

(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2015-503189

(P2015-503189A)

(43) 公表日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36 (2010.01)	HO 1 M 10/36 A	5G301
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5H029
HO 1 B 1/10 (2006.01)	HO 1 B 1/10	5H050
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2014-542457 (P2014-542457)	(71) 出願人	500163551 ポリプラス バッテリー カンパニー PolyPlus Battery Company アメリカ合衆国 94710 カリフォルニア州 パークレー フィフス ストリート 2431 スイート ビー
(86) (22) 出願日	平成24年11月15日 (2012.11.15)	(74) 代理人	100080089 弁理士 牛木 護
(85) 翻訳文提出日	平成26年6月26日 (2014.6.26)	(74) 代理人	100161665 弁理士 高橋 知之
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/065251	(74) 代理人	100121153 弁理士 守屋 嘉高
(87) 国際公開番号	W02013/074772	(74) 代理人	100133639 弁理士 矢野 卓哉
(87) 国際公開日	平成25年5月23日 (2013.5.23)		
(31) 優先権主張番号	61/560, 134		
(32) 優先日	平成23年11月15日 (2011.11.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/585, 589		
(32) 優先日	平成24年1月11日 (2012.1.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/440, 847		
(32) 優先日	平成24年4月5日 (2012.4.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性電解液リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

電解液の溶媒として水を用いたリチウム硫黄電池セルを提供する。水の使用は、エネルギー密度、電力密度、サイクル寿命のうちの一つ以上のセルの特性を増大させる。水性電解液を硫黄カソードと組み合わせて用いることにより大幅なコスト削減も実現可能である。グリッドストレージや交通輸送など、ワット時 (Wh) あたりのコストが最も高い用途において、水性電解質をカソード活性材料としての安価な硫黄カソードと組み合わせて用いることは、公益事業や自動車産業にとって鍵となる成功要因となる可能性があり、負荷平準化、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵のためのコスト効率の良いコンパクトな解決法を提供する。

【選択図】 図 1

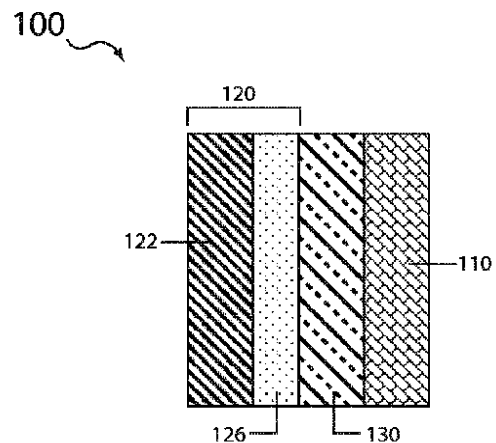


Figure 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電気活性材料を含むを含むアノード構造体と、  
 固体電子移動媒体を含むカソードと、  
 前記固体電子移動媒体と接触する水性電解液と、  
 前記水性電解液と接触する活性硫黄種と  
 を備え、

前記アノード電気活性材料は、前記水性電解液との直接接触から分離されており、それによって前記アノード電気活性材料は前記水性電解液の水又は前記活性硫黄種と接触しない水性リチウム硫黄電化学セル。

10

## 【請求項 2】

前記活性硫黄種は、前記水性電解液に溶解された活性硫黄種からなる請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

## 【請求項 3】

前記セルを最初に動作させる前の前記水性電解液中の前記活性硫黄濃度は、0.5 モル濃度を超える硫黄、1 モル濃度を超える硫黄、2 モル濃度を超える硫黄、3 モル濃度を超える硫黄、4 モル濃度を超える硫黄、5 モル濃度を超える硫黄、6 モル濃度を超える硫黄、7 モル濃度を超える硫黄、8 モル濃度を超える硫黄、9 モル濃度を超える硫黄、10 モル濃度を超える硫黄、11 モル濃度を超える硫黄、又は 12 モル濃度を超える硫黄の値からなるグループから選択される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄セル。

20

## 【請求項 4】

前記セルを最初に動作させる前の前記水性電解液中の前記活性硫黄濃度は、13 モル濃度を超える硫黄、14 モル濃度を超える硫黄、15 モル濃度を超える硫黄の値からなるグループから選択される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄セル。

## 【請求項 5】

前記セルを最初に動作させる前の前記水性電解液中の前記活性硫黄濃度は、約 17 モル濃度の硫黄である請求項 2 記載の水性リチウム硫黄セル。

## 【請求項 6】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1 モル濃度硫黄よりも大きく、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の活性化学量論比は、 $Li_2S$ 、 $Li_2S_x$  ( $x > 1$ )、 $Li_2S_x$  ( $1 < x < 5$ )、 $Li_2S_x$  ( $4 < x < 5$ )、 $Li_2S_x$  ( $3 < x < 4$ )、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 3$ )、 $Li_2S_2$ 、 $Li_2S_3$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_5$ 、又は  $Li_2S_x$  ( $x > 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電化学セル。

