

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4480098号
(P4480098)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0565 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 0

請求項の数 27 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-322916	(73) 特許権者	309005766
(22) 出願日	平成9年11月25日(1997.11.25)		バシウム・カナダ・インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開平10-214641		カナダ・ケベック・ジェイ4ビー・7ズィー7・ブーシェヴィル・リュ・ドウ・クーロン・1560
(43) 公開日	平成10年8月11日(1998.8.11)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成16年11月2日(2004.11.2)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	2191019	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成8年11月22日(1996.11.22)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質蓄電池用の再充電可能なリチウムアノード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ金属または展性アルカリ金属合金から成るアノードと、アルカリ性カチオンの導体でありセパレータとして作用する少なくとも1種のポリマー電解質と、アルカリ金属のカチオンに対して可逆性の少なくとも1つのカソードと、その電流コレクタと、から成り、

アノードが、前記金属と前記ポリマー電解質との反応を制限しかつ継続的な充放電サイクル中にリチウムイオンを交換し得る固体-電解質境界面の不動態化フィルムを表面に備えた厚み100マイクロメータ未満の薄い金属シートから成り、

ポリマー電解質は、機械的変形に抵抗性であり、アノードに圧力を伝達し、その厚みの35%未満の割合の変形を生じることによってアノードの金属の樹枝状応力に抵抗し得る均一セパレータを構成し、

セパレータのポリマー電解質及び任意に複合カソードを用いる場合のカソードのポリマー電解質は、アノード/ポリマー電解質の境界面のイオン交換品質を保持するために、リチウムに反応性でアノードの表面に蓄積できる可動種を3000未満に等価のアルカリ金属の消費に対応する最大量で含んでおり、

アルカリ金属アノードと電解質セパレータとカソードとコレクタとのアセンブリは、セパレータがアノードシートを所定位置に維持し、且つ、継続的な溶解/付着サイクル中にリチウム-ポリマー電解質境界面の結合性を維持し得るに十分な機械的応力下に維持されていることを特徴とする再充電可能な電池。

10

20

【請求項 2】

前記アノードが 40 マイクロメータ未満の厚みを有することを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 3】

電解質の変形率がその厚みの 25 % 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 4】

前記アノードがリチウムまたはその展性合金から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 5】

過剰の前記アノードが更にシートの電流コレクタとして使用されることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 6】

前記アノードがその両面をアノードとして使用する非支持シートから成ることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 7】

ポリマー電解質が 30 ミクロン未満の厚みを有することを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 8】

前記ポリマー電解質が、アノードと同じアルカリ金属の塩のカチオンの溶媒和物を形成し得る酸素または窒素の供与体であるヘテロ原子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 9】

前記ポリマー電解質が 50 p s i のオーダのヤング率、即ち実質的に金属リチウムのヤング率を有することを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 10】

前記ポリマー電解質が、変形率を初期厚みの 35 % 未満に制限するために十分な鎖の架橋密度または鎖の交絡密度を有しており、サイクル反復中のリチウムの変形に抵抗性であることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 11】

ポリマー電解質が前記硬度を与えるためにアルカリ金属に不活性の充填剤を含有し、前記充填剤は 1 マイクロメータ未満の粒度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 12】

前記充填剤がアルミナ、シリカまたはマグネシアであることを特徴とする請求項 11 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 13】

電解質が、1000 オングストロームの Li 消費に等価の量よりも少ない量の不純物または可動反応性基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 14】

機械的応力はセパレータが電池のアノードに作用させる圧力であり、5 ~ 150 p s i の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 15】

前記機械的応力は、アノード、電解質及びカソードの各シートを一定の外側体積以内の大きさのコイルの形態に巻装することによって確保されることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 16】

アノードと電解質とカソードとが一定圧力または一定体積に維持される角柱の形態に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

角柱が、アノード、電解質及びカソードの各シートのフラット巻き取りシートを形成するか、または、ジグザグに積層することによって得られることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 18】

前記アノードが、非支持アノードシートの結合性を維持しサイクル反復中の電流収集を確保する硬化リチウムアノードであることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 19】

リチウムアノードが、純 Li よりも展性の小さい高リチウム含量のリチウム合金から成り、過剰の Li がアノードを非変形性の電流コレクタとして作用させ得ることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

10

【請求項 20】

アノードの容量がカソードの可逆性容量の約 $1.5 \sim 3.5$ 倍であることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 21】

アノードがアルカリ金属またはアルカリ金属合金のシートから成り、前記シートに付着するコレクタによって支持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 22】

プラスチックシート、典型的にはポリプロピレン、ポリエチレンのシートに支持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

20

【請求項 23】

前記コレクタが Cu 、 Fe または Ni の薄いシートから成ることを特徴とする請求項 2 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 24】

アノードが電解質と正極とから成る 2 個の半電池の間に装着されていることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 25】

アノードが薄い剛性の中央支持体の両面に装着されたアルカリ金属またはアルカリ金属合金の 2 枚のフィルムから成ることを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

30

【請求項 26】

前記電解質と前記アノードとの間、または前記電解質と前記カソードとの間に、薄い粘着性の第二電解質が備えられており、前記第二電解質は、電池の種々の構成素子間の安定な境界面の形成を確保することを特徴とする請求項 1 に記載の再充電可能な電池。

【請求項 27】

再充電可能な電池に使用するための、展性アルカリ金属または合金から成るアノードと、アルカリ性カチオン伝導性でありセパレータとして作用する少なくとも 1 種のポリマー電解質との組合せであって、

アノードが、前記金属と前記ポリマー電解質との反応を制限しかつ継続的な充放電サイクル中にリチウムイオンを交換し得る固体 - 電解質境界面の不動態化フィルムを表面に備えた厚み 100 マイクロメータ未満の薄い金属シートから成り、

40

ポリマー電解質は、機械的変形に抵抗性であり、アノードに圧力を伝達しその厚みの 35% 未満の割合の変形を生じることによってアノードの金属の樹枝状応力に抵抗し得る均一セパレータを構成し、

セパレータのポリマー電解質の量は、リチウムに反応性でアノードの表面に蓄積できる種をアノード / ポリマー電解質境界面のイオン交換品質を保持するための最大量で含み、

