

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-511995

(P2010-511995A)

(43) 公表日 平成22年4月15日(2010.4.15)

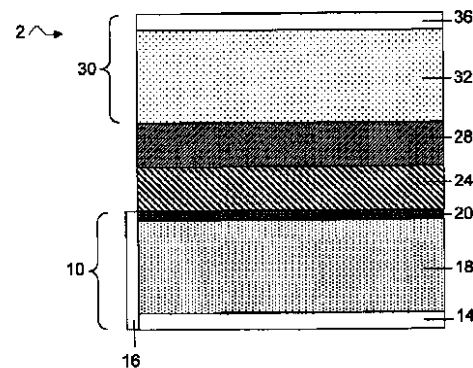
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/00 102	5H029
H01M 10/058 (2010.01)	H01M 10/00 115	5H050
H01M 10/0565 (2010.01)	H01M 10/00 110	
H01M 4/58 (2010.01)	H01M 4/58 101	
H01M 4/134 (2010.01)	H01M 4/02 105	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-540250 (P2009-540250)	(71) 出願人	506225927
(86) (22) 出願日	平成19年12月4日 (2007.12.4)		サイオン パワー コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成21年7月29日 (2009.7.29)		アメリカ合衆国 アリゾナ 85757,
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/024805		トゥーソン, イースト エルピラ ロ
(87) 国際公開番号	W02008/070059		ード 2900
(87) 国際公開日	平成20年6月12日 (2008.6.12)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	60/872, 939		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成18年12月4日 (2006.12.4)	(74) 代理人	100062409
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
		(72) 発明者	ミカイリク, ユリー ブイ.
			アメリカ合衆国 アリゾナ 85748,
			トゥーソン, イースト コビンダトン
			ストリート 10255
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池内における電解質の分離

(57) 【要約】

リチウム電池内における電解質組成物の分離に関する方法および物品が提供される。ここに記載されるリチウム電池は、活性アノード種としてリチウムを有するアノード、および活性カソード種として硫黄を有するカソードを含むことができる。本リチウム電池に適した電解質は、アノードに向かって区分化され、アノードに好ましい（ここで「アノード側電解質溶媒」と呼称する）第1の電解質溶媒（例えば、ジオキソラン（DOL））、およびカソードに向かって区分化され、カソードに好ましい（ここで「カソード側電解質溶媒」と呼称する）第2の電解質溶媒（例えば、1, 2-ジメトキシエタン（DME））を含む不均一電解質を備えることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性アノード種としてリチウムを備えるアノード、
カソード電流コレクターによって担持された活性カソード種を備えるカソード、および
第 1 の電解質溶媒および第 2 の電解質溶媒を備える、前記アノードと前記カソード電流
コレクターとの間の不均一電解質であって、使用時に、前記第 1 の電解質溶媒は前記アノ
ードに偏在し、前記第 2 の電解質溶媒は前記カソードに偏在し、前記第 2 の電解質溶媒は
前記アノードと逆に反応する少なくとも 1 つの種を含む、不均一電解質
を備えるリチウム電池。

【請求項 2】

前記アノードは、前記活性アノード種としてリチウム金属を備える、請求項 1 に記載の
リチウム電池。

【請求項 3】

前記アノードは、前記活性アノード種としてリチウム合金を備える、請求項 1 に記載の
リチウム電池。

【請求項 4】

前記アノードは、前記活性アノード種としてリチウム層間化合物を備える、請求項 1 に
記載のリチウム電池。

【請求項 5】

前記第 2 の電解質溶媒は、本質的に前記アノードと接触しない、請求項 1 に記載のリチ
ウム電池。

【請求項 6】

前記第 1 および／または第 2 の電解質溶媒は、リチウム塩を含む、請求項 1 に記載のリ
チウム電池。

【請求項 7】

前記第 1 の電解質溶媒を偏って含み、前記アノードと接触したポリマーゲル層、および
前記ポリマーゲル層と前記カソード電流コレクターとの間の領域に偏って存在する前記
第 2 の電解質溶媒
をさらに備えるリチウム電池であって、

前記カソードは前記カソード活性種として硫黄を備え、

前記第 2 の電解質溶媒は、前記第 1 の電解質溶媒より多くポリスルフィド種を含む、
請求項 1 に記載のリチウム電池。

【請求項 8】

前記第 1 の電解質溶媒は、本質的にポリスルフィド種を含まない、請求項 1 に記載のリ
チウム電池。

【請求項 9】

前記アノードと前記カソードとの間に配置されたセパレータをさらに備える、請求項 1
に記載のリチウム電池。

【請求項 10】

前記セパレータは、前記第 2 の電解質溶媒を偏って含む、請求項 9 に記載のリチウム電
池。

【請求項 11】

前記ポリマーゲル層は、前記リチウムと接触している、請求項 8 に記載のリチウム電池
。

【請求項 12】

前記ポリマーゲル層は、アノード保護層と接触している、請求項 8 に記載のリチウム電
池。

【請求項 13】

前記第 2 の電解質溶媒と前記第 1 の電解質溶媒との間のポリスルフィド溶解度の比率は
、2 : 1 より大きい、請求項 1 に記載のリチウム電池。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記第1の電解質溶媒のデューティサイクル当たりのLi枯渇wt%の、前記第2の電解質溶媒のデューティサイクル当たりのLi枯渇wt%に対する比率は、0.2:1より小さい、請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 15】

前記第1および第2の電解質溶媒は、非混和性である、請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 16】

前記第1および第2の電解質溶媒は、最初の放電開始の前には混和性であるが、後には非混和性である、請求項15に記載のリチウム電池。

10

【請求項 17】

前記アノードに偏在する前記第1の電解質溶媒、
前記カソードと接触したポリマー物質、および
前記ポリマー物質および／または前記カソードを備える領域に偏在する前記第2の電解質溶媒
を備え、

前記カソードは前記カソード活性種として硫黄を備える、
請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 18】

前記ポリマー物質は、前記カソード上の層として形成される、請求項17に記載のリチウム電池。

20

【請求項 19】

前記ポリマー物質は、前記カソード中に分散される、請求項17に記載のリチウム電池。

【請求項 20】

前記アノードと前記カソードとの間に配置されたセパレータをさらに備える、請求項17に記載のリチウム電池。

【請求項 21】

前記アノードまたはカソードと接触したポリマー層をさらに備える、請求項1に記載のリチウム電池。

30

【請求項 22】

前記アノードまたはカソードと接触した前記ポリマー層は、ヘテロゴナスな不溶性の充填材を備える、請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 23】

前記充填材は、金属酸化物、オキシ水酸化物、硫化物、窒化物、またはそれらの組み合わせを備える、請求項22に記載の方法。

【請求項 24】

前記充填材は、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 、または Li_3N を備える、請求項22に記載の方法。

【請求項 25】

前記アノードと接触した前記ポリマー層は、順次コーティングされた1つより多いポリマー層を備える、請求項22に記載の方法。

40

【請求項 26】

リチウム電池を形成する方法であって、
前記活性アノード種としてリチウムを備えるアノードを提供すること、
前記アノード上にポリマーおよび第1の電解質溶媒を備える混合物を堆積させること、
前記混合物が前記アノードとカソードとの間にあるように前記カソードを配置すること、
前記カソードを第2の電解質溶媒に暴露すること、および
前記第1および第2の電解質溶媒の少なくとも部分を前記電池内で分離させること

50

を備える、方法。

【請求項 27】

前記アノードは、前記活性アノード種としてリチウム金属を備える、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記混合物を堆積させることは、モノマーと前記第 1 の電解質溶媒との混合物を前記アノード上に堆積させること、および次に前記ポリマーを形成するために前記モノマーを重合させることを備える、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記混合物を堆積させることは、前記ポリマーと前記第 1 の電解質溶媒との混合物を前記アノード上に堆積させることを備える、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

前記混合物はゲルの形態である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

前記混合物は、前記アノードの活物質層上に堆積される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 32】

前記混合物は、前記アノードの保護層上に堆積される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 33】

前記混合物は、リチウム塩を備える、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 34】

前記第 1 の電解質溶媒のデューティサイクル当たりの Li 枯渇 wt % の、前記第 2 の電解質溶媒のデューティサイクル当たりの Li 枯渇 wt % に対する比率は、0.2 : 1 より小さい、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 35】

前記第 2 の電解質溶媒と前記第 1 の電解質溶媒との間のポリスルフィド溶解度の比率は、2 : 1 より大きい、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 36】

前記第 1 の電解質溶媒は前記アノードに偏在し、前記第 2 の電解質溶媒は前記カソードに偏在する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 37】

前記活性アノード種としてリチウムを備えるアノード、カソード、および少なくとも第 1 および第 2 の電解質溶媒を備える電解質、を備えるリチウム電池を動作させること、および

前記第 1 の電解質溶媒は前記アノードに偏在し、前記第 2 の電解質溶媒は前記カソードに偏在するように、前記第 1 および第 2 の電解質溶媒の少なくとも部分を区分化することであって、前記第 2 の電解質溶媒は、前記アノードと逆に反応する少なくとも 1 つの種を含む、区分化すること
を備える、リチウム電池を動作させる方法。

【請求項 38】

前記アノードは、前記活性アノード種としてリチウム金属を備える、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記リチウム電池は、前記アノードと接触したポリマー層をさらに備え、前記ポリマー層は、前記第 2 の電解質溶媒より大きい度合いで前記第 1 の電解質溶媒に選択的に結合する、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 40】

前記アノードと接触した前記ポリマー層は、ヘテロゴナスな不溶性の充填材を備える、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

前記充填材は、金属酸化物、オキシ水酸化物、硫化物、窒化物、またはそれらの組み合

10

20

30

40

50

わせを備える、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記充填材は、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 、または Li_3N を備える、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 43】

前記アノードと接触した前記ポリマー層は、順次コーティングされた 1 つより多いポリマー層を備える、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 44】

リチウム電池を形成する方法であって、
前記活性アノード種としてリチウムを備えるアノードを提供すること、
前記アノード上にポリマー層を堆積させること、
前記ポリマー層を第 1 の電解質溶媒に暴露すること、
前記ポリマー層が前記アノードとカソードとの間に配置されるように、前記カソードを前記アノードに近接して配置すること、
前記カソードを第 2 の電解質溶媒に暴露すること、および
前記第 1 および第 2 の電解質溶媒の少なくとも部分を前記電池内で分離させること
を備える、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、一般にリチウム電池に関し、より具体的には、リチウム電池内における電解質組成物の分離に関する。

【背景技術】

【0002】

近年に至って、リチウム含有アノードを有する高エネルギー密度電池の開発に相当な関心が持たれてきた。このタイプの典型的な再充電可能電池は、活性アノード種としてリチウム金属、または活性アノード種としてリチウム層間化合物を用いたアノードを含む。これらの電池の多くは、活性カソード種として硫黄を含んだカソードを含む。

【0003】

30

このタイプの再充電可能電池を充電すると、リチウムイオンがアノードでリチウム金属に還元され、一方ではリチウムスルフィド種がカソードで酸化されて硫黄になる。この過程で生成された硫黄は、カソードの一部分を規定する他の硫黄中に取り込まれる。リチウムイオンは、カソードをアノードと結ぶ電解質中に放出される。放電すると、アノードのリチウム金属は、酸化されてリチウムイオンになって電解質中に放出され、一方ではカソードにおいてリチウムイオンと硫黄とが還元反応を経てリチウムスルフィド種が形成される。

【0004】

このタイプの電池、特に活性アノード種としてリチウム金属を含むものは、重さおよびエネルギー密度の観点から特に魅力的である。リチウム金属アノード、または主にリチウム金属を備えるアノードは、リチウムイオン、ニッケル金属水素化物またはニッケルカドミウムセルのようなセルより、軽量でかつエネルギー密度の高いセルを構築する機会を提供する。これらの特徴は、軽量に対して割増価格が支払われる携帯電話およびラップトップコンピュータのような、ポータブル電子デバイス用の電池にとって非常に望ましい。

40

【0005】

上述のように、（ここでは「ポリスルフィド」とも呼称する）リチウムポリスルフィド種は、かかる電池の化学反応に役割を果たす。放電すると、硫黄カソードにおける還元反応の間に、リチウムイオンが電解質から取り込まれてリチウムポリスルフィド種が形成される。このタイプの電池では、硫黄をより多く含む高次種から硫黄をより少なく含む低次種、例えば Li_2S へのリチウムスルフィドの酸化還元に伴う往復メカニズムが存在し得

50

ることも知られている。

【0006】

このタイプのいくつかの再充電可能リチウム電池において、単一の電解質を用いることは、アノードおよびカソードの両方にとって最適ではなく、例えば、高い硫黄カソード性能は達成できるが、リチウムアノードのサイクル能力および安定度が犠牲になる。例えば、より良好な硫黄カソード性能、速度能力、および硫黄利用を達成とするために、高濃度のポリスルフィドを溶解させることができる適切な電解質を選択することができる。しかし、かかる電解質は、電解質中にポリスルフィドが溶解するのに加えて、リチウムアノードを腐食させることがある。他方、リチウムアノードに対して反応性が低い電解質を用いたとき、かかる電解質中におけるポリスルフィド溶解度が相対的に低くなることがある。その結果、カソードに不溶性のポリスルフィド（すなわち、「スレート」）が蓄積されて、デバイス性能の低下および／またはデバイス寿命の短縮を招きかねない。それ故に、アノードおよびカソードの両方に役立つ電解質を含む方法およびデバイスが望ましいであろう。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

リチウム電池を含む、電気化学デバイス内における電解質組成の分離に関する方法および物品が提供される。

【0008】

一実施形態においては、リチウム電池が提供される。該リチウム電池は、活性アノード種としてリチウム（例えば、リチウム金属、リチウム層間化合物、またはリチウム合金）を備えるアノード、カソード電流コレクターによって担持された活性カソード種を備えるカソード、および、アノードとカソード電流コレクターとの間の不均一電解質、を備える。不均一電解質は、第1の電解質溶媒および第2の電解質溶媒を備え、使用時に、第1の電解質溶媒はアノードに偏在し、第2の電解質溶媒はカソードに偏在し、第2の電解質溶媒は、アノードと逆に反応する少なくとも1つの種を含む。