30

## 【請求項 7】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 3 モル濃度硫黄よりも大きく、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電化学セル。

40

## 【請求項 8】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 5 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電化学セル。

## 【請求項 9】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 10 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について

50

排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 10】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.2 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 11】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.5 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 12】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.2 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $4 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 13】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.2 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、 $Li_2S_x$  ( $4 < x < 5$ ) からなるグループから選択される化学式によって表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 14】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.2 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、約  $Li_2S_5$  である請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 15】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1.5 モル濃度硫黄以上であって、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、約  $Li_2S_5$  である請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 16】

前記セルを最初に動作させる直前において、i) 前記電解液中の前記溶解された活性硫黄種の濃度が 1 モル濃度硫黄よりも大きく、ii) あらゆる非活性リチウム硫黄塩について排他的な、前記電解液中に溶解されたリチウムに対する活性硫黄の化学量論比は、化学式  $Li_2S$  で表現される請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 17】

前記セルを最初に動作させる直前において、前記電解液中に溶解された前記活性硫黄種のすべては、完全に還元された請求項 2 記載の水性リチウム電気化学硫黄セル。

【請求項 18】

前記完全に還元された活性硫黄種の濃度は、1 モル濃度硫黄よりも大きい請求項 2 記載の水性リチウム電気化学硫黄セル。

【請求項 19】

前記セルを最初に動作させる直前において、前記水性電解液と接触している前記活性硫黄

10

20

30

40

50

種は、さらに固相硫化リチウムからなる請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 20】

固相硫化リチウムの活性硫黄のモル量は、前記電解液中に溶解された活性硫黄のモル量よりも、少なくとも 2 倍、少なくとも 3 倍、少なくとも 5 倍、少なくとも 10 倍からなるグループから選択される因子で大きい請求項 19 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 21】

前記活性固相硫化リチウムに相対する前記カソード液中の水の重量比は、重量比 10、6、5、4、3、2、1.5 からなるグループから選択される請求項 19 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 22】

前記セルの満充電容量は、前記溶解された活性硫黄種と固相硫化リチウムに由来する請求項 19 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 23】

セル組み立て時及び最初のセル動作前に、前記アノード電気活性材料は、実質的に活性リチウムを欠いている請求項 1 又は 22 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 24】

前記最初の動作は、前記セルを電気化学的に充電することである請求項 23 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 25】

前記アノード電気活性材料は、電気還元の際に電気化学的にリチウムをインターカレートすることが可能なインターカレーション材料、電気還元の際に電気化学的にリチウムと合金化が可能な合金材料、電気還元の際にリチウム金属間相を形成することが可能な材料から選択される請求項 23 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 26】

前記アノード電気活性材料は、電気還元の際に電気化学的にリチウムをインターカレートすることが可能なインターカレーション材料である請求項 23 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 27】

前記アノード電気活性材料は、インターカレートする炭素、ケイ素、インターカレートする炭素と組み合わせられたケイ素の複合材からなるグループから選択される請求項 23 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 28】

前記アノード電気活性材料は、リチウム金属、リチウム金属合金、活性リチウムからなるリチウム金属の金属間化合物からなるグループから選択される請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 29】

前記アノード電気活性材料は、リチウム金属である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 30】

最初のセル動作の前に、前記アノードは、活性リチウムを欠いており、前記アノードは、リチウム金属をめっきするのに適した表面を有する集電体を備え、前記最初のセルの動作が電気化学的充電であり、それによりリチウム金属が前記集電体上にめっきされる請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 31】

前記集電体の表面は金属からなる請求項 30 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 32】

前記集電体は銅である請求項 31 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 33】

水は、前記電解液の主たる液体溶媒である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 34】

10

20

30

40

50

水は、前記電解液の唯一の液体溶媒である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 35】

前記電解液中の総液体体積に関連した前記電解液中の水の体積百分率は、5%よりも大きい、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%よりも大きいからなるグループから選択される請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 36】

前記水性電解液は、溶解されたリチウムイオンを含み、実質的にほかの溶解された金属カチオンを欠いている請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 37】

前記水性電解液は、約 7 の pH を有する中性、7 未満の pH を有する酸性、7 より大きい pH を有するアルカリ性からなるグループから選ばれる請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

10

【請求項 38】

前記水性電解液の pH は、9 と 14 の間である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 39】

前記電解液は、さらに少なくとも 1 つの非水性溶媒を含む請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 40】

前記非水性溶媒は、プロトン性である請求項 39 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 41】

前記プロトン性溶媒は、有機である請求項 40 記載の水性リチウム硫黄セル。

20

【請求項 42】

前記プロトン性非水性溶媒は、アルコール類、ジオール類、トリオール類、ポリオール類からなるグループから選択される請求項 41 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 43】

前記プロトン性溶媒は、メタノールである請求項 41 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 44】

前記プロトン性溶媒は、エチレングリコールである請求項 41 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 45】

前記カソード液中の非水性溶媒の量は、前記カソード液の融解温度を -5、-10、-20、-30、-40 からなるグループから選択される値よりも低い値に低下させるために十分である請求項 39 記載の水性リチウム硫黄セル。

