脈では液体電解質システムと考えられる。これらのシステムに使用される膜セパレータは、実際には、毛細管作用によって小孔内に液体電解質を保持するように働く。本質的には、孔または微小孔の網は、液体電解質を牽引する領域を提供する。このようなセパレータは、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、いずれもベルコアに譲渡された米国特許第5,460,904号、第5,540,741号、および第5,607,485号に記載されている。これらの各特許はあらゆる目的のために参照によって本明細書に含まれる。

【0073】

本発明のセルの完全に充電された状態は、正電極がすっかり硫黄元素に変換されることを要求しない。場合によっては、正電極はリチウム多硫化物の極めて酸化された形態、例えば、 Li_2S_x （ここで x は5以上である）であってもよい。完全に充電された正電極は、また、このような多硫化物とイオン元素の混合物とも含み、さらに、いくつかの硫化物との混合物をも含むことができる。変化中には、正電極は一般に一様な組成ではないと理解されたい。即ち、それぞれいくつかの硫化物、硫黄、各種値の x をもつ多硫化物がそれぞれ存在する。また、電気化学的に活性物質が「硫黄」をいくつか含んでいるが、これは正電極が、電気化学的エネルギーのために、硫黄にだけ依存しなくてはならないということを意味するものではない。

【0074】

正電極内の電子導体は、望ましくは、相互接続されたマトリクスを構成し、これにより正電流コレクタから電子導体のいずれかの位置に、常に明確な電流路が形成される。このため、電子活性域の可用性が高まり、サイクルが繰り返されても電荷担体へのアクセスが常に整備されていることになる。多くの場合、このような電子導体はフェルトまたは紙のような繊維物質である。適当な物質の例としては、ニューハンプシャー州ロチェスタのライダルテクニカルペーパーズのカーボン紙、ニューヨーク州ランカスタのエレクトロシンセシス社のグラフアイトフェルトがある。

【0075】

硫黄は、望ましくは、電子導体物質を含む複合マトリクス内に一様に分散される。本発明の硫黄を基礎とする正電極内が完全に充電された状態における、その電子導体に対する硫黄の望ましい重量比は、およそ10対1であり、最も望ましくは5対1である。この比で考えられている硫黄は、沈殿した状態または固体の硫黄、および電解質に溶け込んでいる硫黄である。望ましくは、結合剤に対する電子導体の重量比は、少なくともほぼ1対1であり、さらに望ましくは、ほぼ2対1である。

【0076】

複合硫黄ベース正電極は、さらに、オプションとして、効率強化のための添加剤を含んでもよい。その添加剤は、結合剤、電子触媒（例えば、フタロキアニン、メタロシン、ブリリアントイエロ（登録番号3051-11-4、ファインケミカルスのアルドリッチカタログハンドブック内の電子触媒の中から、ウィスコンシン州ミルウォーキー、ウエストセントポールアベニュー1001、アルドリッチケミカルカンパニ株式会社）、界面活性剤、分散剤（例えば、電極成分の同一性を改善するため）、および、リチウム負電極を保護するための保護層形成添加剤（例えば、有機りん化合物、りん酸塩、よう化物、よう素、硫化金属、窒化物、および弗化物）等である。望ましい結合剤は、（1）液体電解質内で膨潤しないで、（2）液体電解質によってイオンが濡れるのを完全にではないが部分的に許す。望ましい結合剤の例は、ペンシルバニア州フィラデルフィアのエルファトケム社のクナール、ポリテトラフルオロエチレン分散剤、および酸化ポリエチレン（例えば、分子量900k）がある。他の添加剤としては、化合物の基礎に二硫化物結合を用いる電気活性有機二硫化物がある。電気化学的エネルギーは、化合物の基礎の二硫化物結合を可逆的に解除することで生成される。充電中に、二硫化物結合が再生する。本発明に使用する有機二硫化物の例としては、De Jonghe等に付与された米国特許第4,833,048号および第4,917,974号およびVisco等に付与された米国特許第5,162,175号に記載されている。

【0077】

本発明の電池セルは、再充電可能な「二次」セルであってよい。ただ一回のみ

放電する一次セルと異なり、本発明の二次セルは放電と充電のサイクルを少なくとも二度繰り返す。典型的には、本発明の二次セルは50回のサイクルを行う。各サイクルは、少なくとも、約10パーセントの硫黄（サイクルの放電段階中に出された1675mAh/g 硫黄留分として測定）を使用する。より望ましくは、少なくとも50サイクルで少なくとも約20パーセント（最も望ましくは少なくとも30パーセント）の最小硫黄使用量である。または、本発明の二次セルは、少なくともサイクルを二回行う。各サイクルは、正電極内の硫黄使用量の少なくとも50パーセントを得る。

【0078】

本発明によるリチウム-硫黄セル内のリチウム電極を形成するためのインシツでの処理を行うことで、正常なセルサイクル中の正電極の酸化状態の制御のための簡単なメカニズムが得られる。例えば、設計者は、リチウム硫化物のような極めて少ない種が、サイクル中に生成されるように、セルを設計できる。これは、インシツでのリチウム負電極形成用のリチウム源（正電極）として比較的高酸化種（例えば、 Li_2S_2 ）を使用することで達成される。セル内の全リチウムは元々 Li_2S_2 からのものなので、完全に放電されたセルの正電極は、平均酸化状態が Li_2S_2 に対応する種を有する。これは、有意の量の Li_2S_2 を形成させない。留意されたいのは、 Li_2S_2 等の極めて少ない種は、より高酸化された種に比べて、比較的溶けにくく、そのため、液体電解質セルには適さないことである。即ち、多くのセルの設計は、殆どのまたは全てのイオン種が溶液内に残留することを要求する。硫黄が不溶解の形態に（例えば、 Li_2S_2 または関連種）になると、電極／電流コレクタとの電氣的接触を失い、そのために、電気化学的反応に使用できなくなる。これは、セルの容量とエネルギー密度を減少させる。