アルカリ金属アノードと電解質セパレータとの組合せは、セパレータがアノードシートを所定位置に維持し、前記アノードとの組合せを含む電池の継続的な溶解 / 付着サイクル中にリチウム - ポリマー電解質境界面の結合性を維持するために十分な機械的応力下に維持されていることを特徴とする、前記アノードとポリマー電解質との組合せ。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、ポリマー電解質蓄電池の再充電可能なリチウムアノードに関する。より特定のには本発明は、電気化学電池(generator)、例えば、元素形態または合金形態のリチウムまたは他のアルカリ金属から成るアノードとポリマー電解質とを含み、蓄電池の規格寿命中に得られるサイクル数を実質的に増加させることが可能であるという特徴をもつ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電解質の存在下で再充電可能であるというリチウムの特性は、リチウムのようなアルカリ金属アノードの著しい形態変化を一般的に生じさせ、その結果として、アノードの有効性が失われ及び/または再充電中に樹枝状晶が出現する。この現象は金属リチウムを使用するすべての電池に極めて普遍的な現象である。参考文献としては、Industrial Chemistry Library, Volume 5, LITHIUM BATTERIES, New Materials, Developments and Perspectives, Chapter 1, J. R. Dahnら著、G. Pistoia編、Elsevier(1994)がある。この現象に関しては以下の理論に基づく説明が定説となっている。

【0003】

1 - リチウムは有機電解質(溶媒+リチウム塩)の存在下で熱力学的に不安定であり、酸化層を形成する(酸化層は多少とも不動態化しており、ある種の条件下ではリチウムイオンの導体として維持される)。後者の場合、不動態化する層はSEI(Solid Electrolyte Interface)と呼ばれる。

【0004】

2 - 継続的な放充電サイクル中にリチウムが溶解し、不均一に再付着し、最終的に電気絶縁性になるか及び/または有機電解質(溶媒+塩)との反応によって化学的に消費される。

【0005】

3 - その結果として、アノードの活性が低下し、多少とも不動態化した分散リチウムからなる不整な多孔質アノードが形成される。

【0006】

一般には、リチウムアノード容量をカソード容量に比べて大きくすることによってこの現象を補償し、サイクル反復中の十分な充放電回数を確保している。アノード容量なる用語は、“クーロン”容量、即ち、アノード中に存在する電気量を意味する。1モルのリチウムは96,500クーロンに等価の電気量を含む。容量は通常は 1 cm^2 あたりのクーロン量であると定義され、例えば、 $10\text{ クーロン}/\text{cm}^2$ として表す。容量はまた、ミリアンペア時/ cm^2 で表してもよく、双方の値は式： $1\text{ mA時}/\text{cm}^2 = 3.6\text{ C}/\text{cm}^2$ によって換算できる。

【0007】

リチウムが100%の効率では再付着し難いこの普遍的挙動を、通常はF.O.M.(Figure of Merit品質係数)と呼ばれる概念を用いて表す。Second International Symposium on Polymer Electrolytes, Siena, Italy, June 14-16, 1989, Belangerら。

【0008】

このような理由から、二次電池では通常、対応するカソードの3~8倍の容量を有するリチウムアノードを使用する。この処置によって十分な回数の放充電サイクルを得ることはできるが、過剰量のリチウムを使用するので、その代償として電池のエネルギー密度は著しく低下する。更に、過剰量のリチウムは電池のコストもかなり上昇させる。また、Li

10

20

30

40

50

の超過度が高いほど、再充電可能なLi蓄電池の取り扱いが危険になる。サイクル反復に伴ってリチウムの形態変化が大きくなり、リチウムの反応性が高くなるような場合にはいっそう危険である。

【0009】

リチウムアノードに関して使用される“形態”なる用語は、サイクル反復中に発達する表面の凹凸を意味する。いくつかの場合にはこの表面の凹凸がアノード自体の内部に伸長し、その場合にはサイクル反復中にアノードが多孔質になる。従って、表面の形態が発達するというとき、この形態という用語は、表面粗度の進行を意味する。表面粗度を±1ミクロンの精度で測定するために電極の表面を走査する多数の装置が公知である。

【0010】

ポリマー電解質の存在下でも、より低度にはなるがリチウムの形態の発達が生じることが観察された。この観察から、リチウムのアノードの形態の変化は反復条件下でアノードをサイクル使用するときには生じることが確認された。出願人は先に発表した論文にこの現象を記載した(Siena, Belangerら, 前出)。試験中にF.O.M. > 100という比較的高いF.O.M.値が観察されたが、この値の場合には、カソードの容量のほぼ3倍または3倍を上回る過剰量のリチウムを使用する必要がある。

【0011】

従って、商品化適性及び管理容易性の理由から、再充電可能な金属リチウム電池では一般に比較的厚いリチウムシートが使用されている。また、管理を容易にし電気接触を設けるために剛性電流コレクタをリチウムフィルムに貼合わせて使用することも可能である。

【0012】

最適設計及び最適性能のポリマー電解質電池を製造するため、及び、電気自動車用の十分なエネルギーを蓄積し得る電池を提供するために、出願人は、益々薄くなる膜厚のリチウムフィルムの製造方法を発明した。参考文献は、米国特許第4,517,265号、第4,652,506号、第4,794,060号及び第4,897,917号、並びに、米国特許出願第08/273,756号及び第08/273,759号である。出願人はまた、電池の製造コスト及びエネルギー密度を最適にするために剛性電流コレクタを削除した。

【0013】

例えば、出願人は実験室で、電流コレクタを備えない膜厚20～40ミクロンのリチウムフィルムを使用して数mW時のデバイス及び10W時よりも大きい他のデバイスを作製した(J. Power Sources, 54(1995)163)。

【0014】

すべての場合に、対応するカソードの容量の3倍及びときにはそれ以上の容量のアノードを用いることによってサイクル反復中に良好な性能が得られる。同様の条件下で、より薄くより低容量(カソード容量の3倍の容量)のリチウムフィルムを使用するときには、サイクル数の急激な減少が観察された。これらの電池では分解後に、リチウム薄フィルムの著しい形態変化が単なる肉眼によってまたは走査型電子顕微鏡によって観察された。このような極めて薄いシートの場合、形態変化がシート全体にわたって観察される。

【0015】

リチウムの形態変化は以下の条件下で特に速い。

【0016】

- 1 - リチウムの超過度が小さいとき、
- 2 - リチウムのフィルムが30ミクロンよりも薄いとき、及び、
- 3 - リチウムが遊離しているとき、即ち剛性電流コレクタによって支持されていないとき。

【0017】

これらの観察は従来技術で観察された傾向を確認するものであり、金属リチウムアノードを有する電池の性能の最適化、即ち、最適の電力及びサイクル適性を追求するために、カソードの容量に対するリチウムの超過度を低下させたり、しばしば厚く高価な剛性電流コ