30

【請求項 46】

前記活性硫黄種は、固相活性硫黄からなる請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 47】

前記固相活性硫黄は、固相の元素状態の硫黄と固相の有機硫黄化合物からなるグループから選択される請求項 46 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 48】

最初のセル動作の直前において、前記カソード液は、元素状態の硫黄を欠いている請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

40

【請求項 49】

前記固体電子移動媒体は、多孔質コア構成材と平面コア構成材からなるグループから選択されるコア構成材を備える請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 50】

前記多孔質コア構成材は、多孔質マトリックス構造体である請求項 49 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 51】

前記多孔質マトリックス構造体は、繊維状マトリックス構造体、泡マトリックス構造体、メッシュマトリックス構造体からなるグループから選択される請求項 50 記載の水性リチ

50

ウム硫黄セル。

【請求項 5 2】

前記多孔質マトリックス構造体は、金属多孔質マトリックス構造体、炭素質多孔質マトリックス構造体、無機ガラス質マトリックス構造体、無機セラミック多孔質マトリックス構造体、ポリマー多孔質マトリックス構造体からなるグループから選択される請求項 5 0 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 3】

前記コア構成材は、電子的に絶縁している材料からなり、前記コア構成材それ自体が絶縁体である請求項 4 9 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 4】

前記コア構成材は、電子的に伝導性の材料からなり、前記コア構成材それ自体が伝導性である請求項 4 9 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 5】

前記電子移動媒体は、前記コア構成材を被覆する外面層構成材をさらに備え、前記外面層構成材は、前記カソード液と接触する外面を規定する請求項 4 9 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 6】

前記カソード液に接触する前記外面の少なくとも一部は、100 mV よりも大きい  $H_2$  放出に対して高い過電位を有する材料によって規定される請求項 5 5 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 7】

前記高い過電位を有する材料は、金属、金属合金、硫化金属からなるグループから選択される請求項 5 5 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 8】

前記高い過電位を有する材料は、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、鉛、カドミウム、テルリウム、インジウム、ガリウム、ニッケル、亜鉛からなるグループから選択される金属である請求項 5 7 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 5 9】

前記高い過電位を有する材料は、硫化コバルト、硫化銅、硫化マンガン、硫化亜鉛、硫化鉛、硫化カドミウム、硫化インジウム、硫化テルリウム、硫化ガリウム、硫化ニッケル、硫化亜鉛からなるグループから選択される硫化金属である請求項 5 7 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 6 0】

前記アノード電気活性材料は、リチウム金属又はリチウム金属合金である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 6 1】

前記アノード構造体は、第一及び第二の主要な表面を有する実質的に不浸透性のリチウムイオン伝導性保護膜構造をさらに備え、前記第一の表面は前記水性カソード液と直接接触しており、前記膜構造は前記水性電解液と接触することから前記電気活性材料を保護するために前記セル中に配置されている請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 6 2】

前記膜構造の前記第二の主要な表面は、前記アノード電気活性材料と直接接触する請求項 6 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 6 3】

前記水性電解液は、実質的に分子状酸素を欠いており、1000 ppm、500 ppm、100 ppm、50 ppm、10 ppm からなるグループから選択される値よりも小さい分子状酸素濃度を有する請求項 1 記載の水性リチウム硫黄セル。

【請求項 6 4】

水性リチウム硫黄セルを製造する方法であって、

i) 電気活性材料を含むリチウムアノード構造体を提供するステップと、

10

20

30

40

50

ii) セル放電中に活性硫黄種を電気還元するための電子移動媒体を含むカソードを提供するステップと、

iii) 水を含む水性電解液を提供するステップと、

iv) 前記水性電解液が前記カソードと接触し前記アノードの前記電気活性材料に接触しないように、前記電解液、アノード構造体、カソードを電池セル中に配置するステップとを備え、前記カソードと電解液の少なくとも一つ又は両方は、活性硫黄種を含む方法。

【請求項 6 5】

前記活性硫黄種は、完全に還元されている請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 6 6】

前記電解液は、溶解された硫化リチウムである請求項 6 4 記載の方法。

10

【請求項 6 7】

前記電解液は、 $Li_2S$  の活性化学量論比を有する請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 6 8】

前記セルは、前記電解液に接触する固相硫化リチウムをさらに含む請求項 6 6 記載の方法。

【請求項 6 9】

前記カソードは、元素状態の硫黄を欠いている請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 7 0】

前記セルを充電するステップをさらに含み、前記充電ステップは、最初の電気化学的動作であって、その充電反応は、前記アノード電気活性材料の電気還元的なリチオ化と、前記電子移動媒体における溶解された活性硫黄種の電気酸化を含む請求項 6 4 記載の方法。

