(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6118805号
(P6118805)

(45)発行日　平成29年4月19日(2017.4.19)　(24)登録日　平成29年3月31日(2017.3.31)

(51)Int.Cl.		F I	
H01M 10/0565	(2010.01)	H01M	10/0565
H01M 4/134	(2010.01)	H01M	4/134
H01M 10/052	(2010.01)	H01M	10/052
H01M 4/1395	(2010.01)	H01M	4/1395
H01M 10/0585	(2010.01)	H01M	10/0585

請求項の数 26　(全 40 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-535756 (P2014-535756)
(86)(22)出願日　平成24年10月4日 (2012.10.4)
(65)公表番号　特表2014-532281 (P2014-532281A)
(43)公表日　平成26年12月4日 (2014.12.4)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/058718
(87)国際公開番号　WO2013/055573
(87)国際公開日　平成25年4月18日 (2013.4.18)
審査請求日　平成27年10月2日 (2015.10.2)
(31)優先権主張番号　61/546,685
(32)優先日　平成23年10月13日 (2011.10.13)
(33)優先権主張国　米国(US)

早期審査対象出願

前置審査

(73)特許権者　500287732
シオン・パワー・コーポレーション
アメリカ合衆国８５７５６、アリゾナ州、ツーソン、イースト・エルビラ・ロード２９００
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　ジョン・ディ・アフィニト
アメリカ合衆国８５７１８アリゾナ州ツーソン、ノース・キャンベル・アベニュー５７４５番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電極構造およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウム金属を含む電気活性層、

該電気活性層に隣接し、厚さが１ミクロンより大きく、２０ミクロン未満である窒化リチウム層、および

リチウム塩を含むポリマーゲル電解質層、を含む電気化学セル用物品であって、

該ポリマーゲル電解質層は、該窒化リチウム層に隣接し、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度と、５０Ｎ／cm^2より大きい降伏応力を有し、

該電気化学セル用物品には、該電気化学セル用物品の表面に垂直な成分を含む異方性力が加えられており、該成分の圧力が少なくとも８０Ｎ／cm^2～２００Ｎ／cm^2未満であり、

前記窒化リチウム層が、リチウム金属とLi_3Nの両方を含む勾配領域を含み、該勾配領域が少なくとも０．００５ミクロン～１０ミクロン未満の厚さを有し、該勾配領域のいかなる場所でも、Li_3Nに対するＬｉ金属のモル比が、１：１０００と１０：１の間であり、そして

前記電解質層の降伏応力が、前記物品に加えられる圧力の垂直成分の、１００倍未満である、該電気化学セル用物品。

【請求項２】

前記窒化リチウム層の厚さが、２ミクロンより大きい、請求項１に記載の物品。

【請求項３】

前記窒化リチウム層の厚さが、１０ミクロン未満である、請求項２に記載の物品。
【請求項４】
前記窒化リチウム層が実質的に液体を通さない、請求項１に記載の物品。
【請求項５】
前記窒化リチウム層が空孔を含む、請求項１に記載の物品。
【請求項６】
前記窒化リチウム層の空孔の少なくとも一部が、ポリマーにより、部分的に、または完全に充填されている、請求項５に記載の物品。
【請求項７】
前記窒化リチウム層が実質的に非多孔質である、請求項１に記載の物品。
【請求項８】
前記窒化リチウム層に隣接するポリマー層を含む、請求項１に記載の物品。
【請求項９】
前記電解質層の降伏応力がリチウム金属の降伏応力より大きい、請求項１に記載の物品。
【請求項１０】
前記電解質層の降伏応力がリチウム金属の降伏応力の２倍より大きい、請求項１に記載の物品。
【請求項１１】
前記電解質層の降伏応力が前記物品に加えられる圧力の垂直成分の２倍より大きい、請求項１に記載の物品。
【請求項１２】
前記電解質層の降伏応力が前記物品に加えられる圧力の垂直成分の２０倍未満である、請求項１に記載の物品。
【請求項１３】
前記電解質層の降伏応力が、８０Ｎ／ｃｍ^{2}より大きい、請求項１に記載の物品。
【請求項１４】
前記電解質層が、少なくとも５×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度を有する、請求項１に記載の物品。
【請求項１５】
前記リチウム金属の層の厚さが、少なくとも５ミクロンである、請求項１に記載の物品。
【請求項１６】
リチウム金属を含む電気活性層、
該電気活性層に隣接し、厚さが１ミクロンより大きく、２０ミクロン未満である窒化リチウム層、および
リチウム塩を含むポリマーゲル電解質層、を含む電気化学セル用物品であって、
該ポリマーゲル電解質層は、該窒化リチウム層に隣接し、少なくとも１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度と、５０Ｎ／ｃｍ^{2}より大きい降伏応力を有し、
該電気化学セル用物品には、該電気化学セル用物品の表面に垂直な成分を含む異方性力が加えられており、該成分の圧力が少なくとも８０Ｎ／ｃｍ^{2}～２００Ｎ／ｃｍ^{2}未満であり、
前記窒化リチウム層が、リチウム金属とＬｉ$_{3}$Ｎの両方を含む勾配領域を含み、該勾配領域が少なくとも０．００５ミクロン～１０ミクロン未満の厚さを有し、該勾配領域のいかなる場所でも、Ｌｉ$_{3}$Ｎに対するＬｉ金属のモル比が、１：１０００と１０：１の間であり、そして
前記電解質層の降伏応力が、前記物品に加えられる圧力の垂直成分の、１００倍未満である、該電気化学セル用物品における前記電気活性層の製造方法であって、
前記電気活性層はその少なくとも一部が、気体状物質の存在下で、リチウム蒸気を基材上に凝縮させて、前記電気活性層を共堆積させることにより形成される、該製造方法。

【請求項１７】
前記気体状物質が、二酸化炭素、アセチレン、窒素、亜酸化窒素、二酸化窒素、エチレン、二酸化硫黄、炭化水素、アルキルリン酸エステル、アルキル亜硫酸エステル、およびアルキル硫酸エステルから成る群の１種または２種以上から選択される、請求項１６に記載の製造方法。
【請求項１８】
前記気体状物質が二酸化炭素である、請求項１６に記載の製造方法。
【請求項１９】
前記気体状物質が亜酸化窒素である、請求項１６に記載の製造方法。
【請求項２０】
前記気体状物質が二酸化窒素である、請求項１６に記載の製造方法。
【請求項２１】
前記リチウム金属は、金属がドープされている、請求項１に記載の物品。
【請求項２２】
活性カソード種として硫黄を含むカソードを有する、請求項１に記載の物品。
【請求項２３】
前記硫黄が元素硫黄である、請求項２２に記載の物品。
【請求項２４】
前記ポリマーゲル電解質層に隣接するセパレータをさらに含む、請求項１に記載の物品。
【請求項２５】
請求項１に記載の物品を含む電気化学セルであって、３０回目のサイクルの終了時に、少なくとも１０００ｍＡｈ／ｇ硫黄の絶対放電容量を有する、該電気化学セル。
【請求項２６】
請求項１に記載の物品を含む電気化学セルであって、少なくとも２００Ｗｈ／ｋｇのエネルギー密度を有する、該電気化学セル。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願への相互参照
本願は、２００９年5月２６日に出願された米国仮出願第６１／１８１，０５８号の利益を主張するものであり、すべての図、表および図面を含む当該出願の開示内容は、出典明示によりすべて本明細書に組み入れられる。
【０００２】
本発明は、電極構造に関し、より具体的には、電気化学セル中に使用される電極構造に関する。
【背景技術】
【０００３】
典型的な電気化学的電池は、電気化学反応に参加するカソードおよびアノードを有する。いくつかの電気化学的セル（例えば充電可能なバッテリー）は、アノード表面の金属と他のセル成分（例えば電解質成分）との寄生的な反応を伴いながら、アノードの表面で金属（例えばリチウム金属）の脱離と堆積を含む充電／放電サイクルを受けることができ、その場合には金属は放電時にアノード表面から拡散できる。そのような反応の効率および均一性は、電気化学的セルの効率的な機能に影響を与える場合がある。いくつかの場合には、電気化学セルが繰り返し充電／放電サイクルを受けるにつれて、電解質に溶解しているイオンの不均一な堆積により度々、１つまたは複数の電極の１つまたは複数の表面が不均一になる場合がある。１つまたは複数の電極の１つまたは複数の表面の粗面化は、セル特性をますます低下させる可能性がある。電極の形成、並びに境界層および／または保護層の形成に対して提案された様々な手法にも拘わらず、改良が必要とされている。
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は電極構造、より具体的には電気化学セル中に使用される電極構造に関する。電気化学セルと、そのような電極構造を含む物品も提供される。本発明の主題は、いくつかの場合、相互に関係する製品、特定の問題に対する代替解決策、および／または、１つまたは複数のシステムおよび／または物品の複数の異なる使用を含んでいる。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
ある一連の実施態様では、一連の物品が提供される。ある実施形態では、電気化学セルに使用される物品が提供される。該物品は、リチウム金属と、該リチウム金属に隣接する窒化リチウム層を含む電気活性層を含み、該窒化リチウム層の厚さは、１ミクロンより大きく２０ミクロン未満である。該物品は、ポリマーゲルとリチウム塩を含む電解質層も含んでおり、該電解質層は該窒化リチウム層に隣接し、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度と５０Ｎ／$ｃｍ^2$より大きい降伏応力を有する。
【０００６】
別の実施形態では、電気化学セルに使用される物品は、第１の面と、対向する第２の面を有する複合構造体を有している。該複合構造体では、第１の面には、主にリチウム金属活性部分が存在し、第２の面には、主に窒化リチウム部分が存在する。第１の面から第２の面の方向へ少なくとも１０ミクロンの場所では、Li_3Nが存在しないか、あるいはLi_3Nに対するＬｉ金属のモル比が５：１より大きく、および第２の面から第１の面の方向へ少なくとも１ミクロンの場所では、Li_3Nに対するＬｉ金属のモル比が１：１０００未満で、リチウムイオン伝導度が少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍである。該複合構造体は、第１の面と第２面との間にあり、少なくとも０．００５ミクロンの厚さを有し、リチウム金属とLi_3Nの両方を含む勾配領域も含んでいる。
【０００７】
別の実施形態では、電気化学セルに使用する物品は、複合構造体の第１の面に存在し、少なくとも１０ミクロンの厚さを有するリチウム金属電気活性部分を含む該複合構造体を含む。該物品は、該複合構造体の第２の面に存在し、１ミクロンより大きい厚さと、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度を有する窒化リチウム部分も含む。該物品は、第１の面と第２面との間にあり、少なくとも０．００５ミクロンの厚さを有し、リチウム金属とLi_3Nの両方を含む勾配領域、を含む。
【０００８】
別の実施形態では、電気化学セルに使用する物品は、リチウム金属を含む電気活性層と、ポリマーゲルとリチウム塩を含み、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍのリチウムイオン伝導度と、８０Ｎ／$ｃｍ^2$より大きい降伏応力を有する電解質層、を含む。該物品には、該物品の表面に垂直な成分を含む異方性力が加えられており、該成分の圧力が少なくとも８０Ｎ／$ｃｍ^2$である。
【０００９】
別の一連の実施形態では、一連の方法が提供される。ある実施形態では、電気化学セル用アノードの形成方法が提供される。該方法は、イオン化された窒素を含むプラズマを、１ミクロンと５０ミクロンの間の厚さを有するリチウム金属の層に適用することと、該リチウム金属を該イオン化された窒素と反応させて、１ミクロンより大きい厚さを有する窒化リチウムの層を形成すること、を含む。
【００１０】
別の実施形態では、電気化学セルに使用するリチウム金属電極の形成方法が提供される。該方法は、基材と、該基材に隣接し、少なくとも１０ミクロンの厚さを有するリチウム金属の層とを含む物品を用意すること、少なくとも１Ｐａの圧力と－４０℃から１８１℃の間の温度で、該リチウム金属の層を窒素ガスに曝すこと、を含む。該方法は、少なくともリチウム金属の層の一部をLi_3Nに変換させ、少なくとも１ミクロンの厚さを有するLi_3N保護層を形成すること、を含む。

【００１１】
添付の図面とともに以下の詳細な説明が検討されると、本発明の別の態様、実施形態および特徴が明らかになるであろう。添付の図は模式的なものであり、正確な縮尺率は意図されていない。表示がなくても当業者が発明を理解できる場合には、見易くするため、全ての図においてすべての成分に符号が付されているわけではなく、また本発明の各実施形態のすべての成分について符号が付されているわけでもない。本明細書に出典明示により組み入れられたすべての特許出願および特許は、出典明示によりそのすべての内容が組み入れられる。争いがある場合には、本明細書が、定義を含め、統制するであろう。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
添付の図面を参照しながら、本発明の限定されない実施形態が、実施例を用いて記載されるが、添付の図面は模式的であり、正確な縮尺率を意図したものではない。図において、図示された同一またはほとんど同一の成分は、１つの数字を用いて代表的に表される。表示がなくても当業者が発明を理解できる場合には、見易くするため、全ての図においてすべての成分に符号が付されているわけではなく、また本発明の各実施形態のすべての成分について符号が付されているわけでもない。図では：
【図１】図１は、ある一連の実施形態に基づく、電気化学セルに使用する物品を示している；
【図２】図２は、ある一連の実施形態に基づく電気化学セルを示している；および
【図３】図３は、ある一連の実施形態に基づくもので、電気活性層、保護層および勾配を含む電極を示している。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
電極構造、より具体的には、電気化学セルに使用する電極構造が提供される。本明細書に記載された電極構造は、１つまたは複数の保護層を含んでもよい。ある一連の実施形態では、リチウム金属の上面にセラミック層を形成するために、リチウム金属表面を気体分子を含むプラズマに曝すことにより保護層を形成してもよい。セラミック層はリチウムイオンに対する高い伝導性を有してもよく、および電解質中の成分との反応から下のリチウム金属表面を保護してもよい。いくつかの場合、イオンは窒素イオンでもよく、リチウム金属表面上に窒化リチウム層が形成されてもよい。別の実施形態では、高圧でリチウムを窒化リチウムに変換することにより保護層が形成されてもよい。例えば、基材上にリチウム金属層を含む物品を、高圧の窒素ガスに曝してもよく、それによりリチウム金属の相当量のリチウム金属が窒化リチウムに変換される。電気活性部分として機能するリチウムを必要に応じて残し、表面の一部または全部が窒化リチウムに変換されてもよい。必要に応じ、窒化リチウム層を形成した後、保護されたリチウム金属電極を形成するために、基材と窒化リチウム層の間にリチウム金属を挿入してもよい（例えば、メッキ法により）。力の適用と組み合わせた保護構造体も提供される。
【００１４】
別の一連の実施形態では、電極の電気活性材料に形態変化を付与するため、電気化学セルに適用される力と組み合わせ、比較的高い降伏応力を有する電解質を含む電気化学セルが提供される。そのような実施形態の利点が、以下により詳細に説明される。
【００１５】
本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、提供される物品と方法は、リチウム金属バッテリーシステム等のリチウムバッテリーシステムに適用可能である。リチウムバッテリーシステムは、一般的に、放電時に電気化学的にリチウム化されるカソードを含んでいる。この反応では、リチウム金属はリチウムイオンに変換され、電解質を通り、バッテリーのカソードまで移送され、そこで還元される。例えば、リチウム／硫黄バッテリーでは、リチウムイオンは、カソードで様々なリチウム硫黄化合物の１つを形成する。充電により、この反応は逆になり、アノードでは、電解質中のリチウムイオンからリチウム金属がメッキされる。各放電サイクルでは、利用可能なリチウムの相当量（例え

ば最大１００％）が、電解質の中に電気化学的に溶解され、そしてこの量のほとんどが充電時にアノードで再メッキ可能である。典型的には、各放電時に除去される量と比べてわずかに少ないリチウムが、各充電時にアノードで再メッキされ、金属Ｌｉアノードの極一部は、各充電－放電サイクルの間に、不溶性の電気化学的不活性種へと変化して失われる。

【００１６】

このプロセスは、多くの点でアノードに対してストレスが多く、早い時期にＬｉの欠乏が生じ、バッテリーのサイクル寿命を減少させる。このサイクルの間、Ｌｉアノード表面は、粗面化可能であり（それは、領域駆動腐食（field-driven corrosion）の速度を増加させる）、Ｌｉ表面の粗面化は、電流密度に比例して増加可能である。サイクリングに伴うアノードからの全Ｌｉ損失に関係する不活性反応生成物の多くは、ますます粗面化するＬｉ表面上に蓄積し、下の金属Ｌｉ電気活性層への電荷移動を妨害する可能性がある。粗いＬｉ表面は、電解質中に存在する成分との反応に利用される表面積を増加させ、それによりその反応の速度を増加させ、サイクリングに利用可能なリチウムの量を減少させるので、好ましくない。バッテリーの別の部分の他の劣化プロセスが存在しなければ、サイクル当たりのＬｉアノード損失が最終的にセルを不活性にする。したがって、Ｌｉ損失反応を最小限にするかまたは禁止するか、Ｌｉ表面粗さ／腐食速度を最小限にするか、放電時のＬｉ除去を均一に分布させる、および不活性腐食反応生成物がＬｉアノード表面における電荷移動を妨害するのを防止することが望ましい。特に高電流密度では（商業的には望ましい）、これらのプロセスは、より速やかなセルの死をもたらす場合がある。

【００１７】

本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、電極または電気化学セルは、該電極または該電気化学セルとともに用いる電解質から電気活性材料を隔離するために用いることができる保護構造体を含む。電気化学セルの電解質から電気活性層を隔離することは、様々な理由から望ましいものであり、その理由には、（例えばリチウムバッテリーの場合）、再充電時のデンドライト生成を防止すること、電解質中の電解質または成分（例えば、溶媒、塩およびカソード放電生成物）とリチウムとの反応を防止すること、サイクル寿命と安全性（例えば、熱暴走を防止する）を増加させることが含まれる。例えば、電気活性リチウム層と電解質との反応は、アノード上に抵抗性膜障壁を生成させ、それはバッテリーの内部抵抗を増加させ、定格電圧でバッテリーに供給可能な電流量を低下させる可能性がある。そのような装置のリチウムアノードの保護のために、多くの様々な解決策が提案され、その中には、ポリマー、セラミックスまたはガラスから形成される境界層または保護層でリチウムアノードを覆うことが含まれ、その境界層または保護層の重要な特徴は、リチウムイオンを伝導させることである。