10

20

30

40

50

レクタの存在を削除したり、または、アノード/ポリマー電解質/カソード/コレクタのような電池を構成するフィルム群の膜厚を減少させたりする場合の重大な制約となる。。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、金属リチウムのようなアルカリ金属アノードを使用し、十分な充放電サイクルの反復に耐えられる再充電可能なポリマー電解質電池を提供することである。

【0019】

本発明の別の目的は、リチウム容量の超過度が低いにもかかわらず多孔質アルカリ金属または電気絶縁アルカリ金属粒子を形成することなくアルカリ金属アノードの初期形態を維持することによってアノードの可逆性反応及びアノードの電流収集が維持される電池を提供することである。本発明のこの特徴は、本発明の条件下ではサイクル反復中にポリマー電解質によるリチウムの実質的消費が生じないことによって可能になったものである。

【0020】

本発明の別の目的は、50ミクロンを下回る程度の極めて薄いリチウムフィルムの使用を提案し、カソードに対する設置金属の超過度を低減及び/または削除し、しかも、良好なサイクル反復特性を維持することである。

【0021】

本発明の別の目的は、安全性、電気化学性能及びアノード容量の超過度に伴うコストの観点から、本発明の電池の要求するリチウムアノード容量の超過度を従来技術に比較して低減及び/または削除することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、アルカリ金属アノードと、固体ポリマーとアルカリ金属塩とから成る電解質と、アルカリ金属イオンを可逆的にサイクル使用し得るカソードとを含み、アノードと電解質とが電池のサブアセンブリを形成している再充電可能な電池が提供される。サブアセンブリは以下の特性を有している。

【0023】

a. SEIフィルムの電気化学特性を実質的に完全に維持するように、固体ポリマー電解質は、アノードと反応でき最高で1,000に等価のリチウムを消費できる蓄積された可動性不純物を最大量で含む。

【0024】

b. ポリマー電解質は、均質で弾性であり、機械的圧力をアノードに伝達でき、また、その膜厚の35%未満の変形を利用してアノードの金属の樹枝状応力変形(dendritic stressまたはstrain)に抵抗し得る。

【0025】

より特定的には本発明は、展性の遊離アルカリ金属または合金から成るアノードと、アルカリ性カチオン伝導性でありセパレータとして作用する少なくとも1種のポリマー電解質と、アルカリ金属のカチオンに対して可逆性の少なくとも1つのカソードと、カソードの電流コレクタとから成る再充電可能な電池を提供する。本発明の電池の特徴は、

- アノードが、金属とポリマー電解質との反応を制限しかつ継続的な充放電サイクル中にリチウムイオンを交換し得るSEI不動態化フィルムを表面に備えた厚み100マイクロメートル未満の薄い金属シートから成り、

- ポリマー電解質は、機械的変形に抵抗性であり、アノードに圧力を伝達しその厚みの35%未満の割合の変形を生じることによってアノードの金属の樹枝状応力変形に抵抗し得る均一セパレータを構成し、

- セパレータのポリマー電解質及び任意に複合カソードを用いる場合のカソードのポリマー電解質は、アノード/ポリマー電解質の境界面のイオン交換品質を保持するために、リチウムに反応性でアノードの表面に蓄積される可動種が3000未満に等価のアルカリ金属の消費に対応する最大量で含んでおり、

10

20

30

40

50

- アルカリ金属アノードと電解質セパレータとカソードとコレクタとのアセンブリは、継続的な溶解/付着サイクル中にセパレータがアノードのシートを圧縮形態に維持して、SEIの化学的及び機械的結合性を維持できるように十分な機械的応力下に維持されていることである。

【0026】

本発明の好ましい実施態様によれば、アノードは厚み100ミクロン未満、例えば40ミクロン未満である。アノードは好ましくはリチウムまたはその合金から成る。電子伝導性及び側面電流収集を確保するために少し過剰に用いてもよい。また、両面をアノードとして使用できる非支持シートからアノードを製造してもよい。

【0027】

本発明の別の好ましい実施態様によれば、ポリマー電解質は通常は50ミクロン未満、例えば30ミクロン未満の厚みを有している。好ましいポリマー電解質は、アノードと同じアルカリ金属のアルカリ性塩のカチオンの溶媒和物を形成し得る酸素または窒素のようなヘテロ原子を含む。

【0028】

本発明の別の好ましい実施態様によれば、電解質は、蓄電池を短絡から保護することを続けながら約60 で約200 p s i の応力に対して35%を上回る変形を生じることなく抵抗できる。

【0029】

本発明で使用される好ましいポリマー電解質は、60 で約50 p s i の弾性率を有している。本発明のポリマー電解質においては好ましくは、ポリマーの鎖の架橋構造及び鎖の交絡部位が、変形率を初期厚みの35%未満、例えば25%未満に制限し、サイクル反復中のリチウムの変形に抵抗するために十分な密度で存在する。

【0030】

本発明によれば、このような変形特性は、好ましくは粒度1マイクロメートル未満の不活性充填剤を、変形率を上記のような範囲に制限するために十分な量で電解質に添加することによって得られる。好ましい充填剤は、粒度1ミクロン未満のアルミナ、シリカまたはマグネシアである。

【0031】

実質的に限定された量でポリマー電解質中に存在する不純物は例えば、ポリマー鎖の末端に位置する可動性の反応性官能基から成る。本発明によれば、不純物の使用量は、1000 に等価のリチウムの消費に必要な量よりも少ない量でなければならない。この不純物レベルで、Li 表面 (SEI) の不動態化するフィルムの結合性を維持することが可能である。不純物はまた、水もしくは溶媒から構成されてもよく、または、Li を消費することによってLi に向かって拡散し得る少量のポリマーから構成されてもよい。不純物はまた、OHまたはNH末端基を有するプロトン性分子でもよい(後出の表1参照)。不純物レベルを最小に抑えることは本発明に不可欠である。何故なら、サイクル反復中のリチウムの表面形態の変化によってリチウム表面を回復することができないからである。

【0032】

本発明の特徴の1つを与えるために必要な機械的応力は、アノード、電解質及びカソードの各フィルムを一定の外側体積を超過しない大きさのコイルの形態に巻装するか、または、アノード、電解質及びカソードの各フィルムを圧縮性荷重、一般には5~150 p s i の圧力下に維持することによって得られる。