20

【0009】

また別の実施形態において、リチウム電池を形成する方法が提供される。本方法は、活性アノード種としてリチウム（例えば、リチウム金属、リチウム層間化合物、またはリチウム合金）を備えるアノードを提供すること、アノード上にポリマーおよび第1の電解質溶媒を備える混合物を堆積させること、混合物がアノードとカソードとの間にあるようにカソードを配置すること、カソードを第2の電解質溶媒に暴露すること、および第1および第2の電解質溶媒の少なくとも部分が電池内で区分化されるのを可能にすること、を備える。

30

【0010】

また別の実施形態において、リチウム電池を動作させる方法が提供される。本方法は、活性なアノード種としてリチウム（例えば、リチウム金属、リチウム層間化合物、またはリチウム合金）を備えるアノード、カソード、並びに少なくとも第1および第2の電解質溶媒を備える電解質、を備えるリチウム電池を動作させること、および第1の電解質溶媒はアノードに偏在し、第2の電解質溶媒はカソードに偏在するように、第1および第2の電解質溶媒の少なくとも一部を区分化することであって、第2の電解質溶媒はアノードと逆に反応する少なくとも1つの種を含む、区分化すること、を備える。

40

【0011】

また別の実施形態において、リチウム電池を形成する方法が提供される。本方法は、活性アノード種としてリチウム（例えば、リチウム金属、リチウム層間化合物、またはリチウム合金）を備えるアノードを提供すること、およびアノード上にポリマー層を堆積させることを備える。ポリマー層は、第1の電解質溶媒に暴露されることができる。カソードは、ポリマー層がアノードとカソードとの間にあるように、アノードに近接して配置することができる。カソードは、次に第2の電解質溶媒に暴露されることができる。第1およ

50

び第2の電解質溶媒の少なくとも部分は、電池内において分離されることができる。

【0012】

本発明の他の利点および新規な特徴は、本発明の様々な非限定の実施形態に関する以下の詳細な記述を、添付図と併せて考えたときに明らかになるであろう。本明細書と参照により組み込まれる文献とが、相容れないおよび／または一貫性のない開示を含む場合、本明細書に準じるものとする。もし参照により組み込まれる2つ以上の文献がお互いに相容れないおよび／または一貫性のない開示を含む場合、有効期日が新しい方の文献に準じるものとする。

【0013】

本発明に関する非限定の実施形態は、図式的で縮尺通りではない添付図を参照して、例として記載される。これらの図に示される同一またはほぼ同一な各構成要素は、通常は単一の数字で表現される。明確さを目的として、すべての図ですべての構成要素にラベル付けしておらず、当業者が本発明を理解するのに図解を必要としない場合、本発明の各実施形態のすべての構成要素も、同様に示されていない。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態による、2つの液体電解質溶媒の区分化を可能にし、セパレータおよびアノードに結合したポリマー層を含む電池の概略図を示す。

【図2】本発明の一実施形態による、2つの液体電解質溶媒の区分化を可能にし、アノードに結合したポリマー層を含む電池の概略図を示す。

【図3】本発明の一実施形態による、2つの液体電解質溶媒の区分化を可能にし、アノードに結合したポリマー層およびカソードに結合したポリマー層を含む電池の概略図を示す。

【図4】本発明の一実施形態による、2つの液体電解質溶媒の区分化を可能にし、セパレータを含む電池の概略図を示す。

【図5】本発明の一実施形態による、結合したポリマー層を含むカソードの概略図を示す。

【図6】本発明の一実施形態による、カソード活物質層内に分散されたポリマー物質を含むカソードの概略図を示す。

【図7】本発明の一実施形態による、ポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体を分散させたおよび分散させていない硫黄カソードを有するリチウム電池に対して、充電後休止中電圧対サイクルを比較したプロットを示す。

【図8】本発明の一実施形態による、ポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体を分散させたおよび分散させていない硫黄カソードを有するリチウム電池に対して、放電後休止中電圧対サイクルを比較したプロットを示す。

【図9】本発明の一実施形態による、区分化された溶媒を有する電気化学セルおよび区分化された溶媒をもたない電気化学セルの性能を比較したプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

リチウム電池を含む、電気化学デバイス内における電解質組成物の分離に関する方法と物品が提供される。かかる分離は、ある種の固体がこのタイプのデバイスの電極上または内部に堆積するのを防ぐことを含む様々な目的のために、電池の一部から特定の種を隔離すること、または少なくとも電池の一部が該種に曝されるレベルを低減することを可能にする。

【0016】

本発明に従う電解質組成物の分離は、様々な仕方で実施することができる。一組の技術において、（ゲルであることができる）ポリマーが、該ポリマーに対して相対的に高い親和性を有する特定の電解質溶媒が存在することが望ましい、デバイス中の位置に配置される。また別の一組の技術において、2つの異なったポリマーが、該ポリマーの一つに対して相対的に高い親和性を有する2つの異なった電解質溶媒の各々が配置されることが望ま

10

20

30

40

50

しいデバイス中の特定の位置に配置される。2つより多いポリマーを用いて、同様の配置を構築することができる。種が、一方に比べて他方の溶媒によりいっそう溶けやすくできるという事実を利用することによって、デバイスの少なくとも1つの構成要素が特定の種に対して曝露されるのを制御するために、比較的非混和な電解質溶媒を用いることができ、かつ相互におよびデバイスの他の構成要素に対して相対的に配置することができる。一般的に先述した技術、または他の技術、或いは任意の組み合わせをこの一般的な分離の方法論のために用いることができる。

【0017】

ここに記載されるリチウム電池は、活性アノード種としてリチウム（例えば、リチウム金属、リチウム層間化合物、またはリチウム合金）を有するアノード、および活性カソード種として硫黄を有するカソードを含むことができる。リチウム電池にとって適切な電解質は、アノードに向かって区分化され、アノードに対して好ましい（ここで「アノード側電解質溶媒」と呼称する）第1の電解質溶媒（例えば、ジオキソラン（DOL））、およびカソードに向かって区分化され、カソードに対して好ましい（ここで「カソード側電解質溶媒」と呼称する）第2の電解質溶媒（例えば、1,2-ジメトキシエタン（DME））を含む、不均一電解質を備えることができる。いくつかの実施形態において、アノード側電解質溶媒は、リチウム金属に対する反応性が相対的に低く、カソード側電解質に比べて、ポリスルフィド（例えば、 Li_2S_x 、ここで $x > 2$ ）に対する溶解度がより低い溶媒にするとよい。カソード側電解質溶媒は、ポリスルフィドに対して相対的により高い溶解度を有することができるが、リチウム金属に対する反応性はより高くてもよい。アノード側電解質溶媒がアノードに偏在し、カソード側電解質溶媒がカソードに偏在するように、電池動作の間に電解質溶媒を分離することによって電池は、両方の電解質溶媒の望ましい特性（例えば、アノード側電解質溶媒の相対的に低いリチウム反応性、およびカソード側電解質溶媒の相対的に高いポリスルフィド溶解度）から恩恵を受けることができる。特に、アノードの枯渇を低減することができ、カソードにおける不溶性ポリスルフィド（すなわち「スレート」、 Li_2S_x 、ここで $x < 3$ 、例えば、 Li_2S_2 および Li_2S のような低次ポリスルフィド）の蓄積を低減することができ、その結果、電池は、より長いサイクル寿命を有することができる。さらに、ここに記載される電池は、比エネルギーが高く（例えば、 400Wh/kg 以上）、安全性が向上し、および／または広い温度範囲（例えば、 -70°C から $+75^\circ\text{C}$ ）で動作可能にすることができる。セルの特定の位置において、一方の種または溶媒が他方に比べて偏在することは、第1の種または溶媒が、その位置で（例えば、セル電極の表面で）、少なくとも2:1モルまたは重量比、或いはさらに5:1、10:1、100:1またはより大きい比率で存在することを意味する。

【0018】

ここに記載されるほとんどの実施形態において、（リチウムアノードを含む）再充電可能なリチウム電池が記載される。しかし、当然のことながら、本明細書においてリチウム電池が記載される場所はどこでも、以下により詳細に記載されるように、任意の類似したアルカリ金属電池（アルカリ金属アノード）を用いることができる。さらに、当然のことながら、活性カソード種として硫黄を含むカソードが本明細書において記載される場所はどこでも、任意の適切なカソード活性種を用いることができる。さらに、本明細書では主として再充電可能電池が開示されるが、再充電可能でない（一次）電池も同様に本発明から恩恵を受けることが意図される。

【0019】

本明細書では、「不均一電解質」は、（ここではしばしば第1および第2の電解質溶媒、またはアノード側およびカソード側電解質溶媒と呼称する）少なくとも2つの異なった液体溶媒を含む電解質である。本発明の多くの形態において、電解質系は、非混和性の（またはセル内で非混和性にすることができる）1つまたはそれ以上の溶媒を含むが、該2つの異なった液体溶媒は、それらが概ね分離することになり、少なくとも1つがセルの少なくとも1つの構成要素から分離され得るように、相互に混和性または非混和性にすることができる。不均一電解質は、液体、ゲル、またはそれらの組み合わせの形態にすること

ができる。不均一電解質の具体的な例が、以下で提供される。

【0020】

ここに記載されるある実施形態は、電池動作の間に区分化することができる少なくとも2つの電解質溶媒を有する不均一電解質を含むため、本発明の1つの目的は、溶媒が自発的に混合する、すなわち、2つの非混和性液体のエマルジョンが形成される可能性を防止または低減することである。以下により詳細に記載されるように、これは、例えば、電極に偏在するポリマーゲル電解質、ガラス状ポリマー、またはより高粘度の液体を形成して少なくとも1つの電解質溶媒を該電極（例えば、アノード）に「固定する」ことによって、いくつかの実施形態で達成することができる。

【0021】

図1は、本発明の一実施形態による、不均一電解質の分離／区分化を可能にするまたはもたらしことができるリチウム電池の例を示す。図1に示す実施形態において、電池2は、活性アノード物質層18（例えば、リチウム金属）を備えるアノード10を含む。本明細書のいくつかの場合において、アノードを「アノードベース物質」、「アノード活物質」などと呼称し、アノードに保護構造を加えたものを集合的に「アノード」と呼称する。すべてのかかる記述は、本発明の一部を成すと理解されるべきである。活性アノード物質層18は、アノード電流コレクターとして作用することができる基板14によって担持することができる。さらにおよび／または代わりに、端部電流コレクター16が存在してもよい。ある場合には、活性アノード物質層は（例えば、リチウム箔の形態で）自立しており、基板14を必要としない。保護層20は、活性アノード物質によって担持することができる。いくつかの実施形態において、保護層20は、単一のイオン伝導層、すなわち、あるイオン（例えば、 Li^+ ）が通過することを可能にし、一方ではさなければアノードに損傷を与えかねない他の成分の通過を妨げる、ポリマー、セラミック、または金属層とすることができる。代わりに、保護層は一時的な保護層であってもよい、すなわち、例えば、セルの電気化学的サイクルの間におよび／またはセルの電気化学的サイクルに先立って、リチウム金属と合金を形成することができる、またはリチウム金属に拡散する、溶解する、および／または混ざり合うことができてもよい。他の実施形態において、アノードは、単一のイオン伝導層および保護層の両方を含んでもよく、または他の実施形態において、アノードは、いずれかを有しなくてもよい。説明に好ましい図1の実施形態において、電池は、アノードにおけるポリマー層24も含む。いくつかの事例において、ポリマー層は、ポリマーゲルまたはガラス状ポリマーの形態をとることができる。ポリマー層は、電池動作の間に、1つの電解質溶媒はアノードに偏在し、一方で他の電解質溶媒は該ポリマー層から実質的に排除されてカソードに偏在するように、不均一電解質の1つの電解質溶媒に対して親和性を有することができる。図1には、アノードとカソードとの間のイオン輸送を可能にするセパレータ28も示される。カソード30は、基板36上に配置され、カソード電流コレクターとして作用することができる活性カソード物質32（例えば、硫黄）を含むことができる。

【0022】

ここに記載されるように、いくつかの実施形態において、電池に単一の電解質を用いることは、アノードおよびカソードの両方にとって最適ではない。例えば、溶媒ジオキソランを含む電解質は、一般にリチウムに対する反応性は相対的に低く、良好なリチウムイオン導電率を有するが、しかし1, 2-ジメトキシエタンのようなある種の溶媒に比べてポリスルフィド溶解度が相対的に低い。従って、電解質溶媒としてジオキソランを含む電池は、カソードに不溶性のポリスルフィドが蓄積することがあり、カソード性能の低下を招きかねない。一方で、1, 2-ジメトキシエタンのような他の電解質溶媒は、ポリスルフィド溶解度は相対的に高いが、しかしリチウム金属に対する反応性がより高く、それ故に、アノードの腐食および／または劣悪なリチウムモフォロジーを引き起こす可能性がある。従って、本明細書に記載される電池は、いくつかの実施形態において、少なくとも第1の電解質溶媒および第2の電解質溶媒を備える不均一電解質であって、アノードにいったん好ましい特性を有する第1の電解質溶媒は、電池動作の間にアノードに偏在し、カソー

10

20

30

40

50

ドにいっそう好ましい特性を有する第2の電解質溶媒は、カソードに偏在する、不均一電解質を含む。例えば、一実施形態において、第1の電解質溶媒は実質的にポリマー層24に存在する（例えば、第1の電解質溶媒は、ポリマーとともにゲルポリマー電解質を形成することができる）。第1の電解質溶媒は、アノードにより接近して存在する故に、（例えば、リチウムサイクル能力の向上を可能にする）低リチウム反応性、適切なリチウムイオン導電率、および（ポリスルフィドはリチウムと反応するので、）第2の電解質溶媒より相対的に低いポリスルフィド溶解度のような、1つまたはそれ以上の特性を有するように通常は選択される。第2の電解質溶媒は、カソードに偏在することができ、例えば、実質的にセパレータ28に、および／またはカソード活物質層32に存在することができる。いくつかの事例において、第2の電解質溶媒は、本質的にアノードと接触しない。第2の電解質溶媒は、高いポリスルフィド溶解度、高い速度能力、多くの硫黄利用、および高いリチウムイオン導電率のような、カソードの性能向上に好ましい特性を有することができ、広い温度範囲で液体状態にあることができる。ある場合には、第2の電解質溶媒は、第1の電解質溶媒に比べてリチウムに対する反応性がより高い。従って、電池動作の間に、第2の電解質溶媒をカソードに（すなわち、アノードから離れて）存在させ、それによってアノードにおけるその濃度および反応性を効果的に低減するのが望ましいことがある。

