

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3722797号
(P3722797)

(45) 発行日 平成17年11月30日(2005.11.30)

(24) 登録日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 4/02
HO 1 M 4/04
HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/62
HO 1 M 10/40

HO 1 M 4/02 B
HO 1 M 4/02 C
HO 1 M 4/02 D
HO 1 M 4/04 A
HO 1 M 4/58

請求項の数 24 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-516840 (P2002-516840)
(86) (22) 出願日 平成13年7月24日(2001.7.24)
(65) 公表番号 特表2004-505430 (P2004-505430A)
(43) 公表日 平成16年2月19日(2004.2.19)
(86) 国際出願番号 PCT/CA2001/001063
(87) 国際公開番号 W02002/011217
(87) 国際公開日 平成14年2月7日(2002.2.7)
審査請求日 平成16年6月23日(2004.6.23)
(31) 優先権主張番号 60/221,955
(32) 優先日 平成12年7月31日(2000.7.31)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 09/906,091
(32) 優先日 平成13年7月17日(2001.7.17)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 399038295
エレクトロヴァヤ インコーポレーテッド
カナダ国, オンタリオ州 エル5 ジェイ
1 ケイ9, ミシソーガ, ロイヤル ウィン
ザー ドライブ 2645
(74) 代理人 100073184
弁理士 柳田 征史
(72) 発明者 ダスガプタ, サンカー
カナダ国 エル5 ジェイ 1 ケイ9 オン
タリオ州 ミシソーガ ロイヤル ウィン
ザー ドライブ 2645 ケアオブ エ
レクトロフェール インコーポレイテッド

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム蓄電池用電解質含有粒体電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極において、

接着性の表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと混合された、電気活性粒子の混合物であって、前記接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントは接着により相互連結され、前記電気活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は集電体と不活性な多孔質高分子材セパレータとの間に配置されるものである混合物、
を備えることを特徴とする集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項2】

前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントが長さ及び1 μmより小さい断面直径を有し、前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントの前記断面直径の前記長さに対する比が1:5から1:100の間の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

10

20

【請求項 3】

前記電気活性粒子がさらに7重量%より少ない量のファインカーボンと混合されていることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 4】

前記接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントがポリフッ化ビニリデン共重合体及びポリオレフィン重合体の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1つの高分子材で作成されていることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 5】

前記第1の解離可能なリチウム化合物が前記第2の解離可能なリチウム化合物と同じであることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

10

【請求項 6】

前記第1の解離可能なリチウム化合物が前記第2の解離可能なリチウム化合物とは異なることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 7】

前記第1の解離可能なリチウム化合物及び前記第2のリチウム化合物が、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF_6)、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiSbF_6)及びリチウムトリフレート(LiCF_3SO_3)からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

20

【請求項 8】

前記非水性溶液が有機炭酸塩または有機炭酸塩の混合物を含むことを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 9】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが2つの対向する面を有することを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

30

【請求項 10】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが複数の層を有することを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 11】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが一对の対向する面を有し、前記対向する面の内の少なくとも1つが前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと同じ高分子材を含む多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜で被覆されていることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

40

【請求項 12】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜がさらに前記不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔の壁面を被覆し、よってある程度充填された細孔を生じていることを特徴とする請求項11記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項 13】

前記粒子混合物に含まれる前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントが

50

前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜に接着により張り付き得ることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項14】

前記混合物内の前記電気活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションが
おこり得る、負活性粒子であることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項15】

前記負活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおこり得る、炭質
粒子であることを特徴とする請求項14記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパ
レータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。 10

【請求項16】

前記電気活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおこり得る、正
活性粒子であることを特徴とする請求項1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパ
レータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

【請求項17】

前記正活性粒子が、リチウム化遷移金属酸化物の粒子、遷移金属酸化物のリチウム化固
溶体の粒子及びリチウム化遷移金属硫化物の粒子からなる群から選ばれることを特徴とす
る請求項16記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電
池のための粒体電極。 20

【請求項18】

リチウム蓄電池において、

i) 負極用集電体、

ii) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン
伝導性高分子材電解質フィラメントと混合された負活性粒子の第1の混合物を含む粒体負
極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメン
トは接着により相互連結され、前記負活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電
解質フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を
形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸
させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記負極用の前記集電体に隣接して配
置されるものである負極、 30

iii) 不活性な多孔質高分子材セパレータ、及び

iv) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン
伝導性高分子材電解質フィラメントと混合された正活性粒子の第2の混合物を含む粒体正
極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメン
トは接着により相互連結され、前記正活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電
解質フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を
形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸
させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記不活性な多孔質高分子材セパレー
タと前記正極用の集電体との間に配置されるものである正極、 40
を備えることを特徴とするリチウム蓄電池。

【請求項19】

リチウム蓄電池において、

i) 負極用集電体、

ii) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン
伝導性高分子材電解質フィラメントと混合された負活性粒子の第1の混合物を含む粒体負
極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメン
トは接着により相互連結され、前記負活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電
解質フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を
 50

形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記負極用の前記集電体に隣接して配置されるものである負極、

iii) 不活性な多孔質高分子材セパレータであって、前記不活性な多孔質高分子材セパレータは一对の対向する面を有し、前記対向する面の内の少なくとも1つは前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと同じ高分子材を含む多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜で被覆されているものであるセパレータ、及び

iv) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと混合された正活性粒子の第2の混合物を含む粒体正極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントは接着により相互連結され、前記正活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記不活性な多孔質高分子材セパレータと前記正極用の集電体との間に配置されるものである正極、
を備えることを特徴とするリチウム蓄電池。

【請求項20】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜はさらに前記不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔の壁面を被覆し、よってある程度充填された細孔を生じていることを特徴とする請求項19記載のリチウム蓄電池。

【請求項21】

前記第1及び第2の粒子混合物に含まれる前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントが前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜に接着により張り付き得ることを特徴とする請求項19記載のリチウム蓄電池。

【請求項22】

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが複数の層を有することを特徴とする請求項19記載のリチウム蓄電池。

【請求項23】

集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電のための粒体電極を集成する方法において、

i) 接着性表面を有し、第1の解離可能なリチウム化合物を含有し、アスペクト比が1:5から1:100の間の範囲にある、柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントを提供する工程、

ii) 電気活性粒子を提供し、前記電気活性粒子を前記第1の解離可能なリチウム化合物を含有しかつ接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと混合し、よって前記電気活性粒子が前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントに付着しているマット状層を得る工程であって、前記マット状層は空孔を有するものである工程、

iii) 前記工程ii)で得られた前記マット状層を前記集電体と前記不活性な多孔質高分子材セパレータとの間に配置する工程、及び

iv) 前記工程iii)に引き続いて、第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性有機溶液を前記マット状層に含浸させる工程、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項24】

電子伝導性ファインカーボン粒子がさらに前記電気活性粒子と混合されることを特徴とする請求項23記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電のための粒体電極を集成する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