【0033】

機械的応力を与える別の方法では、アノードと電解質とカソードとが一定の圧力または一定の体積に維持される角柱(prism)を構成する。角柱は例えば、アノード、電解質及びカソードの各フィルムから成るアセンブリからフラットコイルを形成するか、または、電池の構成素子の積層によって形成される。また、別の角柱型装置は電池の構成素子をジグザグに積層することによって得られる。別の方法で本発明の目的を果たす場合には、機械的手段によって電気化学デバイスを一定体積に圧縮する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

別の実施態様によれば、アノードは、非支持アノードシートの結合性を維持しサイクル反復中の電流収集を確保するように硬化リチウムアノードから成る。アノードはまた、金属リチウムよりも展性が小さい高含量リチウム合金から成ってもよく、このようなアノードでは過剰量のリチウムが非変形性電流コレクタの機能を確保する。

【 0 0 3 5 】

本発明の別の実施態様によれば、アノード容量は、可逆性カソード容量の約 1 . 5 ~ 3 . 5 倍である。

【 0 0 3 6 】

別の実施態様によれば、アノードは、リチウムのようなアルカリ金属またはその合金のシートから成り、シートに接着したコレクタに支持されている。コレクタは銅、鉄、ニッケルのような金属もしくは合金またはリチウムに対して安定な他の金属もしくは合金の導電性金属シートから構成され得る。また、同じく Li に対して安定なプラスチック材料、例えばポリプロピレンまたはポリエチレンのシートから製造されてもよい。

10

【 0 0 3 7 】

別の実施態様によれば、アノードは、電解質と正極とから成る 2 つの半電池の間に装着されている。また、リチウムまたはその合金から成る 2 枚のアルカリ金属フィルムを薄い剛性中央支持体の両面に装着してもよい。

【 0 0 3 8 】

別の実施態様によれば、電解質とアノードとの間、または、電解質とカソードとの間に接着性の薄い第二電解質を配備してもよく、この第二電解質は電池の種々の構成素子間に安定な境界面を形成する。

20

【 0 0 3 9 】

本発明の特徴及び利点は添付図面に示す非限定例に関する以下の記載より明らかにされるであろう。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

判り易くするために SEI の厚みを実寸よりも拡大して図示していることを先ず理解されたい。図面、特に図 1 を参照すると、図示の電池は厚み約 100 ミクロンの Li° アノード a を有しており、このアノードは銅シートから成るアノードコレクタ g に装着されている。電池は更に、当業者に公知の複合カソード e を有しており、この複合カソードはニッケルシートから成るカソードコレクタ f に装着されている。カソード e と Li° アノード a との間に、従来の多孔質セパレータに含浸された液体電解質 d が存在している。符号 b は、サイクル反復後のアノードの表面プロフィルを SEI フィルムと共に示す。符号 c は、サイクル反復によって生じた電気絶縁電解質 d に埋込まれた微粒子状 Li° を示す。

30

【 0 0 4 1 】

次に、従来技術のポリマー電解質を金属コレクタと共に使用した従来技術の電池 (Si en a , Be l a n g e r o 、前出) の多少進行したサイクル反復段階を示す図 2 を参照すると、この電池は、厚みが約 20 ミクロンである以外は図 1 の電池と同様の Li° アノード a ' を有しているが、銅シートから成るアノードコレクタ g に装着されている。この電池は図 1 の電池と同様に、当業者に公知の複合カソード e を含み、カソードはニッケルシートから成るコレクタ f に装着されている。カソード e と Li° a ' との間に、ポリマー電解質 d ' が配置されており、ポリマー電解質 d ' は SEI フィルムを伴うリチウムアノードのサイクル反復によって変形されている。符号 h は、リチウムの析出 / 溶解のサイクルによって誘発された Li° シート a ' の機械的変形を表す。符号 b ' は、 SEI フィルムを伴うアノードのサイクル反復後の表面プロフィルを示す。

40

【 0 0 4 2 】

図 3 に示す電池は、電池がアノードのコレクタを有していない図 2 の電池の変形である。従って、この電池は非支持の Li° アノード a ' と、図 2 の電解質と同様のポリマー電解質 d と複合カソード e とそのコレクタ f とを含む。この場合、 SEI フィルムを伴うアノ

50

ードのサイクル反復後の表面プロフィール**b**''は図2に示す表面プロフィールよりも甚だしく損傷されている。参照符号*i*はコレクタのないLi⁰シートの裏面のリチウムの付着/溶解サイクルによって誘発された機械的変形を示す。

【0043】

図2及び図3に示す2つの電池に関しては、電池が変形性ポリマー電解質を含む再充電可能なLi⁰電池であり、Li⁰/SEI/ポリマー電解質の境界面に対する圧力を制御しないでサイクル反復試験した場合を扱っていることに注目されたい。

【0044】

次に、図4を参照すると、本発明電池が、<30ミクロンの薄いフィルムの形態のリチウムアノード**a**''を含み、C/cm²で表されるアノードの容量が複合カソード**e**の容量の3倍未満であることが理解されよう。ニッケルから成るコレクタ**f**を備えた複合カソード**e**とアノード**a**''との間に、Li⁰に反応性の不純物を低濃度で含みまた30ミクロン未満の厚みを有する微変形性ポリマー電解質(Slightly Deformable Polymer Electrolyte, SDPE)セパレータ**d**が配置されている。Li⁺イオン伝導性のSEI(固体電解質境界面)は参照符号**b**''で示されている。本発明によれば、圧力*i*は、電池の体積応力また電気化学デバイスに対する外部圧力を介してLi⁰/SEI/SDPE境界面に作用する。

【0045】

図5は、コレクタ**f**に装着されたカソード**e**、固体ポリマー電解質**d**''、リチウムアノード**a**''及びそのコレクタ**g**の極低温断面の顕微鏡写真である。

【0046】

図6に示す電池の構成素子は、図5に示す電池の対応する素子と同じであり、リチウムアノード**a**''、数百回のサイクル後のLi⁰/SEI/SDPE境界面**b**''、固体ポリマー電解質**d**''、複合カソード**e**並びにそのコレクタ**f**から成る。

【0047】

図1は、液体媒体中の多数回の充放電サイクル後に、リチウムの表面に樹枝状形態が発達し、粒子が表面から離脱してリチウムが電氣的に絶縁されることを示す。

【0048】

他方、ポリマー媒体中の従来技術を示す図2及び図3を参照すると、サイクル反復後に、リチウムの形態は発達しているが、アノードの厚みが20ミクロンしかないので形態の発達は従来よりもはるかに少ない。圧力は全く作用させなかった。