10

【0023】

有利なことに、液体ポリスルフィドをアノードから分離することで、安全性に有意義な影響を与えることができる。次の要因が安全性の改善に寄与し得る。第1に、高温でセルを排気および除湿すると、散発的な「ホットスポット」の原因になり得るリチウムアノード表面上の硫黄元素の沈澱がほとんど或いはまったく生じることがない。第2に、アノード側溶媒は、完全に蒸発し得ない高沸点の溶媒を備えるとよい；この結果として、総熱量分布および散逸を改善することができる。カソード側は、依然として低沸点および／または低粘度の溶媒を利用することができ、これはカソードの速度能力に役立つ。第3に、もしアノード側電解質が、少なくとも部分的にアノードに（ゲルの形態で）固定されるならば、さらにいっそう低い溶媒蒸発速度を得ることができる。第4に、リチウムの表面モフォロジー改善により、リチウム表面の反応性を総合的に低減することができる。より良好なリチウムのモフォロジーは、モフォロジーの進展によってアノードのサイクル寿命が長くなり、溶媒との反応性が低下し（溶媒枯渇の低減）、かつセルの膨湿が低減されることを意味する。

20

30

【0024】

電池に不均一電解質を含めること、および使用の間に第1および第2の溶媒をそれぞれの電極に向けて区分化することによって、一方の電極に対するマイナス効果の故にさもないければ疎んじられたであろう溶媒を用いることが可能になる。さらに、ここに記載される電池に用いられる不均一電解質は、異なった電解質溶媒を広い範囲にわたって組み合わせることが可能である。

【0025】

上述のように、不均一電解質の第1の電解質溶媒は、ポリマー層24に存在することによってアノードに偏在することができる。それ故に、ポリマー層の物質組成は、ポリマーが、第2の電解質溶媒と比較して第1の電解質溶媒に対して相対的に高い親和性（高い溶解度）を有するように、選択するとよい。例えば、いくつかの実施形態において、ポリマー層は、モノマー、第1の電解質溶媒、および随意的に他の成分（例えば、架橋剤、リチウム塩など）を混合すること、並びにこの混合物をアノード上に配置することによってゲルの形態に調製される。様々な方法（例えば、ラジカル開始剤、紫外線照射、電子線、または触媒（例えば、酸、塩基、ないし遷移金属触媒）を用いること）によってモノマーを重合し、ゲル電解質を形成することができる。重合は、混合物をアノード上に配置する前後いずれに生じてよい。電池の他の構成要素を組み立てた後に、電池に第2の電解質溶媒を満たすことができる。第2の電解質溶媒は、（例えば、ポリマーとポリマー層に既に存在する第1の電解質溶媒との高い親和性によって、および／または第1および第2の電

40

50

解質溶媒間の非混和性によって）ポリマー層から排除することができ、第２の電解質溶媒をセパレータおよび／またはカソード内における空間（例えば、微細孔）に満たすことができる。いくつかの実施形態において、この工程を容易にするために、電池の組み立てに先立って、カソードを乾燥させることができる。さらにおよび／または代わりに、カソードは、第２の電解質溶媒に対して高い親和性を有するポリマーを含むことができる。

【００２６】

また別の実施形態においては、電池の組み立てに先立って、アノードにポリマー層が形成されて乾燥される。次に、第１および第２の電解質溶媒を含む不均一電解質を電池に満たすことができる。ポリマー層が、第１の電解質溶媒に対してより高い親和性を有する（および／またはセパレータおよび／またはカソードが２番目の電解質溶媒に対してより高い親和性を有することができる）ように選択される場合、第１および第２の電解質溶媒の少なくとも部分は、電池に導入された時点で区分化されることができる。さらにまた別の実施形態において、第１および第２の電解質溶媒の区分化は、電池の最初の放電開始後に生じてよい。例えば、電池動作の間に熱が発生するにつれて、ポリマー層と第１の電解質溶媒との親和性が増加することができる（および／またはセパレータおよび／またはカソードと第２の電解質溶媒との間の親和性が増加することができる）。かくして、電池動作の間に、電解質溶媒の区分化がより大きい度合いで生じることができる。加えて、より低い温度では、作用は、第１の電解質溶媒がポリマー層に捕獲されて、第２の電解質溶媒がセパレータおよび／またはカソードの微細孔に捕獲されるほど不可逆的であってもよい。ある場合には、ポリマー／電解質溶媒相互作用が所望の度合いになるように、使用に先立って、電池の構成要素（例えば、ポリマー層）を（例えば、熱を用いて）前処理することができる。以下により詳細に記載されるように、電解質溶媒を区分化する他の方法も可能である。

【００２７】

また別の実施形態において、ポリマー層は、アノードに堆積されて、（ポリマー層を含む）アノードが第１の電解質溶媒に暴露される。この曝露によって、第１の電解質溶媒をポリマーに吸収させることができる。ポリマー層がアノードとカソードとの間に配置されるようにアノードに近接してカソードを配置することによって、電池を形成することができる。次に、例えば、第２の電解質溶媒の少なくとも一部がカソードに吸収されるように、カソードを第２の電解質溶媒に暴露することができる。他の実施形態において、カソードは、アノードおよびカソードの組み立てに先立って、第２の電解質溶媒に暴露することができる。随意的に、カソードは、第１の電解質溶媒より多く第２の電解質溶媒を選択的に吸収するポリマー層を含んでもよい。いくつかの実施形態において、例えば、アノードおよび／またはカソードを形成するために用いる、然るべきポリマー（単数または複数）および／または物質を選択することによって、第１および第２の電解質溶媒の少なくとも部分を電池内で分離することができる。例えば、第１の電解質溶媒のより高い割合はアノードに位置することができ、第２の電解質溶媒のより高い割合はカソードに位置することができる。

【００２８】

図１に示された特徴のすべてが本発明のすべての実施形態に存在する必要はないこと、および図示された要素は、別なやり方で配置されてもよいことが理解されるべきである。同様に、他の実施形態に付加的な特徴が存在してもよい。付加的な実施形態は、他の図に示されるおよび／または以下に記載される。

【００２９】

図２は、不均一電解質の分離を生じ得るリチウム電池のまた別の例を示す。図２に図解した実施形態に示されるように、電池４は、アノードにポリマー層２４を含む。かかる実施形態において、ポリマー層は、アノードとカソードとの間のセパレータとして機能することができる。第２の電解質溶媒は、カソード内の空間を満たすことによって、カソードに偏在することができる。加えておよびまたは代わりに、ポリマー層２４は、アノード側付近では、カソード側に比べて異なった組成を有し、アノード側は、第１の溶媒に対して

より高い親和性を有し、カソード側は、第2の溶媒に対してより高い親和性を有する。

【0030】

いくつかの実施形態において、ここに記載される電池は、特定の電解質溶媒に対して親和性を有する1つより多いポリマー層を含む。例えば、図3に図解した実施形態に示されるように、電池6は、アノードに位置する第1のポリマー層24、およびカソードに位置する第2のポリマー層40を含む。第1のポリマー層は、アノードに好ましい第1の電解質溶媒に対して高い親和性を有することができ、第2のポリマーは、カソードに好ましい第2の電解質溶媒に対して高い親和性を有することができる。

【0031】

図4に図解した実施形態に示されるように、電池8は、アノードまたはカソードにポリマー層を含まない。セパレータ28は、セパレータのカソード側に比べてアノード側付近では異なった組成を含むことができ、アノード側は第1の溶媒に対してより高い親和性を有し、カソード側は第2の溶媒に対してより高い親和性を有する。加えておよび／または代わりに、第2の電解質溶媒は、例えば、以下にさらに記載されるように、第2の電解質溶媒に対してより高い親和性を有する成分を含むようにカソードを作製することによって、カソードに偏在することができる。

【0032】

ここに記載される実施形態のいくつかにおいて、第1および第2の電解質溶媒を含む不均一電解質で電池を満たすことができ、電解質溶媒の区分化は、例えば、電解質溶媒中におけるポリスルフィド溶解度の差異によって、電池の最初の放電の開始後に生じることができる。例えば、電池動作の間により多くのポリスルフィドが生成されるにつれて、ポリスルフィドがより有利な第2の電解質溶媒に溶解し、第1の電解質溶媒に対する非混和性を生じることができる。従って、いくつかの実施形態において、第1および第2の電解質溶媒は、電池の最初の放電開始の、前には混和性であるが、しかし後には非混和性にすることができる。溶解したポリスルフィドを含む第2の電解質溶媒は、例えば、第1の電解質溶媒に選択的に結合するアノードのポリマー層および／または第2の電解質溶媒に選択的に結合するカソードのポリマー層を有するような、ここに記載される実施形態によって、カソードに偏在することができる。他の実施形態において、第1および第2の電解質溶媒は、電池の最初の放電開始前には混和性であるが、しかし、該電解質溶媒は、電池動作の間に電解質溶媒が加熱されることに起因して非混和性になる。さらに他の実施形態において、第1および第2の電解質溶媒は、電池の最初の放電開始の前および後に非混和性である。例えば、第1および第2の電解質溶媒は、電池動作の間のみならず、室温において本質的に非混和性であってもよい。有利なことに、いくつかの実施形態において、2つの非混和性の液体電解質溶媒、すなわちアノードと偏在する一方およびカソードと偏在する他方は、セルサイクル中に電極体積が変化する間に、固体膜にありがちな電池に対する付加的な機械的応力を発生させることがない。

【0033】

ここに記載される電池は、図1～4に示される構成には限定されないことが理解されるべきである；例えば、いくつかの実施形態において、電池は、第1および第2の電解質溶媒に対して異なった親和性を有する1つより多いセパレータを含むことができる。他の実施形態において、図1～4に示される電池は、図5～6に示される構造を有するカソードと組み合わせることができる。

【0034】

上述のように、アノードに好ましい特性（例えば、低リチウム反応性、良好なリチウムイオン導電率、および相対的に低いポリスルフィド溶解度）を有する第1の電解質溶媒がアノードに偏在し、かつカソードに好ましい（例えば、ポリスルフィド溶解度が相対的に高く、高い速度能力および多くの硫黄利用を可能にする）特性を有する第2の電解質溶媒がカソードに偏在するように、不均一電解質を区分化することは、両方の電極にとって有益であり得る。特に、第1の電解質溶媒よりむしろ、（相対的に高いポリスルフィド溶解度を有することができる）第2の電解質溶媒をカソードに偏って維持することによって、

カソードにおける望ましくない固体（例えば、「スレート」）の形成および／または蓄積を低減または排除することができる。このことは、多くの硫黄が利用されてエネルギー密度が高く、この蓄積がいつそう問題になりかねない場合に特に重要になる。それ故に、いくつかの実施形態では、図 5～6 に示されるように、カソードと接触したポリマー物質を含むことによって望ましくない固体の蓄積がさらに低減される。

【0035】

図 5 は、カソード電流コレクターとして機能することができる基板 16 によって担持された、カソード活物質層 54 を含むカソード 50 を示す。カソード活物質層は、より良好なカソード性能に好ましい第 2 の電解質溶媒に対して高い親和性を有するポリマー層 58 を担持することができる。ポリマー層 58 は、カソード性能が妨げかねない第 1 の電解質溶媒に対して（例えば、それを排除できる）低い親和性を有することができる。例えば、一実施形態において、電池は、第 1 の電解質溶媒（例えば、DOL）および第 2 の電解質溶媒（例えば、DME）を含んだ不均一電解質を含み、ポリマー層 58 は、ポリフッ化ビニリデン（例えば、 $PVdF-HFP \{ -CH_2-CF_2- \}_x - \{ CF_2-CF(CF_3)- \}$ ）のようなポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体を備える。かかるポリマー層は、DOL に対する親和性は低い、過剰の DME に溶解することができる（例えば、限られた量の DME はポリマーを可塑化することができる）。従って、かかるポリマーをカソードに組み込むと、有利なところ（例えば、カソード）では DME と選択的に「結合」し、アノードではその濃度および反応性が効果的に減少して、DOL/DME を用いた不均一電解質を区分化することができる。より高い温度では、効果はいつそう顕著であり得る；すなわち、より多くの DME をカソードに区分化することができる。しかし、より低い温度では、作用は可逆的にはなり得ず、捕獲された DME は放出された形態ポリマーではあり得ない。従って、熱的に安定な構造をつくり出すことができる。加えて、ポリマー／電解質溶媒相互作用が所望の度合いになるように、（例えば、熱を用いて）ポリマー層を前処理することができる。

【0036】

ポリマー層 58 は、任意の適切な方法によってカソードに配置することができる。一実施形態において、粉末形態のポリマーをカソード上にコーティングすることができ、例えば、溶解した上塗りとしてまたは（溶解性バインダー＜5%を含む）不溶性粉末として配合することができる。

【0037】

いくつかの実施形態において、かかるポリマーは、図 6 に示されるように、カソード内に分散させることができる。図 6 に示される実施形態において、カソード 60 は、カソード電流コレクターとして機能することができる基板 16 によって担持されたカソード活物質層 64 を含む。カソード活物質層は、例えば、粉末形態で取り込んだポリマー物質を含むことができる。ある場合には、ポリマー物質は、層 64 における不溶性の成分である。例えば、ポリマー物質は、カソード活物質を溶解させるために用いられる溶媒に対して不溶性とすることができる。ポリマーは、適切な粒径を有するように入手または修正することができ、カソードスラリーに導入することによってカソードの至るところに分散させることができる。カソード活物質層に不溶性ポリマーを導入する 1 つの利点は、ポリマーが、活性な炭素部位を被覆、吸着、および／または遮断することのない個別粒子としてそのまま存在できることである。しかし、他の場合には、ポリマー物質は、カソードバインダーとして、層 64 に溶け込む、または部分的に溶け込むことができる。

【0038】

ここに記載される実施形態において、また別の層「によって担持されて」または「を担持して」いるとして言及される層（例えば、構造、領域、または部分）は、実質的に垂直方向に該層のそれぞれ上方または下方に位置することを意味する。層は、また別の部分「によって担持されて」、「の上方に」、「の上に」、「の真上に」、または「の上に重なって」存在するとき、該層の上に直接に存在してもよく、或いは介在層（例えば、構造、領域、または部分）が存在してもよい。同様に、層は、また別の層「の下方に」あるいは