【0079】

図4は正電極の酸化状態制御の概念を模式的に示す。まず、セル401が組み立てられる。カソード液411は Li_2S_4 の液体で、セパレータ409を透過して保護層407に接触する。これは、さらに、正電極415にも接触する。正電極415は、アルミニウム電流コレクタと接触している炭素メッシュまたはマットでよい。電極プリカーソル402は、電流コレクタ403（例えば、銅シート）

、ウェットティング層405（例えば、アルミニウム）、およびリチウム導体のガラス保護層407を含む。

【0080】

セル401が初期使用可能状態であれば、充電されてリチウムカソードを形成する。これは、負電圧を電流コレクタ403に、正電圧を電流コレクタ415に印加することで行われる。正に帯電されたりチウムイオンは Li_2S_4 を離れ、ガラス保護層407を通り、電流コレクタ403上でリチウム金属に還元され、層405からのアルミニウムと合金を形成する。図4に示すように、リチウム電極402'が形成される。これは、ガラス保護層407と電流コレクタ403との間に置かれたリチウム層413を含む。リチウム層413はAl/Li合金405'を介して電流コレクタ403と接触する。

【0081】

リチウム電極402'を作成するための充電は、また、カソード液の種を、 Li_2S_4 よりも高い平均酸化状態に酸化させる。例えば、これによって充電されたカソード液411'が作られる。この液体は、 Li_2S_8 のような高酸化状態の多硫化物種を、また、場合によっては、元素状態の硫黄をも含む。

【0082】

完全に充電されたりチウム-硫黄401は有用な電気化学エネルギーを得るために放電される。放電中は、負電極402'は次第に酸化され、層413内のリチウム金属はリチウムイオンに変換されて保護層407を透過してカソード液411'に入る。高酸化状態の多硫化物と元素状態の硫黄は、リチウムイオンと反応して、負電極402'によって開放される。その結果、カソード液種は平均酸化状態に低下する。

【0083】

図4に示すように、正常な放電済状態でのセル401は、放電された負電極402''とカソード液411とを含む。電極402''は、消費されてしまったリチウム層413をもはや含まないことに留意されたい。その結果、電極402''は、電流コレクタ403、Al/Li合金ウェットティング層405''、および保護層407を含む。カソード液411は Li_2S_4 等の還元された多硫化物種

を含む。留意すべき点は、元のセル内で、 Li_2S_4 がカソード液として選択されたので、硫黄化合物は、完全に充電状態でも、常に比較的高い酸化状態 (Li_2S よりも高い) である。従って、全ての硫黄種は液体内に残りやすく、 Li_2S の酸化状態には決して達しない。

【0084】

以降の充電／放電サイクルで、負電極は、リチウム層 4 1 3 が形成される充電状態 4 0 2' と、一部または全てのリチウム層 4 1 3 が消費される放電状態 4 0 2' ' との間を行き来する。このサイクルにおいて、カソード液は、元素状態の硫黄や Li_2S_8 等の酸化された種が形成される充電状態 4 1 1' と、 Li_2S_4 のような還元された種が消費される放電状態 4 1 1 との間を行き来する。しかし、 Li_2S 等の高還元された（溶けにくい）種は形成されない。

【0085】

図 5 は、典型的なリチウム-硫黄セルにおける、セル電圧と硫黄カソード液の充電状態との関係を示すグラフ 5 0 1 である。セル電圧（縦軸）は、硫黄カソード／カソード液の充電状態（横軸）の関数である。グラフの勾配は、硫黄を含む異なる種がリチウム種に対して異なる酸化還元電位を有するという事実を反映している。カソード／カソード液として 100 パーセントの硫黄を含むリチウム-硫黄セルは、約 2.5 ボルトのセル電圧をもつ。このセルが放電すると、カソード液の充電状態（および、組成）が変化し、多硫化物が形成され、セル電圧は低下する。電位曲線は、グラフに示すように、カソード／カソード液の平均的組成がほぼ Li_2S_8 で水平部分を有する。曲線は、充電状態においてさらに還元を続けても、平均的組成がほぼ Li_2S_2 を下回るまでは、比較的フラットである。 Li_2S_2 を下回る点で、電位は、完全に還元された状態 (Li_2S) になるまで、急に降下する。

【0086】

リチウム硫黄セルの設計は、セルが充電と放電とを繰り返す Li-S 電位の範囲を制限してもよい。この範囲は、システム内でのリチウムと硫黄の相対的な量に依存する。リチウムの相対量が低ければ、セルの電位範囲は狭くなる。リチウムの相対量が高ければ、セルの電位範囲は広くなる。

【0087】

バー503と505は二個の異なったりチウム-硫黄セルを示す。セル503は、比較的狭い範囲であり、これは比較的低いLi:Sの比を暗示しているが、セル505はより広い範囲であり、これはより高いLi:Sの比を暗示している。初期リチウム源が、リチウムが豊富で硫黄が高還元された種（例えば、 Li_2S ）であるインシツでのセルは、電位範囲がより広くなる。

【0088】

さらに、全Li-S電位曲線の中で、電位範囲の相対的位置は、初めのリチウム源の組成に依存する。リチウム源内でより酸化された種（例えば、 Li_2S_4 と Li_2S_6 との混合体）は、図4の電位曲線のさらに左方で作動するセルを提供する。