【００１８】

リチウムおよび他のアルカリ金属のアノードの保護のための様々な技術や成分が知られているが、これらの保護被覆は、特に再充電可能なバッテリーに、特別な課題を与えている。リチウムバッテリーは、各充電／放電サイクルにおいて、リチウムアノードからのリチウムの除去と再メッキにより機能するので、リチウムイオンはどんな保護被覆でも通過しなくてはならない。該被覆は、アノードで材料が除去され、および再メッキされる時の形態変化に耐える必要もある。電気活性層を保護するための保護構造体の効果は、少なくとも部分的には、保護構造体が電気活性層とどの程度一体化されているか、該構造の中のあらゆる欠陥の存在、および／または保護構造体の層（層群）の平坦性にも依存する場合がある。多くの単一薄膜材料は、電気活性リチウム層上に堆積させた場合、リチウムイオンを通すこと、Ｌｉ表面の相当量を電流伝導に参加させること、カソードから移動してくる特定種（例えば、液体電解質および／または硫黄系カソードから生成するポリスルフィド）や高電流密度に起因する表面損傷から金属Ｌｉアノードを保護すること、のすべての必要な特性を有しているとは限らない。

【００１９】

本出願の発明者等は、本発明の複数の実施形態を通して本明細書に記載された課題に時

組むことで、解決策を開発したものであり、ある一連の実施形態では、電気活性層、必要に応じて保護構造体と、該保護構造体に隣接して配置されるポリマーゲルを含む電解質との組合せを含む。電解質は、電気活性層の降伏応力の少なくとも０．８倍、またはそれより大きい降伏応力と、比較的高いイオン伝導性を有していてもよい。そのような構造体は、電極の作製および／または使用の間、電極に力が加えられた状態で使用されてもよい。加えられる力は、電気活性材料の降伏応力より大きい方がよく、それによりサイクリング時に電気活性物資を生成または変形させ、力を加えない場合の同じ構造体と比較して、より平坦な電気活性表面を形成し、および電解質中の成分との反応に利用可能な表面積を減少させる。

【００２０】

ある一連の実施形態では、本明細書に記載された課題の解決策は、イオンに対する高い伝導性を有し、複合体の形態における電気活性材料と一体的に接続された保護構造体の使用を含む。保護層は、電解質中に存在する可能性のある反応種から電気活性材料を保護するために十分な厚さを持つことができるが、電極でリチウムが除去されおよび再メッキされる時の形態変化に耐えることのできる可撓性を持つことができる。上記の課題に対する別の解決策は、多層保護構造体の使用を含み、保護構造体の多くの欠陥を減らすこと、および／または電極に可撓性を付与することを含む。そのような実施形態の組合せも記載されている。

【００２１】

本明細書に記載された多くの実施形態では、リチウムの再充電が可能な電気化学セル（リチウムアノードを含む）が記載されている。例えば、本明細書の記載では、リチウム／硫黄バッテリー、他のリチウム金属バッテリー、またはリチウムイオンバッテリーを指す。しかしながら、本明細書でリチウム電気化学セルが記載されている箇所は全て、あらゆる類似のアルカリ金属電気化学セル（アルカリ金属アノードを含む）が使用可能であることが理解されるべきである。さらに、再充電可能な電気化学セルが本明細書にまず記載されているが、再充電可能でない（一次）電気化学セルも、本明細書に記載された実施形態からの利益を享受できることも意図されている。さらに、本明細書に記載された物品と方法は、アノード保護とアノード形成を行うのに特に有用であるが、該物品と該方法はカソードにも適用できる。

【００２２】

図１は、ある一連の実施形態に基づく電気化学セルに使用できる物品の一例を示す。この例示の実施形態に示すように、物品１０は、電気活性層２０を含むアノード１５を含んでいる。電気活性層は、電気活性材料（例えば、リチウム金属）を含んでいる。ある実施形態では、電気活性層は、保護層３０により保護されてもよく、該保護層は、例えば、本明細書に記載されているように、単一層構造または多層構造を含むことができる。いくつかの実施形態では、保護構造体は、電解質中の特定種との反応から電気活性材料を保護する有効障壁として機能している。いくつかの実施形態では、物品１０は電解質４０を含み、該電解質は、該保護構造体に隣接して、例えば該電気活性層に対向する面上に配置されてもよい。電解質は、イオンの貯蔵および輸送の媒体として機能することができる。

【００２３】

ある実施形態では、物品に力を加えている間、構造的に安定であるように、物品１０は組み立ておよび配置がなされている。この力の適用は、本明細書に記載しているように、使用時に物品の特性を向上させることが可能である。図１に示すように、矢印８１の方向に加えることができる。矢印８２は、電気活性層の活性表面２０‘に垂直な力の成分を示している。曲面の場合、例えば、凹面または凸面の場合、力が加えられる点で曲面に接する面に垂直な成分を有する異方性力を含んでもよい。

【００２４】

図２に記載された実施形態に示すように、電気化学セル１２を形成するために物品１０に別の物品が組み入れられてもよい。電気化学セルは、必要に応じて、電解質に隣接して、または電解質内に配置されるセパレータ５０を含んでもよい。電気化学セルは、カソー

ド活性材料を含むカソード６０をさらに含んでもよい。

【００２５】

ある一連の実施形態では、電気活性層２０は、リチウム（例えばリチウム金属）を含み、電解質層４０はポリマーゲルとリチウム塩を含む。ある実施形態では、電解質層は比較的高いリチウムイオン伝導度と、比較的高い降伏応力を有している。例えば、いくつかの実施形態では、リチウムイオン伝導度は、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも2.5×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも5×10^{-4}Ｓ／ｃｍ（または本明細書に記載された別の値）であり、降伏応力は、電気活性層を形成する材料の降伏応力の少なくとも０．６倍、少なくとも０．８倍、またはそれよりも大きい。電解質層の比較的高いリチウムイオン伝導度は、充電と放電の間、アノードとカソードの間を適切な速度でリチウムイオンが輸送されることを可能とする。特に最小の降伏応力を有する電解質層を含む物品は、特に物品に異方性力が加えられている場合、物品にある利点を付与することができる。いくつかの場合、物品の表面に垂直な力の成分は、電気活性層の電気活性材料の降伏応力の大きさと少なくとも同じ大きさの降伏応力を有する圧力を規定する。

【００２６】

本発明者らは、本発明の過程で、電解質層が比較的高いリチウムイオン伝導度と比較的高い降伏応力を有し、物品に特定の最小源の力が加えられる場合、この組合せが、セルのサイクリング時に電気活性層を生成または変形させることを発見した。例えば、サイクリング時において、電気活性層は変形するが、電解質層は実質的に変形せず、その構造的一体性を維持するように、物品の表面に垂直である、加えられる力の成分が、電気活性材料の降伏応力より大きいが、電解質層の降伏応力より小さい大きさを有する圧力を規定する。好適には、サイクリング時に、電解質を実質的に変形させることなく、電気活性層を変形させることで、充電・放電時に電気活性層の表面を平坦にすることができる。

【００２７】

放電時には、アノードで、リチウム金属はリチウムイオンに酸化され、充電時には、再メッキプロセスによりリチウムイオンはリチウム金属へ還元される。上記のように、このプロセスの間、リチウムアノード表面は粗面化され、電流密度に比例して表面粗さも増加させることができる。本明細書に記載されている他の成分と組合せて、物品に異方性力を加えることにより、電気活性層は圧縮され、その圧縮の結果、電気活性層の粗面化が低減される。この粗面化の低減が、アノード表面のリチウムの表面積を減少させ、それにより電解質中の種との反応に利用されるリチウムを減らすことができる。

【００２８】

当業者には知られているように、降伏応力は、材料が特定の永久変形（時々、塑性変形とも呼ばれる）を示す時の圧力であり、弾性変形の実際的な近似値である。弾性変形を超えると、永久変形が起こる。本明細書で用いているように、降伏応力は、拡張時において永久変形が測定できる最も低い応力である。当業者であれば、例えば、所定の断面積を有する試料を用い、該試料の形状が変化するまで、または破壊されるまで、制御され、徐々に増加する力により該試料を引っ張ることにより降伏応力を決定することができるであろう。縦方向および／または横方向の歪みが、機械的または光学的な伸縮計を用いて記録される。降伏応力を決定するための材料試験機は、例えばインストロン（登録商標）から商業的に入手可能である。

【００２９】

上記のように、その降伏抗力が特定の値よりも大きくなるように、電解質層を設計することができる。ある実施形態では、電解質層の降伏応力は、電解質層に用いられる電気活性材料の降伏応力の少なくとも０．８倍、およびいくつかの実施形態では、物品に加える圧力より大きい（例えば、加えられる異方性力の垂直成分）。いくつかの実施形態では、電解質層の降伏応力は、電気活性材料の降伏応力の１倍より大きく、１．２倍より大きく、１．５倍より大きく、２倍より大きく、３倍より大きく、４倍より大きく、５倍より大きい。いくつかの実施形態では、電解質層の降伏応力は、物品に加えられる圧力の垂直成分（例えば、作製時および／または使用時）の１倍より大きく、１．２倍より大きく、１

．５倍より大きく、２倍より大きく、３倍より大きく、４倍より大きく、５倍より大きい。降伏応力のさらなる値は、以下に詳しく記載されている。上記の範囲の組合せも可能である。

【００３０】

上記のように、電気活性層は、比較的高いイオン伝導度（例えば、リチウムイオン伝導度）を持つように設計されてもよい。例えば、電解質層は、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも2.5×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも5×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも7.5×10^{-4}Ｓ／ｃｍ、少なくとも1×10^{-3}Ｓ／ｃｍ、または少なくとも5×10^{-3}Ｓ／ｃｍのイオン（例えばリチウムイオン）伝導度を持ってもよい。電解質層のリチウムイオン伝導度を、リチウム塩または他の適切な添加剤の添加により増加させてもよい。当業者は、例えば室温で測定できる、インピーダンス分光法を用いて電解質のイオン伝導度を決定することができる。

【００３１】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている、比較的高いリチウムイオン伝導度と比較的高い降伏応力を有する電解質層は、ポリマーゲルを含んでいる。多くのポリマーが、電気化学セルに用いられる電気活性材料の降伏応力より大きい降伏応力を持つことが知られているが（例えば、電気活性材料としてのリチウムの場合、$80\text{Ｎ}/\text{ｃｍ}^2$より大きい降伏応力）、ポリマーの降伏応力は通常、ゲルの形状である時は低下する。当業者には知られているように、ポリマーに溶媒を添加し、溶媒中でポリマーが膨潤してゲルを形成する時は、ポリマーゲルは溶媒が存在しない時のポリマーよりもより容易に変形する（そして降伏応力も低下する）。あるポリマーゲルの降伏応力は、様々な要因、例えば、ポリマーの化学組成、ポリマーの分子量、架橋がある場合にはその架橋の程度、ポリマーゲル層の厚さ、ポリマーを膨潤させるのに使用される溶媒の組成、ポリマーゲル中の溶媒量、ポリマーゲルに添加される塩等の添加物、その添加物の濃度、およびポリマーゲル中のカソード放電生成物の存在等に依存する。

【００３２】

本発明者らは、電解質層のイオン伝導度と降伏応力の間にはバランスが必要であることを見出した。一般的に、液体電解質は、ゲルポリマー電解質または固体電解質よりも高いイオン伝導度を有している。ポリマーゲルを形成するために、より多くの溶媒をポリマーに添加すると、より多くの溶媒はより多くの量の塩を溶解することができるため、得られるポリマーゲルのイオン伝導度は増加する。しかし、ポリマーゲルの剛性と降伏応力は添加する溶媒の量とともに低下する。同様に、ポリマーゲル中の溶媒の量が減少すると、ポリマーゲルの降伏応力は増加するが、電解質のイオン伝導度が低下する。そのため、高いイオン伝導度と高い降伏応力の両方を備えたポリマーゲルを作製することは多くの場合困難である。

【００３３】

本発明者らは、本発明の過程において、望ましい降伏応力と望ましいイオン伝導度の両方を備えた電解質層が、いくつかの実施形態において、ポリマーゲルが固体ポリマーネットワークに浸透することで作製可能なことを発見した。固体ポリマーネットワークは、電解質に望ましい構造保持性を与え、さらにサイクリング時には電気化学セルに可撓性を付与し易くすることができる。いくつかの実施形態では、固体ポリマーネットワークの空孔は十分に大きいのでイオン輸送を禁止することはなく（例えば、イオン伝導性材料を空孔に浸透させる）、さらに、例えば、電気化学セルに力を加えている間は、空孔は構造保持性を与えるのに十分な程度に小さい。望ましい降伏応力と望ましいイオン伝導度の両方を備えた電解質層を含む別の実施形態が、以下に詳細に記載されている。

【００３４】

別の一連の実施形態では、電気化学セルに使用される複合構造体が提供される。複合構造体は、該複合構造体の第１の面に存在する電気活性材料を含む電気活性部分（例えば、電気活性層）と、該複合構造体の対向する第２の面に存在する保護構造体を含んでもよい。保護構造体は、電気活性材料のイオンが横切って伝導できるように、通常構成されてい

る。いくつかの実施形態では、複合構造体は、保護構造体の全てまたは一部を形成する材料の勾配を含んでもよく、該勾配は、複合構造体の第１の面と第２の面の間に配置されている。その構成の一例が、図３に記載された実施形態に示されている。その構造体の利点は、以下の記載から明らかであろう。

【００３５】

図３に示されているように、物品１００は、第１の面１２０と第２の面１２５を含む複合構造体１１５を有している。電気活性部分１３０（例えば、リチウム金属電気活性部分、または主にリチウム金属電気活性金属部分）は、該複合構造体の第１の面に存在してもよく、および保護構造体１４０は該複合構造体の第２の面に存在してもよい。複合構造体１１５は、保護構造体１４０が、電気活性部分１３０と一体的に接続されるように形成されてもよい。例えば、該構造体は、該保護構造体がいつ始まりいつ終わるのか、および該電気活性部分がどこで始まりどこで終わるかのかが明確に区別できないように形成されてもよい（例えば、電気活性層と保護層の区別がなく、分離されていない）。いくつかの場合、一体的に接続された成分は、各材料の降伏応力が少なくとも同程度である２つの材料の間に密着力／接着力を有している（例えば、電気活性材料と、保護構造体を形成するのに用いられる材料）。

【００３６】

いくつかの実施形態では、保護構造体１４０は、窒化リチウム部分または主に窒化リチウム部分でもよい。本明細書の記載の多くは、窒化リチウム保護構造体を指しているが、様々な適切な材料を保護構造体として用いることができることは理解されるべきである。いくつかの場合、保護構造体は、シングルイオン伝導材料から形成される。シングルイオン伝導材料は、例えば、セラミック、ガラス、またはガラス状セラミック材料でもよい。シングルイオン伝導材料の例が本明細書に記載されている。いくつかの場合、保護構造体に選択された材料は、本明細書に記載されているように、電気活性材料について勾配を形成するのに適している。保護構造体は、いくつかの実施形態では、単層、または多層を含んでもよい。

【００３７】

保護構造体は、電気活性材料と電解質中に存在する種との間の１つまたは複数の反応を防止または低減し、および適切な速度でイオン伝導を可能するのに適した組成を持つことができる。いくつかの実施形態では、保護構造体は、保護材料に対するリチウム金属のモル比として、１：５００未満（例えば、１：１０００未満、１：１５００未満、１：２０００未満、１：５０００未満、または１：１００００未満）を有する。いくつかの実施形態では、複合構造体の第２の面１４０から第１の面１３０の方向へ、少なくとも０．５ミクロン、少なくとも１ミクロン、少なくとも２ミクロン、少なくとも３ミクロン、少なくとも５ミクロン、少なくとも７ミクロン、または少なくとも１０ミクロンの位置にそのモル比が存在する。材料組成を決定する方法は、当業者によく知られている、水分滴定やオージェ法を含んでもよい。保護構造体は、本明細書に記載された値の１つ（例えば、少なくとも1×10^{-4}Ｓ／ｃｍ）のイオン伝導度（例えば、リチウムイオン伝導度）を有してもよい。

【００３８】

保護構造体の厚さは変化してもよい。いくつかの実施形態では、保護構造体の厚さは、０．２ミクロンより大きく、０．５ミクロンより大きく、０．７５ミクロンより大きく、１ミクロンより大きく、１．２ミクロンより大きく、１．５ミクロンより大きく、２ミクロンより大きく、３ミクロンより大きく、５ミクロンより大きく、７ミクロンより大きく、または１０ミクロンより大きい。いくつかの実施形態では、保護構造体の厚さは、１０ミクロン以下、７ミクロン以下、５ミクロン以下、３ミクロン以下、２ミクロン以下、１ミクロン以下、または０．５ミクロン以下である。他の値も可能である。上記の範囲の組合せも可能である（例えば、厚さが、１ミクロンより大きく、５ミクロン以下である）。

【００３９】

図３に示すように、複合構造体は、少なくとも１つの勾配領域１５０を含んでもよい。

該勾配領域は、電気活性材料（電気活性部分１３０と同じ材料）と、保護構造体１４０を形成するのに用いられる材料（例えば、窒化リチウム）の両方を含んでもよい。該勾配領域は、構造体の厚さを横切って面１２５から面１２０の方向へ、保護材料（例えば、窒化リチウム）の量が減少してもよい。

【００４０】

複合構造体は、様々な種類の勾配を含んでもよい。例えば、勾配は、複合構造体の第１の面と第２の面との間の直線状の勾配または曲線状の勾配でもよい。ある実施形態では、勾配は、複合構造体の厚さを横切る関数の種類により特徴づけられる。例えば、勾配は、構造体の全部または一部を横切る、三角関数、２次関数、周期関数、非周期関数、連続関数、または対数関数の形状により特徴づけられてもよい。別の種類の勾配も可能である。勾配は、複合構造体の第１の面および第２の面とは異なる材料組成の１つである。

