

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5466364号
(P5466364)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年1月31日(2014.1.31)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60

請求項の数 11 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-543904 (P2007-543904)
(86) (22) 出願日	平成17年11月29日(2005.11.29)
(65) 公表番号	特表2008-522376 (P2008-522376A)
(43) 公表日	平成20年6月26日(2008.6.26)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2005/004572
(87) 国際公開番号	W02006/059085
(87) 国際公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)
審査請求日	平成20年11月17日(2008.11.17)
(31) 優先権主張番号	2004135236
(32) 優先日	平成16年12月2日(2004.12.2)
(33) 優先権主張国	ロシア(RU)
(31) 優先権主張番号	0504290.8
(32) 優先日	平成17年3月2日(2005.3.2)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	507030472
	オクシス・エナジー・リミテッド
	イギリス国オックスフォードシャー州オー
	エックス14・3ディービー, アビンドン
	, カルハム・サイエンス・センター・ディ
	ー5, カルハム・イノベーション・セン
	ター
(74) 代理人	100099623
	弁理士 奥山 尚一
(74) 代理人	100096769
	弁理士 有原 幸一
(74) 代理人	100107319
	弁理士 松島 鉄男
(74) 代理人	100114591
	弁理士 河村 英文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム・硫黄電池用電解質及びこれを使用するリチウム・硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの電解質塩と非プロトン性溶媒の混合物とを含み、前記非プロトン性溶媒の混合物がスルホランとスルホンとを含み、前記溶液の非プロトン性溶媒の濃度は、前記混合物がその共晶濃度にあるか又はその共晶濃度の高々±10%以内にあるように選択される、リチウム・硫黄電池用電解質。

【請求項 2】

前記電解質塩は、六フルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、六フルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムスルホニルイミドトリフルオロメタン(LiN(CF₃SO₂)₂)及びトリフルオロスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)を含む群から選択される塩又は塩の混合物少なくとも1つである、請求項1に記載の電解質。

【請求項 3】

前記少なくとも1つの電解質塩の濃度は、0.1Mから飽和濃度までである、請求項1又は2に記載の電解質。

【請求項 4】

負極表面上への固体電解質界面(SEI)相形成に寄与し、かつ負極のサイクリングを改良するための有機又は無機添加剤1つ以上を、添加剤として更に含む、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の電解質。

【請求項 5】

前記添加剤は、 S 、 Li_2S_n 、 CO_2 、 SO_2 、 N_2O 、 Cl_2 、 Br 、 I 及びアミンを含む群から選択される物質又は物質の混合物少なくとも 1 つである、請求項 4 に記載の電解質。

【請求項 6】

添加剤の量は、電解質の総質量の 0.2% ~ 10% である、請求項 4 又は 5 に記載の電解質。

【請求項 7】

前記非プロトン性溶媒の混合物が、スルホランと、メチルプロピルスルホン又はエチルブチルスルホンとを含む、請求項 1 乃至 6 に記載の電解質。

【請求項 8】

リチウム含有材料を含む負極と、硫黄含有材料を含む正極と、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電解質とを含んでなる、リチウム・硫黄電池。

【請求項 9】

負極は、金属リチウム、リチウム含有合金、不活性硫黄と結合したリチウム、リチウムイオンを可逆的にインターカレートできる化合物（金属粉末、リチウム金属 - 炭素及びリチウム金属 - グラファイト層間物質、並びにこれらの混合物を含むが、これらに限定はされない）及びリチウムイオンとの酸化還元プロセスを可逆的に遂行できる化合物を含むリストから選択される陰性の電気化学的活物質を含む、請求項 8 に記載の電池。

【請求項 10】

正極は、硫黄元素、 Li_2S_n 化合物（ $n \geq 1$ ）、有機硫黄化合物及び硫黄含有ポリマーを含むリストから選択される、硫黄をベースとする材料少なくとも 1 つを含む陽性の電気化学的活物質を含む、請求項 8 又は 9 に記載の電池。