20

【請求項 7 1】

前記アノード電気活性材料は、前記最初の充電ステップの開始前に電気活性リチウムを欠いている請求項 7 0 記載の方法。

【請求項 7 2】

組み立て時のセルにおける活性硫黄種とリチウムイオンの量は、前記最初の充電ステップの間に前記セルを完全に充電するために必要なアンペア時容量を供給するのに十分である請求項 7 1 記載の方法。

【請求項 7 3】

前記アノード電気活性材料は、電気還元されるときにリチウムイオンをインターカレート可能な材料、電気還元されるときにリチウムと合金化可能な材料、電気還元されるときにリチウム金属間相を形成可能な材料からなるグループから選択される請求項 6 4 記載の方法。

30

【請求項 7 4】

前記アノード電気活性材料は、電気還元されるときにリチウムイオンをインターカレート可能なインターカレーション材料である請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 7 5】

前記インターカレーション材料は、炭素、ケイ素、ケイ素炭素複合体からなるグループから選択される請求項 7 4 記載の方法。

【請求項 7 6】

前記アノード電気活性材料は、リチウム金属又はリチウム金属合金である請求項 6 4 記載の方法。

40

【請求項 7 7】

前記水性電解液を製造する方法は、

水を提供するステップと、

水の酸素を除去するステップと、

一つ以上の硫黄前駆体材料を加え、前記前駆体材料を相互に、及び/又は、水と反応させて溶解された電気活性硫黄種を生成させるステップと

を含む請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 7 8】

50

第一の前駆体材料は硫化リチウムであり、第二の前駆体材料は元素状態の硫黄である請求項 77 記載の方法。

【請求項 79】

唯一の硫黄前駆体材料は、硫化リチウムである請求項 79 記載の方法。

【請求項 80】

前記電子移動媒体を製造する方法は、

多孔質マトリックス材料からなるコア構成材を提供するステップと、

前記コア構成材を被覆するために外面層を塗布するステップと

を含み、前記外面層構成材の材料は、前記カソード液中に存在する電気活性硫黄種の電気化学的還元を促進し、少なくとも 100 mV の  $H_2$  放出の過電位を有する請求項 64 記載の方法。

10

【請求項 81】

前記外面層を塗布する方法は、無電解めっき、物理的気相成長法、電気めっきからなるグループから選択される請求項 80 記載の方法。

【請求項 82】

前記電子移動媒体を製造する方法は、前記外面層を硫化するステップをさらに含む請求項 80 記載の方法。

【請求項 83】

前記電解液は、溶解された活性硫黄種を含み、前記硫化ステップは、前記電解液との接触を経て前記セル中の原位置で実施される請求項 82 記載の方法。

20

【請求項 84】

前記硫化ステップは、前記セルの外側の硫黄含有環境下の現場外 (ex-situ) で実施される請求項 82 記載の方法。

【請求項 85】

前記現場外硫化ステップは、

i) 前記電子移動媒体を提供するステップと、

ii) 前記セルの外側の硫黄含有環境下に前記電子移動媒体を配置するステップと、

iii) 硫化を生じさせるのに十分な時間、前記硫黄含有環境下に前記電子移動媒体を保持するステップと、

iv) 最終的なセル中での組み立てのために、前記硫黄含有環境下から前記電子移動媒体を取り除くステップと

30

を含む請求項 84 記載の方法。

【請求項 86】

リチウム硫黄セルとさらに外部貯留システムを備えたリチウム硫黄フローセルシステムであって、

リチウム硫黄セルは、

電気活性材料を含むアノード構造体と、

固体電子移動媒体を含むカソードと、

前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、

前記水性電解液と接触する活性硫黄種と

40

を備え、前記アノード電気活性材料は、前記水性電解液との直接接触から分離されており、

外部貯留システムは、

前記セル中の前記水性電解液と流通する水性カソード液を含む貯蔵タンクを備え、前記貯蔵タンク中の前記水性カソード液は、分散した固体の元素状態の硫黄、溶解された元素状態の硫黄、溶解されたリチウムの多硫化物種、溶解された硫化リチウム、分散した固体硫化リチウム、の一つ以上を含む

リチウム硫黄フローセルシステム。

【請求項 87】

前記アノード電気活性材料は、インターカレーション材料、インサクション材料、合金化

50



材料、金属間化合物材料からなるグループから選択される請求項 8 6 記載のリチウム硫黄フローセルシステム。

【請求項 8 8】

前記アノード電気活性材料は、インターカレートする炭素である請求項 8 7 記載のリチウム硫黄フローセルシステム。

【請求項 8 9】

i) 電気活性材料を含むアノード構造体と、活性硫黄種の電気化学的還元を促進し水素発生に対する高い過電位を有する表面を有する固体電子移動媒体を含むカソードと、前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、前記水性電解液と接触する活性硫黄種とを備え、前記電気活性剤材料は前記水性電解液との直接接触から分離され、特に前記アノード電気活性材料は前記水性電解質又は前記活性硫黄と接触しない、水性リチウム硫黄セルを提供するステップと、

ii) 臨界電圧に近い電圧、臨界電圧と同じ電圧、臨界電圧よりも低い電圧からなるグループから選択されるセル電圧まで前記セルを放電させることを含む、電気化学的に前記セルをサイクリングさせるステップと