【0049】

図4の場合、SDPE電解質は電池のアノードに圧力を伝達し、その結果としてリチウムの表面及び内部における形態の発達が阻止される。

【0050】

後述する本発明のいくつかの実施例においては、数百回のサイクル後にもリチウムの表面が極めて滑らかな状態を維持しており、表面の凹凸は1~2ミクロン未満であることが証明される。

【0051】

これらの結果から、圧力とSDPE即ち微変形性電解質セパレータとの併用によって、薄いリチウムフィルムを高密度の均一な状態に維持できることが確認される。

【0052】

表1はポリエチレンオキシドのようなポリマーの鎖のOH末端基の濃度がポリマーの平均分子量に与える効果を示す。化学的に消費されたりチウムフィルムの厚みの概数値を得るために、リチウムと反応性種との反応を、1当量の反応に基づいて他の当量に関して計算する。

【0053】

表1は、ポリマー密度が1.1g/cc、電解質厚みが30ミクロン、OH末端基が鎖あたり2個、各OH基に1個のLi原子が反応すると想定したときの、種々の分子量の電解質と接触して反応したリチウムの量を示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

表 1

ポリマーの分子量 Mw	OH基の濃度 (OH基のモル数)	OH基のモル数 /cm ² 電解質	OH基と反応した リチウムの厚み
5,000,000	2.2×10^{-4}	6.6×10^{-10}	$1 \times 10^{-5} \mu$ または $10 \text{ \AA}$
1,000,000	1.1×10^{-3}	3.3×10^{-9}	$5 \times 10^{-5} \mu$ または $50 \text{ \AA}$
100,000	1.1×10^{-2}	3.3×10^{-8}	$5 \times 10^{-4} \mu$ または $500 \text{ \AA}$
50,000	2.2×10^{-2}	6.6×10^{-8}	$1 \times 10^{-3} \mu$ または $1000 \text{ \AA}$
10,000	1.1×10^{-1}	3.3×10^{-7}	$5 \times 10^{-3} \mu$ または $5000 \text{ \AA}$

10

20

【 0 0 5 5 】

この表は、リチウムに到達し得る可動性の種だけを考察する。

【 0 0 5 6 】

この基準は、リチウムフィルム (300 ~ 500) の表面に存在する固体のSEIの性質及び電気化学特性を維持するために極めて重要であることが判明した。この基準は、プロトン性不純物、H₂O、-OH、NH- などのようなLiを消費し得る他の不純物ソースにも応用できる。可動性の反応性液体の不純物によって設置リチウム (電池を組立てるときにリチウム電極に含まれていた量、クローン/cm²) の実質的な消費が生じると、不動態化しないかまたはLi⁺イオンの伝導をほとんど生じない極めて厚い酸化リチウムフィルムの形成が惹起される。

30

【 0 0 5 7 】

サイクル反復中にLi⁰/固体ポリマー電解質境界面の品質を維持するためには、ポリマー電解質は、必要な化学的純度に加えて、機械的セパレータとして機能できかつ放充電サイクル中にLi⁰/固体ポリマー電解質境界面の幾何学形を維持し得る適正な機械的特性を有していなければならない。ポリマー電解質の巨視的及び微視的な機械的抵抗は、ポリマー電解質が放充電サイクル中のリチウムの機械的変形に抵抗できかつ予測される樹枝晶の出現に抵抗できる程度でなければならない。従って、局部的な機械的変形を生じ得るポリマー電解質を使用する方法は、液体電解質を用いる方法とは完全に異なる方法であり、後者の場合には概して、液体電解質を含浸させた一般には1ミクロンよりも小さい細孔を有する多孔質セパレータを用いることによって機械的分離が得られる。この場合樹枝晶の形成及びリチウムアノードの変形に抵抗する多孔質セパレータである。

40

【 0 0 5 8 】

ポリマー電解質セパレータに必要な最低の機械的特性は、リチウムアノードに接触している電解質の面に対する標準侵入試験によって決定される。

【 0 0 5 9 】

本発明の電池の好ましい製造方法では、リチウム表面とLi⁰/固体ポリマー電解質境界

50

面の幾何学形を、電池（円筒形）の内部境界及び／またはアセンブリに対する電池の圧力を制御することによって維持する。

【 0 0 6 0 】

好ましくは、本発明の電池は 200 ミクロン未満の厚みを有しており、50 ミクロン未満の厚みのリチウムアノードを含んでおり、該リチウムアノードの設定容量は対応するカソードの容量の 4 倍未満である。これらの電池では、リチウムアノードの甚だしい形態変化を生じることなく多数回の深いサイクルの反復が可能である。

【 0 0 6 1 】

本発明の電池によれば、リチウムの微粉碎が不要であり、高度に分散したリチウムの反応性に伴う危険が除去されるので、安全性に関する懸念が劇的に軽減される。

10

【 0 0 6 2 】

本発明を以下の非限定実施例によって説明する。

【 0 0 6 3 】

実施例では、以下の 3 種類のポリマーを使用した。

【 0 0 6 4 】

架橋性アリル官能基を有するエチレンオキシドベースのランダムコポリマー。これらのポリマーは、セパレータに機械的特性を与え、鎖の反応性末端基の数を制限するために、高い分子量（200,000 以上）を有している（米国特許第 4,578,326 号及び第 4,758,483 号参照）。

【 0 0 6 5 】

易架橋性メタクリレート官能基を有するエチレンオキシドベースのランダムコポリマー。これらのポリマーは、上記と同じ理由から高い分子量（200,000）を有している（カナダ特許出願第 2,111,049 号参照）。

20

【 0 0 6 6 】

OH 基を除去するように鎖末端に多官能アクリレート基を有する低分子量ポリマー（10,000 のオーダー）。これらの易架橋性ポリマーは、高密度の架橋構造の存在に伴って低変形性という機械的特性を与える（1997 年 1 月 11 日出願の米国特許出願第 08/371,437 号）。

【 0 0 6 7 】

これらの種々のポリマーを架橋させる方法としては、例えば、フリーラジカル開始、化学的活性化、熱的活性化または I r g a c u r e 651 の照射などがある。