【請求項 11】

リチウム・硫黄電池における電解質としての、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電解質の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、極めて反応性に富むアルカリ金属を含む負極を組み込んだ化学的電気エネルギー源に使用するための非水性電解質の組成物の分野に関する。更に詳細には、本発明は、電流製造二次電池に使用するのに好適である、非水性電解質溶媒、塩及び添加物を含む非水性電解質組成物に関する。本発明は、そのような電解質組成物を含む化学的電気エネルギー源にも関する。

【背景技術】

【0002】

本出願を通じて、種々の刊行物、特許及び公開済み特許出願が、引例と識別されることにより参照される。本出願で参照された、刊行物、特許及び公開済み特許明細書の開示は、本発明が属する技術水準を更に十分に記述するために、参照により本開示に組み入れられる。

【0003】

電池が迅速に進化し続け、かつ特に二次電池、例えば、リチウムイオン及びリチウム金属電池、が多種の用途に、より幅広く受け入れられるにつれ、安全で、耐久性の長い（300 サイクルより長期）、広い温度作用範囲を備えた充電式セルの必要性がますます重要となってきた。米国特許第 5460905 号、第 5462566 号、第 5582623 号及び第 5587253 号は、リチウム二次電池及びその構成要素の基本的要素及び性能要件を記載する。高エネルギー二次電池の開発における重要課題は、サイクル寿命、温度作動範囲及び電池の安全性を改良する電解質組成物の選択である。

【0004】

電解質要素の製造工程で遭遇する多数の問題のうちの 1 つは、電解質要素と電極要素との反応性の故に、特に負極との反応の故に、セルの良好なサイクル効率（cycling

10

20

30

40

50

efficiency)、サイクル寿命、温度安定性及び安全性を得るのが難しいことである。このことは、極めて反応性に富むリチウムを含む負極に、特に当てはまる。リチウムと電解質との反応は、自己放電及び電池の初期故障を生じるので、好ましくない。リチウムと有機電解質溶媒との反応は、また、負極上に表面膜を形成して、その後、負極の効率を減じることもあり、かつデンドライトを形成し得る不均一な被覆(plating)を引き起こすこともある。これらの要因により、電解質要素を形成するのに使用できる、見込みのある電解質組成物の数が制限される。

【0005】

望ましい電解質要素は、高いサイクル効率、良好なイオン伝導率、良好な熱安定性を提供し、かつ適切な費用のものである。リチウム電池を再充電できる回数は、セルの各充電及び放電サイクルの効率に依存し、サイクル効率の尺度を提供する。サイクル効率とは、セルの予めの完全放電時に、負極から新たに溶出(strip)されるか又は酸化されるリチウムの量に対する、完全充電時に負極上に再被覆されるか又は還元されるリチウム(又は他の負極材料)の%を意味する。100%からの偏差(%)は、セルの充電/放電性能に関する有用な利用率の観点から、失われたリチウムを表す。サイクル効率は、主として、電解質組成物の品質の関数である。

【0006】

電解質溶媒の選択に影響する安全性の要因は、セルの過充電に対する安全域を含む。過充電安全域は、電極の再充電の達成と電解質の分解との電圧差により決定される。例えば、リチウムイオンセルにおいて、負極と正極との電位差は、約4Vである。Tarasc 20
on and Guyomard, J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 2864~2868に、EC(炭酸エチレン):DME(ジメトキシエタン)(50:50)中の1M LiClO₄において、より高い電位(4.6V vs. Li/Li⁺)で電解質が絶縁破壊されるので、電位走査の上部電圧範囲は、4.5V vs. Li/Li⁺に制限されると記載される。同様に、例えば、Ein-Elie et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L205~L207には、1.2M LiPF₆、炭酸エチレン:炭酸ジメチル(容積で2:3)を含む電解質組成物について、5.1Vでの電解質の酸化開始が報告されている。ある種のリチウムイオン正極材料は、5V以上まで充電すべきであるという、Zhong et al., J. Ele 30
ctrochem. Soc., 1997, 144, 205~213の最近の提言により、高い電位で分解しない電解質組成物の必要性が強調される。