を含む水性リチウム硫黄セルの動作方法。

【請求項 9 0】

i) 電気活性材料を含むアノード構造体と、活性硫黄種の電気化学的還元を促進し水素発生に対する高い過電位を有する表面を有する固体電子移動媒体を含むカソードと、前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、前記水性電解液と接触する活性硫黄種とを備え、前記電気活性剤材料は前記水性電解液との直接接触から分離され、特に前記アノード電気活性材料は前記水性電解質又は前記活性硫黄と接触しない、リチウム硫黄セルを提供するステップと、

ii) リチウムに対し 2 . 3 ボルトよりも低いセル電圧まで前記セルを放電させることを含む、電気化学的に前記セルをサイクリングさせるステップと

を含む水性リチウム硫黄セルの動作方法。

【請求項 9 1】

i) 電気活性材料を含むアノード構造体と、活性硫黄種の電気化学的還元を促進し水素発生に対する高い過電位を有する表面を有する固体電子移動媒体を含むカソードと、前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、前記水性電解液と接触する活性硫黄種とを備え、前記電気活性剤材料は前記水性電解液との直接接触から分離され、特に前記アノード電気活性材料は前記水性電解質又は前記活性硫黄と接触しない、リチウム硫黄セルを提供するステップと、

ii) 2 . 2 ボルトよりも低いセル電圧まで前記セルを放電させることを含む、電気化学的に前記セルをサイクリングさせるステップと

を含む水性リチウム硫黄セルの動作方法。

【請求項 9 2】

i) 電気活性材料を含むアノード構造体と、活性硫黄種の電気化学的還元を促進し水素発生に対する高い過電位を有する表面を有する固体電子移動媒体を含むカソードと、前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、前記水性電解液と接触する活性硫黄種とを備え、前記電気活性剤材料は前記水性電解液との直接接触から分離され、特に前記アノード電気活性材料は前記水性電解質又は前記活性硫黄と接触しない、水性リチウム硫黄セルを提供するステップと、

ii) 2 . 1 ボルトよりも低いセル電圧まで前記セルを放電させることを含む、電気化学的に前記セルをサイクリングさせるステップと

を含む水性リチウム硫黄セルの動作方法。

【請求項 9 3】

i) 電気活性材料を含むアノード構造体と、活性硫黄種の電気化学的還元を促進し水素発生に対する高い過電位を有する表面を有する固体電子移動媒体を含むカソードと、前記電子移動媒体と接触する水性電解液と、前記水性電解液と接触する活性硫黄種とを備え、前

10

20

30

40

50

記電気活性剤材料は前記水性電解液との直接接触から分離され、特に前記アノード電気活性材料は前記水性電解質又は前記活性硫黄と接触しない、リチウム硫黄セルを提供するステップと、

ii) 2.0ボルトよりも低いセル電圧まで前記セルを放電させることを含む、電気化学的に前記セルをサイクリングさせるステップと

を含む水性リチウム硫黄セルの動作方法。

【請求項 9 4】

前記アノード電気活性材料はリチウムを欠いており、前記セルの最初の電気化学的充電を実施するステップをさらに含む請求項 8 9 ~ 9 3 のいずれか記載の方法。

【請求項 9 5】

前記アノード電気活性材料は、電気還元されるときにリチウムイオンをインターカレート可能な材料、電気還元されるときにリチウムと合金化可能な材料、電気還元されるときにリチウム金属間相を形成可能な材料からなるグループから選択される請求項 9 4 記載の方法。

【請求項 9 6】

前記アノード電気活性材料は、電気還元されるときにリチウムイオンをインターカレート可能なインターカレーション材料である請求項 9 5 記載の方法。

【請求項 9 7】

前記インターカレーション材料は、炭素、ケイ素、ケイ素炭素複合体からなるグループから選択される請求項 9 6 記載の方法。

【請求項 9 8】

前記アノード電気活性材料は、リチウム金属又はリチウム金属合金である請求項 6 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、米国仮特許出願第 61 / 585 , 589 号 (2012 年 1 月 11 日出願、AQUEOUS LITHIUM - SULFUR BATTERY) 及び第 61 / 560 , 134 号 (2011 年 1 月 15 日出願、AQUEOUS LITHIUM - SULFUR BATTERY) の優先権を主張した米国特許出願第 13 / 440 , 847 号 (2012 年 4 月 5 日出願、AQUEOUS LITHIUM SULFUR BATTERIES) の一部継続出願である米国特許出願第 13 / 475 , 324 号 (2012 年 5 月 18 日出願、AQUEOUS LITHIUM SULFUR BATTERIES) の一部継続出願である米国特許出願第 13 / 676 , 487 号 (2012 年 11 月 14 日出願、AQUEOUS LITHIUM SULFUR BATTERIES) の優先権を主張するものである。また、本出願は、米国仮特許出願第 61 / 623 , 031 号 (2012 年 4 月 11 日出願、AQUEOUS LITHIUM SULFUR BATTERY) からの優先権を主張する。これらの各出願は、全体として言及されることにより、すべての目的のために本願明細書に援用される。