関連出願へのリファレンス

本出願は2000年7月31日に出願された米国仮特許出願第60/221,955号の恩典を主張する。

【 0 0 0 2 】

発明の分野

本発明は電気化学単電池に関し、さらに詳しくは、リチウムイオン電気化学蓄電単電池に関する。

【 0 0 0 3 】

発明の背景

リチウム蓄電池は、高エネルギー密度が必要な用途で利用されることが多い。リチウム電池は1個のリチウム電気化学単電池から構成され得るが、より普通には、直列または並列に、あるいは直並列に接続されたいくつかのリチウム電気化学単電池からなる。

【 0 0 0 4 】

リチウム電気化学単電池は、円筒容器に包装されていることが多く、また、ボタン形電池や、多層高分子材積層フィルムに密閉包装された、ときに薄型電池と称される、積層形電池もある。

【 0 0 0 5 】

リチウム電気化学単電池の負極の電気活性粒子は通常、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、黒鉛粒子または同様の性質をもつ炭質粒子であるが、必須ではない。リチウムの可逆的インターカレーションがおり得るその他の粒状物質は負活性粒子としても利用できる。ある条件の下におかれた金属リチウムまたはリチウム合金も負極材料として用いることができる。リチウム蓄電池の正極に最も普通に用いられる電気活性粒子はリチウム化遷移金属酸化物または硫化物の粒子であるが、構造内でリチウムの可逆的インターカレーションがおり得るその他のいかなる類似物質も用いることができる。リチウム単電池の電解質は、非水性液体または可動または解離可能なリチウムイオンを含有する高分子材であるか、あるいはリチウムイオン単電池の動作温度において液体である、リチウム塩含有ガラス質材料とすることができる。リチウム単電池の電解質は、リチウムイオンに対しては伝導性であるが、電子に関しては絶縁物である。リチウム電気化学単電池の電極は通常、何らかの形態のセパレータにより互いに分離されている。適切な電極に隣接して配置された負及び正集電体が、リチウムイオン電気化学単電池の充放電のための電気リードを提供する。

【 0 0 0 6 】

リチウム電気化学単電池または電池の電解質は、明白な理由で、単電池の動作において重要な役割を有し、したがって、リチウム電池に利用される電解質には多くのタイプが知られている。電解質は、リチウム塩を溶解させた、非水性有機液体とすることができる。液体電解質の利点は、リチウムイオンの易動度が通常は固体内より液体内で高いことであるが、有機液体は、容器に穴があくかまたは容器が損傷した場合に、浸出により失われ得る。有機液体は有機炭酸塩または有機炭酸塩の混合物であることが多いが、必要な特性を有するその他の有機化合物が多く知られている。よく利用される電解質の別の形態は、例えば、1995年7月25日にシャックル(Shackle)等に発行された米国特許第5,436,091号の明細書に説明されるような、解離可能なリチウム化合物を含有する固体高分子材層である。そのような高分子材電解質層は電極セパレータの役割を果たすことも多いことに注意されたい。電解質のまた別の形態においては、不活性な多孔質高分子材と硬化性または重合性の吸収剤ゲル化合物とが組み合わせられ、この組合せに、吸収剤ゲル化合物の重合前または重合後に、リチウム塩を含有する有機液体が含浸される。そのような電解質系は、例えば、1997年10月28日にエッシュバッハ(Eschbach)等に発行された米国特許第5,681,357号の明細書に説明されている。

【 0 0 0 7 】

電気活性粒子を含む電極ペーストを高分子材電解質前駆体及びリチウム化合物と混合し、

10

20

30

40

50

続いて完全に重合させて、イオン伝導性電極層を形成することも知られている。電極ペーストは、例えばフルオロポリマーのような、イオン伝導性結合剤をさらに含むことができる。陰極粒子を含む正極すなわち陰極層を作成する場合には、リチウム化合物及び結合剤を含有する重合した電解質粒子に加えて、電気伝導のためにファインカーボンを添加することもできる。フォートゥ(Fauteux)等は、1990年5月15日に発行された米国特許第4,925,752号の明細書で、酸化バナジウム、ポリエチレンオキシド、ファインカーボン、リチウム塩、炭酸プロピレン及び放射線硬化性アクリレートの粒子の混合物でつくられる陰極ペーストを教示している。この陰極ペーストの上に、負極すなわち陽極から陰極層を電氣的に分離もする硬化性リチウム塩含有電解質層を重ねることができ、ポリエチレンオキシド及び放射線硬化性アクリレートを含有する層が重合して、緊密に接合した積層形単電池集成体が形成される。

10

【0008】

電解質粒子が電気活性粒子及びイオン伝導性結合剤と混合されて電極 - 電解質混合物が形成され、電極 - 電解質混合物は次いで、電極間の電氣的短絡は回避されるが電極間のリチウムイオンの通過は妨げないように、多孔質セパレータを用いて他方の電極から分離される。

【0009】

別の既知のリチウムイオン電気化学単電池構造は、炭質電気活性粒子、低沸点溶剤に分散されたイオン伝導性フルオロポリマー及び可塑剤としてのジブチルフタレートからなる負極すなわち陽極スラリー、リチウムイオン含有正活性粒子、低沸点溶剤に分散されたイオン伝導性フルオロポリマー、ジブチルフタレート及び電子伝導性炭素粒子からなる正極すなわち陰極スラリー、並びに低沸点溶剤に分散されたイオン伝導性フルオロポリマー及びジブチルフタレートでつくられる電解質スラリーを形成することにより作成することができ、それぞれの単電池コンポーネントは個別の実体をなす。この方法の例が1998年5月26日にフェン・ガオ(Feng Gao)等に発行された米国特許第5,756,230号の明細書に説明されており、得られたスラリーが塗り広げられて層を形成し、低沸点溶剤が蒸発させられ、次いでジブチルフタレートが抽出されて、多孔質高分子網状構造体が残し、続いてこの網状構造体が集成されてリチウム電気化学単電池予備体にされる。そのような方法の別の例は、セパレータがPVDf(ポリフッ化ビニリデン)共重合体及び有機可塑剤を含み、それぞれの電極がPVDf共重合体マトリックス内に分散された適切な電気活性粒子からなり、それぞれの層、すなわち負極層、正極層及び電解質層が可撓性自己支持型単電池素子を形成する、1996年11月5日にゴズツ(Gozdz)等に発行された米国特許第5,571,634号である。電気活性粒子をもつイオン伝導性マトリックスも、セパレータ素子も、リチウム単電池予備体層を集成する時点ではいかなるリチウム含有化合物も含まないことに注意されたい。さらに、電極に含まれるイオン伝導性マトリックスは、イオン伝導性粒子が、フィラメントのような、いかなる特定の構造形態ももたずにランダムに分布する、薄層の形態にある。