【0007】

電解質組成物の選択に影響するもう1つの要因は、インターカレートされた炭素電極を含むセルを参照することにより説明することができる。電解質溶液の組成に通常敏感であるグラファイト電極は、炭酸エチルメチルを含む電解質中で、高い可逆的キャパシティで成功裏にサイクルしうることが、Ein-Elie et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L273~277により報告された。リチウムイオンは、炭酸ジエチル溶液中ではグラファイト内にインターカレートされ得ず、また炭酸ジメチル溶液中では不完全にサイクルされるので、これらの結果は興味深い。

【0008】

多数の非水性有機溶媒は、リチウム電極を含有する様々なタイプのセルに係する電解質として示唆され、かつ研究されている。米国特許第3185590号、第3578500号、第3778310号、第3877983号、第4163829号、第4118550号、第4252876号、第4499161号、第4740436号及び第5079109号に、多数の可能な電解質要素の組み合わせ及び電解質溶媒、例えばホウ酸塩、置換及び非置換のエーテル、環状エーテル、ポリエーテル、エステル、スルホン、炭酸アルキレン、有機亜硫酸塩、有機硫酸塩、有機亜硝酸塩及び有機ニトロ化合物が記載されている。

【0009】

電気化学セル及び他のデバイス用の電解質要素の成分として注目を集めている有機電解

10

20

30

40

50

質溶媒の1部類は、スルホンである。スルホンは、2つのタイプ：i) 環状又は芳香族スルホン、及びii) 脂肪族スルホンに分けることができる。スルホンは潜在的に、高い化学的かつ熱的安定性を示す有機溶媒の吸引基を形成する。

【0010】

電解質溶媒として、環状スルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホン）並びにそのアルキル置換誘導体、3-メチルスルホラン及び2,4-ジメチルスルホランを使用することが研究されている。

【0011】

Mellorsへの米国特許第3907597号に、補助溶媒、好ましくは低粘度溶媒、例えば1,3-ジオキソラン、及びイオン化塩と併用された、本質的にスルホラン又はその液体アルキル置換誘導体からなる液体有機電解質が記載されている。スルホラン及びその液体アルキル置換誘導体、例えば3-メチルスルホランは、良好な非水性溶媒であるが、比較的高い粘度を有するという欠点がある。従って、金属塩が、溶媒のイオン伝導率を改良する目的でこれらの溶媒中に溶解されると、溶媒及び塩の粘度は、非水性セル用途用電解質として有効に使用するには高すぎるようになる。例えば、米国特許第3907597号では、低粘度補助溶媒と併用してスルホランを使用し、粘度問題を解決している。

10

【0012】

1996年11月12日に公開された日本の特許公報番号JP08-298229及び1996年11月12日に公開された日本の特許公報番号JP08-298230に、電解質成分の1つとしてスルホランを含む、電気二重層コンデンサ用電解質が記載されている。

20

【0013】

電気二重層コンデンサへの使用に関して、Morimoto et alへの米国特許第4725927号に、スルホラン及びその誘導体、3-メチルスルホラン及び2,4-ジメチルスルホラン、の使用が記載されている。しかしながら、スルホラン溶媒は、高い粘度及び比較的高い凝固温度を有することが指摘されている。そのため、電解質溶液に使用すると、そのイオン伝導率は、低くなる傾向がある。

【0014】

Takami et al.への米国特許第5079109号に、充電式リチウム二次電池に使用するための成分の1つとして、スルホランを含んでもよい非水性電解質溶媒ブレンドが記載されている。Wilkinson et al.への米国特許第5219684号には、リチウム含有負極と、 Li_xMnO_2 正極活物質を含む正極とを含む電気化学セル用に、本質的にスルホランとグライムとからなる電解質が記載されている。