30

【 0 0 6 8 】

種々の実施例では、特性決定を行うために、以下の構成素子から成る 4 c m² の電池を組立てる。

【 0 0 6 9 】

アノードは、任意に Ni 支持体を備えた約 10 ~ 35 ミクロンの金属 Li から成る。

【 0 0 7 0 】

上記のポリマーと Li C F₃ S O₂ N とを O / L i = 30 / 1 で用いて膜厚 10 ~ 30 ミクロンの電解質膜を作製する。

【 0 0 7 1 】

活物質とカーボンブラックと電解質とをほぼ 40 : 03 : 57 の容量比で用いてカソードを作製し、通常は Ni または Al から成る金属コレクタに担持させる。カソードは 1 ~ 2 m A 時 / c m² の容量を有し、40 ~ 80 ミクロンの厚みを有する。アルゴン下のグローブボックス内で電池を組立てた。

40

【 0 0 7 2 】

【実施例】

実施例 1

双方共がリチウム / Ni アノードと酸化バナジウムベースのカソードとを含む等しい 2 つの電池を組立てた。第一電池では、厚み 50 ミクロンの電解質膜を減圧下、80 ° で 24 時間乾燥した（K a r l F i s c h e r の技術によって H₂O < 50 p p m）。第二電

50

池では、同じ膜を電池に使用する前に室内空気に30分間接触させた（水分 > 2000 ppm）。2つの電池を60で20サイクル使用後、25で測定した電池のインピーダンスは、従来の方法で電解質を乾燥させた電池に比べて3倍以上（160オーム $\cdot$ cm²対50オーム $\cdot$ cm²）になっていた。

【0073】

第二の試験では、末端ヒドロキシル基を含む分子量 $M_w = 2000$ のポリエチレンオキシドを20%の量で電解質に添加した。第一試験の場合と同様に、60でサイクル反復使用したリチウム/バナジウムオキシド電池は15サイクル未満以内に200オーム $\cdot$ cm²を上回るインピーダンスを生じたが、第一電池のインピーダンスは50オーム $\cdot$ cm²未満であった。

10

【0074】

主としてアノードに起因するインピーダンスの測定は、リチウムの表面に蓄積し得る可動な反応性不純物の効果に関する表1の結果を確認する。

【0075】

以後の実施例では、SEIの電気化学特性を維持するために、含水量または反応性不純物の含量を常に200 ppm未満に維持する。

【0076】

実施例 2

この実施例では、上記のポリマーのファミリーに属する4種類の膜を変形度に基づいて特性決定した。変形を特性決定するために、240 gの錘で加重した7 mmの突針を用い、40~60ミクロンのオーダの膜厚のフィルムに対する針の侵入度を測定する装置を使用した。この試験は60で実施した。この温度は、電解質がアモルファスに維持される温度であり、また電池の動作温度に対応する温度である。

20

【0077】

結果を以下の表2に示す。変形性の特性決定後、これらの電解質を使用して実施例1の電池と同様の電池を組立てた。

【0078】

表2に示したようなセパレータの変形性の測定値が同じ条件下で測定した金属リチウムシートの測定値（2%のオーダ）に近いことは注目に値する。即ちこれらの値は、セパレータ電解質が非変形性であればサイクル反復中のLiの形態が制御される可能性があることを示唆する。

30

【0079】

【表2】

表 2

ポリマーの種類	架橋	侵入度	硬度
Vandenberg	無し	66%	軟質
アニオン性	軽度に照射	58%	軟質
Vandenberg	2%過酸化物	35%	半硬質
アニオン性	重度に照射	30%	半硬質
VdB-Met-6	2%過酸化物	20%	硬質
ERM	UV	22%	硬質
リチウム (150ミクロン)		20%	

10

20

【0080】

侵入度は、通常は40～60ミクロンの範囲の厚みに対するパーセンテージとして表される。この侵入試験はセパレータの変形性の半定量的な測定方法として使用されるであろう。

【0081】

本発明のセパレータとリチウムとの侵入度が実質的に等しい割合であることは、セパレータのヤング率がLiのヤング率即ち約80psiにほぼ等しいかもしくはこれを上回る値であるときは常に有利な効果が得られることを示唆する。

【0082】

実施例2a

30

“ソフト”であると考えられる電解質、典型的にはその厚みの66%の変形を生じることができ架橋剤非添加で乾燥した分子量200,000のVdB電解質を用いて電池を組立てた。これは図2の記載に対応する。分解後(100サイクル)、Cuがコレクタとして存在するのにもかかわらず、電解質とリチウムとの間で極めて顕著な相互侵入が観察された。更に、50サイクル後には、クーロン効率の問題が観察された。Liの表面はまた、15ミクロンのオーダのかなりの凹凸を有していた。

【0083】

実施例3

アルゴン充填グローブボックスで、実施例2と同じ負荷条件下で30%の変形を生じる硬度を有し且つ2%過酸化ベンゾイルを含む架橋アニオン性電解質を用いて等しい3個の電池を組立てた。この電解質は半硬質電解質である。リチウムは35ミクロンの厚みを有し、厚み8ミクロンのNi電流コレクタで裏張りされ、使用したカソード物質、即ち1mA時/cm²の酸化バナジウム複合電極の約4倍の容量(クーロン)を有していた。これらの3個の電池を、各々0psi、50psi及び100psiの異なる圧縮性負荷(圧力)下に維持した以外は厳密に等しい電流及び電圧の条件下でサイクル反復使用した。100サイクル後、3個の電池を分解し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。0psiの圧力ではリチウムの形態がかなり発達していたが、50psiでは表面に若干の凹凸が生じており、100psiの負荷下の電池のリチウムは組立開始のときに使用したリチウムにほぼ等しい状態であった。これは、DEKTA装置による表面プロファイル測定試験でも確認された。この場合の電解質の変形性はLiの変形性と同じ程度であった。圧力の

40

50

影響は顕著であるが、長期間のサイクル反復中の形態的発達を完全に防ぐことはできない。

【0084】

実施例 4

アルゴン充填グローブボックスで等しい2個の電池を組立てた。この実施例では、両面構造、即ち、容量 $1 \text{ mA 時} / \text{cm}^2$ の酸化バナジウムカソードと厚み 35 ミクロン の電解質フィルムとから成る2個の半電池間にサンドイッチされた非支持（遊離）リチウムを使用した。遊離リチウムは 30 ミクロン の厚みを有していた。電解質の硬度は 35% であり、従ってこれは半硬質膜であると考えられる。構造は、正極 / 電解質 / リチウム / 電解質 / 正極に対応する。