20

30

【0010】

積層リチウム蓄電池に利用される従来の電解質系の1つが、固体リチウムイオン伝導性高分子材電解層とリチウム塩を溶解させた有機液体溶液との組合せであることに注意されたい。固体高分子材内のリチウム化合物は、通常は有機溶液に溶解させるリチウム化合物と同じ化合物であるが、必須ではない。

40

【0011】

上に論じたりチウム電気化学単電池の全てにおいて、電解質の役割は、様々な性質をもつ解離可能なリチウムイオンの電気活性粒子の近くにおける電解移動及び伝導への利用を可能にすることであることがわかる。そのような目的は、単電池コンポーネント層を比較的緊密に詰め合わせるにより達成されることが多い。しかし、単電池の充放電サイクル中に、陰極層及び陽極層の厚さが変わり得ることが知られている。さらに、様々な理由で層の小面積剥離もおこり得る。したがって、電気活性粒子及電解質粒子と層との間にある程度の固有弾性を与え、同時に電極層内及び層間で良好な接触を維持することが望ましい

50

。

【0012】

発明の概要

リチウム蓄電池用の、第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体のイオン伝導性高分子材フィラメントと混合された電子伝導性粒子を含み、前記固体高分子材電解質フィラメントは接着性表面を有し、よって相互連結フィラメント及び結合された付着粒子からなるマット状層を形成し、また第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液が後に含浸される空孔も相互連結柔軟フィラメント間に有する、電極 - 電解質粒子の混合物を有する新しい電極が見いだされた。得られるマット状層の形状の混合物は、集電体と、好ましくは複数の高分子材層を有する、不活性な多孔質セパレータとの間におかれる

10

。

【0013】

一実施形態におけるリチウム電気化学蓄電単電池は、第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された負活性粒子を含む負極を有し、前記柔軟な固体高分子材フィラメントは接着性表面を有し、前記負活性粒子は柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの表面に付着し、よって相互連結フィラメント及び付着負活性粒子からなり、空孔を有する、マット状層を形成し、マット状層には第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液が後に含浸される。リチウム化合物含有非水性溶液が含浸された、相互連結した柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメント及び付着負活性粒子からなる第1の粒子混合物を含むマット状層は、負極集電体と多層の不活性な多孔質高分子材セパレータの一方の面との間におかれる。第1のリチウム化合物を含有し、接着性表面を有する、相互連結した柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメント並びに正活性粒子及び電子伝導性ファインカーボンを含み粒子からなる第2の混合物を含むマット状層を有する正極が、多層の不活性な多孔質高分子材セパレータの他方の面と正極集電体との間におかれる。正極のマット状層にある空孔にも、第2のリチウム化合物を含有する非水性溶液が含浸される。

20

【0014】

本発明の別の実施形態のリチウム蓄電池において、負極のマット状層と正極のマット状層との間にある多層の不活性な多孔質高分子材セパレータはその面の内の少なくとも1つの上を第1の解離可能なリチウム化合物を含有する固体高分子材の多孔質層で被覆され、イオン伝導性高分子材は前記多層の不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔をある程度充填する。多層の不活性な多孔質セパレータを被覆し、セパレータの細孔をある程度充填するイオン伝導性高分子材は、リチウム電気化学蓄電単電池の正極及び負極のマット状層に含まれる、接着性表面を有する相互連結した柔軟なイオン伝導性固体高分子材フィラメントと同じ組成を有する。

30

【0015】

好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の好ましい実施形態の詳細な説明が以下に述べられ、実施例が挙げられて説明される。

【0016】

上で論じたように、リチウム電気化学蓄電単電池の電気活性粒子とリチウム含有電解質との間の良好な接触が、リチウム単電池の電力出力及び信頼性に非常に強く影響する。本発明の主要な特徴の1つは、固体高分子材電解質のファイバすなわち柔軟なフィラメントを利用し、よって固体高分子材電解質の表面積を増大させることである。柔軟な高分子材フィラメントすなわちファイバは解離し得るリチウム化合物を含有し、よって可動リチウムイオンを提供する。言い換えれば、柔軟な固体高分子材フィラメントはイオン伝導性である。さらに、イオン伝導性高分子材フィラメントは、接着性であり、ある程度の凹凸がある表面を有する。接着性すなわち粘着性であり凹凸のある表面を有する高分子材フィラメントは、高分子材の粘着性で凹凸のある表面に付着する、電気活性粒子と混合される。高分子材イオン伝導性フィラメントは相互にも接着し、よって電気活性粒子が付着している

40

50

相互連結フィラメントの混合物は、塗り広げて多孔質マット状層またはマット状体を形成することができる、ペースト状粘稠度を有する。粒体マット状層の細孔には、やはりリチウム化合物を含有する非水性有機電解質溶液が実質的に充填すなわち含浸される。相互連結したイオン伝導性高分子材フィラメントによるマット状層は、積層高分子包装材に密閉包装された積層形リチウム蓄電池の、集電体と多孔質高分子材セパレータとの間に配置される電極層に望ましい、ある程度の弾性すなわち弾力性を有する。

【0017】

明解さのため、本開示に用いられる語句及び表現の定義を以下に与える：

柔軟なフィラメント - 本発明に利用される高分子材フィラメントは5より高いアスペクト比を有し、破壊することなく曲げて、折り畳み得ることを意味すると解される。

10

【0018】

フィラメントの接着性表面 - 表面が、いずれかの接着性物質をさらに施すか、または表面処理を施すことなく、ある程度粘着性であり、その結果、表面に堅く結合する、すなわち表面に化学的に結び付けられることなく、混ぜ合わされた粒子が容易にそのような表面に付着することを意味すると解される。さらに、柔軟な高分子材フィラメントは相互に接着することもでき、よって相互連結構造体を形成する。

【0019】

本開示で称される、マット状層または圧縮マット状構造体は、その空孔内に液体電解質溶液を溜めて保持することもできる、可撓性で弾力性がある粗構造が得られる、柔軟な高分子材フィラメントと電気活性粒子及びその他の電極成分粒子との密着混合物である。マット状構造体は、柔軟な高分子材の接着性で粘着性の表面が互いに相互連結し、混ぜ合わされた電極成分粒子が表面に付着することにより形成される。

20

【0020】

可動リチウムイオン - 本発明に利用されるリチウム化合物においてリチウムイオンが解離可能であり、電場または熱力学的ポテンシャル勾配を受けて分離または移動されることを意味すると解される。

【0021】

細孔のある程度の充填 - 別の液体が浸透して細孔内の残余空間を充填するに十分な空間を残す、細孔の壁面に沿う比較的薄い被膜が既知の方法により得られることを意味すると解される。