【００４１】

勾配領域は、様々な適切な厚さを持つことができる。いくつかの実施形態では、勾配領域の厚さは、少なくとも０．００５ミクロンである。ある実施形態では、勾配領域の厚さは、例えば、少なくとも０．０１ミクロン、少なくとも０．０５ミクロン、少なくとも０．１ミクロン、少なくとも０．５ミクロン、少なくとも１ミクロン、少なくとも５ミクロン、または少なくとも１０ミクロンである。いくつかの実施形態では、勾配領域の厚さは、１０ミクロン未満、５ミクロン未満、１ミクロン未満、０．５ミクロン未満、０．１ミクロン未満、０．０５ミクロン未満、または０．０１ミクロン未満である。他の厚さも可能である。上記の範囲の組合せも可能である（例えば、厚さが、少なくとも０．０１ミクロンで５ミクロン未満）。勾配領域の全部または一部が、本明細書に記載された値または範囲の中の１つのイオン伝導度（例えばリチウムイオン伝導度）を有していてもよい。

【００４２】

図３に示すように、電気活性部分１３０は厚さ１６０を有していてもよい。電気活性部分の厚さ１６０は、例えば、少なくとも１ミクロン、少なくとも５ミクロン、少なくとも１０ミクロン、少なくとも１５ミクロン、少なくとも２０ミクロン、少なくとも２５ミクロン、少なくとも３０ミクロン、少なくとも４０ミクロン、または少なくとも５０ミクロンでもよい。いくつかの実施形態では、電気活性部分の厚さは、５０ミクロン以下、４０ミクロン以下、３０ミクロン以下、２０ミクロン以下、または１０ミクロン以下である。他の値も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００４３】

いくつかの実施形態では、電気活性部分は、保護構造体を形成するのに用いる材料（例えば窒化リチウム）を含まないか、あるいは保護材料（例えば窒化リチウム）に対するリチウム金属のモル比が、４：１より大きく、５：１より大きく、６：１より大きく、８：１より大きく、１０：１より大きく、１５：１より大きく、または２０：１より大きい。他の値も可能である。いくつかの実施形態では、その保護材料に対するリチウム金属のモル比が、第１の面１２０から第２の面１２５の方向へ、少なくとも２ミクロン、少なくとも５ミクロン、少なくとも７ミクロン、少なくとも１０ミクロン、少なくとも１２ミクロン、または少なくとも１５ミクロンの位置に存在している。

【００４４】

複合構造体は、結合する勾配部分および保護構造体と比較して、様々な適切な量の電気活性部分を含んでもよい。いくつかの場合、例えば、電気活性部分は、複合構造体の少なくとも５０重量％、少なくとも６０重量％、少なくとも７０重量％、少なくとも８０重量％、少なくとも９０重量％、少なくとも９５重量％、少なくとも９９重量％、少なくとも９９．５重量％、または少なくとも９９．９重量％を形成する。複合構造体の残りの部分は、勾配部分および／または保護構造体で形成されてもよい。いくつかの場合、複合構造体の９９．９重量％未満、９９．５重量％未満、９９重量％未満、９５重量％未満、９０重量％未満、８０重量％未満、７０重量％未満、６０重量％未満、または５０重量％未満が電気活性部分を含んでもよい。いくつかの実施形態では、電気活性部分は、複合構造体の２０重量％～９９重量％、３０重量％～９０重量％、４０重量％～９０重量％、５０重

量％～９５重量％、６０重量％～９５重量％、６０重量％～９９重量％、または７０重量％～９９重量％を形成している。上記の言及値の組合せだけでなく、他の値および範囲も可能である。

【００４５】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載された勾配領域（例えば、特定の厚さおよび／またはイオン伝導度を有するもの）は、Li_3Nに対するＬｉ金属の特定範囲のモル比を有している。例えば、いくつかの実施形態では、勾配領域内の様々な点または勾配領域の一部は、Li_3Nに対するＬｉ金属のモル比が、１：１０００と１０：１の間、１：５００と１０：１の間、１：１００と７：１の間、１：５０と５：１の間でもよい。勾配領域が、Li_3Nに対するＬｉ金属のモル比としてこれらの範囲外のモル比を有してもよいことは理解されるべきである。例えば、勾配領域はそのようなモル比を有する部分（例えば、厚さが少なくとも０．００５ミクロンで、および／または本明細書に記載された値を有する）を含んでもよく、またこれらの範囲外である別の部分を含んでもよい。

【００４６】

物品１００は、それのみを作製することも、あるいは本明細書に記載された別の部材と組み合わせて作製することも可能である。いくつかの場合、物品１００は、図１または２に示す電気活性層２０に代えて用いられる。ある一連の実施形態では、複合構造体１１５は、本明細書に記載されているように、電気活性層２０と保護構造体３０の両方に代えて用いてもよい。例えば、複合構造体１１５は、ある一連の実施形態において、第２の面に隣接する電解質４０を含んでもよい。別の場合では、物品が第１の保護構造体１４０と第２の保護構造体３０を含むように、保護構造体３０が、第２の面１２５に隣接して配置されてもよい。別の構成および複合構造体１１５の別の使用も可能である。

【００４７】

ある特定の一連の実施形態では、複合構造体１１５は、図１および／または２の電気活性材料層２０に代えて用いてもよく、保護構造体３０は、複合構造体の第２の面１２５の表面に適用されたポリマーの薄層でもよい。以下に詳細に説明するように、もしシングルイオン伝導層に空孔が存在するのであれば、その層の空孔を充填するためにポリマーを用いることができる。いくつかの場合、シングルイオン伝導材料の空孔の少なくとも一部が充填されるようにポリマーが適用され、さらに、シングルイオン伝導材料の上面に薄層としてポリマーを堆積させる。別の実施形態では、シングルイオン伝導材料層、例えば第２の面１２５、の空孔の全部または一部を充填するようにポリマーが適用され、表面に確認可能なポリマー層を形成するために十分ではない量のポリマーを堆積させる。もし空孔が存在する場合、シングルイオン伝導材料層の空孔を充填するためにポリマーを用いる利点は、以下に、および２００６年４月６日に出願された米国特許第７，７７１，８７０号に詳細に記載されており、出典明示によりそのすべての内容は本明細書に組み入れられる。多層構造体のような保護構造体は、ある実施形態において、複合構造体１１５と組み合わせて用いることもできる。

【００４８】

図３は、勾配部１５０と電気活性部分１３０を示しているが、別の実施形態では、電気活性部分は、存在しなくてもよく、あるいは複合構造体の２０重量％未満、１５重量％未満、１０重量％未満、５重量％未満、または２重量％未満存在してもよい。その構造体は、例えば、電極前駆体として用いられてもよい。そのようないくつかの実施形態では、第１の面１２０は、物品を取り扱うために有用な基材キャリアに隣接してもよい。保護された電極を形成するため、複合構造体を横切って電気活性材料をメッキすることにより、基材と保護構造体の間に電気活性部分（または最初の複合構造体にいくらかの電気活性材料が存在する場合には、より大きな電気活性部分）を形成してもよい。

【００４９】

上記のように、ある存在する電気化学システムにおいて、電気活性層（例えばリチウム金属）の反応性に関係する問題のいくつかについては電解質中の種と電気活性層の間の直接の接触を防止するために、電気活性層の上に１つまたは複数の保護層を追加することに

より対応がなされた。１つまたは複数の保護層を形成する方法は、保護層を形成する際に、リチウム金属表面と望ましくない反応を引き起こす条件を含む可能性があるので、仮の保護層またはプラズマ処理層等の絶縁性膜でリチウム金属層を被覆してもよく、次いで保護層がその膜の上に形成される。絶縁膜は、通常は、アノード作製時に保護層として機能する目的を有する薄層であるが、セルのサイクリング時には保護層としては機能しない。すなわち、絶縁膜は、セルのサイクリング時には電気活性層を長期間保護するためには適していないと一般的に考えられている。

【００５０】

本発明者らは、本発明の態様の過程において、最初に薄い絶縁膜を形成し、次いで該絶縁膜の上面に保護構造体を形成する、二段階プロセスを、いくつかの実施形態において、最初に絶縁膜を形成することなくリチウム金属上に保護層を形成する一段階プロセスに置き換えることが可能であることを発見した。その方法は、図３に一例が記載されているように、本明細書に記載された複合構造体を形成するために用いてもよい。いくつかの実施形態では、該方法は、気体のプラズマを電気活性材料（例えばリチウム金属）に適用して、プラズマ中のイオン化種と電気活性材料との間に反応を生起させ、セラミック層を形成する。好適には、保護層を形成する既存の方法と比較し、この方法では、かなり速くセラミック層を形成可能である。セラミック層は、電気化学セルにおいて、電気活性材料と、電解質中に存在する種との間の直接の接触を防止する保護層として機能することが可能である。

【００５１】

イオン化させる気体原料源の存在下（例えば、N_2等の窒素含有ガス）、必要に応じて電気活性材料の蒸気原料源存在下で（例えば、リチウム蒸着原料源）、様々な適切なプロセスを用いてプラズマを形成できる。いくつかの実施形態では、原料源を通過するように所定のウェブ速度で基材を移動させるウェブを備えた、真空チャンバに、あるいはその真空チャンバの中に原料源を配置してもよい。

【００５２】

保護層の形成方法は、例えば、移動する基材を用意すること、およびイオン化された気体の原料源を通過するように基材を移動させることを含んでもよい。イオン化された気体の原料源は、それを通して窒素を放出するノズルと、プラズマを形成する成分により特徴づけられる。必要に応じて、リチウム蒸気の原料源（例えば、それを通してリチウムが放出されるノズル）が含まれてもよい。該方法は、イオン化された気体を基材上に凝縮させ（必要に応じてリチウム蒸気の存在下）、例えば、イオン化された窒素を基材表面（例えば電気活性材料表面）と反応させることにより、基材上に反応生成物を形成することを含んでもよい。このプロセスは、本明細書では、プラズマ変換プロセスと呼ぶ。該方法は、イオン化された窒素を必要に応じてリチウム蒸気と反応させることを必要に応じて含み（例えば、プラズマ変換プロセスと同時に）、本明細書ではプラズマ堆積プロセスと呼ぶ。

【００５３】

電気活性材料の表面に気体のプラズマを適用している間、イオン化種と電気活性材料との間の反応生成物が、電気活性材料の表面上に形成されてもよい。例えば、窒化リチウム層を形成するため、リチウム表面と反応させるために、イオン化された窒素を含むプラズマを用いてもよい。プラズマは表面に連続的に供給されるので、エネルギーがより多く供給され、利用可能な電気活性材料がより多く反応すると、表面における反応生成物の層の厚さが増加する。そのため、反応生成物は、電気活性材料層の一方の面から、電気活性材料層の中へと成長することができる。反応生成物は、該層の一方の面で濃度が最大となり、該層の対向面に向かって反応生成物の濃度が減少してもよく、例えば本明細書に記載されているような勾配の形態をとってもよい。

【００５４】

電気活性材料の表面等の表面（例えばリチウム金属表面）を、反応性気体を含むプラズマに曝す方法は、本明細書に記載されているような複合構造体の形成を可能とすることができる。いくつかの実施形態では、得られる複合構造体は、電気活性材料と反応生成物（

例えば、電気活性材料と反応性気体との反応生成物）の両方を含んでもよく、および反応生成物を、本明細書に記載されている保護層として用いてもよい。その実施形態では、反応生成物は、複合構造体の一部として、１ミクロンより大きい（例えば、１．５ミクロンより大きい、２ミクロンより大きい、３ミクロンより大きい、５ミクロンより大きい、または７ミクロンより大きい）厚さを有している。

【００５５】

電気活性材料の上面に保護層を形成するために用いる既存の方法は、電子ビーム蒸着とマグネトロンスパッタリングを含む。しかし、これらの方法は、商業目的のためには形成速度が非常に遅いので、１ミクロンより大きな厚さを有する反応生成物の層を形成するためには用いられない（例えば、本明細書に記載されている方法よりも１００～２００遅い）。

【００５６】

本明細書に記載されているように、ある実施形態では、イオン化された気体を含むプラズマを電気活性材料（例えばリチウム金属）の層に適用する方法は、電気活性材料の蒸気（例えばリチウム蒸気）の存在下で起こりえる。いくつかの実施形態では、電気活性材料の表面がイオン化された気体と反応して反応生成物に変換されることに加えて、電気活性材料の蒸気と、プラズマ中のイオン化された気体との間の反応により、さらに反応生成物が形成されることも可能である。すなわち、電気活性材料の蒸気と、プラズマ中のイオン化された気体が下にある表面に到達した時、それらの材料の反応生成物がその表面に形成される可能性がある（例えば、堆積する）。

【００５７】

様々な適切な温度と圧力を、プラズマ変換および／または堆積プロセスに用いることができる。通常、該プロセスは、下にある基材の融点未満の温度で行われる。いくつかの実施形態では、その温度は、例えば、１８０℃未満、１５０℃未満、１２０℃未満、１００℃未満、８０℃未満、６０℃未満、または４０℃未満でもよい。ある実施形態では、その温度は、４０℃より高く、６０℃より高く、８０℃より高く、１００℃より高く、１２０℃より高く、または１５０℃より高くてもよい。他の温度も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００５８】

いくつかの実施形態では、プラズマ変換および／または堆積プロセスは、真空下で起きるが、大気圧下でプラズマを含む方法も可能である。いくつかの実施形態では、該プロセスは、１０トール（torr）未満、５トール未満、１トール未満、０．５トール未満、０．１トール未満、０．０５トール未満、０．０１トール未満、または０．００５トール未満の圧力で起きる。ある実施形態では、圧力は、10^{-6}トールより大きく、10^{-5}トールより大きく、10^{-4}トールより大きく、または10^{-3}トールより大きい。他の圧力も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００５９】

別の一連の実施形態では、保護層を形成する方法は、基材と、該基材に隣接する電気活性材料（例えばリチウム金属）の層を含む物品を用意することを含む。該方法は、電気活性材料層の表面で電気活性材料と反応させるために、適切な条件下で、電気活性材料の層を気体に曝すことを含む。ある一連の実施形態では、そのプロセスにはプラズマは用いられない。いくつかの実施形態では、そのプロセスには真空は用いられない。電気活性材料の層の全部または一部が、この方法により保護層へと変換されてもよい。例えば、電気活性材料がリチウム金属で、気体が窒素ガスでもよく、適切な温度と圧力の下で、リチウム金属の表面に窒化リチウム層が形成されてもよい。いくつかの場合、保護層（例えば窒化リチウム層）は、厚さが、例えば、少なくとも０．２ミクロン、少なくとも０．５ミクロン、少なくとも１ミクロン、少なくとも１．５ミクロン、少なくとも２ミクロン、少なくとも３ミクロン、少なくとも５ミクロン、または少なくとも１０ミクロンでもよい。他の厚さも可能である。

【００６０】

保護層の形成は、様々な適切な温度と圧力で起きてもよい。いくつかの場合、該方法（例えば、電気活性材料をセラミック等の保護層に変換するプロセス）は、例えば、少なくとも１Ｐａ、少なくとも１０Ｐａ、少なくとも１００Ｐａ、少なくとも０．００１Ｐａ、少なくとも０．０１ＭＰａ、少なくとも０．０５ＭＰａ、少なくとも１ＭＰａ、少なくとも５ＭＰａ、少なくとも１０ＭＰａ、少なくとも１５ＭＰａ、または少なくとも２０ＭＰａの圧力で行なわれてもよい。ある実施形態では、該方法は、０．０１ＭＰａ未満、０．０５ＭＰａ未満、１ＭＰａ未満、５ＭＰａ未満、１０ＭＰａ未満、１５ＭＰａ未満、または２０ＭＰａ未満の圧力で行われてもよい。他の圧力も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００６１】

保護層形成時の温度は、いくつかの実施形態では、－４０℃と１８１℃の間である。いくつかの場合、その温度は、－４０°℃より高く、－２０℃より高く、０℃より高く、２０℃より高く、４０℃より高く、６０℃より高く、８０℃より高く、１００℃より高く、１２０℃より高く、１４０℃より高く、または１６０℃より高くてもよい。ある実施形態では、その温度は、１８０℃未満、１６０℃未満、１４０℃未満、１２０℃未満、１００℃未満、８０℃未満、６０℃未満、４０℃未満、２０℃未満、０℃未満、または－２０℃未満である。他の温度も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００６２】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている方法は、特定の平均速度で、表面（そこで反応生成物は本明細書に記載されている保護層として作用する）に反応生成物が生成することを可能にする。例えば、保護層（例えば、厚さが少なくとも１ミクロン、少なくとも１．５ミクロン、少なくとも２ミクロン、少なくとも３ミクロン、少なくとも５ミクロン、または少なくとも７ミクロン）の生成が、１ミクロン／１０時間より大きい、１ミクロン／５時間より大きい、１ミクロン／３時間より大きい、１ミクロン／２時間より大きい、１ミクロン／１時間より大きい、１ミクロン／３０分より大きい、１ミクロン／１５分より大きい、１ミクロン／１０分より大きい、１ミクロン／５分より大きい、または１ミクロン／２分より大きい、平均速度で起きてもよい。いくつかの実施形態では、その速度は、１ミクロン／分未満、または１ミクロン／２分未満、または１ミクロン／１０分未満でもよい。他の速度も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００６３】

反応生成物の速度は、いくつかの実施形態では、物品または基材を運ぶために用いられる、下にあるワイヤまたはウェブのウェブ速度に依存してもよい（例えば、あるプラズマ蒸着プロセス）。少なくとも１ミクロン（例えば、少なくとも１．５ミクロン、少なくとも２ミクロン、少なくとも３ミクロン、少なくとも５ミクロン、または少なくとも７ミクロン）の厚さを有する保護層の生成のためのウェブ速度は、例えば、０．１ｍ／分より大きい、０．５ｍ／分より大きい、１ｍ／分より大きい、５ｍ／分より大きい、７ｍ／分より大きい、１０ｍ／分より大きい、１２ｍ／分より大きい、１５ｍ／分より大きい、または
２０ｍ／分より大きくてもよい。いくつかの場合では、ウェブ速度は、５０ｍ／分未満、３０ｍ／分未満、２０ｍ／分未満、１５ｍ／分未満、１０ｍ／分未満、または５ｍ／分未満でもよい。他の速度も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００６４】