30

【0015】

Yen et al.への米国特許第4550064号に、相対的に高い誘電率と低い蒸気圧を有するスルホランタイプの溶媒を有する電解質が記載されている。スルホランを含有する電解質は、優れた還元安定性のため、改良された溶出(stripping)/被覆(plating)サイクル効率も示す。しかしながら、極性スルホラン液体と疎水性セパレーターとが不適合であり、また正極の無極性結合剤とも不適合なため、スルホラン溶媒の使用は抑制される。セパレーター及び正極電極の湿潤性を改良する方法が記載されている。

40

【0016】

脂肪族スルホン、ジメチルスルホン及びジプロピルスルホンの使用が、電解質溶媒として研究されてきた。Gabano et al.への米国特許第4690877号に、100~200の温度で動作可能なセルに使用するために、少なくとも1つの芳香族又は脂肪族線状スルホンを含有する電解質組成物が報告されている。特に好ましいのはジメチルスルホンである。

【0017】

リチウムインターカレーション電池に使用するための、ジメチルスルホン、ジプロピルスルホン及びスルホランを含むスルホン系電解質が、J. Pereira-Ramos

50

et al., J. Power Sources, 1985, 16, 193~204に記載されている。充電式 - MnO_2 リチウム電池用電解質として、150 で融解されたジメチルスルホンが、Bach et al., J. Power Sources, 1993, 43~44, 569~575に記載される。

【0018】

KlemannとNewmanへの米国特許第4060674号及び4104451号に、本質的に溶媒と電子的活性アルカリ金属塩とからなるアルカリ金属可逆電池用電解質組成物が記載される。使用される有機電解質溶媒は、一般に、不活性に置換されたエーテル及び非置換エーテル、エステル、スルホン、有機亜硫酸塩、有機硫酸塩、有機亜硝酸塩又は有機ニトロ化合物からなる群から選択されるものである。有機溶媒例は、炭酸プロピレン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、フラン、スルホラン、亜硫酸ジメチル、ニトロベンゼン、ニトロメタン等々を含む。好ましい溶媒は、エーテルであり、ジオキソラン含有電解質溶媒が好ましい。

10

【0019】

1997年6月6日に公開された日本の特許公報番号JP09-147913に、式： $\text{R}^1 - \text{SO}_2 - \text{R}^2$ （式中、 R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基であり、 R^1 及び R^2 は異なる）のスルホンを含む電解質溶媒が記載されている。好ましくは、負極は、Li相互作用炭素質負極である。

【0020】

リチウムイオン電池用に提案された大抵の電解質系は、リチウム・硫黄電池では役に立たない。低分子量スルホンは、Li-S電池の電解質系にとり良好な溶媒であるが、これらのスルホンは、高い融点を有し、このことは、低温では使用できないことを意味する。米国特許第6245465は、(Li-S電池用溶媒として)より低い融点を有する、非環状スルホン又はフッ素化非対称非環状スルホンを提案する。この特許は、前記スルホンと、他の溶媒、例えば炭酸塩、グライム、シロキサン等との混合物の使用も開示する。しかしながら、提案されたスルホンの融点は、所望の低温特性を有する電解質を製造するのに充分なほど低くはない。その上、提案されたスルホンは、非常に高価であり、このことは、その広範囲な使用を制限する。

20

【0021】

充電式セルに使用するために多数の電解質溶媒が提案されたにもかかわらず、大幅な追加費用無しで、セルに容易くかつ確実に組み込むことができ、かつ化学的電源の有効寿命の間に有益な効果を提供する、改良された非水性電解質組成物への需要が依然としてある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の実施形態は、充電式セルへの使用に適する改良された非水性電解質組成物を提供することを追求する。