例

以下の結果が観察された。

【0089】

1. 上記のカソード液のように、リチウムの多硫化物が存在する場合の非プロトン性溶媒では、リボン層を通して銅表面に光沢のあるリチウムが電気めっきされる（例1）。同様な条件で、被覆なしの銅フォイル上に電気めっきを行っても、リチウム被覆は得られなかった。

【0090】

2. このリチウムめっきリボン（LIPON）／銅構造は、アノードとして使用できる。例2は、カソード液が存在するときのサイクル可能性を示す。

3. このめっきされたリチウムは、また本質的に、完全にアノードアクティブである。例3は、20サイクル後のリチウムの利用可能性が、元のアノードアクティブなリチウムの少なくとも98パーセントであることを示している。

【0091】

実験システムは、以下のように準備した。リボン（LIPON）／銅混合材は、銅フィルム上にリボンをスパッタして作成した。これは、参照により本発明に含まれるSolid State Ionics, 53-56 (1992), 647-654にベーツ等が記載しているのと同様な方法である。リボンの目的は、単純な融解によって達成された。リボンの目的のプリフォームは、Alfa

A e s a r から購入したリチウム111、5グラムを、95/5のプラチナ/金
るつぼ（直径は基部で34ミリメートル、壁部は僅かにテーパされている）で摂
氏1250度（80度/分の加熱率）にあげ、この温度を15分保持し、その後
、80度/分で冷却して摂氏300度に下げて作成した。このプリフォームは、
3Mの「メディウム」Drywall Screenで、所望の形状にした。最
最終的に得られたものは9.5グラムの重量であった。

【0092】

銅フォイル（.01ミリメートル、Schlank社）上にリポンをスパッタ
するために、RF10電源（RF Plasma Products）による1
.3'' Minimakスパッタリングヘッドを使用した。この処理の特定条件
は、20ミリの窒素ガス、20sccmの窒素ガス流量、75ワットのフ
ォワードRF電力、0ワットの反射、ターゲットと基盤の距離8センチメートル
、および処理時間58分である。この条件でのスパッタリングで、リポンは明ら
かに、基盤表面上に反応的に形成された。

【0093】

セルを、リポン/銅アノードプリカーソル、カソード液容器としても使用され
るポリプロピレンセパレータ（0.58ミリメートル、Hollensworth
Vose）、および炭素/アルミニウム電流コレクタによって構成した。銅
片は約2cm x 2cmで、他の要素は約1cm x 1cmであった。銅片
の側部はアノード鉛板上に置かれた。ステンレス鋼板（約1cm x 1cm）
は、ばねの軽い張力により、カソード接点として働いた。特に断らない限り、こ
れらのセルはカソード液で満たされる。カソード液は、3モルの硫黄と0.75
モルリチウム/リットルを含むテトラグライム内のリチウム硫化物液で、補助電
解液として0.5モル/リットルのリチウムトリフルオロメタンスルホンイミ
ドを含む。セルは封じが容易で、分解が簡単のように設計された。電氣的取り扱
いおよび測定は、Maccorセルサイクラを用いて実施された。

例

1. Cell #D042を上記のように作成した。このセルを100マイク
ロアンペアで1時間充電した。その後、セルを分解した。透明なりポンガラス層

を通して、一様で、光沢のあるリチウム膜が銅表面にすぐ検出された。同様な実験を、ただ一点だけ変えて、即ち、銅フォイルにリポンを被覆せずに行った。ここでは、充電中の電圧の指示においても、分解後の物理的観察でも、リチウム被覆は得られなかった。

【0094】

2. Cell #D049を上記のように作成した。このセルを100マイクロアンペアで2時間充電した。続いて、100マイクロアンペアで2時間放電し、さらに、15分間充電するサイクルを100回行った。セル内部の見かけ上の抵抗がごく僅かに上下したのは、多くは周囲温度の変化によるが、これを除けば、セルはサイクル中、極めて安定した挙動を示した。

【0095】

3. Cell #D111を、スパッタ処理を78ワットのフォワード電力で85分実施したことを除いて、上記と同様に作成した。このセルについて、まず、銅アノード表面に金属リチウムがないことを電氣的に確認した。このセルを100マイクロアンペアで10分充電し、100マイクロアンペアで2時間充電し、その後、100マイクロアンペアで15分間放電／15分充電するサイクルを200回行った。次に、セルをストリップモードにして、閉回路電位が2.0ボルトになるまで100マイクロアンペアで放電した。電流は20マイクロアンペアに降下され、閉回路電位が2.0ボルトになった。このストリップングステップは、まとめると188.2マイクロアンペア時間となり、サイクル処理後に残留していたアノード-アクティブリチウムは最小で188.2マイクロアンペア時間を示した。即ち、合計201.6マイクロアンペア時間の初期リチウムめっきの後、各サイクルは25マイクロアンペア時間で20サイクルが行われ、最小で188.2マイクロアンペア時間が利用可能に残留した。別の見方をすると、合計701.6 (201.6 + 20サイクル×25／サイクル) マイクロアンペア／時間のリチウムが銅アノード上に電気めっきされ、少なくとも688.2 (188.2 + 20サイクル×25／サイクル) マイクロアンペア時間の放電が記録された。図6を参照されたい。ここで、用語「最小」を強調せねばならない。明らかに、使用されたストリップステップの最終時点の定義から、このストリップ

ステップの最終時点で未使用のリチウムがまだ残っているからである。

他の実施例

以上で、本発明とその現時点で望ましい実施例を説明した。本発明の実施に当たって多くの修正や変形が当業者には予期される。例えば、米国特許出願第08／686,609号（1996年7月26日出願、名称RECHARGEABLE POSITIVE ELECTRODES）および米国特許出願第08／782,245号（1997年5月9日出願、名称OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES）に記載のような過充電保護を与えることもできる。そのような修正および変形は以下の特許請求の範囲に含まれる。