本明細書に記載されている変換プロセスでは、電気活性層の全てまたは一部が、保護層に変換されてもよい。例えば、いくつかの場合では、電気活性層の少なくとも１重量％、少なくとも５重量％、少なくとも１０重量％、少なくとも１５重量％、少なくとも２０重量％、少なくとも３０重量％、少なくとも４０重量％、少なくとも５０重量％、少なくとも６０重量％、少なくとも７０重量％、少なくとも８０重量％、少なくとも９０重量％、少なくとも９５重量％、または少なくとも１００重量％が保護材料に変換されてもよい（例えば、変換前の電気活性層の重量に対して）。いくつかの場合では、最初の電気活性層の１００重量％未満、９５重量％未満、９０重量％未満、８０重量％未満、７０重量％未

満、６０重量％未満、５０重量％未満、４０重量％未満、３０重量％未満、２０重量％未満、１５重量％未満、１０重量％未満、５重量％未満、または１重量％未満が保護材料に変換されてもよい。上記の範囲の組合せも可能である。

【００６５】

電気活性層の全てまたは実質的に全てが保護材料に変換されているいくつかの実施形態では、基材と保護材料を含む物品が形成されてもよい。電気活性材料を含む電極を形成するために、必要に応じて次のプロセスで、基材と保護層の間に電気活性材料を堆積させてもよい。ある実施形態では、基材と保護層の間に電気活性材料層を形成するためにメッキプロセスを用いてもよい。ある一連の実施形態では、基材と保護層の間に既に存在する電気活性層の厚さを増加させるためにメッキプロセスを用いてもよい。保護層を横切って電気活性材料をメッキするプロセスについては、２０１１年６月１７日に出願され、名称が「電極のためのメッキ技術」である米国特許出願第６１／４９８，３３９号により詳細に記載されており、出典明示によりそのすべての内容が本明細書に組み入れられる。

【００６６】

図１～３に関連する様々な成分について詳細に説明する。図１～３に示されている全ての成分が、本明細書に記載されている物品の中に存在することは必ずしも必要ではない。また、電気化学セルや電気化学セル前駆体等の物品は、図１～３に示されていない追加的な成分を含んでもよい。物品は、図１～３に示されている構成や配置に加え、別の構成や配置を含んでもよい。

【００６７】

いくつかの実施形態では、本願に記載されている電気化学セルの一部に適用される、１つの力、または複数の力が、セルの電極の表面の不規則性や粗さを減少させてもよく、それにより特性が向上する。その力は、いくつかの例では、電気化学セルのアノードの活性表面に垂直な成分を有する異方性力を含んでもよい。本明細書に記載されている実施形態では、電気化学セル（例えば、再充電可能なバッテリー）には、充電時のアノード表面への金属（例えば、リチウム金属または以下に記載されている他の活性金属）の堆積とアノード表面上の金属の反応とを含む充電／放電サイクルが行われてもよく、放電時には、金属はアノード表面から拡散する。アノードに金属が堆積するときの均一性は、セル特性に影響を与える場合がある。例えば、リチウム金属が、アノードから除去され、および／またはアノード上に再堆積する時、いくつかの場合では、不均一な表面が得られる場合があり、例えば、再堆積の時、金属は不均一に堆積して、粗い表面を形成する場合がある。粗い表面は、サイクル寿命を短くし、および／またはセル特性を低下させる可能性のある、望ましくない化学反応に利用されるリチウム金属の量を増加させる可能性がある。本明細書に記載されている実施形態によれば、電気化学セルに力を加えることで、そのような挙動が減り、セルのサイクル寿命および／または特性が向上することが見出された。

【００６８】

図１および２に示されているように、いくつかの実施形態では、物品の作製時および／または使用時に、物品表面に垂直な成分を有する異方性力が物品に加えられている。例えば、力は矢印８１の方向に加えられてもよく、矢印８２は、図１の物品１０の、または図２の電気化学セルの、表面２０‘に垂直な力の成分を示している。曲面の場合、例えば、凹面または凸面の場合、力が加えられる点での曲面に接する面に垂直な成分を有する異方性力を含んでもよい。

【００６９】

いくつかの実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な成分を有する異方性力が、電極作製時の少なくとも１つの期間に加えられる。ある実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な成分を有する異方性力が、充電時（および／または放電時）の少なくとも１つの期間に加えられる。さらに別の実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な成分を有する異方性力が、電気化学セルの使用時（例えば、充電時および／または放電時）の少なくとも１つの期間に加えられる。いくつかの実施形態では、力は１つの期間の間、あるいは持続期間および／または周期が変化してもよい複数の期間の

間、連続して加えられてもよい。異方性力は、いくつかの場合では、必要に応じて成分の全表面（または表面積の少なくとも５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、または９５％）に分布してもよい、１つまたは複数の場所に加えられてもよい。いくつかの場合では、成分の表面積の１００％に異方性力が加えられる。いくつかの実施形態では、成分の表面全体に均一に異方性力が加えられる。

【００７０】

「異方性力」には、当該分野の通常の意味が与えられ、すべての方向に均等でない力を意味している。全ての方向に均等な力は、例えば、流体または物体内部の流体または材料の内部圧力、例えば物体の内部気体圧力である。全ての方向で均等でない力の例は、例えば、重力によりテーブルの上の物体によりテーブルに加えられる力のような、特定の方向に向けられた力を含む。異方性力の別の例は、物体の周囲に巻かれたバンドにより加えられる力を含む。例えば、ゴムバンドやネジ締め金具は、それが包む物体の周囲に力を加える。しかし、バンドは、バンドに接触していない物体の外面のいずれの部分にもいかなる直接的な力も加えていない。さらに、バンドが第２の軸よりも第１の軸に沿って伸びている場合、第２の軸に対して平行に加えられる力よりも第１の軸に対して平行な方向に大きな力を加えることができる。

【００７１】

表面、例えばアノードの活性面に対して「垂直な成分」を有する力には、当業者により理解されるであろう通常の意味が与えられ、例えば、少なくとも力の一部を、表面に対して実質的に垂直な方向に加える力を含んでいる。当業者は、これらの用語の他の例を、特に本書類の記載の範囲内で適用されているように理解することができる。

【００７２】

いくつかの実施形態では、電気化学セルの断面を規定する面内のすべての方向で力の強度が実質的に均等であるように異方性力が加えられるが、面外の方向の力の強度は、面内の力の強度とは実質的に均等ではない。

【００７３】

ある一連の実施形態では、本明細書に記載されているセルは、セルの充電時および／または放電時の少なくとも１つの期間の間、アノードの活性面に垂直な成分を有する異方性力が加えられるように、作製および構成されている。当業者はこのことの意味を理解するであろう。そのような構成において、セルの組立の間または後で加えられる、あるいはセル自身の１つまたは複数の部分の膨張および／または収縮の間の結果としてセルの使用時に加えられる、「負荷」によってそのような力を加える容器の一部として、セルが形成されてもよい。

【００７４】

加えられる力の強度は、いくつかの実施形態では、電気化学セルの特性を向上させるのに十分な大きさである。アノード活性面と、異方性力（必要に応じて本明細書に記載されている、ポリマーゲルを含む電解質および／または保護層等の他の成分とともに）は、いくつかの例では、充電時および放電時にアノード活性面の面積の増加を抑制するために、異方性力がアノード活性面の形態に影響を与えるように、ともに選択され、そして異方性力が存在しない以外は実質的に全て同じ条件下では、充電および放電サイクルにより、より大きな範囲までアノード活性面が増加する。ここで、「実質的に同じ条件」とは、力を加えることおよび／または力の強度以外は、条件が同様または同じであることを意味する。例えば、それ以外同じ条件とは、同じセルではあるが、その対象セルに対して異方性力が加えられるように作製されていない（例えば、ブラケットまたは他の接続部材により）セルを意味してもよい。

【００７５】

異方性力の強度は、少なくとも部分的には、形成されているまたは形成される予定の電気活性層の材料組成（例えば、電気活性層の作製時または作製後に該電気活性層に力が加えられてもよいので）、電気活性材料の降伏応力、および／または電気化学セルに用いる電解質層の降伏応力に基づいて選択されてもよい。例えば、電気活性層（および／または

電解質層）の表面が比較的柔らかくなると、電気活性層の表面に垂直な成分は、より小さくなるように選択してもよい。電気活性層（および／または電解質層）の表面がより硬くなると、活性面に垂直な成分はより大きくなる。当業者は、公知または予想可能な特性を有するアノード材料、合金、混合物等を容易に選択することができ、あるいはその表面の硬さまたは柔らかさを容易に試験することができ、そして本明細書に記載されていることを実現するため、適切な力を提供できるように、セル作製技術と配置を容易に選択することができる。例えば、セルのサイクリングを行わない場合（セルのサイクリング時の選択される組合せを予測するため）、またはセルのサイクリングを行う場合について、選択に基づく結果を観察することにより、表面への力の形態的な影響を決定するために、電気活性材料を配置し、各電気活性層の表面に垂直に（または垂直な成分を含む）力を加えることにより簡単な試験を行うことができる。

【００７６】

電極または電気化学セルの表面に垂直な異方性力の成分は、例えば、平方センチメータ当たり２～２００ニュートンの圧力、Ｎ／ｃｍ^2（例えば、２～１００Ｎ／ｃｍ^2、１０～１００Ｎ／ｃｍ^2、２０～１５０Ｎ／ｃｍ^2、４９～１１７．６Ｎ／ｃｍ^2、６８．６～９８Ｎ／ｃｍ^2、５０～１５０Ｎ／ｃｍ^2、または５０～１００Ｎ／ｃｍ^2）を規定してもよい。いくつかの実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な異方性力の成分は、例えば、少なくとも４．９、少なくとも５、少なくとも９．８、少なくとも１０、少なくとも１４．７、少なくとも１５、少なくとも１９．６、少なくとも２０、少なくとも２４．５、少なくとも２５、少なくとも２９．４、少なくとも３０、少なくとも３４．３、少なくとも３９、少なくとも４０、少なくとも４５、少なくとも４９、少なくとも５０、少なくとも６０、少なくとも７０、少なくとも７５、少なくとも７８、少なくとも８５、少なくとも９８、少なくとも１００、少なくとも１０５、少なくとも１１０、少なくとも１１５、少なくとも１１７．６、少なくとも１２０、少なくとも１２５、少なくとも１３０、少なくとも１３５、少なくとも１４０、少なくとも１４５、または少なくとも１４７、少なくとも１５０、少なくとも１５５、少なくとも１６０、少なくとも１７０、少なくとも１８０、少なくとも１９０、または少なくとも２００Ｎ／ｃｍ^{2}の圧力を規定してもよい。いくつかの実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な異方性力の成分は、例えば、２００未満、１９６未満、１８０未満、１７０未満、１６０未満、１５０未満、１４７未満、１４０未満、１３０未満、１２０未満、１１７．６未満、１００未満、９８未満、９０未満、８０未満、７０未満、６０未満、５０未満、４９未満、２５未満、２４．５未満、１０未満、または９．８Ｎ／ｃｍ^{2}未満の圧力を規定してもよい。他の範囲および上記の範囲の組合せも可能である（例えば、すくなくも５０Ｎ／ｃｍ^{2}で１００Ｎ／ｃｍ^{2}未満の圧力）。

【００７７】

いくつかの実施形態では、電極または電気化学セルの表面に垂直な異方性力の成分は、アノード活性材料（例えばリチウム）の降伏応力の少なくとも０．５倍、少なくとも０．７倍、少なくとも１．０倍、少なくとも１．２５倍、少なくとも１．５倍、少なくとも１．７５倍、少なくとも２．０倍、少なくとも２．５倍、または少なくとも３．０倍の圧力を規定してもよい。降伏応力は材料の固有の特性であるので、その強度を容易に計算することができる。

【００７８】

本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、物品に加えられる力は、電気化学セルに用いられる電解質層（例えばポリマーゲル）の降伏応力と釣り合うほうがよい。いくつかの実施形態では、電解質層の降伏応力は、加えられる圧力の下で電解質層が実質的に変形しないように、物品に加えられる圧力（例えば、物品に加えられる垂直成分の圧力）よりも大きい。ある実施形態では、電解質層の降伏応力は、物品に加えられるであろう圧力（例えば、物品に加えられる垂直成分の圧力）の１倍より大きい、１．２倍より大きい、１．５倍より大きい、１．７倍より大きい、２倍より大きい、２．５倍より大きい、３倍より大きい、４倍より大きい、５倍より大きい、７倍より大きい、または１

０倍より大きくてもよい。ある実施形態では、電解質層の降伏応力は、物品に加えられるであろう圧力（例えば、物品に加えられる垂直成分の圧力）の５００倍未満、２００倍未満、１００倍未満、７５倍未満、５０倍未満、３０倍未満、２０倍未満、１０倍未満、または５倍未満である。上記の範囲の組合せも可能である。

【００７９】

本明細書では、力と圧力の単位は、それぞれ、ニュートンと単位面積当たりのニュートンと一般的に記載されているが、力と圧力は、それぞれ、ｋｇｆと単位面積当たりのｋｇｆで表現してもよい。当業者は、ｋｇｆ系の単位に慣れているので、１ｋｇｆが９．８Ｎに相当することを理解するであろう。

【００８０】

いくつかの場合、セルに加えられる１つまたは複数の力が、アノードの活性面に垂直でない成分を含んでいる。例えば、図１では、力８４は、アノード活性面２０‘に垂直ではない。ある一連の実施形態では、アノード活性面に垂直な方向における、すべての加えられる異方性力の成分の合計が、アノード活性面に垂直でない方向のすべての成分の合計よりも大きい。いくつかの実施形態では、アノード活性面に垂直な方向に加えられるすべての異方性力の合計は、活性面に平行な方向の成分のすべての合計よりも、少なくとも約５％、少なくとも約１０％、少なくとも約２０％、少なくとも約３５％、少なくとも約５０％、少なくとも約７５％、少なくとも約９０％、少なくとも約９５％、少なくとも約９９％、少なくとも約９９．９％大きい。

【００８１】

いくつかの実施形態では、カソードとアノードは降伏応力を有し、アノードの活性面とアノードの活性面の一方の面に垂直に加えられる異方性力がカソードとアノードの一方の表面形態に影響を与えるように、カソードとアノードの一方の有効降伏応力は、他方の降伏応力よりも大きい。いくつかの実施形態では、アノード活性面に垂直な異方性力の成分は、アノード材料の降伏応力の約２０％と約２００％の間、アノード材料の降伏応力の約５０％と約１２０％の間、アノード材料の降伏応力の約８０％と約１２０％の間、アノード材料の降伏応力の約８０％と約１００％の間、アノード材料の降伏応力の約１００％と約３００％の間、アノード材料の降伏応力の約１００％と約２００％の間、またはアノード材料の降伏応力の約１００％と約１２０％の間である。

【００８２】

本明細書に記載されている異方性力は、公知の適切な方法を用いて加えられてもよい。いくつかの実施形態では、力は圧縮バネを用いて加えられてもよい。例えば、図２を参照すると、電気化学セル１２は、１つまたは複数の圧縮バネを有する任意の包囲された格納構造体９０の中に配置されてもよく、該複数の圧縮バネは、表面９１と、該格納構造体の隣接する壁との間に配置され、矢印８２の方向の成分を有する力を発生させる。いくつかの実施形態では、該バネが該格納構造体の外面９２と別の面（例えば、テーブル上面、別の格納構造体の内面、隣接セル等）との間に位置するように、１つまたは複数の圧縮バネを該格納構造体の外側に配置することにより、力が加えられてもよい。力は、限定されるものでないが、ベルビールワッシャー、機械ネジ、空気圧装置、および／または錘等を含む別の部材（格納構造体の内側または外側のいずれか）により加えられてもよい。

【００８３】

いくつかの場合、格納構造体の中に挿入される前に、セルは予め圧縮されていてもよく、格納構造体の中に挿入された時に、セルは膨張してセル自身に対する実質的な力を発生させる。そのような構成は、例えば、もしセルが比較的高い圧力の変化に耐えられる場合には利点があるかもしれない。そのような実施形態では、格納構造体は、比較的高い強度（例えば、少なくとも約１００ＭＰａ、少なくとも約２００ＭＰａ、少なくとも約５００ＭＰａ、または少なくとも約１ＧＰａ）を有していてもよい。また、格納構造体は、比較的高い弾性率（例えば、少なくとも約１０ＧＰａ、少なくとも約２５ＧＰａ、少なくとも約５０ＧＰａ、または少なくとも約１００ＧＰａ）を有していてもよい。格納構造体は、例えば、アルミニウム、チタン、または他の適切な材料を含んでもよい。

【００８４】
いくつかの場合、本明細書に記載されているあらゆる力は、スタックの中の複数の電気化学セルに加えられてもよい。本明細書で用いられているように、電気化学セルの「スタック」は、複数のセルが実質的にセル繰返しパターンで配置されている、例えば、重ねて配置されている構造を指すために用いられている。いくつかの場合、スタックの各セルの少なくとも１つの面が、スタックのすべての他のセルの少なくとも１つの面に対して実質的に平行であるように、例えば、１つのセルの１つの特定の成分（例えばアノード）の面が、すべての他のセルの同じ成分の同じ面に対して実質的に平行であるように、セルが配置されてもよい。いくつかの実施形態では、セルが互いに直接接触していてもよく、また、いくつかの例では、１つまたは複数のスペーサーがスタックのセルとセルの間に配置されていてもよい。電気化学セルのスタックは、あらゆる適切な数のセルを含んでもよい（例えば、少なくとも２、少なくとも３、少なくとも５、少なくとも１０、少なくとも２５、少なくとも１００、またはそれより多い）。
【００８５】
いくつかの実施形態では、締め付け部材が、物品または物品のスタックの少なくとも一部を囲んでもよい。いくつかの場合、物品または物品のスタックの中の少なくとも１つの面に対して垂直な成分を有し、本明細書に記載されている強度を有する圧力を規定する異方性力を加えることができるように、締め付け部材は構成および配置がされてもよい。
【００８６】
いくつかの実施形態では、締め付け部材はバンド（例えば、弾性バンド、ターンバックルバンド等）を含んでいいてもよい。いくつかの実施形態では、例えば、接着剤、ステープル、クランプ、ターンバックル、または様々他の適切な方法を用いて、物品またはスタックにバンドを固定することができる。いくつかの場合、バンドはターンバックルバンドを含み（例えば、ケブラーターンバックルベルト）、バンドを締めてターンバックルを固定することで力が加えられる。いくつかの例では、バンドは連続する弾性バンドである。いくつかの場合、弾性バンドを伸ばし、物品の周囲に配置した後、バンドの弾性締め付けにより力が加えられる。特別な例として、マルテンサイト変態温度以下にバンド材料を冷やし、物品または物品のスタックに適合するようにバンドを弾性変形させることによりバンドを取り付けることができる。動作温度まで戻すと、バンドは予め成形された形状に収縮するので、バンドは力を加えることができる。
【００８７】
締め付け部材は、所望の力を発生するのに必要な弾性量を有する様々な適切な材料を含んでもよい。弾性材料の固体バンドは、物品の外面に加えるのに必要な外圧を提供できるように大きさを設定することが可能である。いくつかの場合、締め付け部材は高分子材料を含んでもよい。締め付け部材は、例えば、デスモパン（登録商標）３９２（ポリエステルウレタン、バイエルマテリアルサイエンス社製、レバークーゼン、ドイツ）、エスタン（登録商標）（ルブリゾール社製の強化ポリマー、ウィックリフ、オハイオ）、ケブラー（等力商標）（デュポン社製の合成繊維、ウィルミントン、デラウェア）等を含んでもよい。いくつかの実施形態では、締め付け部材は、形状記憶合金（例えばニチノール（ＮｉＴｉ））を含んでもよく、それは、その材料が曝される温度を変化させることにより膨張と収縮を行うことができる。いくつかの場合、締め付け部材は、例えば、ポリエステルのフィルムおよび／または布等の収縮包装チューブを含むこともできる。
【００８８】
いくつかの実施形態では、物品または物品のスタックに力を加えるのに用いる部材（例えば、締め付け部材、拡張部材等）の質量密度は比較的低い。質量密度が比較的低い部材を用いることにより、物品または物品のスタックのエネルギー密度や比エネルギー密度を比較的高くしてもよい。いくつかの実施形態では、物品または物品のスタックに力を加えるのに用いる部材の質量密度は、１０ｇ／ｃｍ^{3}未満、５ｇ／ｃｍ^{3}未満、３ｇ／ｃｍ^{3}未満、
１ｇ／ｃｍ^{3}未満、０．５ｇ／ｃｍ^{3}未満、０．１ｇ／ｃｍ^{3}未満、０．１ｇ／ｃｍ^{3}と