「の真下に」あるとき、該層の下方に直接に存在してもよく、或いは介在層（例えば、構造、領域、または部分）が存在してもよい。また別の層「によって直接担持されて」、「の上に直接」、または「と接触して」存在する層には、介在層が存在しないことを意味する。当然のことながら、層は、また別の層「の上方に」、「の上に」、「の真上に」、「の上に重なって」、「と接触して」、「の下方に」、または「によって担体されて」存在するとして言及されるとき、該層の全体または層の一部を覆うことができる。

【0039】

本発明のいくつかの実施形態において記載されるように、電池は、第1の電解質溶媒に対して高い親和性を有する（例えば、層形態の）ポリマー物質をアノードにおよび／または第2の電解質溶媒に対して高い親和性を有するポリマー物質をカソードに、含むことができる。ポリマーの種類は、例えば、特定の電解質溶媒におけるポリマー物質の相対的な溶解度の度合い、ポリマーの機械的特性、電解質溶媒の選択、ポリマーとアノードまたはカソードとの反応性、ポリスルフィドの化学的安定性、ポリマー中のポリスルフィド溶解度の度合い、（例えば、カソードのポリマーに対する相対的に高いポリスルフィド溶解度、アノードのポリマーに対する相対的に低いポリスルフィド溶解度）など、に基づいて選択することができる。一般に、溶媒に対して高い親和性を有するポリマー物質は、該溶媒に可溶性であり、従って、該溶媒が存在すると膨潤することになる。それ故に、2つの特定の溶媒におけるポリマー溶解度の相対的度合いは、当業者が、例えば、膨湿測定を行うことによって決定することができる。例えば、同じポリマー物質を、過剰な第1の溶媒および過剰な第2の溶媒（溶媒は、異なった容器中にある）に浸漬することができ、平衡膨潤に達した後に、特定の溶媒中で最もよく膨張したポリマー物質が、その溶媒に対してより高い溶解度、従ってより高い親和性を有する。

【0040】

相対的な溶解度も、物質の凝集エネルギー密度 c (cal/cm^3) に基づく溶解度パラメータ δ ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) を比較することによって、決定することができる。一般に、多くの種類の物質に対して、同様の溶解度パラメータを有する物質は、非常に異なった溶解度パラメータを有する2つの物質に比べて、お互いにより溶解しやすい。例えば、ジオキソランは、 $\delta = 11.3 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ の溶解度を有し、1,2-ジメトキシエタンは、 $\delta = 8.8 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ の溶解度を有する。PVdFのようなポリマーを（例えば、カソードに）用いる場合、PVdFは、 $\delta = 6.6 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ の溶解度を有する故に、ジオキソランより2-ジメトキシエタンに対して高い親和性を有することができ、従って、ジオキソランを、PVdFと結合したカソードから排除することができる。

【0041】

このように、いくつかの実施形態において、電解質溶媒および／またはポリマーは、第1の電解質溶媒が溶解度 δ_1 を有し、第2の電解質溶媒が溶解度 δ_2 を有し、アノードと接触したポリマー物質が溶解度 δ_3 を有し、 $|\delta_1 - \delta_3| < |\delta_2 - \delta_3|$ となるように選択することができる。換言すれば、第1の電解質溶媒は、第2の溶媒よりいっそう大きい度合いでポリマー物質と選択的に結合することによって、主にアノードに存在することができる。同様に、第1の電解質溶媒より第2の電解質溶媒に対して親和性が高い（溶解度パラメータ δ_4 を有する）、カソードに適したポリマーを選択するために、 $|\delta_1 - \delta_4| > |\delta_2 - \delta_4|$ となるように溶媒を選択することができる。いくつかの実施形態において、電解質溶媒および／またはポリマーは、 $||\delta_1 - \delta_3| - |\delta_2 - \delta_3||$ または $||\delta_1 - \delta_4| - |\delta_2 - \delta_4||$ が1以上、2以上、4以上、6以上、8以上（単位： $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ ）となるように選択することができる。多くの溶媒およびポリマーに関する溶解度パラメータが知られている（例えば、Marks, J. E.; Eisenberg, A.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L., Physical Properties of Polymers; American Chemical Society: Washington D. C., 1984, および Du, Y.; Xue, Y.; Frisch, H. L.,

Physical Properties of Polymers Handbook

; A I P Press : Woodbury, N. Y, 1996)、または当業者によって測定することができる。加えて、電解質溶媒の相対的な溶解度を評価するために、状態図を用いることができる。

【0042】

ポリマー物質は、例えば、ポリマーブレンドの成分量を個別調整すること、（もしあれば）架橋の度合いを調節することなどによっても、適切な物理的／機械的特性を有するように選択または配合することができる。当業者は、かかるポリマー物質を容易に選択、または配合することができる。

【0043】

ポリマー層に用いるのに適した種類のポリマーは、限定されることなしに、ポリアミン類（例えば、ポリ（エチレンイミン）およびポリプロピレンイミン（PPI））；ポリアミド類（例えば、ポリアミド（ナイロン）、ポリ（ε-カプロラクタム）（ナイロン6）、ポリ（ヘキサメチレンアジポアミド）（ナイロン66））、ポリイミド類（例えば、ポリイミド、ポリニトリル、およびポリ（ピロメリットイミド-1, 4-ジフェニルエーテル）（カプトン））；ビニルポリマー類（例えば、ポリアクリルアミド、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（N-ビニルピロリドン）、ポリ（シアノアクリル酸メチル）、ポリ（シアノアクリル酸エチル）、ポリ（シアノアクリル酸ブチル）、ポリ（シアノアクリル酸イソブチル）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（ふっ化ビニル）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（シアノアクリル酸イソヘキシル）、ポリイソブチレン、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、およびポリメタクリル酸エチル）；ポリアセタール類；ポリオレフィン類（例えば、ポリ（ブテン-1）、ポリ（n-ペンテン-2）、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン）；ポリエステル類（例えば、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシブチラート）；ポリエーテル類（ポリ（酸化エチレン）（PEO）、ポリ（酸化プロピレン）（PPO）、ポリ（テトラメチレンオキシド）（PTMO））；ポリアラミド類（例えば、ポリ（イミノ-1, 3-フェニレンイミノイソフタロイル）およびポリ（イミノ-1, 4-フェニレンイミノテレフタロイル））；ポリヘテロ芳香族化合物（例えば、ポリベンズイミダゾール（PBI）、ポリベンゾビスオキサゾール（PBO）およびポリベンゾビスチアゾール（PBT））；ポリ複素環化合物（例えば、ポリピロール）；ポリウレタン類；フェノール性ポリマー類（例えば、フェノール-ホルムアルデヒド）；ポリアルキン類（例えば、ポリアセチレン）；ポリジエン類（例えば、1, 2-ポリブタジエン、cisまたはtrans-1, 4ポリブタジエン）；ポリシロキサン類（例えば、ポリ（ジメチルシロキサン）（PDMS）、ポリ（ジエチルシロキサン）（PDES）、ポリジフェニルシロキサン（PDPS）、およびポリメチルフェニルシロキサン（PMPS））；および無機ポリマー類（例えば、ポリホスファゼン、ポリホスホネート、ポリシラン、ポリシラザン）、を含む。これらのポリマーは、機械的および電子的特性（例えば、導電率、比抵抗）が知られている。それ故に、当業者は、リチウム電池に用いるのに適したポリマーを、例えば、機械的および／または電子的特性（例えば、イオンおよび／または電子導電率）に基づいて選択することができる、および／または本明細書の記載とともに当分野における知識に基づいて、かかるポリマーがイオン導電性（例えば、単一イオンに対する伝導性）を有するように、および／またはある種の溶媒を除外するように修正することができる。例えば、先に挙げたポリマー物質は、イオン伝導率を高めるために、塩、例えば、リチウム塩、例えば、LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、LiB(Ph)₄、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃およびLiN(SO₂CF₃)₂をさらに備えることができる。

【0044】

上述のように、ポリマーが電池のどこに、例えば、アノードまたはカソードに、配置さ

れるかによって、特定の種類のポリマー（またはモノマー）を少なくとも一部選択することができる。いくつかの実施形態において、アノードに配置される層に適したモノマーは、限定されることなしに、リチウムポリスルフィドに対して限られた溶解度を有し、一般的な分子式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ を有する不飽和化合物を含み、ここで R は、アルキル、アリール、置換アリール（アルキル、アリール、アルコキシ、カルボニル、カルボキシ、カルバルコキシ、アミノ、アミド、チオまたはそれらの組み合わせ）、ヘテロアリール（硫黄、酸素、窒素、リンまたはそれらの組み合わせ）、カルボニル、カルボキシ、カルバルコキシ、アミノ、アミドチオ、またはそれらの組み合わせ、とすることができる。いくつかの実施形態において、かかるモノマーは、エステル基および／またはハロゲン基を含まない。重合は、ラジカル開始剤、熱、UV、電子ビーム、または酸、塩基或いは遷移金属触媒を用いるような、任意に適切な方法によって生じることができる。モノマーは、望ましい場合には、アジリジン類、ジビニイベンゼン、ジアクリラート類、ジメタクリラート類、ジビニルエーテル類、および2つまたはそれ以上の二重または三重結合を有する他の分子、のような任意の適切な架橋剤を用いて架橋することもできる。

【0045】

アノードまたはカソードと接触した1つまたはそれ以上のポリマー層（単数または複数）を含む、ここに記載される実施形態において、ポリマー層（単数または複数）は、随意的に充填材を備えることができる。充填材は、ポリマー内に分散させることができる、ポリマー上の層として付加することができる、および／またはポリマーにおける任意の微細孔を満たすことができる。充填材は、例えば、金属、ポリマー、またはセラミックを備えることができる。一実施形態において、充填材は、ヘテロゴナス（heterogeneous）な不溶性物質である。充填材は、いくつかの実施形態において、金属酸化物、オキシ水酸化物、硫化物、窒化物、またはそれらの組み合わせを備えることができる。例えば、充填材は、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 、および Li_3N のうちの1つまたはそれ以上を含むことができる。

【0046】

いくつかの実施形態において、単一のポリマー層が電池のアノードまたはカソードと接触している、しかし、他の実施形態では、1つより多いポリマー層をアノードまたはカソードと結合させることができる。例えば、アノード（またはカソード）と接触したポリマー層は、1つより多いポリマー層を順次コーティングして形成することができる。ポリマーの順序は、例えば、第1のポリマーおよび第2のポリマーを含み、第1のポリマーと第2のポリマーは同じかまたは異なっている。付加的なポリマー、例えば、第4、第5、または第6のポリマー層も用いることができる。ポリマー層の各々は、随意的に1つまたはそれ以上の充填材を含んでもよい。

【0047】

ポリマー層の厚さは、例えば、約0.1ミクロンから約100ミクロンまでの範囲にわたって変化することができる。ポリマー層の厚さは、例えば、アノードまたはカソードに近接して配置されるかどうか、電池にセパレータも存在するかどうか、および／または電池のポリマー層数に依存してもよい。例えば、ポリマー層の厚さは、0.1～1ミクロン厚の間、1～5ミクロン厚の間、5～10ミクロン厚の間、10～30ミクロン厚の間、または30～50ミクロン厚の間、50～70ミクロン厚の間、或いは50～100ミクロン厚の間とすることができる。いくつかの実施形態において、ポリマー層の厚さは、例えば、50ミクロン厚以下、25ミクロン厚以下、10ミクロン厚以下、5ミクロン厚以下、2.5ミクロン厚以下、1ミクロン厚以下、0.5ミクロン厚以下、または0.1ミクロン厚以下とすることができる。

【0048】

ここに記載されるポリマー層は、当分野で広く知られた任意の様々な方法によって堆積させることができ、望ましい場合には、当分野で知られた技術を用いて乾燥させることができる。いくつかの実施形態において、ポリマー層は、随意的に架橋剤、リチウム塩などのような他の成分を含む、モノマーと溶媒（例えば、電解質溶媒）との混合物を、電極表

10

20

30

40

50

面上に堆積させることによって形成される。次に混合物を重合および／または架橋してポリマーゲルを形成することができる。他の実施形態では、電極表面上に堆積するのに先立って混合物を重合および／または架橋することができる。ポリマーを表面上に堆積するのに適したハンドコーティング技術は、限定されることなしに、コーティングロッドまたはギャップコーティングバーを用いることを含む。適切な機械コーティング法は、限定されることなしに、ローラーコーティング、グラビアコーティング、スロット押出しコーティング、カーテンコーティング、およびビーズコーティングを用いることを含む。ポリマー層を表面上にスピンコーティングすることもできる。ウェブコーティングも用いることができる。ポリマー／混合物から溶媒を一部またはすべて除去したい場合、当分野で知られた任意の様々な方法によって達成できる。混合物から溶媒を除去するのに適した方法の例は、限定されることなしに、熱風対流、熱、赤外線照射、ガス流、真空、減圧、抽出、および単なる風乾による方法を含む。

10

【0049】

層内に分散させた1つまたはそれ以上のポリマー（例えば、カソードに分散させた不溶性のポリマー粒子）を含む、ある実施形態において、ポリマーは任意の適切な粒径を有することができる。ポリマー粒子の平均直径は、例えば、100ミクロン以下、70ミクロン以下、50ミクロン以下、30ミクロン以下、15ミクロン以下、10ミクロン以下、また5ミクロン以下、とすることができる。もちろん、ある範囲のポリマー粒径を用いてもよい。例えば、一実施形態において、ポリマー粒子は、 $d_{10}=5$ 、 $d_{50}=12$ 、および $d_{97}=55$ ミクロンのサイズを有することができるが、これらは粒子の10%が5ミクロンより小さい、粒子の50%が12ミクロンより小さい、および粒子の3%だけが55ミクロンより大きい寸法であることを意味する。

20

【0050】

乾燥および／または架橋は、ある温度範囲で行うことができる。適切な温度は、それ以上で液体媒質が揮発性になる温度であり、通常は沸点より高く、それ以上で然るべき基と架橋剤との間の架橋反応が許容できる速度で進む温度である。適切な温度は、同様に伝導性の担体、例えば、金属化プラスチックフィルムが変形または損傷しかなない温度より低い。いくつかの実施形態において、乾燥および架橋ステップは、約60～170℃の温度で行なわれる。