【0096】

本明細書に記載された全ての参考文献はあらゆる目的のために本発明に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第一の望ましい実施例によるステップで、電流コレクタ上に電流プリカーソルを形成しリチウムをめっきすることで電極に変換するステップの概念図。

【図2】 本発明の第二の望ましい実施例によるステップで、電流コレクタ上に設けられたウェットティング層上に電流プリカーソルを形成しリチウムをめっきすることで電極に変換するステップの概念図。

【図3】 本発明の電極を用いて形成された電池のブロック図。

【図4】 インシツのリチウム電極形成中およびその後のサイクル中における硫黄カソード液の酸化状態を示す概略図。

【図5】 リチウム-硫黄セルの硫黄カソード液のセル電位に対するグラフ。

【図6】 20回の充電／放電サイクル後に、本発明により形成された電極内のリチウムのほぼ全てが、上記電極内に残留するしたことを示すグラフ。

【図1】

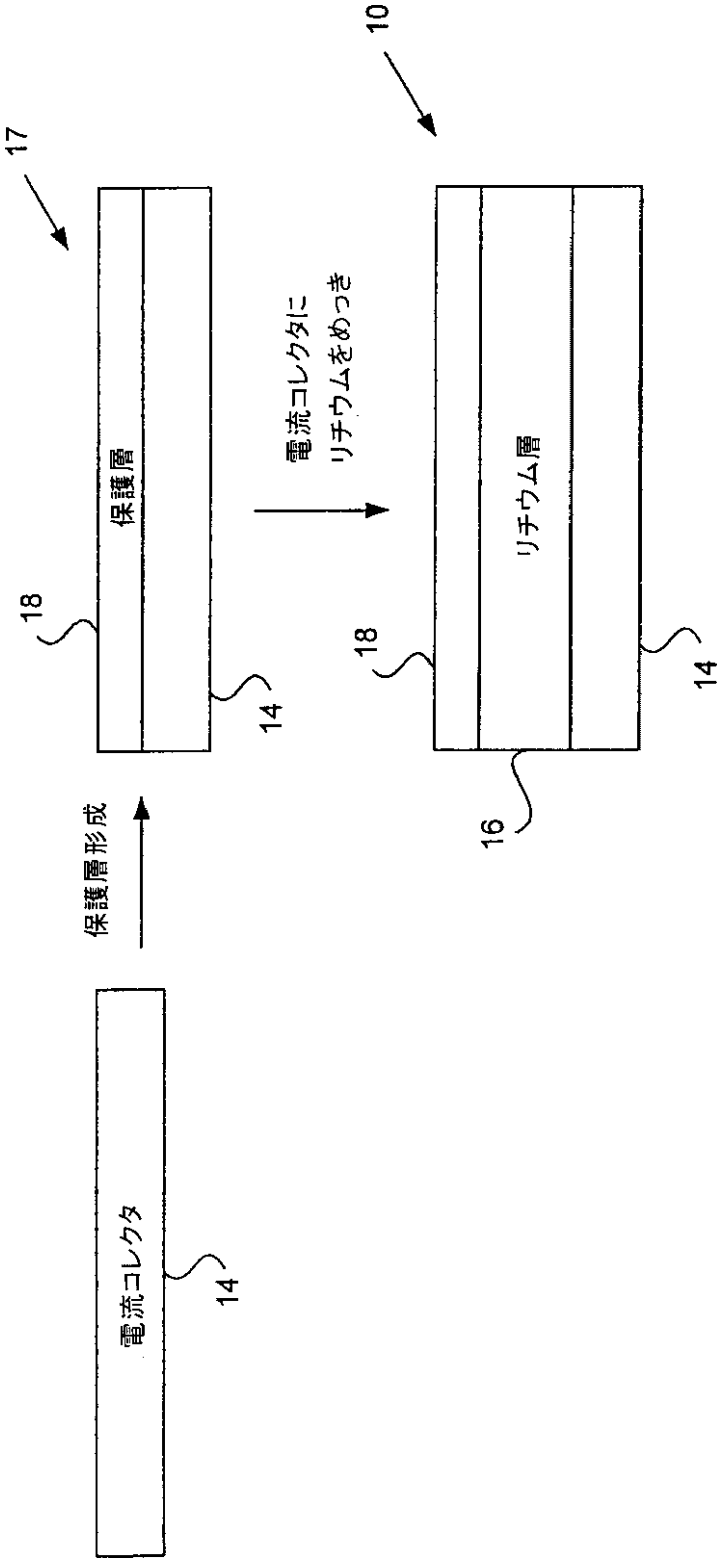


FIG. 1

【図2】

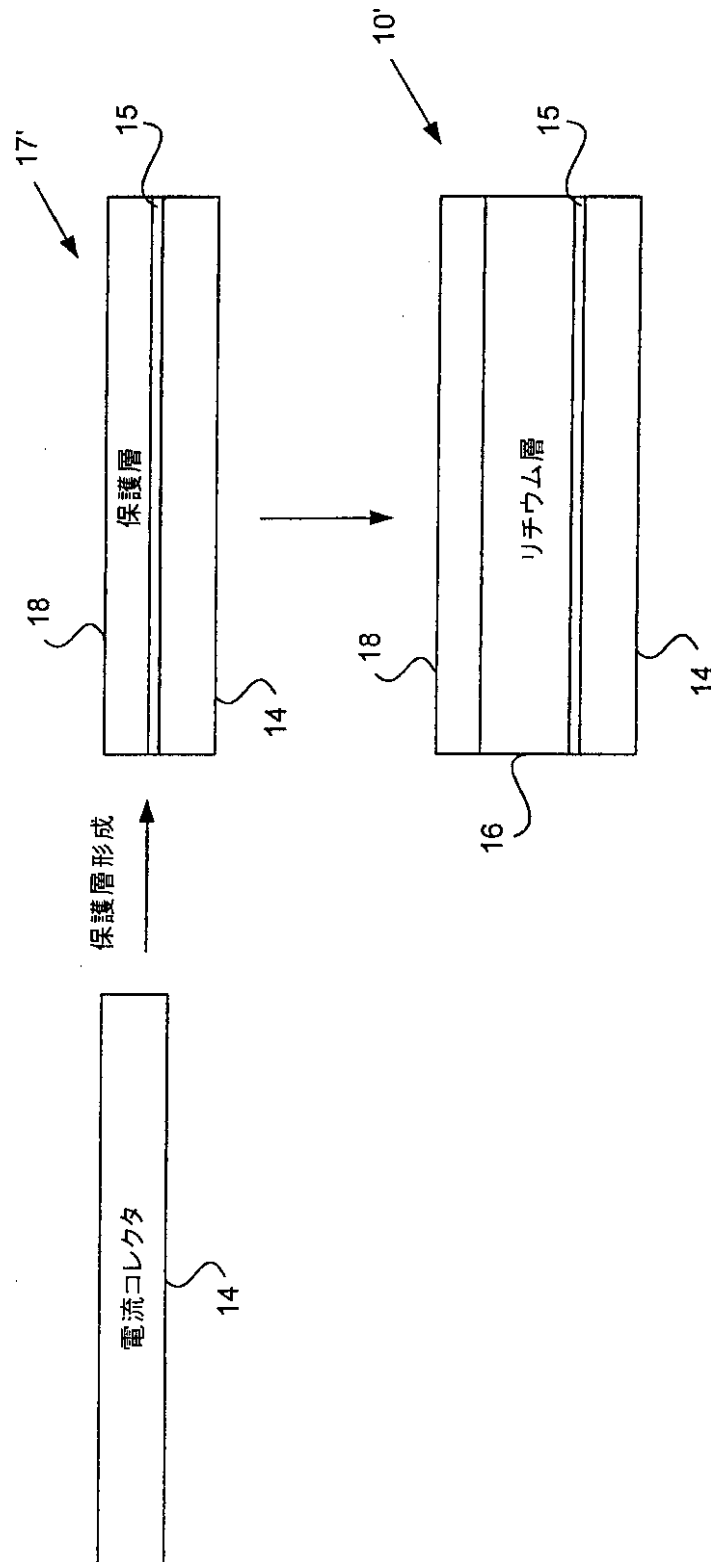
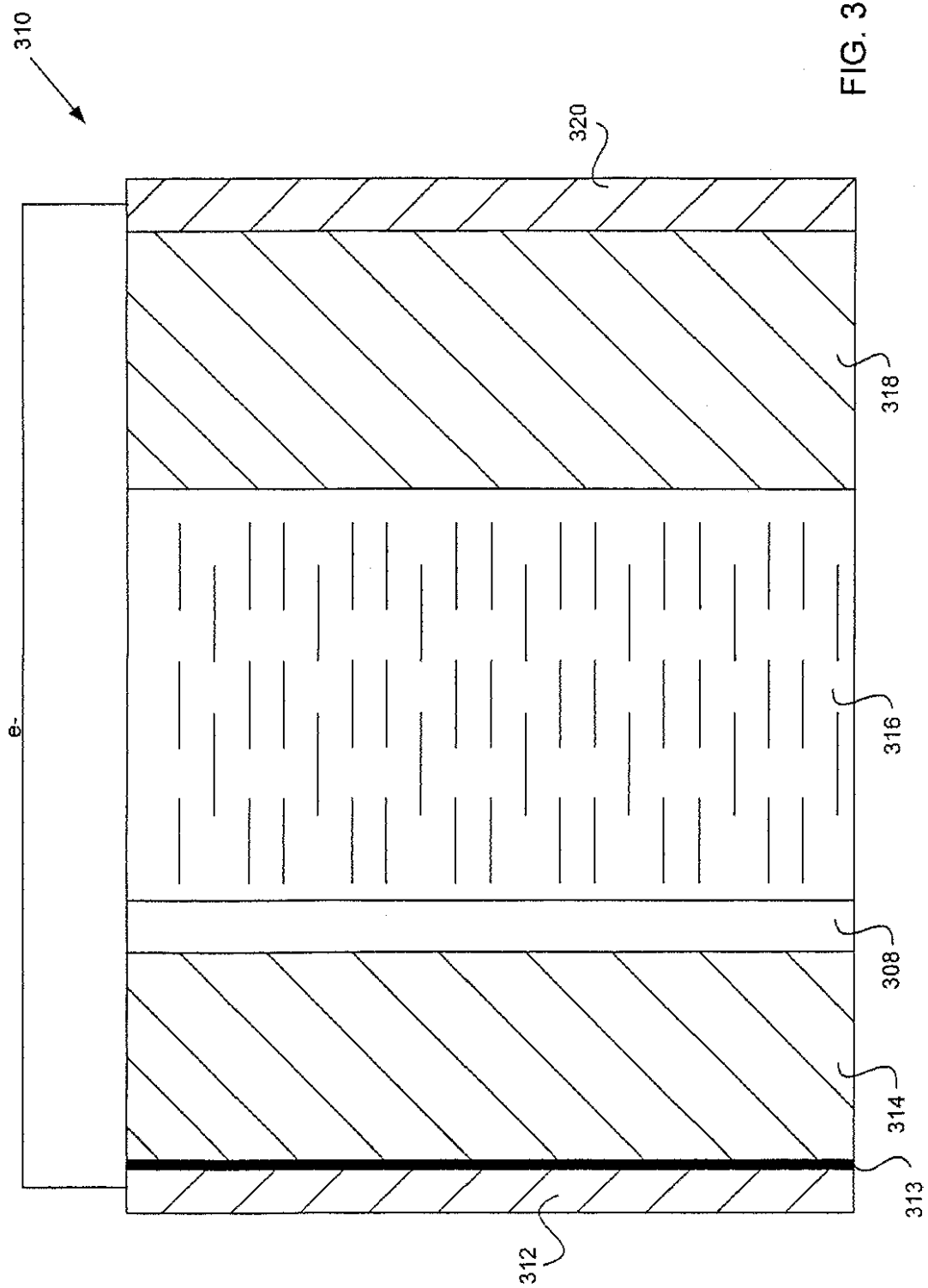