１０ｇ／ｃｍ^{3}の間、０．１ｇ／ｃｍ^{3}と５ｇ／ｃｍ^{3}の間、または０．１ｇ／ｃｍ^{3}と３ｇ／ｃｍ^{3}の間である。

【００８９】

いくつかの実施形態では、ある物品と別の物品との間に、または物品と締め付け部材との間に、圧力分散成分が含まれてもよい。そのような圧力分散成分は、物品全体または物品のスタック全体に対して均一な力が加えられることを可能にする。圧力分散成分の例は、エンドキャップとスペーサーを含む。物品と物品のスタックに力を加える時に含まれるこれらおよび他の成分については、２００９年８月４日に出願され、名称が「電気化学セルにおける力の適用」である、米国特許出願第１２／５３５，３２８号、公開番号２０１０／００３５１２８号に詳細に記載されている。

【００９０】

圧力分散成分と締め付け部材は、平坦なセル形状に限定されるものではなく、いくつかの例では、円筒状物品（例えば電気化学セル）、プリズム状物品（例えば、三角プリズム、矩形プリズム等）、または他の形状の物品に対して力を加えるために用いられてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、同一または異なる巻回材料からなる１つまたは複数の包装材が物品の外面上に配置されていてもよい。いくつかの実施形態では、巻回材料は比較的高い強度を有する。いくつかの場合、ポリエステルのフィルムや布等の収縮包装チューブである。いくつかの場合、物品の外面上で緩和後に必要な外圧を加えることができるように適切に寸法取りされた弾性材料を含む。

【００９１】

いくつかの実施形態では、物品の内体積から外側に放射状に力を加えることができるように、物品は物品内部に拡張部材（例えば、拡げ心棒（expanding mandrel））を含んでもよい。いくつかの実施形態では、拡張部材と締め付け部材は、物品の境界より内側の力の、物品の境界より内側のメジアン力からのずれが３０％未満、２０％未満、１０％未満、または５％未満となるように、作製と構成がなされている。いくつかの実施形態では、例えば、物品に対して単位面積当たり実質的に同じ内部圧力と外部圧力が加えられるように、締め付け部材と拡張部材を選択することにより、そのような力の分布が達成可能である。

【００９２】

いくつかの実施形態では、許容される範囲内で放射状の圧力分布を達成するために、内部圧力を加えるよりは、外部圧力を、補助的な巻回機構と組み合わせることができる。例えば、適切な表面挟み巻回（例えば、ニップローラーを用いる）は、内側の直径部部分の１０７．９Ｎ／ｃｍ^{2}からセルの外側の直径部分の０Ｎ／ｃｍ^{2}まで変化する放射状圧力分布をつくることができる。締め付け部材は、内側の直径部部分の０Ｎ／ｃｍ^{2}と外側の直径部分の７８．５Ｎ／ｃｍ^{2}の力を発生させるように作製および構成がされてもよい。これら２つの分布を重ね合わせることにより、バラツキが±１９．６Ｎ／ｃｍ^{2}の平均圧力９８Ｎ／ｃｍ^{2}が得られる。

【００９３】

いくつかの実施形態では、圧力分散部材（例えば、エンドキャップ、スペーサー等）とセルまたはセルのスタックに力を加えるのに用いられる部材（例えば、バンド、マンドレル等）の全体積は比較的小さくてもよい。小体積を用いることにより、アセンブリーのエネルギー密度を比較的高く維持してもよい。いくつかの場合、圧力分散部材とセルまたはセルのスタックに力を加えるのに用いられる部材の体積の合計は、物品または物品のスタックの体積の１０％未満、５％未満、２％未満、１％未満、０．５％未満、０．１％未満、０．１％と１０％の間、０．１％と５％の間、０．１％と２％の間、または０．１％と１％の間を含む。

【００９４】

いくつかの場合、本明細書に記載されている物品は、充電と放電の間、または物品を作製している間（例えば、物品内の層）、寸法を変化させてもよい（例えば、膨潤）。異方性力の適用方法を選択する時、いくつかの実施形態では、充電時および放電時に、または

作製時に物品が形状および／または寸法を変化させるので、比較的一定の力を発生させる方法を選択することが望ましい。いくつかの例では、この選択が、低い有効バネ係数（例えば、「ソフト」バネ）を用いるシステムを選択するのに類似していてもよい。例えば、異方性力を加えるために圧縮バネを用いる時、比較的低いバネ係数を持ったバネは、比較的高いバネ係数を持ったバネにより発生する力よりも、充電／放電時により一定の異方性力を発生させる。弾性バンドが用いられる場合、比較的高い弾性率を持ったバンドは、比較的低い弾性率を持ったバンドにより発生する力よりも、充電／放電時により一定の異方性力を発生させる。機械ネジを用いて力を加えるいくつかの実施形態では、ソフトなネジ（例えば、黄銅、高分子等）の使用は、有利である。いくつかの用途では、例えば、所望の圧縮範囲を確保するために機械ネジを選択してもよいが、ネジ自身はソフトでもよい。

【００９５】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている物品は、格納構造体の中に配置され、物品の表面に垂直な成分を有する異方性力の少なくとも一部は、格納構造体に対する物品の膨張により発生する。いくつかの場合、格納構造体は、物品が膨張する時にも変形しない十分な剛性を有しており、その結果、物品に対して力を加えることができる。物品は、様々な現象の結果として膨張してもよい。例えば、いくつかの場合、物品は熱膨張を受けてもよい。いくつかの実施形態では、物品は、充電および／または放電により膨張してもよい。例えば、いくつかの場合、部分的または完全に放電したセルが、格納構造体の中に配置されてもよい。放電したセルを充電すると、物品内の層（例えば、電気活性層）の形成により膨張が起きる場合がある。これらのシナリオにおける膨張は、格納構造体の大きさにより制限される場合があり、結果として異方性力を加えることになる。

【００９６】

いくつかの場合、物品は、物品の多孔質成分への液体の吸収により膨張してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、乾燥した多孔質層を含む物品が、格納構造体の中に配置されてもよい。次にその乾燥多孔質層は浸されてもよい（例えば液体電解質に）。いくつかの場合、電解質の特性（例えば表面張力）と物品の特性（例えば、空孔の寸法）は、物品が電解質により濡らされた時、望ましい程度の毛管圧力が発生するように選択されてもよい。一旦濡れると、物品は膨張し、異方性力を発生させる。平衡になると、格納構造体から物品に加えられる異方性力は、毛管圧力からの力と等しくなるであろう。

【００９７】

本明細書に記載されている格納構造体は、限定されるものではないが、円筒状、プリズム状（例えば、三角プリズム、矩形プリズム等）、立方体、または他の形状を含む様々な形状を含んでもよい。いくつかの実施形態では、格納構造体の形状は、格納構造体の壁が、物品の外面と平行になるように選択される。例えば、いくつかの場合、格納構造体は円筒を含んでもよく、それは、例えば円筒状電解セルを囲みかつ収容するように用いることができる。別の例では、各項構造体は、類似の形状のプリズム状電解セルを囲むプリズムを含んでもよい。

【００９８】

いくつかの実施形態では、本発明の態様は、本明細書に記載されている力を加えることが、力を加えない実質的に同一の電極またはセルに用いられる量に対して、電極または電気化学セルに用いられるアノード活性材料（例えばリチウム）および／または電解質の量をより少なくすることができる、という発見に関係している。本明細書に記載されている力が加えられないセルでは、アノード活性材料（例えばリチウム金属）は、いくつかの場合、セルの充電－放電時にアノード上に不均一に再堆積する場合があり、粗い表面を形成する（例えば、「苔状」形態）。いくつかの場合、アノード金属を含む１つまたは複数の望ましくない反応の速度を増加させることになる場合がある。これらの望ましくない反応は、多数回の充電－放電サイクルの後で、実質的に追加のアノード活性材料が消費されることがなく、セルが残りの活性材料で機能することができるように、安定化し、および／または自己抑制を開始する。本明細書に記載されている力が加えられないセルの場合、この「安定化」には、実質的に相当量のアノード活性材料が消費された後でのみ度々到達し

、セル特性が低下する。そのため、本明細書に記載されている力が加えられていない場合には、セル特性確保のため、活性材料が消費されている間の材料の損失に対応するために、比較的大量のアノード活性材料および／または電解質がセル内にしばしば組み込まれている。

【００９９】

したがって、本明細書に記載されている力の適用は、活性材料の枯渇を低減および／または防止することができるので、電気化学セルの中に大量のアノード活性材料および／または電解質を含有させる必要がなくなる。力を加えることは、例えば、「苔状」の表面の生成を抑制することが可能である。例えば、セルを使用する前、またはセルの寿命の早い段階（例えば、１５回未満、１０回未満または５回未満の充電－放電サイクル）で力を加えてもよく、セルの充電時または放電時には、活性材料の枯渇はほとんど、または実質的にない。セルの充電－放電時の活性物質の損失に対応することの必要性を低減および／または除去することにより、本明細書に記載されているように、電極、セルおよび装置を作製するためには、比較的少量のアノード活性材料を用いればよい。いくつかの実施形態では、電気化学セルを有する装置に関し、該電気化学セルは、その寿命において１５回未満、１０回未満または５回未満の充電と放電がなされており、該セルはアノード、カソード、および電解質を含み、該アノードは、セルの１回の完全放電サイクルの間にイオン化可能なアノード活性材料の量の５倍以下の量のアノード活性材料を含んでいる。いくつかの場合、アノードは、セルの１回の完全放電サイクルの間にイオン化可能なリチウムの量の４倍以下、３倍以下、２倍以下、または１．５倍以下のリチウムを含んでいる。

【０１００】

様々な材料と配置を、本明細書に記載および図示された各アセンブリー、または全てのアセンブリーの中に用いることができる。特定の成分または配置が、１つの実施形態または図と関連して記載されている場合、その成分と配置は他の様々なものとも関連させて用いることができる。

【０１０１】

本明細書に記載されている電気化学セルに１つまたは複数の力を加えることの、追加的な配置、成分および利点は、２００９年８月４日に出願され、名称が「電気化学セルにおける力の適用」である、米国特許出願第１２／５３５，３２８号、米国特許出願公開第２０１０／００３５１２８号に記載されており、出典明示によりそのすべての内容は本明細書に組み入れられる。

【０１０２】

ある一連の実施形態では、本明細書に記載されている物品は、リチウムと、セルのアノードと電解質との間に配置された多層構造体とを含むアノードを有している。多層構造体は、本明細書に記載されている保護層として機能することができる。いくつかの実施形態では、多層構造体は、少なくとも第１のシングルイオン伝導材料と、該シングルイオン伝導材料に隣接して配置された少なくとも第１のポリマー層を含んでもよい。この実施形態では、交互するシングルイオン伝導材料層とポリマー層の組を複数、必要に応じて含んでもよい。多層構造体はリチウムイオンの移動を許容する一方で、アノードに悪影響を与える可能性のある特定の化学種（例えば、電解質中の種）の移動を制限する。システムに可撓性を付与することが最も必要とされている場所、すなわち、充電および放電の際の形態変化が起きる電極の表面に、ポリマーを選択できるので、この配置は大きな利点を提供する。

【０１０３】

いくつかの実施形態では、シングルイオン伝導材料は非ポリマーである。ある実施形態では、イオン伝導材料は、リチウムに対しては高い伝導性を有する一方、電子に対しては最小限の伝導性を有する層により部分的または全体的に規定される。換言すると、シングルイオン伝導材料は、リチウムイオンが層を横切って通過することは許容するが、電子が層を横切って通過することを阻害するものから選択される材料でよい。別の実施形態では、シングルイオン伝導材料は、実質的に電子伝導性でもよい。

【０１０４】
ある一連の実施形態では、シングルイオン伝導層は、セラミック層、ガラス層、またはガラス－セラミック層であり、例えば、リチウムイオン伝導性を有するシングルイオン伝導性ガラスである。適切なガラスおよび／またはセラミックスは、限定されるものではないが、公知のもので、「改質剤」部分と「ネットワーク」部分を含むことで特徴付けられるものを含んでもよい。改質剤は、ガラスまたはセラミック中で金属イオン伝導性を有する金属酸化物を含んでもよい。ネットワーク部分は、例えば、金属酸化物または金属硫化物等の金属カルコゲナイドを含んでもよい。リチウム金属および他のリチウム含有電極では、リチウムイオンがその電極を横切って移動可能とするために、リチウム化またはリチウムを含んでもよい。シングルイオン伝導層は、窒化リチウム、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、リチウムリン酸オキシナイトライド、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、酸化リチウム（例えば、Li_2O、LiO、LiO_2、$LiRO_2$、ここでRは希土類金属）、酸化ランタン酸リチウム、チタン酸リチウム、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ホスルフィド、およびそれらの組合せ等の材料を含む層を含んでもよい。シングルイオン伝導材料の選択は、限定されるものではないが、セルに用いる電解質やカソードの特性を含む多くの要因に依存するであろう。

【０１０５】
ある一連の実施形態では、シングルイオン伝導は、非電気活性金属層である。該金属層は、金属合金層、例えば、特にリチウムアノードが用いられる場合には、リチウム化金属層を含んでもよい。リチウム合金層のリチウム含量は、例えば、金属の特定の選択、望ましいリチウムイオン伝導性、および金属合金層の望ましい可撓性に依存して、約０．５重量％から約２０重量％の範囲で変化してもよい。シングルイオン伝導材料に用いる適切な金属は、限定されるものではないが、Ａｌ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ａｇ、Ｐｂ、Ｃｄ、Ｂｉ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｇｅ、Ｓｂ、Ａｓ、およびＳｎを含む。場合により、上記の挙げられた金属の組合せをシングルイオン伝導材料に用いてもよい。

【０１０６】
シングルイオン伝導材料層の厚さ（例えば、多層構造体内の）は、約１ｎｍから約１０ミクロンの範囲で変化してもよい。例えば、シングルイオン伝導材料層の厚さは、１～１０ｎｍ、１０～１００ｎｍ、１００～１０００ｎｍ、１～５ミクロン、または５～１０ミクロンの間でもよい。いくつかの実施形態では、シングルイオン伝導材料層の厚さは、例えば、１０ミクロン以下、５ミクロン以下、１０００ｎｍ以下、５００ｎｍ以下、２５０ｎｍ以下、１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、２５ｎｍ以下、または１０ｎｍ以下でもよい。ある実施形態では、シングルイオン伝導材料層の厚さは、１０ｎｍより大きく、２５ｎｍより大きく、５０ｎｍより大きく、１００ｎｍより大きく、２５０ｎｍより大きく、５００ｎｍより大きく、１０００ｎｍより大きく、または１５００ｎｍより大きくてもよい。他の厚さも可能である。上記の範囲の組合せも可能である。いくつかの場合、シングルイオン伝導材料層は、多層構造体のポリマー層と同じ厚さを有する。

【０１０７】
シングルイオン伝導層は、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空熱蒸着法、レーザーアブレーション法、化学蒸着法（ＣＶＤ）、熱蒸着法、プラズマ促進化学蒸着法（ＰＥＣＶＤ）、レーザー促進化学蒸着法、およびジェット蒸着法等の様々な適切な方法により堆積させることができる。用いる技術は、堆積させる材料の種類や層の厚さに依存する。

【０１０８】
シングルイオン伝導層（または本明細書に記載されている、デバイスの他の保護層）は、例えば、層を形成するのに用いられるプロセスや条件に応じて、ピンホール、クラックおよび／または粒界欠陥を含んでもよい。これらの欠陥は一旦形成されると、膜の成長とともに膜の全厚さに亘って成長／伝播し、膜の厚さが厚くなればなるほどさらに悪化する。ある一連の実施形態では、欠陥の少なくとも一部をポリマーで充填することで、シング

ルイオン伝導層における欠陥の悪影響を低減できる可能性がある。別の一連の実施形態では、薄く、ピンホールのない、平坦なポリマー層で薄いシングルイオン伝導層を互いに隔離することにより、各シングルイオン伝導層の欠陥構造が、介在するポリマー層により、すべての他のシングルイオン伝導層の欠陥構造から隔離される。