【0051】

電池に用いられる電解質は、イオンを蓄積および輸送するための媒質として機能することができる。ゲル電解質に関する特別な事例において、これらの物質は、アノードとカソードとの間のセパレータとして付加的に機能することができる。注記したように、一組の実施形態において、不均一電解質が用いられる。アノードとカソードとの間のリチウムイオン輸送を促進する物質でさえあれば、液体の組み合わせ、液体（単数または複数）とポリマーとの組み合わせなどを含めて、イオン（例えば、リチウム電池のためのリチウムイオン）を蓄積および輸送できる任意の液体またはゲル物質を用いることができる。電解質は、アノードとカソードとの間のショートを防ぐために、電子非伝導性とするといよい。

30

【0052】

上述のように、いくつかの実施形態において、電解質は、アノードに好ましい第1の電解質溶媒およびカソードに好ましい第2の電解質溶媒を少なくとも含む。第1および第2の電解質溶媒は、区分化できるように、例えば、（例えば、電池動作の間に）第1の電解質溶媒はアノードに偏在することができかつ第2の電解質溶媒はカソードに偏在することができるように、および／またはここに記載される他の要因に基づいて、選択することができる。有用な液体電解質溶媒の例は、限定されることなしに、例えば、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、アセタール類、ケタール類、エステル類、炭酸塩類、スルホン類、亜硫酸塩類、スルホラン類、脂肪族エーテル類、環状エーテル類、グリム類、ポリエーテル類、リン酸エステル類、シロキサン類、ジオキソラン類、N-アルキルピロリドン類、以上の置換形態、およびそれらのブレンド、のような非水有機溶媒を含む。これらのフッ化誘導体も、液体電解質溶媒として同様に有用である。

40

50

【0053】

いくつかの実施形態において、アノードに好ましいことができる（例えば、相対的に低いリチウム反応性、良好なリチウムイオン導電率、および／または相対的に低いポリスルフィド溶解度を有する）具体的な液体電解質溶媒は、限定されることなしに、1, 1-ジメトキシエタン（1, 1-DME）、1, 1-ジエトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジエトキシメタン、ジブチルエーテル、アニソールまたはメトキシベンゼン、ペラトロール或いは1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、ト-ブトキシエトキシエタン、2, 5-ジメチルオキシテトラヒドロフラン、シクロペンタノンエチレンケタール、およびそれらの組み合わせ、を含む。カソードに好ましいことができる（例えば、相対的に高いポリスルフィド溶解度、および／または高い速度能力および／または多くの硫黄利用を可能にできる）具体的な液体電解質溶媒は、限定されることなしに、ジメトキシエタン（DME、1, 2-ジメトキシエタン）またはグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、ポリグリム、スルホラン、1, 3-ジオキソラン（DOL）、テトラヒドロフラン（THF）、アセトニトリル、およびそれらの組み合わせを含む。

10

【0054】

いくつかの実施形態において、第1および第2の溶媒（例えば、それぞれアノード側およびカソード側電解質溶媒）は、少なくとも部分的にアノード活物質に対する反応性によって選択される。例えば、アノード活物質としてリチウムを有する電池において、アノード側電解質溶媒は、リチウムに対する反応性を相対的に低くするとよい。例えば、アノード側電解質溶媒は、（0から100回までの充放電シーケンスの後に0%充電状態（SOC）に戻る）デューティサイクル当たり、3wt%以下のLi、2wt%以下のLi、1wt%以下のLi、または0.5wt%以下のLiしか反応しない、リチウムに対する反応性を有することができる。例えば、電解質としてジオキソランを有するリチウム電池は、デューティサイクル当たりのLiの枯渇を0.6wt%にすることができる。いくつかの事例において、カソード側電解質溶媒は、リチウムに対して相対的に高い反応性をもってもよい。例えば、電解質としてジメトキシエタンを含むリチウム電池は、デューティサイクル当たり3.5wt%のLiを枯渇させることができる。いくつかの実施形態において、不均一電解質は、カソード側電解質溶媒のデューティサイクル当たりのLi枯渇wt%に対する、アノード側電解質溶媒のデューティサイクル当たりのLi枯渇wt%の比率が、1:1より小さい、0.7:1より小さい、0.5:1より小さい、0.2:1より小さい、0.1:1より小さい、または0.05:1より小さい、アノード側電解質溶媒およびカソード側電解質溶媒を含むことができる。例えば、ジオキソランおよびジメトキシエタンに対するこの比率は、 $0.6/3.5 = 0.17$ である。当業者は、デューティサイクル当たりに反応したLiwt%を、例えば、残留リチウム測定から評価することができる。

20

30

【0055】

ある実施形態において、第1および第2の溶媒は、少なくとも部分的に、ポリスルフィドを溶解させる能力によって選択される。溶媒は、カソード側電解質溶媒が、アノード電解質溶媒に比べてより多くのポリスルフィドを溶解させるように選択するとよいので、それぞれの溶媒におけるポリスルフィド溶解度間の比率を用いて、適切な溶媒を決定することができる。例えば、カソード側溶媒電解質とアノード側溶媒電解質とのポリスルフィド溶解度の比率は、1:1より大きい、2:1より大きい、3:1より大きい、5:1より大きい、7:1より大きい、または10:1より大きい比率とすることが可能である。相対的に低いポリスルフィド溶解度を有し、アノード側電解質溶媒として用いることができる（すなわち、アノードに好ましい）1つの際立った溶媒は、 Li_2S_8 を室温で約0.6Mまで溶解させることができる1, 3-ジオキソランである。相対的に高いポリスルフィド溶解度を有し、カソード側電解質溶媒として用いることができる（すなわち、カソードに好ましい）溶媒は、 Li_2S_8 を室温で約1.7~1.9M（40~45重量%、すなわち、40~45wt%）まで溶解させることができる、ジメトキシエタンである。これは、非常に高いS濃度（ $[S]_{effective} = 12M \sim 14M$ ）に換算される。

40

50

ジメトキシエタンと1, 3-ジオキソランとのポリスルフィド溶解度の比率は、約2.8 : 1から約3.2 : 1である。それ故に、いくつかの実施形態において、ジオキソランおよびジメトキシエタンを、ここに記載される不均一電解質の第1および第2の電解質溶媒として用いることができる。ある場合には、カソード側電解質溶媒は、例えば、室温において20wt%より大きい、40wt%より大きい、または60wt%より大きい、ポリスルフィドの溶解度を有する。ポリスルフィドの溶解度は、当業者が、例えば、既知量のポリスルフィドを既知量の溶媒に飽和するまで溶解させて、溶解したwt%を測定する簡単なスクリーニングテストを行なうことによって測定することができる。例えば、本発明者は、様々な溶媒におけるポリスルフィド溶解度について、(ポリスルフィド溶解度の高低を順序づけた)次の傾向を観測した：1, 2-DME (1, 2-ジメトキシエタン) > THF > ジグリム > トリグリム > テトラグリム > アセトニトリル > スルホラン > 1-メトキシ-2-エトキシエタン (MEE) > 1, 3-ジオキソラン > 1, 2-ジエトキシエタン > ジエトキシメタン > ジブチルエーテル。

10

【0056】

他の実施形態において、第1および第2の溶媒は、少なくとも部分的にお互いに対する非混和性によって選択される。ある場合には、非混和性は、溶媒に溶けた特定の溶質の存在から測定できる。アノードの方に役立つことができ、かつ室温で42wt%の Li_2S_8 を含む1, 2-ジメトキシエタン溶液と室温で混和しない溶媒の例は、限定されることなしに、1, 1-ジメトキシエタン、1, 1-ジエトキシエタン、ジエトキシメタン、ジブチルエーテル、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、シクロペンタノンエチレンケ

20

【0057】

当業者は、過度の実験を行うことなく第1および第2の電解質溶媒を適切に決定することができ、一方では阻害性または他の有害な振舞いを招くことなしにデバイスで有効に機能し得る電解質を提供することができる。ここに記載されるように、溶媒は、溶解度特性(例えば、溶解度パラメータ)、アノードおよび／またはカソードとの反応性、ある特定の種(例えば、ポリスルフィド)を溶解する能力、電解質の他の部分(例えば、ポリマー層)との両立性、イオン導電率、特定の温度範囲における安定性などのような、1つまたはそれ以上の特性に基づいて選択することができる。ある場合には、当業者は、簡単なスクリーニングテストによって然るべき溶媒を選択することができる。簡単な一スクリーニングテストは、電池の構成要素が存在するところで電解質の他の成分に溶媒を加えること、電池を放電／充電すること、および対照系に比べて阻害性または他の有害な振舞いが生じるかどうか観察すること、を含むことができる。当業者は、他の簡単なテストを行うこともできる。

30

【0058】

液体電解質溶媒は、ゲルポリマー電解質、すなわち、半固体のネットワークを成す1つまたはそれ以上のポリマーを備える電解質のための可塑剤としても有用であり得る。有用なゲルポリマー電解質物質の例は、限定されることなしに、ポリマー層に適したポリマー物質について上記した物質、並びにポリエチレンオキシド類、ポリプロピレンオキシド類、ポリアクリロニトリル類、ポリシロキサン類、ポリイミド類、ポリホスファゼン類、ポリエーテル類、スルホン酸化ポリイミド類、ペルフルオロ化膜(ナフィオン樹脂)、ポリジビニルポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールジアクリラート類、ポリエチレングリコールジメタクリラート類、架橋1-メトオキシ-2-(4-ビニルフェニル)メトキシエタン、それらの誘導体、それらの共重合体、それらの架橋およびネットワーク構造、およびそれらのブレンド、並びに随意的に1つまたはそれ以上の可塑剤のような、物質を含む。いくつかの実施形態において、ゲルポリマー電解質は、体積で10~20%の間、20~40%、60~70%の間、70~80%の間、80~90%の間、または90~95%の間の不均一電解質を備える。

40

50

【0059】

いくつかの実施形態において、電解質の一部を形成するために、1つまたはそれ以上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、限定されることなしに、ポリエーテル類、ポリエチレンオキシド類、ポリプロピレンオキシド類、ポリイミド類、ポリホスファゼン類、ポリアクリロニトリル類、ポリシロキサン類、上記したものの誘導体、上記したものの架橋およびネットワーク構造、および上記したもののブレンド、からなる群から選択される1つまたはそれ以上のポリマーを備えるものを含む。

【0060】

電解質は、イオン導電率を高めるために、電解質形成について当分野で知られた電解質溶媒、ゲル化剤、およびポリマーに加え、当分野で同じく知られた1つまたはそれ以上のイオン性電解質塩をさらに備えることができる。

10

【0061】

本発明の電解質に用いるためのイオン性電解質塩の例は、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 LiSO_3CH_3 、 LiBF_4 、 LiB(Ph)_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$ および $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ を含むが、それらには限定されない。有用であり得る他の電解質塩は、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、ここで x は1から20までの整数、 n は1から3までの整数、 R は有機基である、並びに、Leeらの米国特許第5,538,812号に開示されたものを含む。

【0062】

電解質は、有機窒素化合物、無機および有機硝酸塩／亜硝酸塩（例えば、 LiNO_3 ）並びに負、正に帯電した、および中性の NO_x 基を有する化合物のような、1つまたはそれ以上の添加物も含むことができる。リチウム／電解質の反応性を安定させること、ポリスルフィドの溶解速度を高めること、および／または硫黄利用を向上させることができる、これらおよび他の添加物は、「Methods of charging lithium sulfur cells（リチウム硫黄セルの充電方法）」と題する米国特許出願第2005/0156575号により詳細に記載されており、その全体が参照によりここに組み込まれる。

20

【0063】

電解質は、ある範囲の導電率の有することができる。例えば、不均一電解質（またはその成分）は、 $10^{-4}\text{ S/cm} \sim 10^{-3}\text{ S/cm}$ の間の導電率を有することができる。他の導電率も、同様に可能である。

30

【0064】

いくつかの実施形態において、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備えることができる。セパレータは、アノードおよびカソードを相互に分離または絶縁してショートを防止し、かつアノードとカソードとの間のイオン輸送を可能にする固体の非伝導性または絶縁性物質とすることができる。

【0065】

セパレータの微細孔は、部分的または実質的に液体電解質溶媒で満たすことができる。セパレータは、多孔質の自立膜として供給されることができ、セル作製の間に、アノードとカソードとに綴じ込まれる。代わりに、多孔質のセパレータ層を、例えば、CarlsonらのPCT国際公開第99/33125号、およびBagleyらの米国特許第5,194,341号に記載されるように、一方の電極の表面に直接に適用することができる。

40

【0066】

様々なセパレータ物質が、当分野で知られている。適切な多孔質の固体セパレータ物質の例は、限定されることなしに、例えば、ポリエチレン類およびポリプロピレン類のようなポリオレフィン類、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、グラスファイバー紙、セラミック物質、およびそれらの組み合わせを含む。本発明に用いるのに適したセパレータおよびセパレータ物質のさらなる例は、譲受人が共通のCarlsonらによる米国

50

特許第 6, 153, 337 号および第 6, 306, 545 号に記載されるように、マイクロポーラスなキセロゲル層、例えば、自立膜としてまたは一方の電極に直接コーティングを適用することによって提供され得るマイクロポーラスな擬ベーマイト層、を備える物質であり、これらの特許は、参照により全体がここに組み込まれる。固体電解質およびゲル電解質は、電解質機能に加えてセパレータとしても機能することができる。

【0067】

ここに記載かつ図示される個々の組み立てまたはすべての組み立てに、様々な物質および配置を用いることができる。当然のことながら、一実施形態または図に関連して特定の構成要素または配置が記載される場合、その構成要素または配置は、任意の他の実施形態に関連して用いてもよく、または任意の他の実施形態にはなくてもよい。かかる構造の一例は、アノードに近接して配置される保護層である。例えば、図 1 に示された実施形態に保護層 20 が示されており、ポリマー層 24 は該保護膜によって担持されている。しかし、他の実施形態において、保護層は存在しなくてもよく、ポリマー層はアノード活物質層 18 によって直接に担持されてもよい。さらに他の実施形態において、保護膜は、カソードに近接して配置してもよい。層が、電極に近接する、または直接隣接すると記載されるすべての事例では、介在する分離層を用いてもよいが、しかし必ずしも用いる必要はない。