10

【0085】

電池の全厚は 200 ミクロン の範囲である。この構造は、カソードの容量の2倍に等価の過剰の Li を含み、コレクタとして作用する。双方の電池を等しいサイクル反復条件、即ち、 $1.5 \sim 3.3$ ボルトを電圧限度として6時間の放電モードと12時間の充電モードという条件で試験した。一方の電池には 50 psi の圧力を負荷し、他方に電池には圧力を負荷しないで50サイクル使用を実施した。双方の電池が優秀なサイクル反復特性、即ちほぼ 100% のクローン効率及びカソード物質の高い利用率を示した。事後分析は、圧力を作用させずにサイクル使用した電池は $\pm 10 \text{ ミクロン}$ のピーク及びバレーを示す表面プロフィールを有していたが、第二の電池ではリチウムが極めて均一に維持されており、表面の凹凸は $\pm 1 \text{ ミクロン}$ を超えていなかった。

20

【0086】

実施例 5

相対湿度 1% 未満の乾燥室で同様の2個の電池を組立てた。 3.9 cm^2 の寸法の2つの電池で同じ正極（ $5 \text{ C} / \text{cm}^2$ の酸化バナジウム）及び 30 ミクロン の同じ厚みの電解質を使用した。一方の電池には厚み 20 ミクロン の遊離リチウムフィルムをアノードとして使用し、他方の電池には厚み 9 ミクロン のニッケル箔に厚み 20 ミクロン のリチウムを積層したアノードを使用した。

【0087】

100 サイクル（ $\text{C} / 6$ の放電及び $\text{C} / 12$ の充電）後に、双方の電池を分解して観察した。第一の電池では、非支持のリチウムが $\pm 5 \text{ ミクロン}$ のオーダの測定可能な表面形態を発達させており、その表面にカプセル化（不動態化）リチウムがある程度存在していた。これは継続的なサイクル中にリチウムと固体ポリマー電解質との間に生じた相互侵入の結果である（図3参照）。同じ期間中に第二の電池に発達した凹凸ははるかに少なかった。（水素の発生量を測定することによって）メタノールと反応したリチウムの化学的活性を測定すると、 Li は、そのある程度の部分が電解質の大部分と電気接触していない場合であっても十分に活性であることが判明した。

30

【0088】

この実施例（電池 # 1）は、極めて薄い非支持 Li の（ Li の表面及び内部における）形態変化を示しており（図3参照）、無水ポリマー電解質の存在下で大半のリチウムが金属状態に維持されるので、サイクル反復によって電気接触が失われることを示す。しかしながら電池 # 2（図2）は、 Li の薄いシートに接着する支持コレクタの使用によってこの形態変化が多少とも制御されることを示す。

40

【0089】

実施例 6

サイクル反復の挙動を改善するために有利な要因の組合せを使用し得る。この実施例では、同様の2つの電池を等しいサイクル条件下でサイクル試験した。一方の電池を 50 psi の圧力下で使用し、他方の電池を 0 psi でサイクル試験した。第一電池は銅の電流コレクタに積層されたリチウムアノードを有していたが、第二電池では自立するリチウム箔を使用した。同じ半電池、即ち、厚み 30 ミクロン の電解質に積層された同じ複合カソードを使用して双方の電池を作製した。カソードの容量は $7 \text{ C} / \text{cm}^2$ であった。電解質は

50

半硬質で約 30% の侵入度を有していた。60 では双方の電池の初期インピーダンスはほぼ等しい値であった。しかしながらサイクル反復中に、ピーク電流に対する第一電池の応答は第二電池に比べて改良されていた。また、第一電池は総合的にもより優れたサイクル反復挙動を示した。200 サイクル後、双方の電池を分解し、リチウム表面の凹凸を分析すると、第一電池のほうが良好なリチウム形態を有していた。即ち、第二電池の凹凸 ± 12 ミクロンに比較して ± 3 ミクロンであった。

【0090】

実施例 7

実施例 6 と同様の電池において、電力特性及びサイクル反復特性を改善するために、電解質の硬度及びリチウム電流コレクタの使用という有利な 2 つの効果を組合せた。

10

【0091】

第一の電池では、膜厚 30 ミクロンの VdB メタクリレート膜を使用した (表 2 参照)。第二の電池の場合には、厚み 35 ミクロンの ERM 電解質をリチウムの電流コレクタと共に使用した。電解質は厚み 20 ミクロンであり、初期厚みの 20% 未満の変形に等価の硬度を有していた。前述の実施例 2 と同じ装置を使用した。各電池を圧力 15 psi 下に維持した。300 サイクル後であっても 2 つの電池のリチウム表面には実質的に凹凸がなく、凹凸は ± 1 ミクロン未満であり、従って、SEI の幾何学的表面の攪乱が最小限に抑制されていた。電解質の表面も無傷に維持されていた (図 6)。

【0092】

実施例 8

20

別の 4 cm^2 の電池では、 6 C / cm^2 の正極に対して 10 ミクロンの銅箔に積層された極めて薄いリチウムアノード (10 ミクロン) を使用した。これは、正極容量の約 20% 過剰に対応する。厚み 25 ミクロンの硬質電解質 (侵入度 20%) を使用し、電池を 50 psi の圧力下に維持した。120 サイクルを過ぎてても、容量が十分に維持され、クーロン効率も優れていた (ほぼ 100%)。

【0093】

この結果は、材料及びサイクル反復条件の適切な選択によって電池の挙動を顕著に改善し得ることを示す。金属リチウムを基材とする電池はいかなる所与の大きさの場合にも、リチウムの量を必要最小限まで減らすことが重要である。

【0094】

30

このようにして、特に異常な温度上昇が生じたとき、例えば Li の熔融温度を上回る温度上昇が生じたときの電池の安全性が大幅に改善される。

【0095】

実施例 9

硬質セパレータとの組合せによって得られた利点はまた、正極 / 電解質 / リチウム / 電解質 / 正極に対応する両面構造によって確認された。正極は有効容量 5 C / cm^2 を有し、電解質の厚みは 20 ミクロンであった。中央のリチウムアノードの厚みは 0.5 の過剰に対応する 20 ミクロンであった。電解質の硬度は前記の実施例 7 と同じであった。100 サイクル (50 psi) 後、電池はサイクル反復中に良好な挙動を維持しており、リチウム表面の凹凸は ± 2 ミクロン未満であった。リチウムは電流コレクタの役割を好適に果たす連続構造を維持していた。

40

【0096】

実施例 10

この最後の実施例では、実施例 8 と同じ正極及び同じ電解質を使用した。アノードとしては、純粋な金属リチウムを使用する代わりに、1 原子% の Al と 99 原子% のリチウムとを含むリチウムアルミニウム合金を使用した。この少量のアルミニウムはアノードの硬度に直接効果を与える。しかしながらこの合金は金属リチウムと同様の薄さで積層できる。