FIG. 2

【図 3】



【図4】

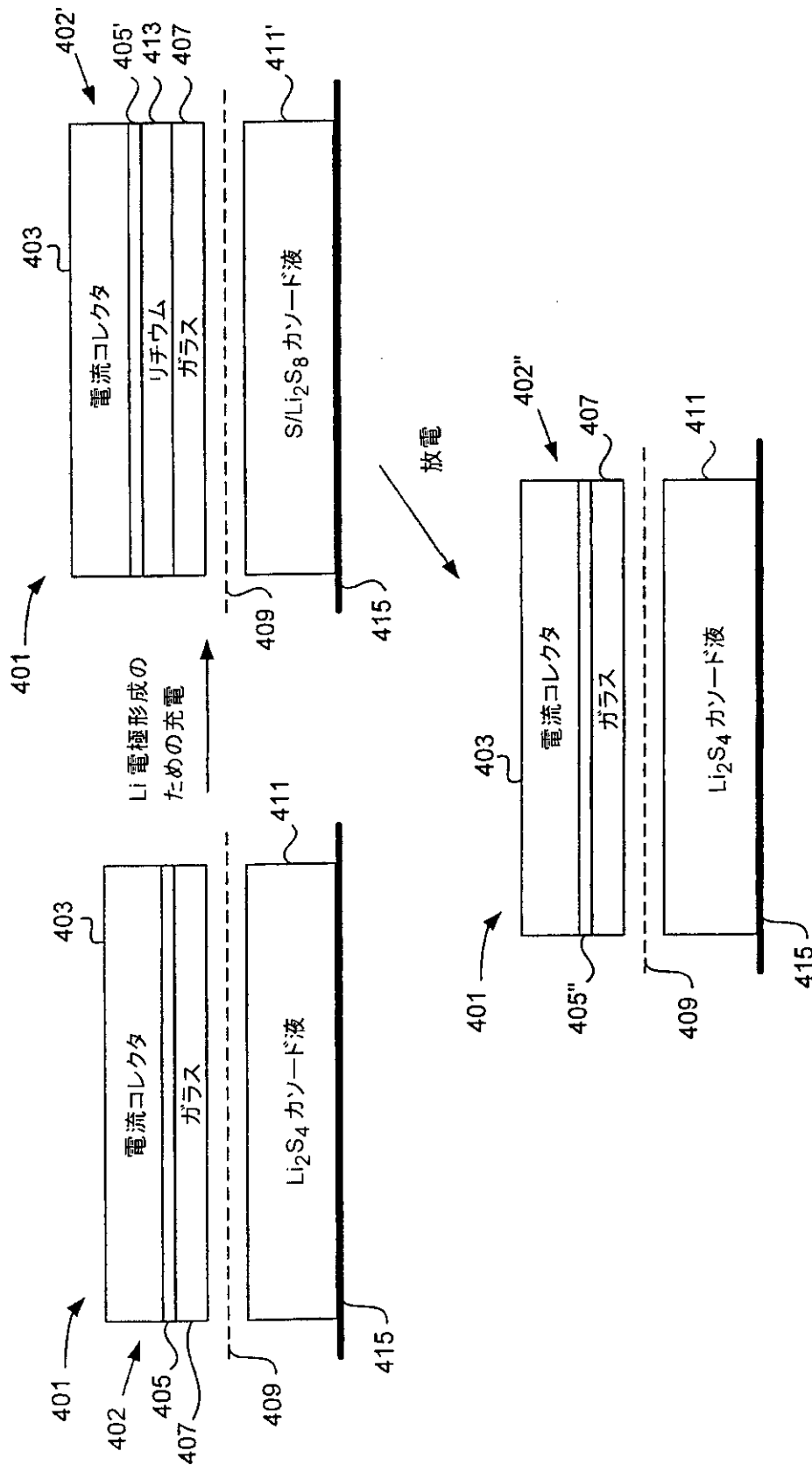


FIG. 4

【図5】