10

【0068】

保護層は、単一イオンの伝導層、すなわち、ある特定のイオン（例えば、 Li^+ ）がそこを通過することを可能にし、さもないと電極に損傷を与えかねない他の成分の通過を妨げる、ポリマー、セラミック、または金属層とすることができる。ある場合には、保護層は、電極基材（例えば、リチウム）と電極最上部に堆積させた層との両立性を改善する。保護層は、一時的な保護層であってもよい。「一時的な」保護層は、デバイスを作製した後しばらくして、例えば、デバイスがある期間用いた後に、存在しなくなるまたは確認できなくなる層である。例えば、リチウムの真上に配置された銅の薄層は、拡散してリチウムと合金化し、一定の期間および／またはデバイス使用後には、アノードは主成分のリチウムに微量の銅を含むが、一時的な保護層は最早存在しなくなるか、または確認できなくなる。換言すれば、保護膜は、例えば、セルの電気化学的サイクルの間におよび／またはセルの電気化学的サイクルに先立って、リチウム金属と合金化できる、またはリチウム金属に拡散、溶解、および／または混合することができる。一時的な保護層は、アノードの最上層を成すポリマー堆積の間のような、他層の堆積の間に、リチウム表面を保護するためのバリア層として機能することができる。さらに、一時的な保護層は、セル組み立ての間またはアノード上の層に溶媒をコーティングするために、リチウム表面に望ましくない反応が生じることなく、リチウム膜を 1 つの処理ステーションから次まで輸送することを可能にできる。

20

30

【0069】

一時的な保護物質層の厚さは、例えば、他のアノードまたはセル層を堆積させるための次の処理の間にリチウムを備える層が必要とする保護を提供するように選択される。いくつかの実施形態において、過剰量の非活物質をセルに付加するとセル重量が増加し、かつエネルギー密度が低下することになるため、層厚は、所望の度合いの保護を提供する一方で、できる限り薄く保つことが望ましい。一実施形態において、一時的な保護層の厚さは、5 から 500 ナノメートルの間、例えば、20 から 200 ナノメートルの間、50 から 200 ナノメートルの間、または 100 から 150 ナノメートルの間とする。

40

【0070】

一時的な保護物質層として用いることができる適切な物質は、銅、マグネシウム、アルミニウム、銀、金、鉛、カドミウム、ビスマス、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、スズ、および白金のような金属を含む。

【0071】

ある場合には、保護層は、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、およびアルゴンによってアノードまたはカソード上に誘起された層のような、プラズマ処理層を含むことができる。いくつかの

50

実施形態において、プラズマ処理層は、アノード表面領域がほぼすべて電流通過過程に関与することを可能にできる。換言すれば、プラズマ処理層は、表面全体にわたって電流密度を均一にし、表面における孔食の量を低減することができる。ある場合には、これらの処理だけで、放電の間に利用できるLiがより多くなるために、サイクル寿命が通常15%から35%向上する。プラズマ表面処理は、実質的に均一な表面形状をつくり出すことによって、より多くのLiをサイクルに利用可能にすることができる。これらおよび他の構造は、2006年4月6日出願の“Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries (水系および非水系両方の再充電可能リチウム電池における電極保護)”と題するAffinitoらの米国特許出願第11/400,025号にさらに詳細に記載されており、参照によりその全体がここに組み込まれる。

10

【0072】

保護膜は、物理的または化学的気相堆積法、押出し、および電気めっきのような、当分野で一般に知られる任意の様々な方法によって堆積させることができる。適切な物理的または化学気相堆積法の例は、限定されることなしに、(抵抗、誘導、放射、および電子ビーム加熱を含むが、それらには限定されない)熱蒸着、(二極、DCマグネトロン、RF、RFマグネトロン、パルス、二重マグネトロン、AC、MFおよび反応性を含むが、それらには限定されない)スパッタリング、化学気相堆積、プラズマ援用化学気相堆積、レーザー援用化学気相堆積、イオンプレーティング、陰極アーク、ジェット気層堆積、およびレーザーアブレーション、を含む。

20

【0073】

本発明は、例えば、活性アノード種としてアルカリ金属(またはその合金)および活性カソード種として硫黄を用いたものを含む、様々な電池に適用可能である。活性アノード種としてリチウムが主に記載されるが、当然のことながら、本明細書において活性アノード種としてリチウムが記載されるところはいずれも、任意の適切なアルカリ金属を用いることができる。当業者は、このことを正しく認識して、かかる使用のためのアルカリ金属を選択することができるであろう。

【0074】

一実施形態において、アノードは、アノード活物質として機能することのできるリチウム金属のようなアノード活物質を備える。リチウム金属は、以下に記載されるように、例えば、リチウム金属箔、または基板上に堆積されたリチウム薄膜の形態とすることができる。

30

【0075】

また別の実施形態において、リチウム含有アノードは、例えば、リチウムスズ合金またはリチウムアルミ合金のような、リチウム合金の形態をとる。リチウム(或いは、また別のアルカリ金属)との合金に用いることができる化合物の付加的な非限定例は、周期律表の第1~17族(例えば、例えば、第2、10、11、12、13、14、および/または15族)からの元素を含む。周期律表の第2族からの適切な元素は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびラジウムを含むことができる。第10族からの適切な元素は、例えば、ニッケル、パラジウム、または白金を含むことができる。第11族からの適切な元素は、例えば、銅、銀、または金を含むことができる。第12族からの適切な元素は、例えば、亜鉛、カドミウム、または水銀を含む。ここに記載されるアノードに用いることができる第13族からの元素は、例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、またはタリウムを含むことができる。用いることができる第14族からの元素は、例えば、炭素、シリコン、ゲルマニウム、スズ、または鉛を含む。用いることができる第15族からの元素は、例えば、窒素、リン、またはビスマスを含むことができる。上述の元素の組み合わせも、用いることができる。加えて、いくつかの事例において、N、O、C、またはリチウムと合金を形成することができ、かつリチウムと合金を形成する前にガス状であり得る他の非金属、を用いることができる。これら

40

50

および他の合金は、2007年6月22日出願の“Lithium Alloy/Sulfur Batteries (リチウム合金/硫黄電池)”と題し、その全体が参照によりここに組み込まれる、米国特許出願第11/821,576号により詳細に記載されている。

【0076】

加えて、当然のことながら、本発明は、活性アノード種としてリチウム層間化合物（例えば、リチウムが間に差し込まれた炭素およびグラファイト）を含む電池にも適用できる。これらのアノードのタイプは、両方とも当分野で非常によく知られている。リチウム層間化合物の例は、Angel lらによる“Non-aqueous electrolyte solvents for secondary cells (二次電池のための非水系電解質溶媒)”と題する米国特許第6,245,465号に記載されている。

10

【0077】

アノードの層さは、例えば、約2から200ミクロンまで変化することができる。例えば、アノードは、200ミクロンより小さい、100ミクロンより小さい、50ミクロンより小さい、25ミクロンより小さい、10ミクロンより小さい、または5ミクロンより小さい、厚さを有することができる。厚さの選択は、所望のリチウム過剰量、サイクル寿命、およびカソードの厚さのような、セル設計パラメータに依存してもよい。一実施形態において、アノード活性層の厚さは、約2から100ミクロンの範囲にある。また別の実施形態において、アノードの厚さは、約5から50ミクロンの範囲にある。また別の実施形態において、アノードの厚さは、約5から25ミクロンの範囲にある。さらにまた別の実施形態において、アノードの厚さは、約10から25ミクロンの範囲にある。

20

【0078】

アノード物質（例えば、リチウムのようなアルカリ金属アノード）を基板に堆積するための方法は、熱蒸着、スパッタリング、ジェット気相堆積、およびレーザーアブレーションのような方法を含むことができる。代わりに、アノードがリチウム箔、またはリチウム箔および基板を備える場合、アノード層を形成するために、当分野で知られるラミネーション工程によって、これらを一緒にラミネートすることができる。

【0079】

本発明の電池のカソードに用いるための適切なカソード活物質は、限定されることなしに、電気活性な遷移金属カルコゲナイド、電気活性な伝導性ポリマーおよび電気活性な硫黄含有物質、およびそれらの組み合わせを含む。本明細書では、用語「カルコゲナイド」は、酸素、硫黄、およびセレンのうち1つまたはそれ以上の元素を含む化合物を指す。適切な遷移金属カルコゲナイドの例は、限定されることなしに、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からなる群から選択された遷移金属の、電気活性な酸化物、硫化物、およびセレン化物を含む。一実施形態において、遷移金属カルコゲナイドは、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、並びに鉄の電気活性な硫化物からなる群から選択される。一実施形態において、カソード活性層は、電気活性な導電性ポリマーを備える。然るべき電気活性な伝導性ポリマーの例は、限定されることなしに、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリチオフエン類、およびポリアセチレン類からなる群から選択された電気活性な導電性ポリマーを含む。好ましい伝導性ポリマーは、ポリピロール類、ポリアニリン類、およびポリアセチレン類である。

30

40

【0080】

いくつかの実施形態において、ここに記載される電気化学セルのカソード活物質として用いるための電気活性な物質は、電気活性な硫黄含有物質を含む。「電気活性な硫黄含有物質」は、本明細書では、任意の形態の硫黄元素を備えるカソード活物質を指し、電気化学的活性は、硫黄原子または部分の酸化または還元と関係する。当分野で知られるように、本発明を実施するのに好ましい電気活性な硫黄含有物質の特質は、広範囲に変化することができる。例えば、一実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、元素状の硫黄を

50

備える。また別の実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、元素状の硫黄と硫黄含有ポリマーとの混合物を備える。このように、然るべき電気活性な硫黄含有物質は、限定されることなしに、原子状硫黄、および硫黄原子と炭素原子とを備えるポリマーであってもなくてもよい有機物質、を含むことができる。適切な有機物質は、ヘテロ原子、伝導性ポリマー部分、複合物質、および導電性ポリマーをさらに備えるものを含む。

【0081】

一実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、硫黄を50重量%より多く備える。また別の実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、硫黄を75重量%より多く備える。さらにまた別の実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、硫黄を90重量%より多く備える。

10

【0082】

当分野で知られるように、本発明の実施に好ましい電気活性な硫黄含有物質の特質は、広範囲に変化することができる。一実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、元素状の硫黄を備える。また別の実施形態において、電気活性な硫黄含有物質は、元素状の硫黄と硫黄含有ポリマーとの混合物を備える。

【0083】

硫黄含有ポリマーの例は、次に記載されるものを含む：Skotheimらの米国特許第5,601,947号および第5,690,702号；Skotheimらの米国特許第5,529,860号および第6,117,590号；並びに、Gorkovenkoらの米国特許第6,201,100号として2001年3月13日に成立した、譲受人が共通の米国特許出願第08/995,122号および国際公開第99/33130号。ポリスルフィドとの連結を備える、他の然るべき電気活性な硫黄含有物質は、Skotheimへの米国特許第5,441,831号；Perichaudらの米国特許第4,664,991号、およびNaoiらの米国特許第5,723,230号、第5,783,330号、第5,792,575号および第5,882,819号、に記載されている。電気活性な硫黄含有物質のさらに別の例は、例えば、次の特許に記載されるようにジスルフィド基を備えるものを含む、Armandらの米国特許第4,739,018号；いずれもDe Jongheらの米国特許第4,833,048号および第4,917,974号；いずれもViscoらの米国特許第5,162,175号および第5,516,598号；およびOyamaらの米国特許第5,324,599号。

20

30

【0084】

本発明のカソード活性層は、約20から100重量%までの電気活性なカソード物質を備えることができる。一実施形態において、カソード活性層における電気活性な硫黄含有物質は、好ましくは、重量がカソード活性層の20%から90%の範囲にある。

【0085】

カソードは、電子伝導率を高めるために、1つまたはそれ以上の導電性の充填材をさらに備えることができる。導電性の充填材は、物質の電気伝導特性を向上させることができ、例えば、カーボンブラック（例えば、Vulcan XC72Rカーボンブラック、Printex XE2、またはAkzo NobelケッチェンEC-600 JD）、グラファイト繊維、グラファイト小線維、グラファイト粉末（例えば、Fluka#50870）、活性炭繊維、カーボン布、非活性化カーボンナノ繊維、を含むことができる。他の限定されない導電性の充填材の例は、金属被覆ガラス粒子、金属粒子、金属繊維、ナノ粒子、ナノチューブ、ナノワイヤ、金属薄片、金属粉末、金属繊維、金属メッシュを含む。いくつかの実施形態において、導電性の充填材は、導電性ポリマーを含むことができる。然るべき電気活性な導電性ポリマーの例は、限定されることなしに、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリチオフェン類およびポリアセチレン類からなる群から選択された電気活性な電子伝導性ポリマーを含む。導電性の充填材として当業者に知られた他の導電物質も用いることができる。もし存在する場合、プライマー層における導電性充填材の量は、（例えば、プライマー層を乾燥および／または硬化した後に）プライマー層の、例えば、20～80重量%の範囲で存在することができる。

40

50

【0086】

上述のように、カソードは、バインダーを備えることもできる。バインダー物質の選択は、カソードにおける他の物質に対して不活性でさえあれば、幅広く変化してもよい。ある場合には、結合は、（例えば、電解質溶媒が、電池動作の間にカソードに偏在するように）特定の電解質溶媒を溶媒和する能力に基づいて選択することもできる。有用なバインダーは、電池電極の複合物質を容易に処理することが可能な、通常はポリマーであり、電極製造の当業者に広く知られている。有用なバインダーの例は、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標））、ポリフッ化ビニリデン（ PVF_2 、 PVdF 、ポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ PVdF-HFP ））、エチレン・プロピレン・ジエン（ EPDM ）ゴム、ポリエチレンオキシド（ PEO ）、UV硬化性アクリル酸塩、UV硬化性メタクリル酸塩、および熱硬化性ジビニルエーテル、などを含む。バインダーの量は、もし存在するならば、プライマー層の20-80wt%の範囲で存在することができる。