【0002】

本発明は、概して、電気化学的方法によるエネルギーの貯蔵と、電力供与に関する。特に、本発明は、フローセルを含む水性リチウム - 硫黄電池セルとそのシステム、そのセルの製造と動作の方法に向けられている。

【背景技術】

【0003】

リチウム硫黄電池は、理論上、 $1675 \text{ mAh g}^{-1}$  と約  $2300 \text{ Wh / kg}$  の容量を有する。硫黄の低コストで非常に高い固有の容量は、それを電気自動車やグリッドストレージ応用分野などの大スケールエネルギー貯蔵用の、特に魅力的な電池カソード材料にしている。世界中のさまざまな電池会社や科学機関における 20 年を超える研究や開発の後においてもなお、硫黄電極の鍵となる技術的な問題は、Li - S 電池の有意義な商品化を

10

20

30

40

50

妨げている。

【発明の開示】

【0004】

一つの特徴において、本発明は、電気活性材料を含むアノード構造体と、固体電子移動媒体を含むカソードと、固体電子移動媒体と接触する水性電解液と、水性電解液と接触する活性硫黄種とを有する水性リチウム硫黄電池を提供するものであり、アノード電気活性材料は、水性電解液との直接的接触から隔離されている。特に、アノード電気活性材料が水性電解液に触れる（すなわち、直接的接触する）ことから隔離されている間に、それでもなおアノード構造体が水性電解液とリチウムイオン伝達をするように構成されている。さらに、水性電解液はアノード電気活性材料に触れずカソードと直接的に接触するので、用語「水性カソード液」（又はより簡単に「カソード液」）は、用語「水性電解液」と交換可能に用いられる。

10

【0005】

さまざまな実施形態において、水性電解液は、放電と充電の間にカソードにおいて電気化学的酸化還元を受ける、溶解した活性硫黄種を含むことにおいて、電氣的に活性になっている。限定されるものではないが、溶解した酸化還元活性硫黄種は、硫黄アニオン（ $S^{2-}$ ）、水硫化物アニオン（ $HS^-$ ）、多硫化物アニオンを含んでもよく、これらには、 $S_x^{2-}$ 、 $x > 1$ （例えば、 $S_2^{2-}$ 、 $S_3^{2-}$ 、 $S_4^{2-}$ 、 $S_5^{2-}$ 、 $S_6^{2-}$ ）とその関連したラジカルアニオン  $S_x^{\cdot-}$ 、及び水多硫化物（ヒドロポリスルフィド）アニオン（ $HS_x^-$ 、 $x > 1$ ）、並びにその組み合わせが含まれる。

20

【0006】

本発明によると、カソード液における水の量が重要である（すなわち、単なる微量ではない）。さまざまな実施形態において、カソード液における総液体溶媒体積に関連した水の体積百分率は、5%よりも大きく、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%よりも大きい。特定の実施例において、水がカソード液における唯一の液体溶媒である（すなわち、水がカソード液の溶媒体積の100%を構成する）。さまざまな実施形態において、水はカソード液における主要な液体溶媒である。主要な液体溶媒という用語を使用することによって、カソード液における水の体積百分率がほかのどの液体溶媒の体積百分率よりも大きいことが意味される。

【0007】

水は独特な特性を有している。ここで説明される水性硫黄カソード液溶液において、水の存在は、硫化リチウム（ $Li_2S$ ）を含む活性硫黄種の高い溶解度、高い硫黄濃度における非常に高いイオン電導性、速い溶解速度などの多くの利点を与える。高い溶解度、高い電導性、高い溶解速度の組み合わせは、説得力のあるリチウム硫黄電池性能を与える。

30

【0008】

したがって、さまざまな実施形態において、セルは、すでに溶解された高濃度の活性硫黄種を有する水性カソード液を用いて作られている。言い換えると、セルは、セルが最初に動作する（例えば、最初に放電され、及び/又は最初に充電される）前においても、電子移動媒体に隣接した著しい量の溶解された活性硫黄種を有しており、この措置によって液相酸化還元の速い動電学が、特に、しかし排他的ではなく、高電流ドレインが始動時に速やかに要求される用途のために好都合に用いられる。例えば、さまざまな実施形態において、セルを最初に動作させる前に、水性電解液に溶解した活性硫黄種の活性硫黄濃度は、0.5モル濃度を超える硫黄、1モル濃度の硫黄、2モル濃度の硫黄、3モル濃度の硫黄、4モル濃度の硫黄、5モル濃度の硫黄、6モル濃度の硫黄、7モル濃度の硫黄、8モル濃度の硫黄、9モル濃度の硫黄、10モル濃度の硫黄、11モル濃度の硫黄、又は12モル濃度を超える硫黄である。明細書と請求の範囲において、用語「モル濃度」の使用によって、電解液のリットル当たりの硫黄のモルの数が意味される。さらに、語句「セルを最初に動作させる直前」、「最初のセルの動作の前」の使用によって、明細書と請求の範囲において、使用者によって始動された初めて（すなわち、最初）の電気化学的動作を意味することが意味され、特にそれはセル放電又はセル充電のどちらか一方のことを言及し、