30

【0022】

イオンの易動度は、通常は、固体内よりも液体内で高いことが知られている。他方で、積層形リチウム単電池または蓄電池が単位体積あたりに保持できる、非水性の解離可能なりチウム化合物を含有する溶液の量は限られている。密閉包装されたリチウム電気化学単電池内に存在する液体の量が多すぎると、単電池の寸法が所望の値をこえることになり得るし、包装に穴が開くかさもなければ包装が損傷して有機溶液のいくらかまたは全てが失われ、よって単電池内のイオン性キャリアの総数が大きく減少することもおこり得る。リチウム化合物を含有する固体高分子材の利用は、高分子材を柔軟なイオン伝導性高分子材フィラメントとして形成できる上に、電極間の接着層とすることもできることから、有利であり得る。解離可能なりチウム化合物は、固体高分子材の結晶粒界面または分子ドメイン間に存在し、リチウムイオンは単電池の充放電過程において固体高分子材電解質の結晶粒界面に沿って移動すると考えられるが、この説明には決して束縛されない。本発明の好ましい実施形態においては、リチウム化合物含有高分子材フィラメント及び被膜も、リチウム化合物含有有機溶液も、同時に利用される。リチウム電気化学単電池に利用される非水性液体におけるリチウム化合物の溶解度は、固体高分子材における溶解度と異なり得る。したがって、非水性溶液または有機溶液には1つの解離可能なりチウム化合物を溶解させて利用し、固体高分子材電解質には別のリチウム化合物を利用することが、有利であり得る。言い換えれば、固体高分子材電解質内の解離可能なりチウム化合物は、非水性電解質溶液に溶解しているリチウム化合物と異なり得るが、便宜上または単電池設計に規定された場合に限り、同じリチウム化合物とすることもできる。

40

50

【0023】

固体電解質フィラメントは、またはポリフッ化ビニリデン共重合体またはポリオレフィンの既知の酸化物またはこれらの組合せ、あるいは化学的等価物でつくることができる。粘着性表面を有する高分子材フィラメントを得るために用いられる高分子材は、解離可能ナリチウム化合物を高分子材構造内に保持できるだけでなく、180より高い融点を有する。以降第1のリチウム化合物と称される、解離可能ナリチウム化合物が、当業者によりイオン伝導に適切と見なされるであろう濃度で添加され得る、アセトンまたはメチル・ピロリジン(NMP)のような低沸点溶剤内の、あるいは同様の特性をもつ溶剤内の、選択された高分子材の溶液または懸濁液が得られる。柔軟な高分子材フィラメントは、紡糸、沈殿、適切な寸法の網目を通した押出しのような通常の方法、または同様の既知の方法により得ることができる。柔軟な高分子材フィラメントは、溶融状態で紡糸することによっても得ることができる。フィラメントの好ましいアスペクト比は1:5から1:100の間の範囲にあるが、便宜のよいフィラメント寸法は、長さが5~30 μm の間であり、直径は1 μm より小さい。フィラメント表面の粘着性または接着性は、一部は柔軟な高分子材フィラメントを得るために選択された高分子材組成物の性質により、また一部は、上記方法により作成されたフィラメントの若干荒く凹凸のある表面に加えて、ある程度の溶剤の滞留による。選択されたリチウム化合物は、フィラメントの作成中に、または後続のプロセス工程において、フィラメントをリチウム化合物含有有機溶液に短時間浸漬することにより、フィラメントの高分子材構造内に導入することができる。高分子材フィラメントの組成について、あるいは、高分子材フィラメントを得る方法について、発明が主張されていないことに注意されたい。

10

20

【0024】

リチウム電気化学単電池に利用される電気活性粒子の粒度は通常25 μm より小さく、好ましくは5から15 μm の間の範囲にある。電子伝導のためには、利用される電気活性粒子が例えば黒鉛粒子のような炭質物質である場合を除き、ファインカーボンを数重量%、通常は7重量%より少ない量で混ぜ合わせることが好ましい。ファインカーボンは、導電性添加剤としてしばしば用いられる、カーボンブラック、ショーウィニガン(Shawinigan)ブラック、アセチレンブラック及び同様の微小炭質粒子の総称である。最良の結果のため、混合された電気活性粒子及びその他の粒子は数重量%の低沸点溶剤で湿らされ、リチウム化合物を含有するイオン伝導性の柔軟な高分子材フィラメントと混合される。粒体電極混合物内の電気活性粒子に対するフィラメントの好都合な重量比は、フィラメントがつくられる固体高分子材の密度、粒子及びフィラメントの平均直径及び長さ、電気活性粒子及びその他の電極成分の嵩密度に依存するであろうが、15:85より小さいと便宜がよい。高分子材フィラメント-電気活性粒子含有混合物は、手作業混合によるか、または比較的緩やかな機械的混合装置を利用して得ることができる。その後混合物は、集電体フィルム、メッシュまたはシートに便宜よく載せられる、層に形成されるか、塗り広げられる。粒子混合物の塗り広げは通常ある程度の弱い力で行われ、ファイバすなわちフィラメントの粘着性で若干凹凸のある表面が接着により相互連結し、電気活性粒子及び、必要に応じて添加される、ファインカーボン粒子が付着により結合する、マット状層をつくる。マット状層は、第2のリチウム化合物を含有する非水性の有機溶液で後に充填されるいくつかの空孔に加えて、ある程度の弾力性、すなわち可撓性及び弾性も保持するであろう。上で論じたように、第1及び第2のリチウム化合物は、便宜のみに規定されて、相異ならせることも、同じとすることもできる。図1は、本発明にしたがう電極混合物の、参照数字1で示される部分の簡略な図である。混合物は、参照数字2で示される、粘着性で凹凸のある表面を有する柔軟なイオン伝導性固体高分子材フィラメント、電気活性粒子4、ファインカーボン粒子6、及び非水性リチウム化合物含有有機電解質溶液8で充填された空孔をもつように示される。

30

40

【0025】

非水性溶液の有機溶剤は、既知の有機炭酸塩、または有機炭酸塩の混合物、あるいは化学的等価物とすることができる。有機溶液内のリチウム化合物の濃度は約1モルであるが、

50

一般には便宜により決定される。同じ電気化学単電池内の粒体電極混合物のそれぞれ1つにおける非水性溶液の組成は通常同じであるが、便宜のみに規定されて、ある状況下では異なってもよい。

【0026】

リチウム電気化学単電池での使用に普通に利用可能な、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムトリフレート(LiCF₃SO₃)または以下の陰イオンを有するリチウム化合物：四フッ化ホウ酸イオン(LiBF₄)、六フッ化リン酸イオン(LiPF₆)、六フッ化ヒ酸イオン(LiAsF₆)、六フッ化アンチモン酸イオン(LiSbF₆)及び同様の安定な既知の陰イオンラジカルを有するリチウム化合物のような、ほとんどのリチウム化合物を、本発明において、固体高分子材電解質及び/または非水性溶液のいずれにも使用することができる。