【０１０９】

少なくとも１つまたは複数の以下の利点が、シングルイオン伝導層／ポリマー複合体を含む構造体で実現可能である：（１）ある層の欠陥が、別の層の欠陥に直接的に整列配向する可能性が減り、典型的にはある層のすべての欠陥が、別の層の同様の欠陥に対して実質的に非整列となる；（２）あるシングルイオン伝導層のすべての欠陥は、類似せずまたは同一でもない材料の厚い層にその複合体を使用しなかった場合よりも、悪影響がはるかに小さくおよび／または少ない。

【０１１０】

交互するシングルイオン伝導層とポリマー層を、作製プロセスにおいて重ね合わせて堆積させる場合、各シングルイオン伝導層は、自身をその上に成長させる、平坦で、ピンホールのないポリマー表面を持つことが可能となる。これに対し、シングルイオン伝導層を別のシングルイオン伝導層に重ねて堆積させる場合（または単一の厚い層として連続的に堆積させる）、下の層の欠陥が、その下の層の上に堆積させる層の中に欠陥を生成させることを促進する。すなわち、保護構造体がより厚いシングルイオン伝導層または重ね合わせた多層構造体で構築されると、構造体の成長とともに、厚さを通して、または層から層へと欠陥が伝播し、より大きな欠陥、および全構造体に直接または実質的に直接伝播する欠陥が生じる。この配置では、シングルイオン伝導層は、粗いリチウム層または電解質層の上に直接堆積する場合よりも発生する欠陥がより少ない状態で成長することができる。したがって、この配置では、全体としてより欠陥が少なく、欠陥も最も近い他の伝導層の欠陥に対して整列配向せず、欠陥が存在しても、同じまたは類似の材料を互いに重ね合わせて堆積させた、連続成長で厚い構造体または層の場合よりも、悪影響が顕著に少なくなる（例えば、小さくなる）。

【０１１１】

多層構造体の別の利点は、構造体の機械特性を含む。ポリマー層をシングルイオン伝導層に隣接して配置すると、シングルイオン伝導層にクラックが発生する可能性を減らすことができ、構造体の障壁特性を増加させることができる。そのため、これらの積層構造体または複合構造体は、介在ポリマー層がない構造体に比べ、製造時の取り扱いによる応力に対してより剛直でもよい。また、多層構造体は、セルの放電および充電のサイクルの間のアノードからのリチウムの出入りに伴う体積変化に対する許容度を増加させることができる。

【０１１２】

本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、１つまたは複数のシングルイオン伝導層（例えば保護層）は、シングルイオン伝導層のピンホールおよび／または空孔の少なくとも一部が、部分的または完全にポリマーにより充填されるように、ポリマーを用いて処理を行うことができる。そのような実施形態は、アノードに対する特定の種（例えば、電解質および／またはポリスルフィド）の拡散を阻害することができ、例えば、全多層配置を浸透してアノードに到達するためにそのような種が通過することが必要な距離や屈曲度を増加させることにより阻害することができる。いくつかの実施形態では、処理は、シングルイオン伝導層のピンホールおよび／またはナノ空孔だけを充填し、別個のポリマー層を形成しないことを含んでもよい。別の実施形態では、処理は、シングルイオン伝導層のピンホールおよび／またはナノ空孔を充填し、別個のポリマー層を形成することを含んでもよい。

【０１１３】

ポリマーは、電子ビーム蒸着法、真空熱蒸着法、レーザーアブレーション法、化学蒸着法、熱蒸着法、プラズマ促進化学蒸着法、レーザー促進化学蒸着法、およびジェット蒸着法、および押出し法等の方法により堆積させてもよい。ポリマーは、スピンコーティング

法で堆積させてもよい。架橋ポリマーを堆積させる方法は、例えば、Ｙｉａｌｉｚｉｓの米国特許第４，９５４，３７１号に記載されているフラッシュ蒸発法が含まれる。架橋ポリマーを堆積させる方法は、例えば、Ａｆｆｉｎｉｔｏらの米国特許第５，６８１，６１５号に記載されているフラッシュ蒸発法が含まれる。記載されているフラッシュ蒸発法が含まれる。本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、ポリマーはポリマー層の形態でもよい。ポリマー層を堆積させるために用いられる技術は、堆積させる材料の種類、層の厚さに依存する場合がある。

【０１１４】

ポリマー層の厚さ（例えば、多層構造体内の）は、約０．１ミクロンから約１０ミクロンの範囲で変化してもよい。例えば、ポリマー層の厚さは、０．０５～０．１５ミクロン、０．１～１ミクロン、１～５ミクロン、または５～１０ミクロンである。ポリマー層の厚さは、例えば１０ミクロン以下、５ミクロン以下、２．５ミクロン以下、１ミクロン以下、５００ｎｍ以下、２５０ｎｍ以下、１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、２５ｎｍ以下、または１０ｎｍ以下である。ある実施形態では、ポリマー層の厚さは、１０ｎｍより大きく、２５ｎｍより大きく、５０ｎｍより大きく、１００ｎｍより大きく、２５０ｎｍより大きく、５００ｎｍより大きく、１ミクロンより大きく、１．５ミクロンより大きくてもよい。他の厚さも可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【０１１５】

１より多いポリマー層を含む多層構造体を有するいくつかの実施形態では、ポリマー層の厚さは構造体内で変化することができる。例えば、いくつかの場合、アノード層（例えばリチウム溜）に最も近いポリマー層は、構造体の他のポリマー層よりも厚い。例えば、この実施形態は、充電時にアノード表面全体にリチウムイオンをより均一に沈着させることにより、アノードを安定化させることができる。

【０１１６】

多層構造体は、例えば、電解質、カソード、または電気化学セルの特定の用途に応じて、様々な全体厚さを有してもよい。いくつかの場合、多層構造体の全体厚さは、１ｍｍ以下、７００ミクロン以下、３００ミクロン以下、２５０ミクロン以下、２００ミクロン以下、１５０ミクロン以下、１００ミクロン以下、７５ミクロン以下、５０ミクロン以下、２０ミクロン以下、１０ミクロン以下、５ミクロン以下、または２ミクロン以下である。ある実施形態では、多層構造体の厚さは、１００ｎｍより大きく、２５０ｎｍより大きく、５００ｎｍより大きく、１ミクロンより大きく、２ミクロンより大きく、５ミクロンより大きく、１０ミクロンより大きく、または２０ミクロンよりも大きい。他の厚さも可能である。上記の範囲の組合せも可能である。

【０１１７】

多層構造体の例については、名称が「再充電可能なリチウムバッテリーを含む水系および非水系電気化学セルの両方の電極保護」である米孔特許第７，７７，８７０号として発行された米国特許出願第１１／４００，０２５号により詳細に記載されており、出典明示によりそのすべての内容はあらゆる目的のために本明細書に組み入れられる。

【０１１８】

本明細書に記載された電気化学セルのカソードに用いられる適切なカソード活性材料は、限定されるものではないが、電気活性遷移金属カルコゲナイド、電気活性導電性高分子、硫黄、カーボンおよび／またはそれらの組み合わせを含む。本明細書で用いているように、「カルコゲナイド」という用語は、酸素、硫黄、およびセレンの１つまたは複数の元素を含む化合物に関係している。適切な遷移金属カルコゲナイドの例は、限定されるものではないが、Ｍｎ，Ｖ，Ｃｒ，Ｔｉ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｙ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ａｇ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，Ｒｅ，Ｏｓ，およびＩｒから成る群から選択される遷移金属の電気的活性な酸化物、硫化物、およびセレン化物を含む。ある実施形態では、遷移金属カルコゲナイドは、電気活性な、ニッケル、マンガン、コバルト、およびバナジウムの電気活性な酸化物、並びに電気活性な鉄硫化物から成る群から選択される。ある実施形態では、カソードは、１つまたは複数の以下の材料を含む：二酸化マンガン、

ヨウ素、
クロム酸銀、酸化銀および五酸化バナジウム、酸化銅、オキシリン酸銅、硫化鉛、硫化銅、硫化鉄、ビスマス酸鉛、ビスマス三酸化物、二酸化コバルト、塩化銅、二酸化マンガンおよびカーボン。別の実施形態では、カソード活性層は、電気活性導電性ポリマーを含む。適切な電気活性導電性ポリマーの例は、限定されるものではないが、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリチオフェン、およびポリアセチレンから成る群から選択される電気活性導電性ポリマーを含む。導電性ポリマーの例は、ポリピロール、ポリアニリン、およびポリアセチレンを含む。

【０１１９】

本明細書に記載されている電気化学セルのカソード活性材料として用いる電気活性材料は、電気活性硫黄含有材料を含む。本明細書で用いられている「電気活性硫黄含有材料」は、様々な形態の元素硫黄を含むカソード活性材料に関係し、電気化学的活性は、硫黄原子または硫黄部分の酸化または還元を含む。本発明の実施に有用な電気活性硫黄含有材料の特性は、公知のように広い範囲で変化する。例えば、ある実施形態では、電気活性硫黄含有材料は、元素硫黄と硫黄含有ポリマーの混合物を含む。そのため、適切な電気活性硫黄含有材料は、限定されるものではないが、元素硫黄と、硫黄原子と炭素原子を含む有機材料を含み、ポリマーでもポリマーでなくてもよい。適切な有機材料は、ヘテロ原子、導電性ポリマーセグメント、複合体、および導電性ポリマーをさらに含む。

【０１２０】

いくつかの実施形態では、カソードは１つまたは複数のバインダー材料（例えば、ポリマー、多孔質シリカゾルーゲル等）を含んでもよい。

【０１２１】

硫黄含有ポリマーの例は以下に記載されているものを含む：Ｓｋｏｔｈｅｉｍらの米国特許第５，６０１，９４７号および５，６９０，７０２号；Ｓｋｏｔｈｅｉｍらの米国特許第５，５２９，８６０号および６，１１７，５９０号；２００１年3月１３日に発行された共通の譲受人であるＧｏｒｏｖｅｎｋｏらの米国特許第６，２０１，１００号、およびＰＣＴ国際公開第ＷＯ９９／３３１３０に記載されたものが含まれる。ポリスルフィド結合を含む他の適切な電気活性硫黄含有材料は、Ｓｋｏｔｈｅｉｍらの米国特許第５，４４１，８３１号、Ｐｅｒｉｃｈａｕｄらの米国特許第４，６６４，９９１号、Ｎａｏｉらの米国特許５，７２３，２３０号、５，７８３，３３０、５，７９２，５７５号および５，８８２，８１９号に記載されている。電気活性硫黄含有材料のさらなる例には、例えば、Ａｒｍａｎｄらの米国特許第４，７３９，０１８号、Ｄｅ　Ｊｏｎｇｈｅらの米国特許第４，８３３，０４８号および４，９１７，９７４号、Ｖｉｓｃｏらの米国特許第５，１６２，１７５号および５，５１６，５９８号、およびＯｙａｍａらの米国特許第５，３２４，５９９号に記載されたジスルフィド基を含む材料が含まれる。

【０１２２】

ある実施形態では、カソード活性層の電気活性硫黄含有材料は、５０重量％より多い、６０重量％より多い、７０％より多い、８０％より多い、または９０％より多い硫黄を含んでいる。

【０１２３】

本発明のカソード活性層は、約２０重量％から１００重量％の電気活性カソード材料を含んでもよい（例えば、適切な量の溶媒がカソード活性層から除去された後および/または該層が十分に硬化した後に測定される）。ある実施形態では、カソード活性層中の電気活性硫黄含有材料の量は、カソード活性層の５重量％から３０重量％の範囲にある。別の実施形態では、カソード活性層中の電気活性硫黄含有材料の量は、カソード活性層の２０重量％から９０重量％の範囲にある（カソード活性層の５０重量％から９０重量％、６０重量％から９０重量％、または４０重量％から８０重量％）。

【０１２４】

カソード（本明細書に記載されている他の成分だけでなく）作製用の適切な液体媒体（例えば溶媒）の限定されない例には、水系液体、非水系液体、およびそれらの混合物が含

まれる。ある態様では、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、シクロヘキサン、およびそれらの混合物等の液体を用いることができる。もちろん、必要に応じて他の適切な溶媒を用いることもできる。

【０１２５】

正極層は公知の方法で作製してよい。例えば、１つの適した方法は、以下の工程を含む：（ａ）本明細書に記載されているように、電気活性硫黄含有材料を液体媒体に分散または懸濁させる工程；（ｂ）工程（ａ）の混合物に導電性フィラーおよび/またはバインダーを必要に応じて添加する工程；（ｃ）電気活性硫黄含有材料を分散させるために工程（ｂ）で得られた組成物を混合する工程；（ｄ）工程（ｃ）で得られた組成物を適切な基材の上に流延する工程；および（ｅ）工程（ｄ）で得られた組成物からいくらかまたはすべての液体を取り除き、カソード活性層を得る工程。

【０１２６】

いくつかの実施形態では、圧縮に強いカソードの使用が、カソードがかなり圧縮されやすいセルに対してセルの特性を向上させることができる。理論に束縛されるものではないが、弾性を有し、かなり圧縮され易いカソードの使用は、異方性力を加えている間に液体電解質が排出される可能性がある。カソードからの液体電解質の排出により、電解セルの運転中に出力パワーが低下することがある。例えば、いくつかの場合、異方性力が比較的小さい場合（例えば、アノード活性面に垂直な成分を含む異方性力が約６８．６Ｎ／ｃｍ^{2}を規定する）、あるいはアノード活性面に垂直な異方性力の成分の限界または範囲に関して、異方性力が上記とは別の強度を有する場合、電解セルからの出力パワーの低下が認められる場合がある。圧縮度を空孔率の変化、例えば、圧縮力を加えた時のカソードの空隙体積の変化と相関させることができる。いくつかの実施形態では、セル運転中のカソードの空孔率の変化を制限することが望ましい。例えば、本発明のいくつかの実施形態では、セル運転時のカソードの空孔率が１０％未満、６％未満、４％未満、２％未満、１％未満、０．５％未満、０．１％未満、またはそれより低く減少してもよい。すなわち、セル使用時、カソードが経験する圧縮力は、圧縮に対して十分に耐え得るようにカソードが作製されている場合、上記のパーセンテージだけ、全空隙体積、または電解質でなければ利用できない全体積を減少させる。

【０１２７】

カソードの剛性（圧縮性に対する強さ）を、様々な方法を用いて向上させてもよい。いくつかの実施形態では、電解質とカソード空孔の相互作用により生成する毛管力がカソードに変形に耐えることができるように、電解質の種類とカソードの空孔の寸法が一緒に選択されてもよい。この効果は、例えば、小さな電解セルでは特に有用である。別の例として、補強繊維をカソードの中に組み入れることで（例えば炭素粒子を接続する）、カソードの剛性を向上させることが可能である。別の実施形態では、活性材料（例えば網目状Ｎｉ発泡体）を薄く軽い上部構造に注入することにより、本来的に剛性を有するカソードを製造してもよい。

【０１２８】

いくつかの実施形態では、１つまたは複数のバインダー材料（例えば、ポリマー、多孔質シリカゾルーゲル等）を含んでもよく、それは、他の機能の中でも、剛性を付与する。カソードに用いるのに適したバインダーの例は、本明細書に記載されており、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオライドおよびその誘導体、炭化水素、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド、および炭化水素フラグメントとヘテロ原子を含む様々なポリマーを含んでもよい。カソード内のバインダーの量は、いくつかの場合、比較的少なくてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、カソードは、約２０重量％未満、約１０重量％未満、約５重量％未満、約２重量％未満、または約１重量％未満のバインダーを含んでもよい。比較的少量のバインダーの使用は、電解質と電気活性材料（硫黄等のカソード活性材料またはリチウム等のアノード活性材料）との間および／または電解質と電極導電材料との間の、流体連絡を向上させることを可能とする。さらに、

少量のバインダーの使用は、電極活性材料と電極導電材料（例えばカーボン）との間の接触、または電極導電材料自身内部の接触（例えば、カーボン－カーボン接触）を向上させる可能性がある。

【０１２９】

リチウム金属再充電可能バッテリーに用いられる、あるカソードは、カーボン系成分、硫黄、およびバインダーまたはカソードの内部凝集力を促進する他の材料を含んでもよい。いくつかの実施形態では、使用前および／または使用後（例えばサイクリング）にカソードに圧力を加えることは、バインダーまたは他の接着剤の必要性を低下させる一方で、利用可能なカーボンの全表面積を増加させることができ、それにより内部の電極導電性と、硫黄およびカソードが曝される電解質の電気的連絡の両方を促進できる。そのため、例えば、圧力が加えられていない以外は実質的に同じカソードと比較して、カソードの空隙体積が圧力を加えることにより減少したとしても（すなわち、カソード内の電解質を取り込み可能な体積の減少）、カソードおよびそのカソードを用いた全体装置の特性を向上させることができる。本明細書に記載されているカソードは、力が加えられた状態で充電および／または放電がなされるように設計された電気化学セルに特に適切に用いることができる、向上した特性を有している。

【０１３０】

本明細書に記載されているカソードは、異方性力（例えば、本明細書に記載されている圧力を規定する）が加えられている状態で充電および／または放電がなされた時、機械的完全性を保持することができる。いくつかの実施形態では、カソードの降伏応力は、電気活性材料の降伏応力の１倍より大きく、１．２倍より大きく、１．５倍より大きく、２倍より大きく、３倍より大きく、４倍より大きく、５倍より大きい。いくつかの実施形態では、カソードの降伏応力は、物品に加えられる（例えば、作製時および／または使用時）圧力の垂直成分の１倍より大きく、１．２倍より大きく、１．５倍より大きく、２倍より大きく、３倍より大きく、４倍より大きく、５倍より大きい。降伏応力の追加の値は、以下により詳細に記載されている。上記の範囲の組合せも可能である。

【０１３１】

いくつかの実施形態では、力がセルに加えられている時、カソードは、充電および放電を効果的に行うのに十分な空孔率を有している。本明細書に記載されているカソードは、比較的高い電解質利用性の導電材料（例えばカーボン）面積を含んでもよい。カソードは、いくつかの例では、カソード活性材料（例えば硫黄）に対する、バインダー量および／または電解質質量の比が比較的小さい比率でもよい。いくつかの実施形態では、本明細書に記載されているカソードを含む電気化学セルは、比較的高い比容量および／または比較的高い放電電流密度を達成してもよい。さらに、本明細書に記載されているカソードは、充電および放電時に、比較的高いカソード活性材料（例えば硫黄）利用率を示してもよい。さらに別の場合では、カソード（例えばカーボン）の導電材料間の導電率が、力を加えている間増加してもよい。