10

【0087】

カソード層は、当分野で知られた方法によって調製することができる。例えば、適切な一方法は、次のステップを備える：（a）ここに記載されるような、電気活性な硫黄含有物質を液体媒質に分散または懸濁させること、（b）随意的に、ステップ（a）の混合物に導電性の充填材および／またはバインダーを加えること；（c）電気活性な硫黄含有物質を分散させるために、ステップ（b）により生じた組成物を混合すること；（d）ステップ（c）により生じた組成物を適切な基板上に成型すること；および（e）カソード活性層を提供するために、ステップ（d）により生じた組成物から一部またはすべての液体を除去すること。

20

【0088】

ここに記載される電池は、いくつかの実施形態において、電気活性な物質を堆積させる担体として好ましい、1つまたはそれ以上の基板を含むことができる。基板は、電池製造の間に、リチウム薄膜アノードを取り扱うための安定性も提供することができる。さらに、導電性基板の場合、基板は、アノードの至るところで発生する電流を効率的に収集すること、および外部回路に通じる電気接点を取り付けるための有効な表面を提供ことに役立つ電流コレクターとしても機能することができる。広範な導電性担体が当分野で知られている。適切な導電性担体は、限定されることなしに、金属箔（例えば、アルミ箔）、ポリマー膜、金属化ポリマー膜（例えば、アルミニウム処理ポリエステル膜のような、アルミニウム処理プラスチックフィルム）、導電性ポリマー膜、導電性コーティングしたポリマー膜、導電性金属コーティングした導電性ポリマー膜、および導電性粒子を分散させたポリマー膜、を含んだものを含む。本発明のいくつかの実施形態において、導電性担体は、アルミニウム、銅、およびニッケルのような導電性金属を備えることができる。他の導電性担体は、例えば、エキスパンドメタル、金属メッシュ、金属グリッド、エキスパンドメタルグリッド、メタルウール、炭素繊維布、炭素織りメッシュ、不織炭素メッシュ、および炭素フェルトを含むことができる。しかし、当然のことながら、いくつかの実施形態では、アノードおよび／またはカソードのための基板は必要ではない。例えば、もし活性アノード物質層が（例えば、リチウム箔の形態で）自立していれば、活性アノード物質のための基板は存在しなくてもよい。

30

40

【0089】

本開示に伴う図は図式的に過ぎず、実質的に平坦な電池配置を示している。当然のことながら、本発明の原理を用いて、任意の電池配置を任意の構成に組み立てることができる。例えば、図1に関連して、アノード活物質層10は、構成要素20および24を示したのと反対側を、構成要素20および24と類似または同一の一組を用いて覆うことができる。この配置では、鏡面が該電極を通る実質的な鏡像構造が作り出される。これは、例えば、アノード活物質層10の両側を構造24、26、および30（または、代わりの配置では本明細書の他の図に示された層状構造）が取り囲んだ「巻いた」電池構成の場合であろう。巻いた配置、またはアノードとカソードとの機能性が交互する多層を含む他の配

50

置では、構造は、アノード、電解質、カソード、電解質、アノードなどを含み、各々の電極は、本開示のいずれかの部分に記載されるように、ポリマー層を含むことができる。もちろん、かかる組み立ての外側の境界には、「端子」アノードまたはカソードが存在することになる。かかる層または巻いた構造を相互接続するための回路は、当分野でよく知られている。

【0090】

次の例は、本発明のいくつかの実施形態を説明する意図を有するが、しかしそれらは限定的と解釈されるべきではなく、本発明の全範囲を実証するものでもない。

【実施例】

【0091】

10

(実施例1)

リチウムアノードを含む電池のためのゲルポリマー電解質の合成

8.9 gの電解質（ジメトキシエタン（40%）、ジオキソラン（40%）、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（16%）、硝酸リチウム（4%））、1 gの1-メトキシ-2-（4-ビニルフェニル）メトキシエタンモノマー、0.1 gのジビニルベンゼン架橋剤、および0.01 gのAIBN、を混合することによってゲルポリマー電解質を形成した。混合物を50°Cで39時間加熱し、透明なゲルポリマー電解質を得た。この電解質は、5.2 mSのイオン導電率を有した。

【0092】

(実施例2)

20

リチウムアノードを含む電池のためのゲルポリマー電解質の合成

混合物を100°Cで6分間加熱したことを除いて実施例1に記載された方法を用いて、ゲルポリマー電解質を形成した。この電解質は、5.1 mSのイオン導電率を有した。

【0093】

(実施例3)

低／ゼロポリスルフィド溶解度の電解質を有するセル

65 wt %のジエトキシメタン（DEM）、33 wt %のリチウムイミド塩、および2 wt %のLiNO₃の混合物を形成した。上記の電解質（7.6 g）を、標準設計のセル（73 wt %硫黄、16 wt %カーボンX E 2、6 wt %カーボンケッチェンブラックおよび5 wt %ポリエチレンを含むカソード、リチウム金属アノードおよびセパレータ）に加えた。セルを50 mAで2.5 Vまで充電し、50 mAで1.7 Vまで放電することにより動作させた。10サイクル後に第1組のセルを分解した。LiアノードのESM像は、よく密集した金属リチウム堆積物を示した。加えて、第1組のセルは、膨張しなかった。第2組のセルを、+50°Cで140時間サイクルさせた。第2組のセルは、ガス発生が見られなかった。

30

【0094】

この例は、（比較例3に記載した方法によって形成された）ポリスルフィド溶解度が相対的に高い電解質を有するセルに比べて、ゼロポリスルフィド溶解度が相対的に低い／ゼロの電解質を配置したセルは、アノードのサイクル能力が向上し、ガス発生が少なかったことを示す。

40

【0095】

(比較例3)

ポリスルフィド溶解度が高い電解質を有する電気化学セル

ポリスルフィド溶解度が相対的に低い電解質を用いなかったことを除いて実施例3に記載されたものと同様のセルを形成した。代わりに、セルを満たすために、DME/DOL（1:1 w/w）、16 wt %リチウムイミド、および4%硝酸リチウムを含む電解質を用いた。

【0096】

実施例3に記載された方法を用いてセルを動作させた。4サイクルの後に、セルが11 mmから17.5 mmに膨張し、サイクルを停止した。セルを分解したところ、Liアノ

50

ード上に多くの粉末状堆積物が見られた。加えて、+50℃でサイクルさせたセルは、第1サイクル後にガスを発生した。

【0097】

(実施例4)

カソードに5wt%ポリフッ化ビニリデンを含む電気化学セル

この例は、ポリフッ化ビニリデンを全体に取り込んで含むカソードを製造する方法を示す。

【0098】

カソードの基準配合における5wt%ポリエチレン粉末を5wt%ポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(化学式 $\{-CH_2-CF_2-\}_x-\{CF_2-CF(CF_3)-\}_y$)を有するPVdF-HFP)(Kynar 2801)で置き換えることによって、カソードを作製した。カソードの配合は、PET/Al基板上の73wt%硫黄、16wt%XE2(Degussa社製造の超高表面積カーボンブラックグレード)、6wt%ケッチェンブラック(Akzo Nobel社製造の高表面積カーボンブラックグレード)、および5wt%Kynarであり、 1.58mg S/cm^2 とした。PET/Al基板を6μmのPETから形成して、これを担体として用い、一方の面は500Åのアルミニウムを被覆し、担体の他方の面は、カソード活物質を密着させるために用いる、Rexam社が作製した3μm厚のカーボン/EEAベースのプライマーを被覆した。アノードとして2milのリチウムを用いて、角柱セルを作製した。7.6gのDOL/DMEベースの電解質(45.4wt%DOL、45.4wt%DME、4wt%LiTFSI、3.8wt%LiNO₃、1wt%グアニジン硝酸塩および0.4wt%ピリジン硝酸塩)でセルを満たした。

【0099】

図7および8に示されるように、セルは、充電終了時および放電終了時のそれぞれにおける開回路電圧が比較例4に比べてより低い緩和を示した。これは、カソードにポリフッ化ビニリデンを含まないものに比べて、セル分極が少なかったことを示唆し、ポリフッ化ビニリデンをカソードに含むセルでは、不溶性ポリスルフィドの発生がより少なかったこと、または、アノードと電解質(または電解質中の種)との反応の程度がより低かったことを意味する。

【0100】

(比較例4)

カソードに5wt%のポリエチレンを含む電気化学セル

5wt%のポリエチレンを分散して含む基準カソードを有する対照セルを作製した。カソードの配合は、標準的なRexam/Al/PET基板上の73wt%硫黄、16wt%XE2、6wt%ケッチェンブラック、および5wt%Kynarであり、 1.58mg S/cm^2 とした。2つのカーボンブラック粉末を、最初に50%の速度で20分間(媒質なしに)ボールミル粉碎した。硫黄およびPEをイソプロピルアルコール(IPA)と混合し、粉碎機において高速(350rpm)で15分間粉碎した。速度を100rpmに下げ、次にカーボンを加えてさらに5分間粉碎を続け、粉末を分散させて懸濁液を作製した。次に、粉碎機を300rpmで5分間にわたって排出させた。次に、スロットダイを用いてRexam/Al/PET基板上に懸濁液をコーティングした。200~350°Fに設定した10フィートの赤外線および対流組み合わせ炉でスラリーを乾燥させた。

【0101】

(実施例5)

カソードにwt%のポリフッ化ビニリデンを含む電気化学セル

この例は、カソード全体に取り込んだポリフッ化ビニリデンを含むまた別の電池の製造について示す。

【0102】

10wt%Kynarを用いたことを除いて実施例4に記載された方法を用いてカソ

ードを作製した。カソードの配合は、68 wt % 硫黄、16 wt % XE2、6 wt % ケッチェンブラック、および10 wt % Kynarであった。2 milのリチウムをアノードとして用いて角柱セルを作製した。7.6 gのDOL/DMEベースの電解質（45.4 wt % DOL、45.4 wt % DME、4 wt % LiTFSI、3.8 wt % LiNO₃、1 wt % グアニジン硝酸塩および0.4 wt % ピリジン硝酸塩）でセルを満たした。

【0103】

図7および8に示されるように、このセルの充電終了時および放電終了時における開路電圧は、（5 wt % Kynarを用いた）実施例4のセルに比べてより低い緩和を示し、これは、このセルの分極が、実施例4および比較例4と5のセルに比べて、さらにい

10

【0104】

（比較例5）

カソードに10 wt %のポリエチレンを含む電気化学セル

10 wt %のポリエチレンを分散して含む基準カソードを用いて、対照セルを作製した。カソードの配合は、68 wt % 硫黄、16 wt % XE2、6 wt % ケッチェン、および10 wt % ポリエチレンであった。

【0105】

（実施例6）

アノードにポリマー層を堆積させ、カソードを付加するのに先立って該ポリマー層を第1の電解質溶媒に暴露することによって形成した電気化学セル

20

この例は、アノードのポリマー層を堆積させて、次にカソードおよび第2の電解質溶媒を付加するのに先立って（該ポリマー層を含む）アノードを第1の電解質溶媒に暴露することによる電気化学セルの作製について示す。

【0106】

電流コレクターとして用いる1000オングストローム厚のインコネル層を被覆したPET基板上にリチウム層を真空蒸着することによって、50 μm厚のLiアノードを作製した。リチウム層の厚さは25 μmであった。次の手順を用いて、Liアノードにポリマーをコーティングした。

【0107】

ポリマー層を形成するために、物質の混合物を配合し、Mayer Rod技術を用いてLiアノード表面上にコーティングした。混合物は、グリシジルイソブチルエーテル73%モノマー、ビスフェノールF 25%架橋剤、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩 2%光開始剤、およびSiO₂ (TS-720) 3.5%、並びに上部に加えて充填材および増粘剤として用いたポリ（エチルビニルエーテル）5%を含んだ。次に、コーティング混合物を硬化させるために、コーティングしたアノードをUV光にさらした。硬化させた結果、ポリマー膜は25 μmの厚さになった。

30

【0108】

ポリマー層を含むアノードを、ジブチルエーテル（例えば、第1の電解質）に2時間暴露した。2時間後に、ポリマー膜はジブチルエーテル溶媒で膨潤した；すなわち、ポリマー膜は溶媒を吸収した。ポリマーは、溶媒を約40 wt % 含んでいた。

40

【0109】

カソードを調製するために、73 wt %の元素状硫黄、16 wt %の第1の導電性カーボン色素、PRINTEX（登録商標）XE-2、6 wt %の第2の導電性色素、Carbon Ketjen Black（登録商標）、および5 wt %のポリエチレン粉末をイソプロパノールに分散させた混合物を、12ミクロン厚のAl箔基板のカーボン含有プライマー層を有する一方の面にコーティングした。コーティングしたカソード活性層を乾燥させた後に、測定された膜厚は約50ミクロンであった。硫黄の表面負荷は、1.58 mg/cm²であった。

【0110】

50

L i - S の電気化学セルを、上述のアノードおよびカソードを用いて組み立てた。組み立てに先立って、 $16\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質T o n e n セパレータをアノードとカソードとの間に配置した。電極の活性表面積は、 16.6 cm^2 であった。カソードおよび多孔質セパレータを、 $84\text{ wt}\%$ の1, 2-ジメトキシエタンおよび $16\text{ wt}\%$ の塩-リチウム=ビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)(例えば、第2の電解質溶媒)で満たした。第2の電解質溶媒の総量は、 0.2 g であった。

【0111】

ジブチルエーテルはポリスルフィドを溶解させず、ポリスルフィドを含む1, 2-ジメトキシエタン溶液と非混和性であるので、この特定の電気化学セルのための第1および第2の電解質溶媒を選んだ。従って、第1および第2の電解質は、この電気化学セルで区分化されることが予想された。

10

【0112】

電気化学セルを、 6.6 mA の電流で 1.7 V まで放電させ、それより 4.1 mA の電流で 2.7 V まで充電した。

【0113】

図9は、この電気化学セルの性能を、比較例6に記載した対照セルと比較して示したプロットである。充電終了時に、電圧が急峻に上昇する代わりに、電圧が平坦になる(線82)電気化学セル(例えば、対照セル、電解質の区分化なし)は、ポリスルフィドの往復が激しいことを示す。往復が激しい電気化学セルは、概して完全に充電することができなかった。それと対照的に、ポリスルフィド溶解度が低い溶媒を有する電気化学セルでは、充電が電圧制御されて、セル充電が完了したとき急峻な電圧増加(線80)を示した。これは、(例えば、硝塩がなくても)ポリスルフィドの往復が抑制されたことを意味する。ポリスルフィドの往復を低減することは、ポリスルフィド溶解度が低い溶媒を備える二相システムにとって重要かつ期待される機能である。電圧制御された充電(往復の抑制)を観測することは、二相溶媒の手法の原理を示す重要な証拠となる。