40

50

いずれかは、初めて使用者によって引き起こされるものである。言い換えると、偶発的な自己放電（例えば、保管中における）は、明細書又は請求の範囲において最初のセルの動作とはみされない。

【0009】

さらに、カソード液溶液に存在するさまざまな活性硫黄種の正確な化学的性質を特定することは難しい可能性があるため、カソード液の活性種の組成（すなわち、活性カソード液組成）は、明細書と請求の範囲において、電解液に溶解された活性リチウムに対する活性硫黄の比である「活性リチウム硫黄化学量論比」又はより簡単に「活性化学量論比」の用語で表現されることがあり、一般式  $Li_2 S_x$  によって表される。さらに、明細書で用いられる「活性化学量論比」は、例えば、非活性  $LiCl$  塩、又は例えば  $LiSO_3CF_3$  などの非活性硫黄含有塩の場合において、例えば、リチウムイオン伝導性を高めるためなどの、あらゆる目的で、電解液に加えられる可能性のある、あらゆる非活性リチウム塩及び/又は非活性硫黄塩について排他的であることが理解されなければならない。

10

【0010】

したがって、さまざまな実施形態において、最初のセル動作の前、特に直前のカソード液の活性リチウム硫黄化学量論比は、 $Li_2 S$ 、 $Li_2 S_x$  ( $x > 1$ )、 $Li_2 S_x$  ( $1 < x < 5$ )、 $Li_2 S_x$  ( $4 < x < 5$ )、 $Li_2 S_x$  ( $3 < x < 4$ )、 $Li_2 S_x$  ( $2 < x < 3$ )、 $Li_2 S_2$ 、 $Li_2 S_3$ 、 $Li_2 S_4$ 、 $Li_2 S_5$ 、又は  $Li_2 S_x$  ( $x > 5$ ) であり、溶解された活性硫黄種の濃度は、概して大きく、例えば、1モル濃度の硫黄よりも大きい。例えば、特定の実施形態において、特に電気活性アノード材料としてリチウム又はリチウム合金を用いたセルに対して、最初のセル動作の直前の活性化学量論比は、つぎの  $x$  の範囲： $2 < x < 5$  での  $Li_2 S_x$  であり、活性硫黄濃度は、10から17の間のモル濃度の硫黄である。例えば、約  $Li_2 S_4$  の活性化学量論比を有するカソード液組成で、10モル濃度を超える硫黄（例えば、11、12、13、14、15、16又は17モル濃度の硫黄）の濃度である。完全に又はほとんど放電した状態で作られた（例えば、活性リチウムを欠いているアノード電気活性材料を有する）セルに特に有用な、別の特定の実施形態において、最初のセル動作の直前のカソード液の活性化学量論比は、 $Li_2 S$  であり、活性硫黄濃度は、概して1モル濃度を超える硫黄であり、好ましくは、2モル濃度を超える硫黄であり、より好ましくは、2モル濃度を超える硫黄である（例えば、3モル濃度、4モル濃度、又は5モル濃度の硫黄）。

20

30

【0011】

水性カソード液の別の利点は、媒体として供給されてもよいことであり、その中へ高濃度の完全又は部分的に還元された活性硫黄種（例えば、 $Li_2 S$ ）が充電中に迅速に溶解されてもよい。この措置により、放電時のセル反応生成物（例えば、 $Li_2 S$ ）が容易に溶解され、それゆえより容易に充電時に酸化されるため、本発明の実施形態による高容量セルは、繰り返し深く放電されることができる。このように、さまざまな実施形態において、セルは、硫黄のアンペア時容量の大部分が、放電終了時において、固相硫化リチウムの形態で存在するように、構築されて動作される。

【0012】

さらに、水における  $Li_2 S$  の高い溶解度と速い溶解速度の組み合わせは、完全に放電された状態で組み立てられた水性リチウム硫黄セルを製造する現実的な方法も可能とし、それは、可逆的にリチウムを挿入（例えば、合金化）及び抜去（非合金化）することが可能な、炭素インターカレーション材料、金属、半金属、金属間化合物、及びそれら（例えば、ケイ素）の合金、並びに、炭素ケイ素複合材料といったこれらの組み合わせなど、リチウム金属からなるものとは異なる代替のアノード電気活性材料を利用する。例えば、本発明によるある方法は、i) 完全に放電された状態で活性リチウムを欠いたアノード（例えば、炭素インターカレーションアノード）を準備すること（すなわち、まったくインターカレートされていない）、ii) 水と溶解された硫化リチウムを含む水性硫黄カソード液を準備すること、iii) 溶解された硫化リチウムの電気化学的な酸化のための電子移動媒体を含むカソードを準備すること、iv) 電池セルの中にアノード、カソード液、カソード