【０１３２】

本明細書に記載されているカソードは、向上した特性を提供するのに有効な１つまたは複数の特性を含んでもよい。いくつかの例では、異方性力を加えている間、カソードは、本明細書に記載されている１つまたは複数の特性を示してもよく、その強度は本明細書に記載されているいずれかの範囲内にあればよい。

【０１３３】

ある実施形態では、本明細書に記載されているカソードは、比較的高い空孔率を示している。いくつかの場合、カソードの空孔率は、すくなくとも約３０％、少なくとも約４０％、少なくとも約５０％、少なくとも約６０％、少なくとも約７０％、少なくとも約８０％、または少なくとも約９０％である。いくつかの場合、異方性力（例えば、約４．９Ｎ／ｃｍ^{2}から約１９６Ｎ／ｃｍ^{2}の間の圧力、または以下のいずれかの範囲を規定している）が電気化学セルに加えられている間、その空孔率は維持可能である。本明細書で用いているように、電極（例えばカソード）の「空孔率」は、電極の外側境界内の体積で、電

極の空隙体積を割ったものとして定義され、パーセンテージで表現される。「空隙体積」は、カソード活性材料（例えば硫黄）、導電材料（例えばカーボン）、バインダー、または構造保持性を付与する他の材料によって占有されていないカソードの部分を指すために用いられる。カソード内の空隙体積は、カソード材料凝集体間の間隙だけでなく、カソード内の空孔を含んでいる。空隙体積は、電解質、ガス、または他の非カソード材料により占有されてもよい。いくつかの実施形態では、カソードの空隙体積は、カソードのカソード活性材料（例えば硫黄）のグラム当たり、少なくとも約１、少なくとも約２，少なくとも約４、または少なくとも約８ｃｍ^{3}でもよい。いくつかの例では、空隙体積は、比較的大きな直径の空孔を含んでもよい。例えば、いくつかの実施形態では、少なくとも約２００ｎｍの直径が、カソードの空隙体積の少なくとも約５０％を構成している。

【０１３４】

上記のように、いくつかの実施形態では、カソードが、統合性を維持するのに必要な量よりは比較的少ないバインダーと接着剤を含んでいる場合、カソードを圧縮するとカソードの統合性を促進でき、そしてそのような圧縮はカソードと、該カソードがその中に組み込まれる装置の特性を向上させることが可能である。カソードの空隙体積（および／または使用時にカソードに存在する電解質の相対量）が減少しても、この向上は実現可能である。カソードが非常に圧縮され易いセルに対してセルの特性を向上させるために、カソードが非常に圧縮され易いセルに対してセルの特性を向上させるために、本明細書に記載されている実施形態を組み合わせることで、圧縮に強いカソードを選択することは有用である。例えば、圧縮に強いカソードを用いることにより、セルに対して異方性力を加えている間、高い空孔率または空隙体積を維持するのを補助することが可能である。いかなる理論にも束縛されるものではないが、弾性を有し、かなり圧縮され易いカソードを用いると、異方性力を加えている間に、液体電解質が放出される場合がある。カソードからの液体電解質の放出は、電気化学セルの運転時のパワー出力の低下をもたらす場合がある。圧縮され易いカソードを用いると、異方性力が比較的小さい場合（例えば、異方性力の圧力が約６８．６Ｎ／ｃｍ^2）あるいは異方性力が、例えばアノード活性面に垂直な異方性力の成分の限界および範囲に関して、別の強度である場合であっても、電気化学セルからのパワー出力の低下をもたらす場合がある。

【０１３５】

圧縮度を、空孔率の変化、すなわち、圧縮力を加えている間のカソードの空隙体積の変化に対応させることができる。いくつかの実施形態では、セル運転時のカソードの空孔率の変化を制限することが望ましい。例えば、本発明のいくつかの実施形態では、カソードの空孔率は、セルの運転時に、約１０％未満、約６％未満、約４％未満、約２％未満、約１％未満、約０．５％未満、約０．１％未満、またはそれより低い値減少する。すなわち、圧縮に対する適切な強度を持つようにカソードが作製されている場合、セル使用時には、カソードの受けた圧縮力が、全空隙体積または電解質により利用可能な全体積を上記のパーセンテージだけ減少させる可能性がある。電気化学セルおよび本明細書に記載されているカソードを含む他の装置は、低い空孔率にも拘わらず、力を加えている間、力を加えない場合よりも、高いレベルの特性を達成することが可能である。

【０１３６】

電解質の種類およびカソードの空孔の寸法は、電解質とカソード空孔の相互作用により生成する毛管力がカソードの変形に抗することができるように、ともに選択されてもよい。この効果は、例えば小さな電気化学セルで特に有用である。別の例として、補強繊維（例えば、カーボン粒子を結合するため）をカソードの中に組み入れることにより、カソードの剛性を向上させてもよい。

【０１３７】

いくつかの実施形態では、カソードは、電解質が接近可能な比較的大きな導電材料面積を含む。本明細書で用いている「電解質が接近可能な導電材料面積」は、電解質が接触可能な、導電材料（例えばカーボン）の全表面積を指すために用いられている。例えば、電解質が接近可能な導電材料面積は、カソードの空孔内の導電性材料の表面積、カソードの

外面の導電材料の表面積等を含むことができる。いくつかの例では、電解質が接近可能な導電材料面積は、バインダーまたは他の材料によっては塞がれない。さらに、いくつかの実施形態では、電解質が接近可能な導電材料面積は、表面張力効果により電解質の流入を制限する空孔内に存在する導電材料部分は含まない。いくつかの場合、カソードは、カソードのカソード活性材料（例えば硫黄）のグラム当たり、少なくとも約１ｍ^2、少なくとも約５ｍ^2、少なくとも約１０ｍ^2、少なくとも約２０ｍ^2、少なくとも約５０ｍ^2、または少なくとも１００ｍ^{2}の電解質が接近可能な導電材料面積（例えば、電解質が接近可能なカーボン面積）を含む。

【０１３８】

本明細書に記載されている電気化学セルは、カソード活性材料の質量に比べて比較的低質量の電解質を用いてもよい。例えば、いくつかの例では、電気化学セル内で、カソード活性材料（例えば硫黄）に対する電解質の比率は、質量基準で、約６：１未満、約５：１未満、約４：１未満、または約３：１未満である。

【０１３９】

上記のように、いくつかの実施形態は、装置の特性を向上させるために力の加えることを用いる電気化学セルを含んでもよい。電気化学セルに異方性力を加えた状態で（例えば、セルの充電および／または放電）、本明細書で説明した様々な特性の測定基準は、単独でまたは互いに組み合わせた形で達成可能である。異方性力の強度は、本明細書で説明したいずれかの範囲にある。

【０１４０】

いくつかの例では、異方性力が、充電および放電を通してカソード内の伝導度を、異方性力を加えない以外は実質的に同じ条件での伝導度と比べて増加させるように、カソードの構造および／または材料と異方性力をともに選択してもよい。

【０１４１】

加圧状態でも構造的に安定なカソードを含む電気化学セルの追加的な配置、成分、および利点は、２０１０年3月１９日に出願され、名称が「リチウムバッテリー用カソード」である、米国特許出願第１２／７２７，８６２号に記載されており、出典明示によりそのすべての内容が本明細書に組み入れられる。

【０１４２】

本明細書に記載されている電気化学セルのアノードのアノード活性材料に用いるのに適した電気活性材料は、それに限定されるものではないが、リチウム箔、導電性基材上に体積させたリチウム、およびリチウム合金（例えば、リチウム－アルミニウム合金、およびリチウム－スズ合金）等のリチウム金属を含む。これらは好ましい負極材料であるが、集電体は、他のセル材料とともに用いてもよい。いくつかの実施形態では、アノードは、１つまたは複数のバインダー材料（例えばポリマー等）を含んでもよい。

【０１４３】

ある実施形態では、アノード活性層の電気活性リチウム含有材料は、リチウムを５０重量％より多く含む。別の実施形態では、アノード活性層の電気活性リチウム含有材料は、７５重量％より多いリチウムを含む。さらに別の実施形態では、アノード活性層の電気活性リチウム含有材料は、９０重量％より多いリチウムを含む。

【０１４４】

負極材料（例えば、リチウム等のアルカリ金属アノード）を基材上に堆積させる方法は、熱蒸着法、スパッタリング法、ジェット蒸着法、およびレーザーアブレーション法等の方法を含んでもよい。あるいは、アノードがリチウム箔、あるいはリチウム箔と基材を含む場合、公知の積層プロセスによりこれらを積層して一体化してアノードを形成できる。

【０１４５】

電極層／または本明細書に記載されている電極を、物理的または化学的蒸着法、押し出し、および電気メッキ等の公知の様々な方法を用いて堆積させてもよい。適切な物理的または化学的蒸着法は、それに限定されるものではないが、熱蒸着（抵抗、誘導、放射、および電子ビームを含むが、それに限定されるものではない）、スパッタリング（ダイオー

ド、ＤＣマグネトロン、ＲＦ、ＲＦマグネトロン、パルス、デュアルマグネトロン、ＡＣ、ＭＦ、反応性を含むが、それに限定されるものではない）、化学蒸着、プラズマ促進化学蒸着、レーザー促進化学蒸着、イオンプレーティング、陰極アーク、ジェット蒸着、およびレーザーアブレーションを含む。

【０１４６】

層の中に不純物を持ち込んだり、層の望ましい形態に影響を与える可能性のある堆積層中の副反応を最小限にするため、真空中または不活性雰囲気中で層の堆積を行うことができる。いくつかの実施形態では、多層構造体の層を、マルチステージ堆積装置中で連続して堆積させることができる。

【０１４７】

いくつかの実施形態では、気体状物質の存在下で、基材の上にリチウム蒸気を凝縮させて電気活性層を一緒に堆積させることで、電気活性層の少なくとも一部が形成される。ある実施形態では、電気活性層の表面を絶縁するのに気体状物質が用いられる（例えば、電気活性層の表面上に保護層を形成する前に）。気体状物質は、例えば、電気活性材料と反応することができる様々な適切な気体状物質を用いることができる。いくつかの実施形態では、気体状物質は、二酸化炭素、アセチレン、窒素、亜酸化窒素、二酸化窒素、エチレン、二酸化硫黄、炭化水素、アルキルリン酸エステル、アルキル亜硫酸塩エステルおよびアルキル硫酸塩エステルから成る群の１つまたは複数から選択できる。他の気体物質を用いることもできる。

【０１４８】

正極および／または負極は、適切な電解質と好ましく相互作用する１つまたは複数の層を必要に応じて含んでもよく、それについては、２００８年６月１２日に出願され、名称が「電解質の分離」である、Ｍｉｋｈａｙｌｉｋらの国際特許公開第ＷＯ／２００８／０７００５９号に記載されており、出典明示によりその内容は全て本明細書に組み入れられる。

【０１４９】

本明細書に記載されている物品は、よく知られているように基材をさらに含む。基材は、その上にアノード活性物質を堆積させる支持体として有用であり、セルを作製する時、薄いリチウム膜アノードの取り扱いをさらに安定化することが可能となる。また、導電性基材の場合、該基材は、アノード全体から生成した電流を効率的に回収することができ、および外部回路へとつながる電気接触の取り付けのための十分な面積を提供することができる集電体としても機能することができる。アノードの分野では、広い範囲の基材が公知である。適切な基材は、限定されるものではないが、金属箔、ポリマーフィルム、金属化ポリマーフィルム、導電性ポリマーフィルム、導電性被膜を有するポリマーフィルム、導電性金属被膜を有する導電性ポリマーフィルム、および導電性粒子が分散されたポリマーフィルムから成る群から選択されるものを含む。ある実施形態では、基材は金属化されたポリマーフィルムである。別の実施形態では、以下に詳細に記載されているように、基材は、非導電性材料から選択されてもよい。

【０１５０】

電気化学セルまたはバッテリーに用いられる電解質は、イオンの貯蔵および移動の媒体として機能することができ、固体電解質やゲル電解質のような特別な場合、これらの材料は、アノードとカソードの間のセパレータとしても機能してもよい。材料がアノードとカソードとの間のイオン（例えばリチウムイオン）の移動を促進するものである限り、イオンの貯蔵と移動を可能にする様々な液体、固体またはゲル材料を使用することができる。電解質は、アノードとカソードの間の短絡を防止するために、非電子伝導性である。いくつかの実施形態では、電解質は非固体電解質を含んでもよい。

【０１５１】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている電解質層の厚さは、少なくとも１ミクロン、少なくとも５ミクロン、少なくとも１０ミクロン、少なくとも１５ミクロン、少なくとも２０ミクロン、少なくとも２５ミクロン、少なくとも３０ミクロン、少なくと

も４０ミクロン、少なくとも５０ミクロン、少なくとも７０ミクロン、少なくとも１００ミクロン、少なくとも２００ミクロン、少なくとも５００ミクロン、または少なくとも１ｍｍでよい。いくつかの実施形態では、電解質層の厚さは、１ｍｍ以下、５００ミクロン以下、２００ミクロン以下、１００ミクロン以下、７０ミクロン以下、５０ミクロン以下、４０ミクロン以下、３０ミクロン以下、２０ミクロン以下、１０ミクロン以下、または５０ミクロン以下である。他の値も可能である。上記の範囲も可能である。

【０１５２】

電解質は、イオン伝導性を付与する１つまたは複数のイオン性電解質塩と１つまたは複数の液体電解質溶媒、ゲルポリマー材料、またはポリマー材料を含むことができる。適切な非水系電解質は、液体電解質、ゲルポリマー電解質、および固体ポリマー電解質からなる群から選択される１つまたは複数の材料を含む有機電解質を含んでもよい。リチウムバッテリー用の非水系電解質の例は、アムステルダムのエルゼビアから１９９４年に発行された、Ｄｏｒｎｉｎｅｙによる「リチウムバッテリー、新素材、開発および展望」の第４章、１３７～１６５頁に記載されている。ゲルポリマー電解質および固体ポリマー電解質の例は、アムステルダムのエルゼビアから１９９４年に発行された、Ａｌａｍｇｉｒらによる「リチウムバッテリー、新素材、開発および展望」の第３章、９３～１３６頁に記載されている。本明細書に記載されているバッテリーに使用できる混成（Ｈｅｔｅｒｏｇｅｎｅｏｕｓ）電解質組成物は、２００８年６月１２日に出願されたＭｉｋｈａｙｌｉｋらの名称が「電解質の分離」である国際特許公開第ＷＯ／２００８／０７００５９号に記載されており、出典明示によりそのすべての内容は本明細書の一部となる。

【０１５３】

有用な非水系液体電解質溶媒の例には、限定されるものではないが、Ｎ－メチルアセトアミド、アセトニトリル、アセタール、ケタール、エステル、カーボネート、スルホン、亜硫酸塩、スルホラン、脂肪族エーテル、アクリルエーテル、環状エーテル、グライム、ポリエーテル、リン酸エステル、シロキサン、ジオキソラン、Ｎ－アルキルピロリドン、前述の溶媒の置換体、およびそれらの混合物が含まれる。用いてもよいアクリルエーテルの例は、限定されるものではないが、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、１，２－ジメトキシプロパン、および１，３－ジメトキシプロパンを含む。用いてもよい、環状エーテルの例は、限定されるものではないが、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、およびトリオキサンを含む。用いてもよいポリエーテルの例は、限定されるものではないが、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、より高級なグライム、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、およびブチレングリコールエーテルを含む。用いてもよいスルホンの例は、限定されるものではないが、スルホラン、３－メチルスルホラン、および３－スルホレンを含む。前述のもののフッ素処理誘導体も液体電解質溶媒として有用である。

上記の溶媒の混合物も用いることができる。

【０１５４】

いくつかの場合、水性溶媒を、リチウムセルの電解質として用いることができる。水性溶媒は、水を含み、イオン性塩等の他の成分も含むことができる。いくつかの実施形態では、電解質の水素イオンの濃度を減らすために、水酸化リチウム、または電解質を塩基性にする他の種を含むこともできる。

【０１５５】

本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、電解質は、保護層に隣接するポリマー層として存在してもよい（例えば、集電体に対向する面）。ポリマー層は、いくつかの実施形態ではゲルポリマー層でもよい。いくつかの場合、イオンの貯蔵と移動

のための媒体として機能するだけでなく、アノードとカソードの間に配置されたポリマー層は、力または圧力が加えられた状態で、あらゆるカソードの粗さからアノード（アノードの基部電極層）を保護して、力または圧力の下でアノード表面を平坦に維持し、基部電極層と平坦ポリマー層の間の多層を加圧状態に維持することにより、アノードの全ての多層構造体（例えばセラミックポリマー多層）を安定化する。そのようないくつかの実施形態では、適応性と平坦な表面を確保するためにポリマー層を選択してもよい。

【０１５６】

ゲルを含む電解質層は、液体とバインダー成分を含み、液体が取り込まれるとともにバインダーを通して流れない、三次元ネットワークを有していてもよい。液体を固体ネットワークに添加すると、三次元ネットワークの中に液体が取り込まれてゲルを形成することができる。いくつかの場合、ゲル内の三次元ネットワークは、ポリマー（例えば架橋ポリマー）内に取り込まれた液体を含んでいる。当業者は、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸収試験によりゲルの吸収スティフネスを測定することにより、ゲルと、固体と液体との他の組合せ（例えば、多孔質セパレータと液体溶媒）との違いを決定することができるであろう。この試験のためには、バインダー材料の乾燥試料を秤量する。秤量された試料をＤＢＰの中に３０分間浸漬する。過剰のＤＢＰを吸収紙で除去し、試料を再秤量する。一般的に、ゲルのバインダー成分を液体に曝すと、多孔質セパレータの重量は実質的に増加しないが、ゲルの重量は増加する。いくつかの実施形態では、ゲルのバインダー成分は、約１０ミクロンまたは約１ミクロンよりも大きい空孔が実質的に存在しない状態で液体を取り込むことができる。ゲルのバインダー成分は、いくつかの場合、実質的に空孔が存在しない。