【0023】

本発明の実施形態は、より大きな過充電安定性を有する非水性電解質の内容を提供することをも追求することができる。

40

【0024】

本発明の実施形態は、更に、高いイオン伝導率及び低い溶媒揮発度を備えた非水性電解質溶媒を提供することを追求することができる。

【0025】

本発明の実施形態は、更に、アルカリ金属（リチウムを含む）負極を含む化学的電源用の改良された非水性電解質組成物を提供することを追求することができる。

【0026】

本発明の実施形態は、更に、二次電池セルのための、リチウム金属とリチウムイオンの両方の負極に有用である非水性電解質組成物を提供することを追求することができる。

50

【0027】

本発明の実施形態は、更に、グラファイトヘリチウムを可逆的にインターカレートさせる、非水性電解質組成物を提供することを追求することができる。

【0028】

本発明の実施形態は、更に、二次電池のサイクル寿命及び安全性を増加させる、非水性電解質組成物を提供することを追求することができる。

【0029】

本発明の実施形態は、更に、一層良好な温度安定性を与える、非水性電解質組成物を提供することを追求することができる。

【0030】

本発明の実施形態は、更に、本発明の電解質を使用するリチウム二次電池を提供することを追求することができる。

【課題を解決するための手段】

【0031】

本発明の第一の態様により、リチウム・硫黄電池用電解質が提供され、前記電解質は、少なくとも2つの非プロトン性溶媒と少なくとも1つの電解質塩とを含む溶液を含み、溶液の成分の濃度は、溶液がその共晶濃度にあるか又はその共晶濃度の高々 $\pm 30\%$ 以内であるように選択される。

【0032】

好ましくは、溶液成分の濃度は、溶液がその共晶濃度の高々 $\pm 20\%$ 以内であるように選択され、更に好ましくは、その共晶濃度の高々 $\pm 10\%$ 以内であるように選択される。

【0033】

共晶又はほぼ共晶の組成物の使用は、電解質の低温性能特性を著しく改良する。低温キャパシティ及び電力特性が改良されるので、引き下げられた温度でのリチウム・硫黄電池の作業能力の限界は著しく減じる。更に、低温での電池のサイクル寿命を延ばすことができる。

【0034】

非プロトン性溶媒は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグライム(2-メトキシエチルエーテル)、テトラグライム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン及びスルホランを含む群から選択することができる。

【0035】

代替的に、又は、更に、非プロトン性溶媒は、スルホンであってよく、好ましくは、分子量94から150までのスルホンであってよい。

【0036】

電解質塩は、六フルオロリン酸リチウム(LiPF_6)、六フルオロヒ酸リチウム(LiAsF_6)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、リチウムスルホニルイミドトリフルオロメタン($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)及びトリフルオロスルホン酸リチウム($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)を含む群から選択される塩又は塩混合物少なくとも1つであってよい。

【0037】

少なくとも1つの電解質塩の濃度は、好ましくは、0.1Mから飽和濃度までである。

【0038】

電解質は、負極(カソード)表面上への固体電解質界面(SEI)相形成に寄与し、かつ負極のサイクリングを改良するための、有機又は無機添加剤1つ以上を更に含んでよい。

【0039】

添加剤は、S、 Li_2S_n 、 CO_2 、 SO_2 、 N_2O 、 Cl_2 、Br、I及びアミンを含む群から選択される、物質又は物質の混合物少なくとも1つであってよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

添加剤の量は、好ましくは、電解質の総質量の 0 . 2 % ~ 1 0 % である。

【 0 0 4 1 】

本発明の第二の態様により、リチウム含有材料を含む負極と、硫黄含有材料を含む正極と、第一態様の電解質とを含んでなるリチウム・硫黄電池が提供される。

【 0 0 4 2 】

負極は、金属リチウム、リチウム含有合金、不活性硫黄と結合したリチウム、リチウムイオンを可逆的にインターカレートできる化合物（例えば、金属粉末、リチウム金属 - 炭素及びリチウム金属 - グラファイト層間物質、並びにこれらの混合物）及びリチウムイオンとの酸化還元プロセスを可逆的に遂行できる化合物を含むリストから選択される、陰性の電気化学的活物質を含んでよい。