20

【0114】

それ故に、これらのデータは、二相溶媒の手法が有効なアノード保護層として機能することを示す。

【0115】

(比較例6)

比較例として、L i アノードをジブチルエーテル溶媒で膨潤するポリマーで覆わないことを除いて、実施例6に記載されたものと同じ電気化学セルを形成した。電気化学セルに、単一の溶媒、 $84\text{ wt}\%$ の1, 2-ジメトキシエタンおよび $16\text{ wt}\%$ の塩-リチウム=ビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)(例えば、第2の電解質溶媒)を満たした。かかる電気化学セルでは、いかなる溶媒の区分化も予測されなかった。

30

【0116】

電気化学セルを、 6.6 mA の電流で 1.7 V まで放電させ、次に 4.1 mA の電流で 2.7 V まで充電した。

【0117】

本発明のいくつかの実施形態が、本明細書に記載かつ説明される一方で、当業者は、ここに記載される機能を実行する、および／または結果および／または1つまたはそれ以上の利益を得るための様々な他の手段および／または構造を容易に想起するであろうが、かかる変更および／または修正の各々は、本発明の範囲内と見做される。より一般的に、当業者は、ここに記載されるすべてのパラメータ、寸法、物質、および構成が、例として示されたこと、実際のパラメータ、寸法、物質、および／または構成は、本発明の教えを利用する具体的な1つまたは複数の応用に依存することを容易に認識するであろう。当業者は、ここに記載される本発明の具体的な実施形態に対する多くの等価物を認識するであろうし、または日常的にすぎない実験により確認できるであろう。従って、当然のことながら、前述の実施形態は、単に例として示したものであり、添付の請求項およびその等価物の範囲内において、本発明を具体的な記載および請求内容とは異なるやり方で実施するこ

40

50

ともできる。本発明は、ここに記載される個々の特徴、システム、物品、物質、キット、および／または方法に関する。加えて、2つまたはそれ以上のかかる特徴、システム、物品、物質、キット、および／または方法の任意の組み合わせは、かかる特徴、システム、物品、物質、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。

【0118】

ここに定義されて用いられるすべての定義は、辞書にある定義、参照により組み込まれる文献にある定義、および／または定義された用語の通常の意味に優先すると理解されるべきである。

【0119】

ここで明細書および請求項に用いられる不定冠詞「1つの(a)」および「1つの(an)」は、明確に逆の指示がなければ、「少なくとも1つの」と理解されるべきである。

【0120】

ここで明細書および請求項に用いられる語句「および／または」は、そのように結合された要素、すなわち、ある場合には接続的に存在し、他の場合には離接的に存在する要素の「いずれかまたは両方」を意味すると理解されるべきである。「および／または」を用いてリストされる多数の要素も同じように、すなわち、要素の「1つまたはそれ以上」がそのように結合されると解釈されるべきである。「および／または」節により具体的に指示される要素以外に、他の要素も具体的に指示される要素との関係の有無によらず随意的に存在することができる。それ故、非限定の例として、「Aおよび／またはB」への言及は、「を備える」のような非限定的言語とともに用いられるとき、一実施形態では（随意的にB以外の要素を含んで）Aのみ；また別の実施形態では（随意的にA以外の要素を含んで）Bのみ；さらにまた別の実施形態では（随意的に他の要素を含んで）AおよびBの両方；などを指すことができる。

【0121】

ここで明細書および請求項に用いられる「または」は、上述のように定義された「および／または」と同じ意味を有すると理解されるべきである。例えば、リストにおける項目を分離するとき、「または」或いは「および／または」は包含的である、すなわち、多数の或いはリストの要素のうち、1つ以上も含めて少なくとも1つ、および随意的にリストにない付加的な項目を包含すると解釈されるべきである。「のただ1つ」、または「のまさに1つ」、或いは、請求項に用いられる場合の「からなる」のような、明確に逆を指示する用語のみが、多数の或いはリストの要素のうちまさにただ1つを包含することを指すことになる。一般に、ここで用いられる用語「または」は、「いずれか」、「のうち1つ」、「のうちただ1つ」、または「のうちまさに1つ」のような排他性に係わる用語が先行するときには、排他的選択肢（すなわち、1つまたはその他、但し両方ではない）を単に指示するとして解釈されるべきである。「本質的にからなる」は、請求項に用いられるとき、特許法の分野で用いられる通常の意味を持つものとする。

【0122】

ここで明細書および請求項に用いられるように、1つまたはそれ以上の要素のリストに関する語句「少なくとも1つ」は、要素のリストにおける任意の1つまたはそれ以上から選択される少なくとも1つを意味するが、要素のリスト内に具体的に挙げられた各々かつすべての要素のうちの少なくとも1つを必ずしも含まず、要素のリストにおける要素の任意の組み合わせを除外しない、と理解されるべきである。この定義は、具体的に指示される要素との関係によらず、語句「少なくとも1つ」が言及する要素のリスト内において具体的に指示された要素以外の要素が随意的に存在することも可能にする。従って、非限定の例として、「AおよびBのうち少なくとも1つ」（または、等価的に、「AまたはBのうち少なくとも1つ」、或いは、等価的に「Aおよび／またはBのうち少なくとも1つ」）は、一実施形態において、Aを1つとしてそれ以上を随意的に含み、Bは存在しない（さらにB以外の要素を随意的に含む）少なくとも1つ；また別の実施形態において、Bを1つとしてそれ以上を随意的に含み、Aは存在しない（さらにA以外の要素を随意的に含

む) 少なくとも 1 つ; さらにまた別の実施形態において、A を 1 つとしてそれ以上を随意的に含む少なくとも 1 つ、および B を 1 つとしてそれ以上を随意的に含む (さらに他の要素を随意的に含む) 少なくとも 1 つ; などに言及することができる。

【 0 1 2 3 】

明確に逆のことが指示されなければ、1つより多くのステップまたは行為を含む、本明細書に請求される任意の方法のステップまたは行為の順序は、必ずしも該方法のステップまたは行為が列挙された順序に限定されるものではないことも理解されるべきである。

【 0 1 2 4 】

上記の明細書のみならず請求項において、「備える」、「含む」、「支持する」、「有する」、「伴う」、「保持する」、「からなる」などのすべての移行句は、非限定的、すなわち、含むが限定されないことを意味する、と理解されるべきである。移行句「からなる」および「本質的にからなる」だけは、米国特許庁審査手続便覧 第2111.03節に示されるように、クローズドまたはセミクローズド移行句とすべきである。

10

【 図 1 】

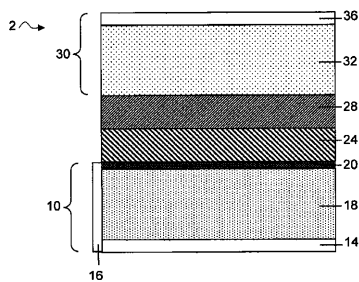


FIG. 1

【図 3】

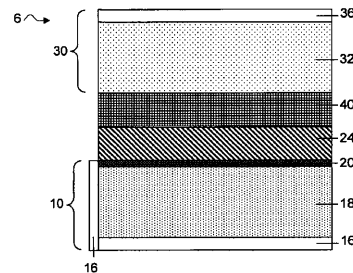


FIG. 3

【図 2】

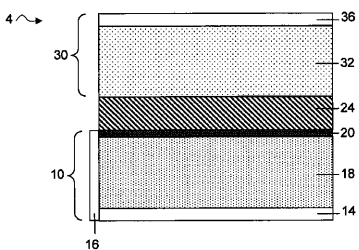


FIG. 2

【図 4】

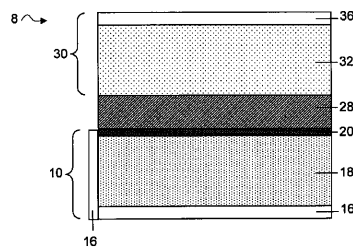


FIG. 4

【図 5】

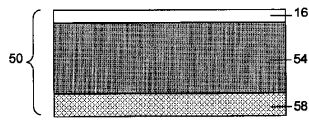


FIG. 5

【図 6】

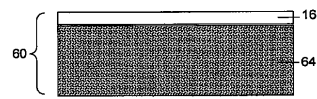


FIG. 6

【図 7】

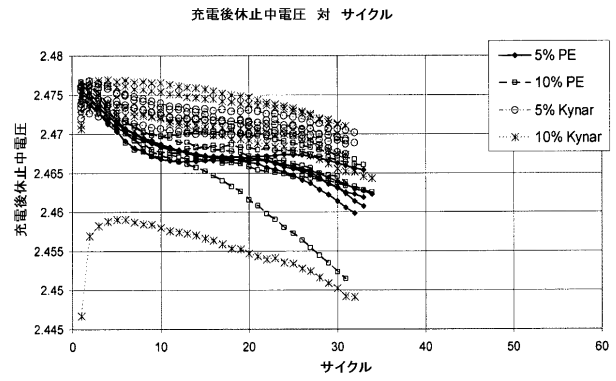


FIG. 7

【図 8】

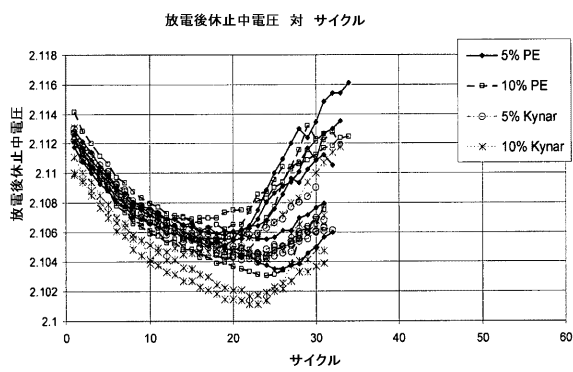


FIG. 8

【図 9】

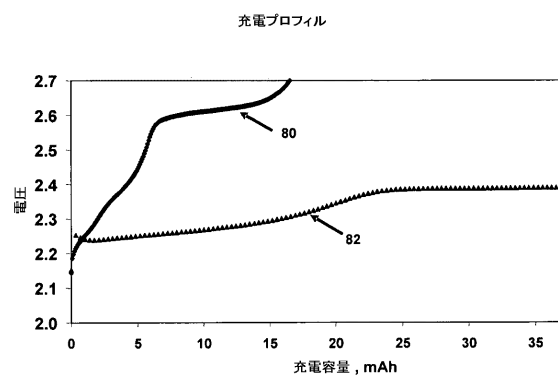


FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2007/024805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/16 H01M4/02		
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) H01M		
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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 961 672 A (SKOTHEIM TERJE A [US] ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) examples 3-5	1,2,6,8, 9,13,14, 17, 19-21, 37-39,44
X	EP 1 178 555 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 6 February 2002 (2002-02-06) paragraph [0031]; examples 1-7	1,2,6,8, 9,13,14, 17, 19-21, 37-39,44
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 May 2008		03/06/2008
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 Fitzpatrick, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/024805**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; It is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US2007 /024805

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II:2

Claims Nos.:

The subject matter of the current application refers to a lithium battery including an electrolyte comprising at least two solvents. These solvents should be such that in use there is a partitioning of the solvents to respective electrodes and whereby the solvent which partitions to the cathode reacts adversely with the anode. The prior art however abounds with lithium batteries comprising an electrolyte including multiple solvents. These solvents by virtue of simply being different always have different physical, chemical and electrochemical characteristics including, and merely by way of example, different dielectric constants. In use, i.e. when current flows, there will thus invariably be a certain partitioning i.e. one solvent will preferentially be attracted toward a specific electrode. Moreover, all lithium battery solvents react to a greater or lesser degree with the Li anode in view of the latter's high oxidative potential. This is indeed necessary to form a protective layer which protects lithium from spontaneous dissolution. This protective layer does however influence the response characteristics of the battery and as such can also be considered to be an adverse reaction. This is the reason indeed that the lithium battery field is littered with attempts to alleviate the effects of this layer, by providing, for example, specific coatings which moderate the lithium electrode dissolution but which allow lithium ion passage therethrough.

With the above in mind, the initial phase of the search revealed a very large number of documents relevant to the issue of novelty. So many documents were retrieved that it is impossible to determine which parts of the claims may be said to define subject-matter for which protection might legitimately be sought (Article 6 PCT). For these reasons, the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search.

The search was thus limited to the specific manners in which this partitioning phenomenon is enhanced in the current application, namely via:

- (i) The type of polymer gel layer of claim 7
- (ii) The type of separator of claim 10
- (iii) The solubility ratio of claim 13
- (iv) The immiscible solvents of claims 15
- (v) The type of anode and/or cathode polymer layer of claims 17,18 or 21

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US2007/024805

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2)PCT declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/024805

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5961672	A	05-10-1999	NONE	
EP 1178555	A	06-02-2002	CN 1336696 A	20-02-2002
			JP 2002075446 A	15-03-2002
			US 2002045102 A1	18-04-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
H O 1 M 4/136 (2010.01)	H O 1 M	4/02	1 0 6	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M 4/1395 (2010.01)	H O 1 M	4/02	1 1 2	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バージェス, キャシー
アメリカ合衆国 アリゾナ 8 5 7 3 0, トゥーソン, イー. ルシル ドライブ 9 9 8 0

(72)発明者 コバレフ, イゴール
アメリカ合衆国 アリゾナ 8 5 7 1 0, トゥーソン, エヌ. パンタノ ロード 6 0 0,
ナンバー 5 2 7

(72)発明者 スコルディリスーケリー, シャリクリー
アメリカ合衆国 アリゾナ 8 5 7 4 8, トゥーソン, イー. ワイルドファイアー ドライ
ブ, 1 0 5 4 1

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK05 AL06 AL11 AL12 AM02 AM04 AM07 AM16 BJ12
CJ11 CJ22 DJ08 DJ12 DJ16 EJ03 EJ05 EJ07 EJ08 HJ01
5H050 AA07 BA16 BA18 CA11 CB07 CB11 CB12 DA03 DA09 EA01
EA12 EA15 FA02 FA12 FA17 FA18 GA11 GA22 HA01 HA12