10

【0027】

本発明の一実施形態のリチウム電気化学単電池は、一方ないし双方の電極が、粘着性で若干凹凸のある表面を有し解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材電解質フィラメントと混合され、前記フィラメントと付着により結合される、電気活性成分を含んで、構成される。柔軟な高分子材フィラメントは相互にも接着し、よって相互連結構造を形成する。粒子混合物には、後続工程において、別のまたは同じ解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液が含浸される。本発明にしたがう粒子混合物を含む電極は通常、多層であることが好ましい、不活性な多孔質セパレータにより分離される。マット状の粒子混合物を含有する電極のそれぞれの外向面または対向面は、通常集電体と接触するように配置される。粒体負極の負活性成分は、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、黒鉛、中間相炭素粒子のような炭質物質、及び同様の性質をもつ材料とすることができる。粒体正極の正活性材料は、例えば、リチウム化ニッケル酸化物、リチウム化コバルト酸化物、リチウム化マンガン酸化物のようなリチウム化遷移金属酸化物またはそのような酸化物の固溶体、あるいはリチウム化遷移金属硫化物であることが多いが、負活性成分とは異なる電気化学的ポテンシャルにおいてリチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、通常いずれかの物質を用いることができる。

20

【0028】

通常は液体電解質が含浸されている不活性な多孔質セパレータの役割は、単電池または電池の充放電における、リチウムイオンの一方の電極から他方の電極への通過を可能にすることである。セパレータはさらに、負極と正極との間及び集電体間の電氣的接触を防止するだけでなく、粒体電極 - 電解質混合物の一方の面を包むための手段としても機能する。上述したように、好ましい実施形態において、高分子材電解質フィラメントの粘着性表面による付着により結合され、最終的にはリチウムイオン含有非水性溶液も含む、電気活性粒子の電解質との混合物は、集電体とセパレータとの間の層を形成する。セパレータは、何らかの別の単電池保護手段を提供するだけでなく、電気活性粒子 - 電解質粒子混合物に何らかの支持及び形状保持を提供することも望ましく、よってセパレータ層はいくつかの多孔質高分子材層でつくられることが好ましい。多層の不活性なセパレータは、多孔質または微細孔質ポリプロピレン高分子材層と多孔質または微細孔質ポリエチレン高分子材層との組合せであることがさらに好ましい。不活性な多孔質セパレータ内の層数及び総厚は、経済的考慮及び便宜だけによって規定される。

30

40

【0029】

上で論じたように、本発明の積層形リチウム蓄電池において、負極のマット状層は、多層セパレータであることが好ましい、不活性な多孔質または微細孔質高分子材層により正極から分離される。第2のリチウム化合物を含有する非水性液体電解質溶液を、第1のリチウム化合物を含有するマット状粒体層とセパレータとの間に塗り付けるか、あるいは前記マット状粒体層とセパレータ層をまず集成し、次いで非水性リチウム化合物含有溶液を含浸させることができる。集成された高分子材層は、既知の態様で、適切な集電体の間に挿入することができる。図2Aは、集電体が参照数字12及び20により示され、電極がそ

50

れぞれ14及び18として示され、細孔22を有する不活性な多孔質セパレータが参照数字16で示される、積層形リチウム単電池10の略図を与える。矢印で示される平面における図2Aの簡略な断面図が図2Bに示され、多孔質セパレータの細孔22は液体電解質で充填されている。同様の要素は同じ参照数字で表される。

【0030】

従来のリチウム電気化学単電池集成体の別の構成においては、中央に配置された集電体が、電気活性粒子と、接着により相互連結している、接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントとの混合物を含み、マット状層を形成し、集電体を包容する、粒体電極と接触している。次いで、不活性で多孔質であり、好ましくは多層の、高分子材セパレータが電極のそれぞれの外向面に接触するように配置され、続いて高分子材セパレータの他方の面が他方の電極及び他方の集電体と接触させられる。他方の電極は、相互連結している柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと付着により結合された電気活性粒子との混合物からなるマット状層を含む粒体電極であることが好ましい。リチウム蓄電池のその他の既知の素子集成体も採用できる。集成されたリチウム電気化学単電池または電池は、水分が通過できず耐酸化性である多層高分子材の容器に、通常の態様で、密閉包装される。

【0031】

本発明の別の実施形態においては、柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと同じリチウム化合物含有高分子材を含む、薄く多孔質の接着性層が、多層セパレータの少なくとも1つの面の上に被着される。不活性な多孔質の高分子材セパレータの面上の、接着性の多孔質でリチウムイオンを含有する高分子材被膜は、粒子混合物内の固体高分子材電解質フィラメントとセパレータとの間の接着接触を与える。多孔質のイオン伝導性高分子材被膜は、不活性で多孔質のイオン伝導性高分子材セパレータまたはいくつかの多孔質高分子材層でつくられたセパレータを、リチウム化合物含有高分子材を含む低沸点溶剤弱溶液に浸漬し、溶液から取り出す際に溶剤を蒸発させることにより、得ることができる。弱溶液のイオン伝導性高分子材残渣が、不活性な多孔質高分子材セパレータの両面上にわずか数 μm 厚の粘性層を残し、同時に、残渣はセパレータの細孔の壁面上に薄い被膜を与え、よってセパレータの細孔をある程度充填する。別の方法においては、リチウム化合物含有溶液が、不活性で多孔質の、好ましくは多層である、高分子材セパレータの少なくとも1つの面の上に塗り付けられる。しかし、薄いイオン伝導性高分子材被膜を得るためのその他の従来の方法も用いることができる。上述したように、得られた、リチウム化合物を含有する薄い固体高分子材層は、不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔の壁面に沿う、細孔をある程度充填するが、リチウム化合物含有有機液体電解質の導入に十分な開口は残す、被膜も提供する。セパレータの細孔内への高分子材被膜の侵入の程度は評価が困難であるが、上述の処理により、接着性表面を有する、薄いイオン伝導性固体高分子材被膜が不活性な多孔質セパレータ層に固着されると言明することはできることに注意されたい。一方の電極から他方の電極へのリチウムイオンの通過は、マット状粒体電極層の空孔内及びセパレータのある程度充填された細孔内に保持されたリチウム化合物含有溶液によるだけでなく、固体イオン伝導性高分子材フィラメント及び、多孔質セパレータにより支持される、固体イオン伝導性高分子材被膜によってもおこり得ると考えられる。あるいはリチウムイオンは、液体から固体に及び固体から液体に、渡ることもできる。本発明の上記第2の実施形態の簡略な図が、不活性な多孔質高分子材セパレータの、接着性のリチウム化合物含有固体高分子材被膜が参照数字15で示される、図3Aに示される。セパレータの細孔の壁面に沿ってリチウムイオン伝導性固体高分子材被膜15を形成することによる細孔22のある程度の充填も、図3A及び図3Bのいずれにも示され、図3Bは矢印の平面における図3Aの簡略な断面図である。細孔22の残余未充填部分のリチウム含有非水性液体電解質8による充填も、図3A及び図3Bのいずれにも示される。