【0097】

このタイプの軽合金リチウムアノードは、アノードのサイクル反復挙動に対してもそのインピーダンスに対しても不利な影響を与えないことが観察された。リチウム表面の事後分

50

析によれば、表面が純リチウムと同様に滑らかであることが確認される。

【0098】

先行実施例に示したように、純度、固体ポリマー電解質の低変形性、圧力の使用、Li電極に付着する金属支持体の使用、などの種々の要因の組合せによって、サイクル反復中のLi-ポリマー電解質境界面を最適にし、電池に組み込むリチウムの超過度を低減することが可能である。

【0099】

ある種の無水“ポリマー電解質”とリチウムを化学的に消費しない金属リチウムアノードとを用いた電気化学電池の製造が可能になったため、リチウムアノードの形態の顕著な変化及びLi⁰/ポリマー電解質境界面の顕著な変形を生じることなく、多数回の放充電サイクルを実行し得る最適化されたアノード/ポリマー電解質及び完全な電気化学電池を製造し得る実験条件及び配合組成が設計されるようになった。

10

【0100】

液体電解質が主流であった従来技術と対照的に、固体電解質を使用した場合のサイクル反復中のリチウムの形態の変化は、金属Li⁰の不動態化-化学的消費の結果でなく、薄いフィルムに対する機械的作用（放充電サイクルによって誘発される応力）の結果であることがここに確認された。本発明においては、固体系のこの特徴を利用し、サイクル反復中にリチウムアノードを圧縮形態に維持するために電解質と機械的圧力とを組合せる。

【0101】

本発明は、リチウムアノードのサイクル反復適性を確保するために必要なポリマー電解質の特性、例えば、変形性のような機械的特性、及び、化学的組成を規定している。例えば、プロトン性溶媒のようなLiに反応性の可動種が低含量であること、または、反応性末端基Liを含むポリマーが低分子量であること、などを規定している。本発明はまたLiのアノードに圧力を伝達するセパレータ電解質の機械的特性を利用している。

20

【0102】

従来技術と対照的に、最適化されたLi⁰/ポリマー電解質アセンブリ、及び、カソード容量に対するリチウムの超過度が明らかに3未満、好ましくは1~2、より好ましくは1未満であるような再充電可能な電池を提供することが可能になったことが立証された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 多孔質セパレータに含浸させた液体電解質を用いる再充電可能リチウム電池の構造説明図である。

30

【図2】 従来技術によってポリマー電解質を使用し(Siena, Belanger, 前出)金属アノードのコレクタを備えている電池をある程度進んだサイクル反復段階で示す説明図である。

【図3】 従来技術によってポリマー電解質を使用し(Siena, Belanger, 前出)コレクタを備えていないので反対側に変形が生じている電池をある程度進んだサイクル反復段階で示す説明図である。

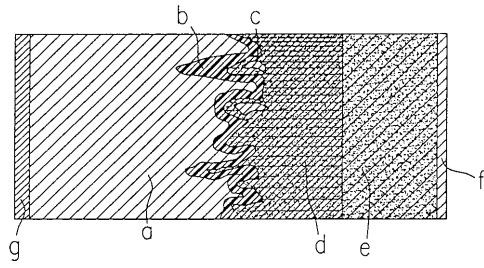
【図4】 分解後及びサイクル反復前の本発明の再充電可能なポリマー電解質電池の説明図であり、ポリマー電解質が微変形性であるときのポリマーリチウム境界面に対する機械的圧力の効果及びSEIのフィルムの維持を示す。

40

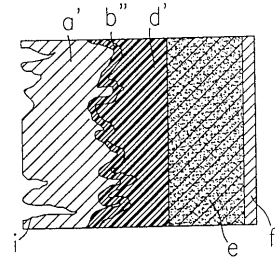
【図5】 本発明の蓄電池の種々の境界面を示す極低温断面の倍率1000倍の顕微鏡写真であり、数百回のサイクル後の高密度リチウムの薄いシートの維持、及び、境界面Li⁰/SEI/SDPE(Slightly Deformable Polymer Electrolyte 微変形性ポリマー電解質)セパレータの維持を示す。

【図6】 数百回のサイクル後に分解したときの電解質SDPEの表面状態の維持を示す本発明の電池の極低温断面の概略図である。

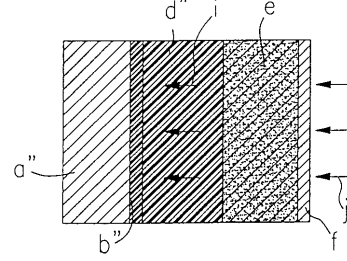
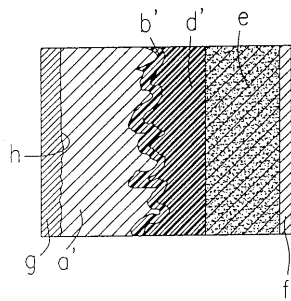
【図 1】



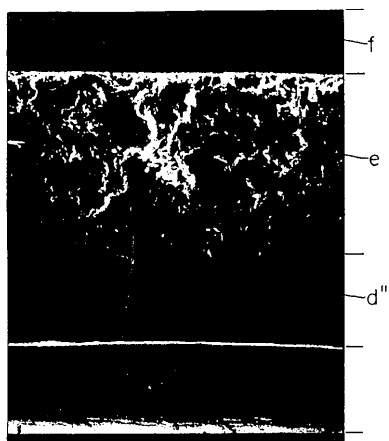
【図 3】



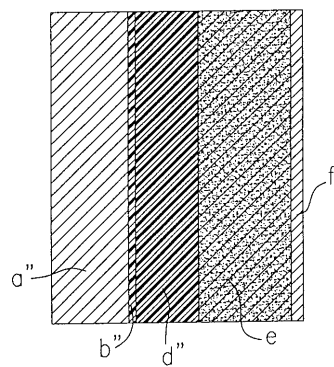
【図 2】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 ミシュル・ゴーシエール

カナダ国ジ5エール 1 ヴェ0 ケベック, ラプレーリー, リュー・サン - イニャース 2 3 7

(72)発明者 アンドル・ベランジェ

カナダ国ジ3エ 1 カ1 ケベック, ステ - ジュリエ, プレン 6 2 5

(72)発明者 アラン・ヴァレー

カナダ国ジ3イクス 1 イグレーク9 ケベック, ヴァレーヌ, デュ・フィエフ 9 7

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 国際公開第96 / 008051 (WO, A1)

特開平08 - 102334 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40