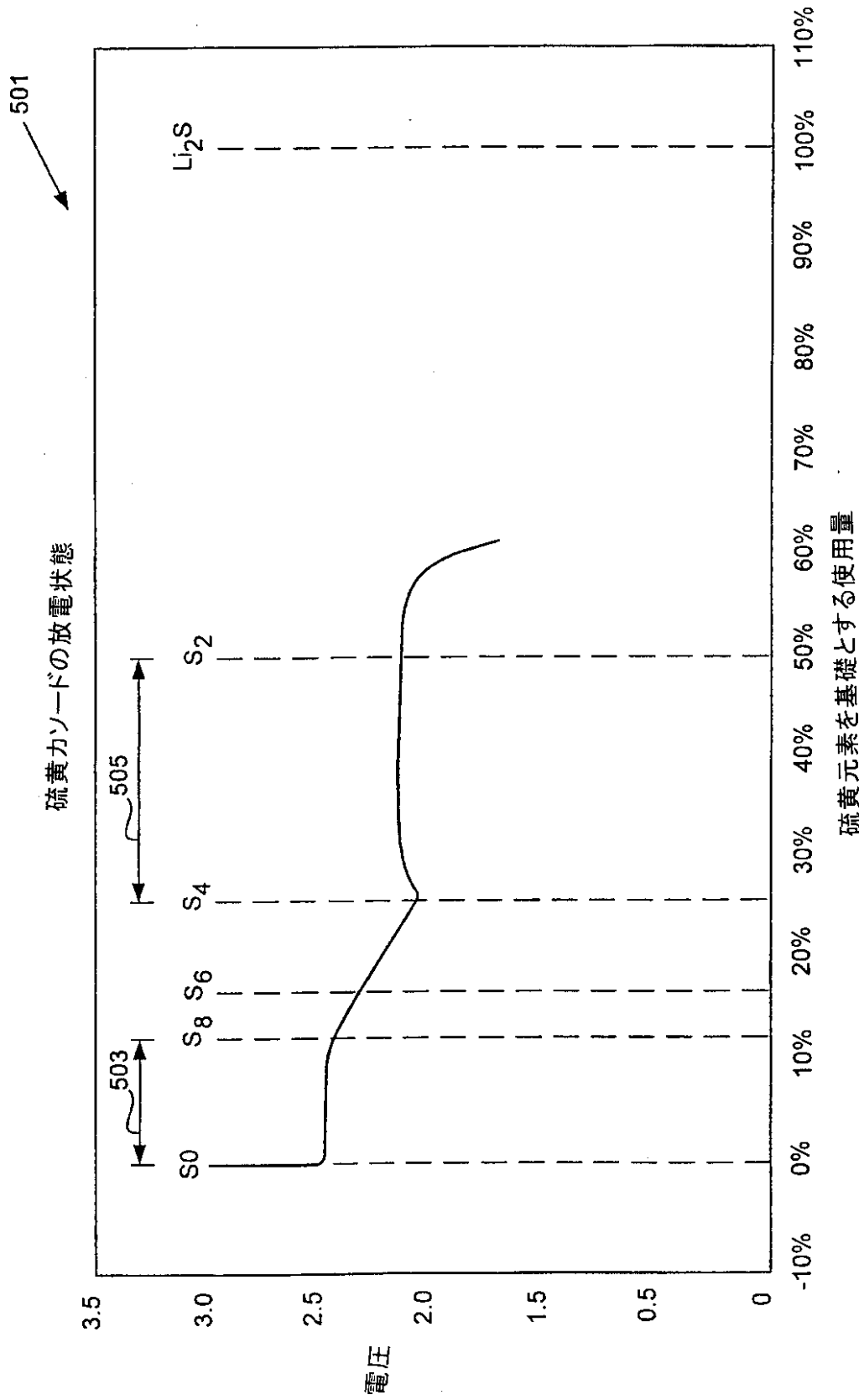
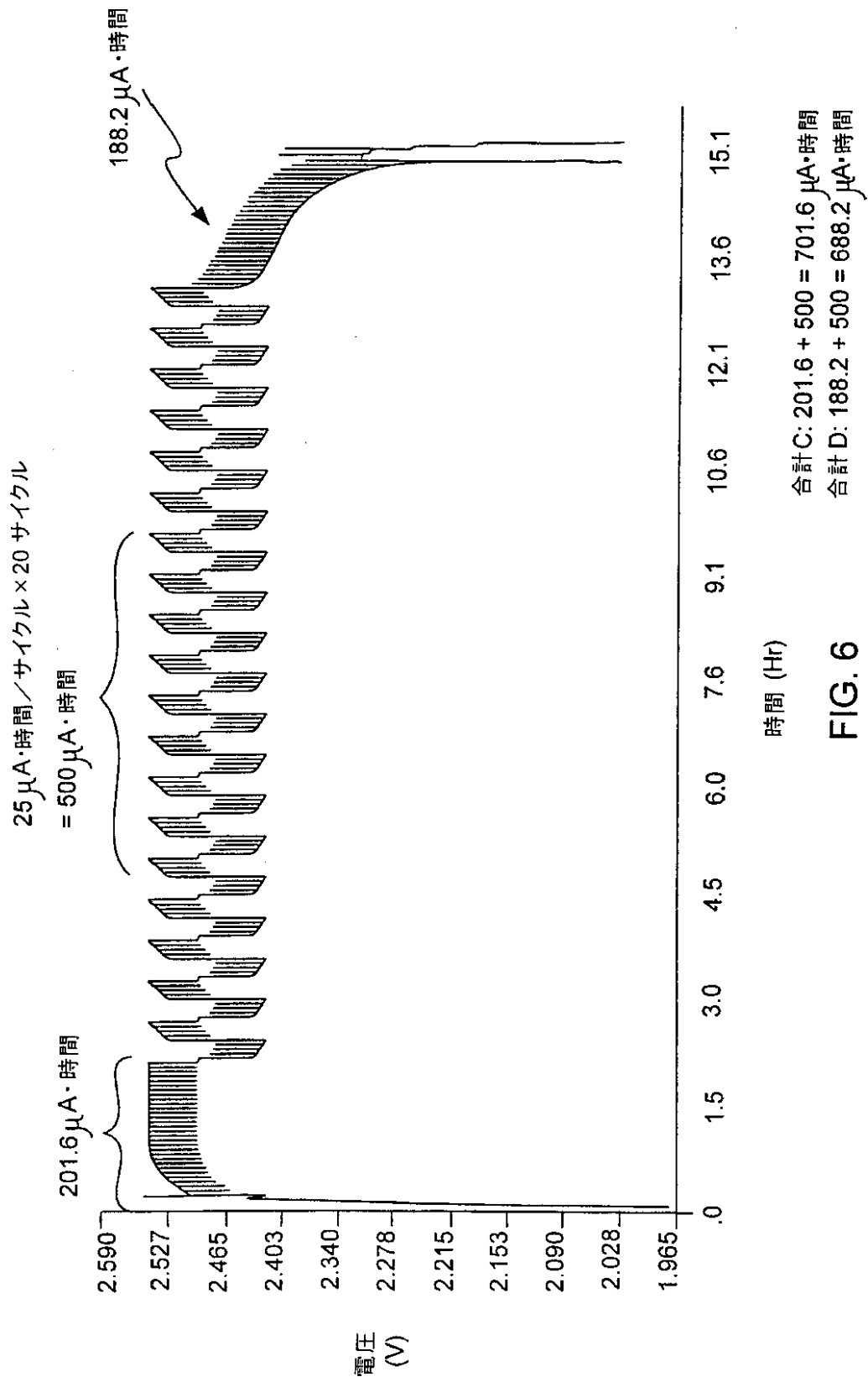