【0032】

リチウム単電池または電池の集電体は、銅、アルミニウムまたはニッケル、あるいはそのような金属の合金で通常つくられるが必須ではない、金属箔、格子またはメッシュである

10

20

30

40

50

【0033】

電気活性粒子 - 電解質粒子混合物を含むリチウム電気化学単電池も、複数のそのような単電池でつくられる完全なリチウム電池も、水分を含まない雰囲気内で製造され、引き続いて複数の単電池が通常の態様で密閉包装されることが得策である。

【0034】

実施例 1

固体含有量ベースで10重量%の六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)も含有する、ポリフッ化ビニリデン及びポリエチレンオキシドのアセトン溶液を利用する通常のフィラメント紡糸方法により、高分子材電解質フィラメントを得た。得られた高分子材フィラメントは柔軟であり、室温で若干粘着性の表面を有し、平均長は12 μm、直径は0.8 μmであった。このフィラメントをまず約2重量%のアセトンで湿らせ、大阪ガス(株)で製造された平均粒度が10 μmの中間相黒鉛粒子(MCMB)と、6:94の高分子材フィラメント対黒鉛重量比で混合した。混合物を手作業混合により得た後、10 μm厚の銅箔上にドクターブレード法により層厚200 μmに塗り広げた。そのようにして得られた負極層に、LiPF₆を1Mの濃度で含有する、炭酸エチレン - 炭酸ジメチルで作成した有機電解質溶液を含浸させた。続いて、セルガード(CELGARD)という商品名で市販されている、2つのポリプロピレン層と2つのポリエチレン層からなる微細孔質高分子材セパレータを負極の面上に重ねた。負極と同じ組成に、平均粒度が12 μmの酸化リチウムコバルト(LiCoO₂)の粒子及びファインカーボン(ショーウィニガンブラック)を混合した高分子材フィラメントを用いて正極を作成した。正極混合物の組成は重量%で、リチウム - 金属酸化物:高分子材フィラメント:カーボン=89:7:4とした。この混合物を、12 μm厚アルミ箔集電体上にドクターブレード法により200 μm厚に塗り広げ、上述した負極と同じく、LiPF₆含有非水性電解質を上側の開放面に含浸させた。集成したリチウム蓄電池の固体成分量は62重量%であり、有機液体は残余の38重量%となることがわかった。得られた、3層からなり、銅及びアルミニウム集電体の間に包容されている、リチウム電気化学蓄電単電池集成体を、通常アルミニウム被覆多層ポリエチレン包装材で包装し、通常の態様で密閉した。

【0035】

実施例 2

溶液の固体含有量ベースで7重量%の過塩素酸リチウム(LiClO₄)も含む、カイナー・フレックス(KYNAR FLEX) 2750として市販されているVdF:HFp共重合体のNMP内懸濁液から、通常の押出により、高分子材フィラメントを得た。粘着性表面を有する、固体リチウム化合物含有高分子材フィラメントを、実施例1と同様に、MCMB黒鉛粒子と混合して、リチウム電気化学蓄電単電池の負極を形成した。多層の多孔質セパレータの面の1つの上に、LiClO₄をやはり含有する、2重量%のVdF:HFp共重合体のNMP溶液を塗り付け、溶剤を蒸発させた。高分子材フィラメント含有電極層に被覆面が接触するようにして、セパレータを負極層上においた。酸化リチウムマンガンの(LiMnO₂)及びファインカーボンと、LiMnO₂:高分子材電解質フィラメント:カーボン=88:8:4の比で、混合した負極と同じリチウム化合物含有固体高分子材電解質フィラメントを用いて正極を作成し、アルミ箔集電体に載せた。作成した正極を多層高分子材セパレータの無被覆面に接触させた。炭酸エチレン - 炭酸メチルエチレン混合液にLiAsF₆を1Mの濃度で含有する有機電解質溶液を作成し、電極 - セパレータ - 電極集成体にこの液体電解質を含浸させた。得られた、集電体間に包容された3層構造内の固体対液体の重量比は61.5:38.5となることがわかった。積層形電気化学蓄電単電池を提供するため、リチウム単電池構造体をアルミニウム裏打ち高分子材多層積層シート内に包装し、通常の態様で密閉した。

【0036】

実施例 3

実施例2で述べたような、電気活性粒子及び固体リチウムイオン伝導性高分子材から、別

10

20

30

40

50

のリチウム蓄電池の電極を作成した。ただし、このリチウムイオン単電池の多層不活性高分子材セパレータは、過塩素酸リチウムも含有する、2重量%のVdF:HFP共重合体のNMP溶液に浸漬させ、よって、それぞれの面が負極及び正極にそれぞれ接触する、接着性表面を有するイオン伝導性固体高分子材層で被覆された高分子材セパレータを得た。続いて、集成した電極及び両面に固体高分子材電解質が被覆されたセパレータに、実施例2と同様の、リチウムフッ化ヒ素含有有機電解質を含浸させた。得られたリチウム単電池構造体の固体含有量は62.4重量%であり、残余が非水性液体電解質となった。最後に、得られたリチウム電気化学単電池を、実施例1及び2と同様の態様で、密閉包装した。

【0037】

実施例4

本発明にしたがって作成し、集成したリチウム電池の性能を、層状の負極及び正極を有し、電極間に多層高分子材セパレータが挿入され、続いて3層構造体にリチウム化合物含有有機溶液が含浸され、次いで通常の態様で密閉包装された、従来の電池と比較した。

【0038】

実施例3に説明したようなリチウム電池を作成し、インピーダンス及び放電容量を測定した。従来通りに作成したリチウム電池のインピーダンス及び放電容量も測定した。得られた測定値を下の表1にまとめてある。

【0039】

【表1】

表1

試験番号	従来型Li電池		本発明のLi電池	
	インピーダンス [ミリオーム]	放電容量 [アンペア・時]	インピーダンス [ミリオーム]	放電容量 [アンペア・時]
1	34.7	10.50	32.5	11.01
2	33.14	10.75	32.2	11.19
3	34.01	10.60	32.7	11.06
4	32.3	10.88	31.8	11.29
5	32.5	10.90	31.6	11.39
平均	33.38	10.73	32.16	11.19

本発明にしたがって作成したリチウム電池の内部抵抗すなわちインピーダンスが、同様の構造を有するが、表面が接着性の高分子材電解質フィラメントを電極にもたず、不活性の多孔質高分子材セパレータ層上に多孔質高分子材被膜をもたない、リチウム電池の内部抵抗すなわちインピーダンスと比較したときに、平均で3.65%低下していることがわかる。本発明にしたがって作成したリチウム電池について測定した放電容量は、従来の電池の放電容量と比較したときに、平均で4.13%増加していることがわかった。