10

【 0 0 4 3 】

正極は、硫黄元素、 Li_2S_n 化合物（ $n \geq 1$ で）、有機硫黄化合物及び硫黄含有ポリマーを含むリストから選択される硫黄をベースとする材料少なくとも 1 つを含む陽性の電気化学的活物質を含んでよい。

【 0 0 4 4 】

本発明をよりよく理解し、どのように実行に移し得るかを示すために、一例として添付図面を参照する。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

低分子量スルホンを合成した。その特性を研究し、結果を表に示す。

20

【 表 1 】

名称	分子量	密度 10^3 kg/m^3	粘度 $\text{N} \cdot \text{s/m}^2, 10^3$	モル容積 $\text{m}^3/\text{mole} \cdot 10^6$	凝固温度 $^{\circ}\text{C}$	屈折率 n_D	誘電率 ϵ
メチレンスルホン*	108.2	1.1638*	4.75*	93.0*	34.5	1.4453	57.5
メチルプロピルスルホン	122.2	1.1081	5.22	110.3	32.5	1.4472	40.2
メチルブチルスルホン	136.2	1.0686	6.58	127.5	30.3	1.4485	35.1
スルホラン	120.2	1.2594	9.04	95.4	28.4	1.4820	42.9
2,4-ジメチルスルホラン	148.2	1.1263	6.74	131.6	-18.0	1.4708	30.0

30

【 0 0 4 6 】

調製例 1

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5°C ） 0.8 ml とスルホラン（融点 28.4°C ） 0.2 ml から調製した。混合物の融点は $+21^{\circ}\text{C}$ であった。

【 0 0 4 7 】

調製例 2

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5°C ） 0.6 ml とスルホラン（融点 28.4°C ） 0.4 ml から調製した。混合物の融点は $+6^{\circ}\text{C}$ であった。

40

【 0 0 4 8 】

調製例 3

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5°C ） 0.4 ml とスルホラン（融点 28.4°C ） 0.6 ml から調製した。混合物の融点は -8.5°C であった。

【 0 0 4 9 】

調製例 4

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5°C ） 0.2 ml とスルホラン（融点 28.4°C ） 0.8 ml から調製した。混合物の融点は $+0.5^{\circ}\text{C}$ であった。

50

【 0 0 5 0 】

図 1 の状態図は、純粋スルホランの融点と純粋メチルプロピルスルホンの融点を示し、その混合物の融点も示す。外挿法により、共晶混合物の組成及びその融点が提供される。得られたデータは、共晶混合物の融点が約 - 1 7 ° であり、最初のスルホン成分の融点より約 4 7 ° 低いことを示す。

【 0 0 5 1 】

参考例 1

金属リチウムホイル製負極と、Celgard (登録商標) セパレーターと、減極剤としての硫黄元素 (7 0 重量 %) 、炭素 - 導電性添加剤 (Ketjenblack EC - 6 0 0 J D 、 1 0 重量 %) 及び結合剤 (分子量 4 0 0 0 0 0 のポリエチレンオキシド、 2 0 重量 %) を含有する硫黄正極とを含んでなるリチウム・硫黄電池を製造した。正極の比エネルギーは、 2 mA h / cm^2 であることが測定された。組み立てられた電池に、スルホランを溶媒とする LiClO_4 の 1 M 溶液の形態の電解質を充填した。電池は、2 5 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.45 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、7 2 . 5 % であった。

10

【 0 0 5 2 】

参考例 2

リチウム・硫黄電池を参考例 1 に記載のようにして製造した。電池は、0 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.42 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、2 1 % であった。

20

【 0 0 5 3 】

参考例 3

リチウム・硫黄電池を参考例 1 に記載のようにして製造した。電池は、- 1 0 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.02 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、1 % であった。

【 0 0 5 4 】

実施例 1

電解質として、代わりに、スルホラン (2 M) 及びエチルブチルスルホン (1 M) の共晶混合物を溶媒とする LiClO_4 の 1 M 溶液を使用したほかは参考例 1 に記載のようにしてリチウム・硫黄電池を製造した。電池は、2 5 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.53 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、7 6 . 5 % であった。