FIG. 5

【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/03335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	H01M4/04	H01M4/12 H01M10/36 H01M10/40
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)		
IPC 6 H01M C25D		
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 practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	<p>EP 0 875 951 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 4 November 1998</p> <p>see column 2, line 4 - line 12 see column 4, line 22 - line 41 see column 5, line 26 - line 30 see column 9, line 15 - line 20 see column 9, line 50 - column 11, line 39 see column 14, line 14 - column 15, line 18 see column 17, line 7 - line 10 see column 18, line 51 - column 19, line 58 see column 22, line 2 - line 9</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1,3, 9-12,18, 23,27, 28,31</p>
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 June 1999		30/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamez, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 99/03335

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 689 260 A (TADIRAN LTD) 27 December 1995</p> <p>see page 2, line 48 - line 53 see page 3, line 24 - line 45 see page 3, line 53 - page 4, line 1 see example 10 see claims 1,2,5,6,9 ---</p>	1,3,9, 23,24, 28,31
A	<p>US 5 686 201 A (CHU MAY-YING) 11 November 1997 cited in the application</p> <p>see column 6, line 2 - line 20 see column 6, line 40 - line 50 see column 6, line 63 - line 66 see column 18, line 45 - line 49 ---</p>	1,10-12, 18,19, 23-25, 27-29
A	<p>US 5 314 765 A (BATES JOHN B) 24 May 1994 cited in the application see column 2, line 20 - line 49 ---</p>	1,23-25, 27-29,31
A	<p>US 4 981 672 A (DE NEUFVILLE JOHN P ET AL) 1 January 1991</p> <p>see column 3, line 60 - column 4, line 2 see column 4, line 18 - line 47 see column 6, line 15 - line 24 see column 9, line 44 - line 50 see column 10, line 31 - line 38 see column 11, line 45 - line 57 see column 12, line 8 - line 20 see column 13, line 5 - line 14 see column 14, line 29 - line 44 ---</p>	1,4,8,9, 23-25, 27,30,31
A	<p>US 4 162 202 A (DEY ARABINDA N) 24 July 1979 see column 1, line 55 - column 2, line 7 see column 2, line 25 - line 30 -----</p>	11,12, 14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/03335

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0875951	A	04-11-1998	JP 10302794 A	13-11-1998
EP 0689260	A	27-12-1995	IL 109845 A	16-08-1998
			AT 179284 T	15-05-1999
			DE 69509170 D	27-05-1999
			JP 8167429 A	25-06-1996
US 5686201	A	11-11-1997	US 5582623 A	10-12-1996
			US 5523179 A	04-06-1996
			AU 3739897 A	20-02-1998
			WO 9805085 A	05-02-1998
			US 5789108 A	04-08-1998
			US 5814420 A	29-09-1998
			AU 3888295 A	17-06-1996
			BR 9506539 A	28-10-1997
			CA 2181822 A	30-05-1996
			CN 1144017 A	26-02-1997
			EP 0739544 A	30-10-1996
			JP 9511615 T	18-11-1997
			WO 9616450 A	30-05-1996
			US 5532077 A	02-07-1996
US 5314765	A	24-05-1994	NONE	
US 4981672	A	01-01-1991	US 4861573 A	29-08-1989
			US 4624902 A	25-11-1986
			AT 39789 T	15-01-1989
			AU 577294 B	22-09-1988
			AU 2985484 A	03-01-1985
			BR 8403116 A	04-06-1985
			CA 1237767 A	07-06-1988
			EP 0130049 A	02-01-1985
			JP 60054165 A	28-03-1985
			PH 21571 A	11-12-1986
			US 4707422 A	17-11-1987
US 4162202	A	24-07-1979	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 M 6/18 10/40		H 0 1 M 6/18 10/40	Z B
(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, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, 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, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW		
(72)発明者	ヴィスコ、ステイーブン ジェイ. アメリカ合衆国 94703 カリフォルニア州 パークレー カリフォルニア ストリート 2336		
(72)発明者	デ ヨンゲ、ルトガルト ツェー. アメリカ合衆国 94549 カリフォルニア州 ラファイエット アカレーンズ ロード 910		
F ターム(参考)	5H017 AA03 AS02 AS10 CC03 DD05 EE01 EE07 HH03 5H024 AA01 AA07 AA09 AA12 BB11 DD15 EE01 EE09 FF15 FF16 FF17 FF23 FF34 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK05 AL12 AM00 AM03 AM04 AM05 AM16 CJ16 CJ30 DJ06 DJ07 EJ01 EJ06 HJ04 HJ20 5H050 AA07 AA08 BA05 BA16 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB12 DA03 DA04 DA09 EA02 EA08 EA13 EA15 FA18 GA24 HA04 HA17		