【0040】

上述したリチウム蓄電池の電極の内の1つまたはいずれもが、接着性表面及びその表面に付着している電気活性粒子を有する、柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントでつくられる。フィラメント及び付着している粒子は、非水性リチウムイオン化合物含有液体電解質で充填された空孔を有する、マット状層を形成する。本発明の電極混合物に特有の利点の1つは、電気活性粒子におけるリチウムイオンの移動が固体電解質フィラメント及び液体電解質の両者を介し、よって電極内の総合伝導度が高められることである。さらに、不活性で多孔質であり、好ましくは多層の、高分子材セパレータが、さらにある程度細孔を充填するが、細孔の未充填部分にリチウムイオン含有液体電解質を入れることができる、固体イオン伝導性高分子材層で片面または両面を被覆され、よってイオン移動がさら

10

20

30

40

50

に容易になり、単電池のインピーダンスが下がる。

【0041】

上述したようにして作成されたりチウム蓄電池の別の利点は、電気活性粒子と混合された、表面が接着性の柔軟な固体高分子材電解質フィラメントを含むマット状電極層の弾力性及び弾性により、電気化学単電池及び電池の繰り返される充放電過程において、電極内の粒子間及び電極とセパレータ層との間の良好な接触を維持できることである。したがって、本発明の様々な実施形態にしたがって作成されたりチウム蓄電池を利用する場合には、締め圧を印加する必要がない。

【0042】

好ましい実施形態を参照して本発明を説明したが、当業者には容易に理解されるであろうように、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく改変及び変形がなされ得ることは当然である。そのような改変及び変形は、本発明及び特許請求項の領域及び範囲内にあると見なされる。

以下、本発明の別の好ましい実施態様を項分け記載する。

(実施態様)

(実施態様1)

集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極において、

接着性の表面を有し第1の解離可能なりチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された、電気活性粒子の混合物であって、前記接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントは接着により相互連結され、前記電気活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第2の解離可能なりチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は集電体と不活性な多孔質高分子材セパレータとの間に配置されるものである混合物、

を備えることを特徴とする集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様2)

前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントが長さ及び1 μm より小さい断面直径を有し、前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記断面直径の前記長さに対する比が1:5から1:100の間の範囲にあることを特徴とする実施態様1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様3)

前記電気活性粒子がさらに7重量%より少ない量のファインカーボンと混合されていることを特徴とする実施態様1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様4)

前記接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントがポリフッ化ビニリデン共重合体及びポリオレフィン重合体の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1つの高分子材で作成されていることを特徴とする実施態様1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様5)

前記第1の解離可能なりチウム化合物が前記第2の解離可能なりチウム化合物と同じであることを特徴とする実施態様1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様6)

前記第1の解離可能なりチウム化合物が前記第2の解離可能なりチウム化合物とは異なることを特徴とする実施態様1記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有

10

20

30

40

50

するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 7)

前記第 1 の解離可能なリチウム化合物及び前記第 2 のリチウム化合物が、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、六フッ化アンチモン酸リチウム (LiSbF_6) 及びリチウムトリフレート (LiCF_3SO_3) からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 8)

前記非水性溶液が有機炭酸塩または有機炭酸塩の混合物を含むことを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

10

(実施態様 9)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが 2 つの対向する面を有することを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 10)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが複数の層を有することを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

20

(実施態様 11)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが一对の対向する面を有し、前記対向する面の内の少なくとも 1 つが前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと同じ高分子材を含む多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜で被覆されていることを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 12)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも 1 つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜がさらに前記不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔の壁面を被覆し、よってある程度充填された細孔を生じていることを特徴とする実施態様 11 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

30

(実施態様 13)

前記粒子混合物に含まれる前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントが前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも 1 つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜に接着により張り付き得ることを特徴とする実施態様 11 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 14)

前記混合物内の前記電気活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、負活性粒子であることを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

40

(実施態様 15)

前記負活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、炭質粒子であることを特徴とする実施態様 14 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 16)

前記電気活性粒子が、リチウムイオンの可逆的インターカレーションがおり得る、正活性粒子であることを特徴とする実施態様 1 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

50

(実施態様 17)

前記正活性粒子が、リチウム化遷移金属酸化物の粒子、遷移金属酸化物のリチウム化固溶体の粒子及びリチウム化遷移金属硫化物の粒子からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 16 記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電池のための粒体電極。

(実施態様 18)

リチウム蓄電池において、

i) 負極用集電体、

ii) 接着性表面を有し第 1 の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された負活性粒子の第 1 の混合物を含む粒体負極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントは接着により相互連結され、前記負活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第 2 の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記負極用の前記集電体に隣接して配置されるものである負極、

iii) 不活性な多孔質高分子材セパレータ、及び

iv) 接着性表面を有し第 1 の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された正活性粒子の第 2 の混合物を含む粒体正極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントは接着により相互連結され、前記正活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第 2 の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記不活性な多孔質高分子材セパレータと前記正極用の集電体との間に配置されるものである正極、

を備えることを特徴とするリチウム蓄電池。

(実施態様 19)

前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントがポリフッ化ビニリデン共重合体及びポリオレフィン重合体の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの高分子材で作成されていることを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 20)

前記第 1 の解離可能なリチウム化合物が前記第 2 の解離可能なリチウム化合物と同じであることを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 21)

前記第 1 の解離可能なリチウム化合物が前記第 2 の解離可能なリチウム化合物とは異なることを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 22)

前記不活性な多孔質セパレータが複数の層を有することを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 23)

前記第 1 の混合物内の前記負活性粒子が、リチウムの可逆的インターカレーションがおり得る、炭質粒子であることを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 24)

前記第 2 の混合物内の前記正活性粒子が、リチウム化遷移金属酸化物の粒子、遷移金属酸化物のリチウム化固溶体の粒子及びリチウム化遷移金属硫化物の粒子からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 18 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 25)

前記正活性粒子がさらに 7 重量%より少ない量のファインカーボンと混合されていることを特徴とする実施態様 24 記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 26)

10

20

30

40

50

リチウム蓄電池において、

i) 負極用集電体、

ii) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された負活性粒子の第1の混合物を含む粒体負極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントは接着により相互連結され、前記負活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記負極用の前記集電体に隣接して配置されるものである負極、

10

iii) 不活性な多孔質高分子材セパレータであって、前記不活性な多孔質高分子材セパレータは一对の対向する面を有し、前記対向する面の内の少なくとも1つは前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと同じ高分子材を含む多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜で被覆されているものであるセパレータ、及び

iv) 接着性表面を有し第1の解離可能なリチウム化合物を含有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合された正活性粒子の第2の混合物を含む粒体正極であって、前記接着性表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントは接着により相互連結され、前記正活性粒子は前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントの前記表面に付着しており、よって接着により結合されたマット状層を形成し、前記マット状層は第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性溶液を含浸させることができる空孔を有し、前記マット状層は前記不活性な多孔質高分子材セパレータと前記正極用の集電体との間に配置されるものである正極、

を備えることを特徴とするリチウム蓄電池。

20

(実施態様27)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜はさらに前記不活性な多孔質高分子材セパレータの細孔の壁面を被覆し、よってある程度充填された細孔を生じていることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

(実施態様28)