30

【 0 0 5 5 】

実施例 2

電解質として、代わりに、スルホラン (2 M) 及びエチルブチルスルホン (1 M) の共晶混合物を溶媒とする LiClO_4 の 1 M 溶液を使用したほかは参考例 1 に記載のようにしてリチウム・硫黄電池を製造した。電池は、- 1 0 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 を用いてサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.01 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、5 0 . 5 % であった。

40

【 0 0 5 6 】

参考例 4

電解質として、代わりに、2 , 4 - ジメチルスルホランを溶媒とする LiClO_4 の 1 M 溶液を使用したほかは参考例 1 に記載のようにしてリチウム・硫黄電池を製造した。電池は、- 1 0 ° で、電流密度 0.3 mA / cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.13 mA h / cm^2 であった。硫黄利用度は、6 . 5 % であった。

【 0 0 5 7 】

上に記載の実施例は、スルホンの共晶混合物を溶媒とする電解質塩の溶液から製造された電解質を有する電池の利点を示す。引き下げられた温度 (0 ~ 1 0 °) で、放電容量及び硫黄利用度は、非共晶電解質溶液に関するものよりも、それぞれ、2 . 5 及び 6 倍高い。

50

【 0 0 5 8 】

本発明の好ましい特徴は、本発明の全ての態様に当てはまり、あらゆる組み合わせで使用する事ができる。

【 0 0 5 9 】

本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、用語「含む」及び「含有する」並びにこれらの用語の変形、例えば「含んでいる」は、「含むが、限定はしない」を意味し、他の成分、整数、部分、添加物又はステップを除外することは意図しない（かつ除外しない）。

【 0 0 6 0 】

本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、文脈に別に定めがない場合、単数は、複数を包含する。特に、不定冠詞が使用される場合、文脈に別に定めがないならば、明細書は、単数と同様に複数も意図すると解釈すべきである。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 1 】

【図 1】スルホラン - メチルプロピルスルホン系の状態図である。

【図 1】

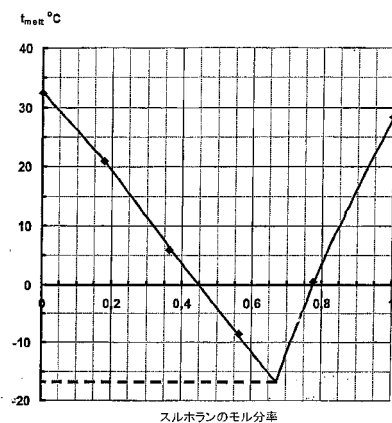


Figure 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58
H 0 1 M 4/136 (2010.01)		H 0 1 M 4/136

(31)優先権主張番号 60/657,436
 (32)優先日 平成17年3月2日(2005.3.2)
 (33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(74)代理人 100154298
 弁理士 角田 恭子
 (72)発明者 コロスニーツィン, ウラディーミル
 ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 2, アクサコワ・ストリート 6 2 - 3 7
 (72)発明者 カラセーワ, エレーナ
 ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 4, オクチャブリヤ・プロスペクト 4 9 / 1 - 4 0

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2002-083633(JP,A)
 特開2002-075447(JP,A)
 特開2003-123840(JP,A)
 特開2002-075446(JP,A)
 特開2002-367678(JP,A)
 特開平11-162511(JP,A)
 特開2004-103558(JP,A)
 特開昭61-176074(JP,A)
 特開2002-216841(JP,A)
 特開平10-027623(JP,A)
 特開昭51-042933(JP,A)
 特開平08-241732(JP,A)
 特開平07-230824(JP,A)
 特開平07-230825(JP,A)
 特開平07-296849(JP,A)
 特開2002-056891(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
 H 0 1 M 4 / 5 8
 H 0 1 M 4 / 6 0
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9
 H 0 1 M 4 / 1 3 6