【０１５７】

いくつかの実施形態では、ポリマーゲルを含む電解質は、硬いイオン伝導性ポリマーを用い、該ポリマーの少なくとも一部を溶媒中で必要に応じて膨潤させてゲルを形成することにより、形成される。別の実施形態では、硬いポリマーと柔らかいポリマーの混合物を用いることができ、それらポリマーの少なくとも１つ、または両方がイオン伝導性である。別の実施形態では、電解質は剛直で非膨潤性の足場（例えば本明細書に記載されているような標準的なセパレータ）を含み、それが伝導性ポリマー等のポリマーで充填されている。上記の実施形態は、粒子（例えばポリマーに添加されたシリカ粒子）を必要に応じて含んでもよい。いくつかの実施形態では、上記の実施形態は、ある程度の架橋を必要に応じて含んでもよい。ポリマーは、本明細書に記載されているように、溶媒中で膨潤してもよい。

【０１５８】

いくつかの実施形態では、ポリマーゲルはポリエーテルスルホンを含んでもよい。ポリエーテルスルホンは、SO_2基（スルホニル基）と、構成繰り返し単位中のエーテル基の一部を形成する酸素原子を示すポリマー材料である。ポリエーテルスルホンは、脂肪族、脂環式または芳香族のポリエーテルスルホンでもよい。ある実施形態では、１つまたは複数の分岐状ポリイミド、ポリビニルアルコール、あるいはポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）および追加の（共）重合体のブレンドを用いることができる。

【０１５９】

高分子電解質ゲルは、いくつかの実施形態では、ポリマーに親和性を有する溶媒で膨潤する非流体材料として、該ポリマー（例えば非多孔性ポリビニルアルコール）に基づく材料を含んでもよい。例えば、ＰＶＯＨの場合、溶媒は、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、スルホランおよび／またはスルホンを含んでもよい。ある実施形態では、ポリマーに親和性を有する溶媒と、ポリマーに親和性を有さない溶媒（いわゆる非溶媒）、例えば、ＰＶＯＨの場合、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、ジグライム、トリグライム、１，３－ジオキソラン（ＤＯＬ）、ＴＨＦ、１，４－ジオキサン、環状および直鎖状エーテル、エステル（ジメチルカーボネートとエチレンカーボネートのカーボネート）、アセタール、およびケタール、を含む溶媒混合物中で膨潤させてもよい。ポ

リマーゲルを調製するための溶媒は、本明細書に記載されている溶媒から選択してもよく、本明細書に記載されているリチウム塩から選択されるリチウム塩を含む電解質塩を含んでもよい。

【０１６０】

ある実施形態では、ポリマー電解質ゲルは、分岐および超分岐ポリイミドから調製されてもよい。超分岐ポリイミドは分岐ポリイミドのサブクラスである。それらは、直線状の副鎖が、いずれかの方向で、少なくとも２つの他の副鎖につながっている高分岐の巨大分子から構成されている。

【０１６１】

別の実施形態では、ポリマー電解質ゲルは、シアノエチル化セルロース、ポリエーテルエーテルケトン、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトン等の材料から調製してもよい。

【０１６２】

いくつかの実施形態では、ポリマーゲルは適切な架橋剤を用いて架橋される。架橋剤の例は、２つ以上の炭素－炭素二重結合を有する分子（例えば、２つ以上のビニル基を有するもの）から選択されるものを含んでもよい。特に、有用な架橋剤は、グリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラプロピレングリコール等のジオールのジ（メタ）アクリレート、シクロペンタジエン二量体、１，３－ジビニルベンゼンおよび１，４－ジビニルベンゼンから選択される。いくつかの適切な架橋剤は、分子中に２つ以上のエポキシ基を有していてもよく、例えば、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡ、１，４－ブタンジオールジグリジジルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテル等がある。架橋は、例えば、ポリマーに架橋剤を添加し、架橋反応、例えば、熱硬化または光化学硬化により、例えば、ＵＶ／ｖｉｓ照射、γ線照射、電子ビーム（ｅビーム）または加熱（熱架橋）により行うことができる。

【０１６３】

いくつかの実施形態では、電解質を形成するために１つまたは複数の固体ポリマーを用いることができる。有用な固体ポリマー電解質の例は、限定されるものではないが、ポリエーテル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、前記のものの誘導体、前記のものの共重合体、前記のものの架橋構造体およびネットワーク構造体、および前記のものの混合物から成る群から選択される１つまたは複数のポリマーを含む。

【０１６４】

液体電解質溶媒は、ゲルポリマー電解質、すなわち半固体ネットワークを形成する１つまたは複数のポリマーを含む電解質のための可塑剤としても有用である。有用なゲルポリマー電解質の例は、限定されるものではないが、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリエーテル、スルホン化ポリイミド、パーフルオロ化膜（ナフィオン樹脂）、ポリジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、前記のポリマーの誘導体、前記のポリマーの共重合体、前記のポリマーの架橋構造体およびネットワーク構造体、および前記のポリマーの混合物からなる群から選択される１つまたは複数のポリマーからなる群から選択される１つまたは複数のポリマーと、および必要に応じて１つまたは複数の可塑剤を含む。ある実施態様では、ゲルポリマー電解質は、体積％で、１０～２０％、２０～４０％、６０～７０％、７０～８０％、８０～９０％、または９０～９５％の混成電解質を含む。

【０１６５】

ある一連の実施形態では、電解質層は、ゲル状態のポリマー（例えばポリエーテルスルホン）、少なくとも１つの有機溶媒、少なくとも１つのリチウム塩、必要に応じて追加の（コ）ポリマー、および必要に応じて１つまたは複数の有機または無機のフィラーを含む。

【０１６６】
電解質を調製するために知られている、電解質溶媒、ゲル化剤、およびポリマーに加えて、電解質は、イオン伝導度を増加させるために、公知の１つまたは複数のイオン性電解質塩をさらに含んでもよい。
【０１６７】
本発明の電解質に用いるイオン性電解質塩の例は、限定されるものではないが、ＬｉＳＣＮ，ＬｉＢｒ，ＬｉＩ，$LiClO_4$，$LiAsF_6$，$LiSO_3CF_3$，$LiSO_3CH_3$，$LiBF_4$，ＬｉＢ（Ｐｈ）$_4$，$LiPF_6$，$LiC(SO_2CF_3)_3$，および$LiN(SO_2CF_3)_2$を含む。有用な他の電解質塩には、リチウムポリスルフィド（Li_2S_x）、および有機イオン性ポリスルフィドのリチウム塩（$LiS_xR)_n$が含まれ、ここでｘは１～２０の整数、ｎは１～３の整数、Ｒは有機基で、Ｌｅｅらの米国特許第５，５３８，８１２号に記載されているものである。
【０１６８】
いくつかの態様では、電気化学セルは、カソードとアノードとの間に挿入されたセパレータをさらに含んでもよい。セパレータは、いくつかの実施形態では、固体の非導電性または絶縁性の材料であり、アノードとカソードを互いに分離または絶縁して短絡を防止するとともに、アノードとカソードの間のイオンの移動を可能にする。いくつかの態様では、多孔質セパレータは、電解質に対して透過性を有する。
【０１６９】
セパレータのポアは、電解質により一部または実質的にすべてが満たされていてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、セパレータは、本明細書に記載されているポリマーゲルを空孔内に含んでいる。セパレータは、電解質層に構造保持性を与え、ポリマーゲルは、セパレータを横切る適切なイオン伝導を可能とする。いくつかの実施形態では、セパレータの空孔は、イオンの移動を阻害しない程度に十分に大きく、電気化学セルに構造保持性を付与する程度に（例えば、特定の降伏応力を有するように）十分に小さい。
【０１７０】
したがって、ある実施形態では、電解質層は、固体部分（例えば、固体電解質および／またはセパレータ等の固体多孔性ネットワーク）と液体部分および／または本明細書に記載されているゲル部分を含んでもよい。電解質層の固体部分の空孔の平均寸法は、例えば、０．０１ミクロンより大きく、０．０５ミクロンより大きく、０．１ミクロンより大きく、０．５ミクロンより大きく、１ミクロンより大きく、２ミクロンより大きく、または５ミクロンより大きくてもよい。いくつかの場合、電解質層の固体部分の空孔の平均寸法は、５ミクロン未満、３ミクロン未満、２ミクロン未満、１ミクロン未満、０．５ミクロン未満、０．１ミクロン未満、０．０５ミクロン未満、または０．１ミクロン未満でもよい。他の寸法も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。
【０１７１】
いくつかの実施形態では、セパレータの空孔率は、例えば、少なくとも３０％、少なくとも４０％、少なくとも５０％、少なくとも６０％、少なくとも７０％、少なくとも８０％、または少なくとも９０％とすることができる。ある実施形態では、空孔率は、９０％未満、８０％未満、７０％未満、６０％未満、５０％未満、４０％未満、または３０％未満である。他の寸法も可能である。上記の範囲の組合せも可能である。
【０１７２】
セパレータは、多孔質の自立フィルムとして供給されてもよく、該フィルムはセル作製時にアノードとカソードの間に挿入される。あるいは、例えば、ＣａｒｌｓｏｎらのＰＣＴ国際公開第ＷＯ９９／３３１２５号およびＢａｇｌｅｙらの米国特許第５，１９４，３４１号に記載されているように、多孔質セパレータ層が１つの電極の表面に直接適用されてもよい。
【０１７３】
種々のセパレータ材料が公知である。適切な固体多孔質セパレータ材料の例には、限定されるものではないが、例えばポリエチレン（例えば、東燃化学製の登録商標セテラ（Ｓ

ＥＴＥＬＡ）やポリプロピレン等のポリオレフィン、ガラスファイバーろ紙、およびセラミック材料が含まれる。例えば、いくつかの実施形態では、セパレータはマイクロポーラスポリエチレンフィルムを含む。本発明での使用に適したセパレータおよびセパレータ材料のさらなる例はマイクロポーラスなキセロゲルを含むものであり、例えば、マイクロポーラス疑似ベーマイト層を含み、共同譲受人であるＣａｒｌｓｏｎらの米国特許第６，１５３，３３７号および第６，３０６，５４５号に記載されているように、それは自立フィルムとして、あるいは１つの電極に直接塗布することにより提供されてもよい。固定電解質とゲル電解質は、電解質としての機能に加えて、セパレータとして機能してもよい。

【０１７４】

いくつかの実施形態では、セパレータは、合成または非合成の有機ポリマー材料を含んでもよく、例えばセラミック材料で被覆されたポリマー不織布材料等のポリマー／セラミック材料ハイブリッドシステムから選択することができる。セパレータに適した材料は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン）やフッ素処理（コ）ポリマーである。セパレータは、場合により、マイクロポーラスフィルムを含むことができる。

【０１７５】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている電気化学セルは、該電気化学セルの特定のサイクルの終了時に比較的高い絶対放電容量を有している。例えば、電気化学セルは、３０回目、５０回目、７０回目、または１００回目のサイクルの終了時に、例えば、少なくとも８００ｍＡｈ／ｇ硫黄（例えば、カソードに存在する硫黄）、少なくとも１２００ｍＡｈ／ｇ硫黄、少なくとも１４００ｍＡｈ／ｇ硫黄、少なくとも１６００ｍＡｈ／ｇ硫黄、または少なくとも１８００ｍＡｈ／ｇ硫黄の絶対放電容量を有していてもよい。そのような放電容量は、厚さが、例えば、５０ミクロン以下、４０ミクロン以下、３０ミクロン以下、２０ミクロン以下、または１０ミクロン以下である電気活性材料層を含む電気化学セルに存在してもよい。別の実施形態では、本明細書に記載されている電気化学セルは、少なくとも１００Ｗｈ／ｋｇ、少なくとも１５０Ｗｈ／ｋｇ、少なくとも２００Ｗｈ／ｋｇ、少なくとも２５０Ｗｈ／ｋｇ、少なくとも３００Ｗｈ／ｋｇ、少なくとも３５０Ｗｈ／ｋｇ、または少なくとも４００Ｗｈ／ｋｇのエネルギー密度を有している。

【０１７６】

本明細書には本発明の複数の実施形態が記載および図示されているが、当業者は、本明細書に記載されている機能を実施でき、および／または結果および／または１つまたは複数の利点を得ることのできるいろいろな他の手段および／または構造を容易に予想でき、およびそのような変形例および／または改良例は本発明の範囲に含まれるものである。さらに一般的には、当業者であれば、本明細書に記載されているすべてのパラメータ、大きさ、材料、および配置が例示であり、実際のパラメータ、大きさ、材料および／または配置は、本発明の教示が用いられる特定の用途または用途群に依存することを容易に理解するであろう。当業者であれば、通常の実験により、本明細書に記載されている特定の実施形態についての多くの等価物を認識でき、あるいは確認できる。したがって、前述の実施形態は単に例として提示されたものであり、添付の請求の範囲およびそれの等価物の範囲内であれば、特に記載されおよび請求されたものと別のやり方で本発明を実施してもよい。本発明は、本明細書に記載されている、それぞれの個々の特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法に関するものである。また、２つまたはそれを超える、それらの特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法の組み合わせは、もしそれらの特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法が相互に矛盾しなければ、本発明の範囲内に含まれる。

【０１７７】

本書類の明細書および請求の範囲で使用されている不定冠詞の「１つ」および「１つ」は、それと異なると指摘されない限りは、「少なくとも１つ」を意味すると理解されるべきである。

【０１７８】

本書類の明細書と請求の範囲で使用されている「および／または」という句は、結合した要素の「いずれかまたは両方」を意味すると理解されるべきであり、すなわち、ある例では複数の要素が結合して存在し、別の例では複数の要素が分離して存在する。「および／または」で羅列された複数の要素も同様に解釈されるべきであり、すなわち、結合した要素の「１つまたは複数」と解釈されるべきである。特に認定された要素に関係するかまたは関係しないかにより、「および／または」の句で特に認定された要素以外の要素も必要に応じて存在してもよい。したがって、限定されない例として、「「含む」のような限定のない表現と一緒に用いられる場合、「Ａおよび／またはＢ」への言及は、ある態様では、Ａのみ（Ｂ以外の要素を必要に応じて含む）を意味し、別の態様では、Ｂのみ（Ａ以外の要素を必要に応じて含む）を意味し、さらに別の態様では、ＡとＢの両方（他の要素を必要に応じて含む）を意味する。

【０１７９】

本書類の明細書と特許請求の範囲で使用されている、「または」は、先に定義された「および／または」と同じ意味を有している。例えば、リストの中の用語を分ける時、「または」あるいは「および／または」は、包含的なものと理解されるべきであり、すなわち、多数の要素または要素のリストの少なくとも１つを含むだけでなく、複数も含み、および必要に応じてリストにない追加の要素を含む。反対であると明確に指摘された用語のみ、例えば、「１つのみ」または「厳密に１つの」または、クレームに用いられる場合、「のみから成る」は、多数の要素または要素のリストの中の厳密に１つの要素が含まれることを意味する。一般に、本書類で用いられる「または」の用語は、「いずれか」、「１つの」、「１つのみ」または「厳密に１つの」等の包含的な用語が先立つ場合、包含的な選択（例えば、１つまたは別のもので両方ではない）を意味するものとだけ解釈されるべきである。「実質的に・・から成る」がクレームで用いられる場合、特許法の分野で用いられる通常の意味を有する。

【０１８０】

本書類の明細書と特許請求の範囲で使用されている、１つまたは複数の要素のリストに関して「少なくとも１つ」の句は、要素のリスト中のいずれか１つまたは複数の要素から選択された少なくとも１つの要素を意味するものと理解されるべきであり、要素のリストの中に特に挙げられた各要素およびすべての要素の少なくとも１つを含むことは必ずしも必要ではなく、要素のリストの中の要素の組み合わせを排除するものでもない。この定義では、特に認定されたそれら要素に関係するかあるいは関係しないかに応じて、「少なくとも１つの」の句が言及する要素の中で特に認定された要素以外にも要素が必要に応じて存在することを許容するものである。したがって、限定されるものではないが、「ＡおよびＢの少なくとも１つ」（または同等に、「ＡまたはＢの少なくとも１つ」、または同等に、「Ａおよび／またはＢの少なくとも１つ」）は、ある態様では、少なくとも１つ、Ａを含み、必要に応じて１つより多く含むがＢは含まない（および必要に応じてＢ以外の要素を含む）ことを意味し、また別の態様では、少なくとも１つ、Ｂを含み、必要に応じて１つより多く含むがＡは含まない（および必要に応じてＡ以外の要素を含む）ことを意味し、さらに別の態様では、少なくとも１つ、Ａを含み、必要に応じて１つより多く含み、その場合Ｂを含み（および必要に応じて他の要素を含む）ことを意味する、等である。

【０１８１】

上記の明細書だけでなく、特許請求の範囲において、「有する」、「含む」「保持する」、「持つ」、「含有する」、「包含する」、「保有する」、「構成される」等のすべての移行句は、非限定的であると理解されるべきであり、すなわち、含むことを意味するがそれに限定されない。「から成る」および「実質的に・・から成る」の移行句だけは、米国特許庁特許審査便覧２１１１．３節に規定されているように、それぞれ限定的または半限定的な移行句である。

【図１】

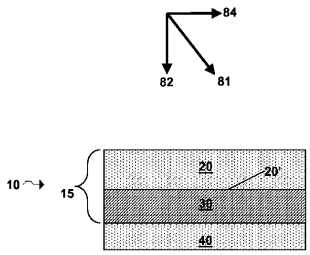

FIG. 1

【図２】

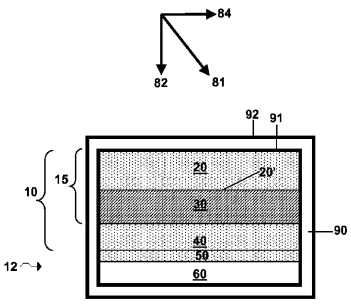

FIG. 2

【図３】

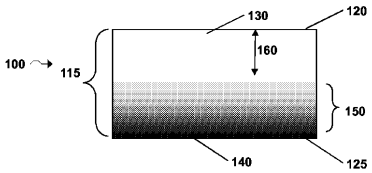

FIG. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/38 Z

(72)発明者 グレゴリー・ケイ・ロウ
アメリカ合衆国８５７４２アリゾナ州ツーソン、ウエスト・プラシータ・メサ・アルタ２７５７番

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 国際公開第２０１０／０１６８８１（WO，Ａ１）
特開２００４－３１９４８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０９７６１８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２６８８６６（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５２７８８８（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／０１７２７３９（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１４－５２０３７０（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５３０７９４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ ４／１３－６２
Ｈ０１Ｍ １０／０５－０５８７