前記接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントが、ポリオレフィン重合体の酸化物及びポリフッ化ビニリデン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1つの高分子材から作成されていることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

30

(実施態様29)

前記第1の解離可能なリチウム化合物が前記第2の解離可能なリチウム化合物と同じであることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

(実施態様30)

前記第1の解離可能なリチウム化合物が前記第2の解離可能なリチウム化合物とは異なることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

(実施態様31)

前記第1及び第2の粒子混合物に含まれる前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントが前記不活性な多孔質高分子材セパレータの前記対向する面の内の少なくとも1つの上の前記多孔質固体イオン伝導性高分子材被膜に接着により張り付き得ることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

40

(実施態様32)

前記不活性な多孔質高分子材セパレータが複数の層を有することを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

(実施態様33)

前記第1の混合物内の前記負活性粒子が、リチウムの可逆的インターカレーションがおり得る、炭質粒子であることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

50

(実施態様 34)

前記第2の混合物内の前記正活性粒子が、リチウム化遷移金属酸化物の粒子、遷移金属酸化物のリチウム化固溶体の粒子及びリチウム化遷移金属硫化物の粒子からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様26記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 35)

前記正活性粒子がさらに7重量%より少ない量のファインカーボンと混合されていることを特徴とする実施態様34記載のリチウム蓄電池。

(実施態様 36)

集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電のための粒体電極を集成する方法において、

i) 接着性表面を有し、第1の解離可能なリチウム化合物を含有し、アスペクト比が1:5から1:100の間の範囲にある、柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントを提供する工程、

ii) 電気活性粒子を提供し、前記電気活性粒子を前記第1の解離可能なリチウム化合物を含有しかつ接着性の表面を有する柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントと混合し、よって前記電気活性粒子が前記柔軟な固体イオン伝導性高分子材フィラメントに付着しているマット状層を得る工程であって、前記マット状層は空孔を有するものである工程、

iii) 前記工程ii)で得られた前記マット状層を前記集電体と前記不活性な多孔質高分子材セパレータとの間に配置する工程、及び

iv) 前記工程iii)に引き続いて、第2の解離可能なリチウム化合物を含有する非水性有機溶液を前記マット状層に含浸させる工程、を含むことを特徴とする方法。

(実施態様 37)

電子伝導性ファインカーボン粒子がさらに前記電気活性粒子と混合されることを特徴とする実施態様36記載の集電体及び不活性な多孔質高分子材セパレータを有するリチウム蓄電のための粒体電極を集成する方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】 相互連結した柔軟な固定イオン伝導性高分子材フィラメントと付着接触している電気活性粒子を含む電極混合物の一部の簡略な図

【図2A】 本発明の一実施形態にしたがう、電極層、多孔質セパレータ層及び集電体の略図

【図2B】 矢印で示される平面における図2Aの簡略な断面図

【図3A】 本発明の別の実施形態にしたがう、集電体、電極層、及び1つの面が被覆された多孔質セパレータ層の略図

【図3B】 矢印で示される平面における図3Aの簡略な断面図

【符号の説明】

- 2 固体高分子材フィラメント
- 4 電気活性粒子
- 6 ファインカーボン粒子
- 8 非水性リチウム化合物含有電解質溶液
- 10 積層形リチウム単電池
- 12, 20 集電体
- 14, 18 電極
- 15 リチウム化合物含有高分子材被膜
- 16 多孔質セパレータ
- 22 細孔

10

20

30

40

【 図 1 】

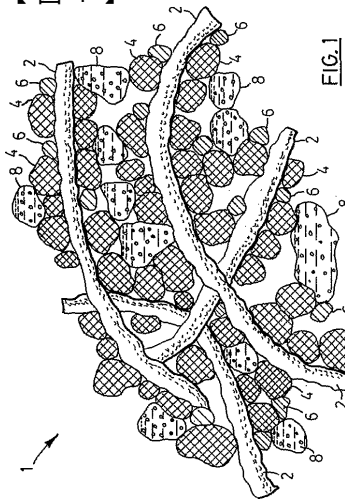


FIG. 1

【 図 2 B 】

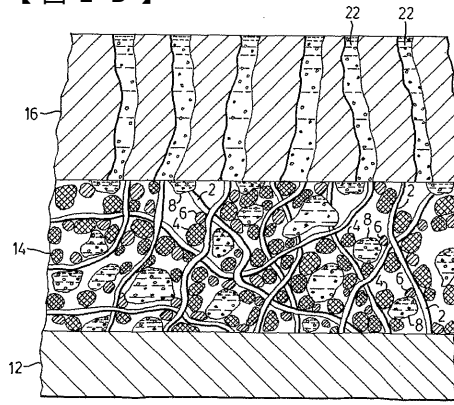


FIG. 2B

【 図 2 A 】

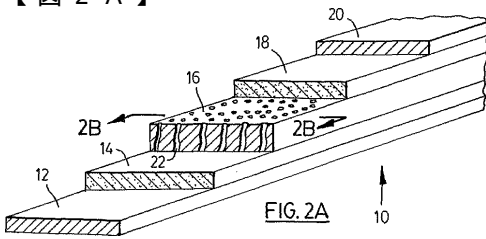


FIG. 2A



【 図 3 A 】

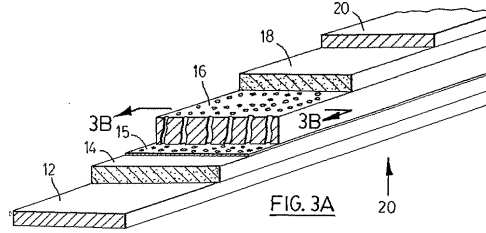


FIG. 3A



【 図 3 B 】

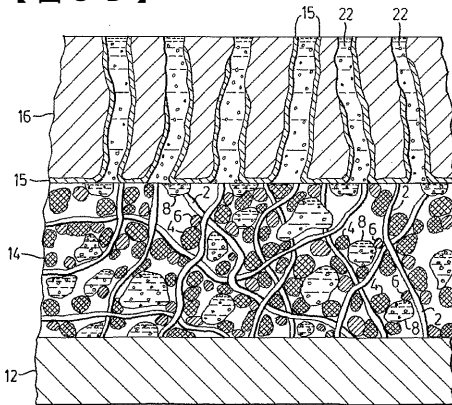


FIG. 3B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

H 0 1 M 4/62

Z

H 0 1 M 10/40

B

(72)発明者 ボーラ, ラケッシュ

カナダ国 エム6エム 1エル1 オンタリオ州 トロント ハールトン クレセント 12

(72)発明者 ジャコプス, ジェイムズ ケー

カナダ国 エム6ケイ 1ダブリュ9 オンタリオ州 トロント アルバニー アヴェニュー 6
9

審査官 天野 斉

(56)参考文献 特開平11-003697(JP, A)

特表平09-502566(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/00-04

H01M 4/36-62

H01M 10/40