40

50

を配置すること、v) 電池セルを充電すること、を含んでいる。したがって、さまざまな実施形態において、このセルは、溶解された硫化リチウムと、水性電解液と接触した大量の固相硫化リチウムの両方からなる。例えば、さまざまな実施形態において、固相硫化リチウムとしての活性硫黄のモル量は、電解液に溶解された活性硫黄のそれよりも、少なくとも2倍、又は少なくとも3倍、又は少なくとも4倍、又は少なくとも5倍、又は少なくとも10倍大きい。さらに、同じ又は別の実施形態において、最初のセル動作の直前のセルの満充電容量は、固相硫化リチウムのアンペア時容量と結び付けられる、カソード液の溶解された活性硫黄種のアンペア時容量に由来する。その上、同じ又は別の実施形態において、セル組み立ての際、最初のセル動作の直前に、アノード電気活性材料は、実質的に活性リチウムを欠いており、最初のセル動作は電池を充電することである。例えば、アノード電気活性材料は、リチウムイオンの存在下の電気還元の際に電気化学的にリチウムをインターカレートすることが可能なインターカレーション材料であってもよく、リチウムイオンの存在下の電気還元の際に電気化学的にリチウムと合金化が可能な合金材料であってもよく、或いは、リチウムイオンの存在下の電気還元の際にリチウム金属間相を形成することが可能な材料であってもよい。例えば、特定の実施形態において、アノード電気活性材料は、インターカレートする炭素、ケイ素、又は前記ケイ素と炭素の複合材である。

10

20

30

40

50

#### 【0013】

高パルス電力とサイズが卓越した用途において、水中の多硫化物種の高溶解性と組み合わせた、溶液相酸化還元の容易な動電学を利用することにより、性能利点が得られてもよい。例えば、さまざまな実施形態において、セルは、充電が満状態のときのセルのアンペア時容量が、単にカソード液中の溶解された活性硫黄種として存在するように、構築されて動作される。特に、セルは、固相活性硫黄を欠いた（例えば、元素状態で存在する硫黄を欠いた）満充電状態で組み立てられてもよい。

#### 【0014】

カソード液の溶媒としての水の使用は、明らかにかなりの利点を提供するが、リチウム硫黄電池において大きな課題も与える。特に、水の使用は、その電気活性リチウム材料（例えば、リチウム金属）との反応性によって制約される。したがって、本発明は、電気活性リチウムが水性硫黄カソード液と接触することから隔離された、リチウムアノード構造を利用している。さまざまな実施形態において、実質的に不浸透性のリチウムイオン伝導性保護膜構造によって外部環境から保護されたリチウム電気活性材料を含む、保護されたリチウム電極が用いられる。このように本発明によれば、水性カソード液は、電気移動媒体と直接接触するが、アノードの電気活性材料（例えば、リチウム金属又は炭素インターカレーション材料）と接触しないように、セル中に配置される。

#### 【0015】

リチウム硫黄セル中における水に対するさらなる課題は、カソード液中における溶解された硫化リチウム ( $Li_2S$ ) の加水分解と、その結果として生じる硫化水素 ( $H_2S$ ) の発生である。本発明のいくつかの実施形態によれば、リチウム硫黄セルは、セルを完全かつ安全に維持するためにガス発生などの圧力を抑制し耐えるように構成されたハウジングを備えることができる。さらなる実施形態によれば、電解液（カソード液）の pH は、 $Li_2S$  の加水分解を減らすか防止するために調整されることができる。これは、特に塩基性 pH、例えば、7より大きいか、約9から12及び14に至るまでで達成される。しかし、本発明は、塩基性の電解液に限定されるものではなく、pHは、酸性塩と緩衝剤を用いて pH 7より低い値（すなわち、酸性）又は約 pH 7（すなわち、中性カソード液）に調整されてもよいことがここで考慮される。

#### 【0016】

さらに本発明による適切な電解液/カソード液の配合組成に関連して、組成と方法は、水性電解液とカソード電子移動媒体、例えば炭素又は金属のメッシュ、発泡体又はほかの高表面積の、典型的には多孔質の構造体などの電子的に伝導性のマトリックスの間の接触を高めるために提供される。このような改善された接触は、セルの利用度と速度性能を高める。この点における電解液/カソード液の組成は、カソード液を伝導性のマトリックス

に湿すために、界面活性剤を含むことができる。また、或いは、その代わりに、マトリックスは、湿潤を高めるために電解液との接触前に表面処理されることができ、例えば、湿潤剤に浸され、その後、湿潤剤を多硫化物の水性カソード液溶液に置換する。この点においてさらに、カソード液は、カソード活性材料として、溶解された有機硫黄を含んでいてもよい。有機硫黄化合物（１種又は複数種）は、カソード電子移動マトリックスに自己湿潤することができる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の別の特徴は、水と活性硫黄（例えば、溶解された多硫化物）の酸化還元電位の電圧安定性窓に関して水性リチウム硫黄電池に存在する課題に関連している。電解液の水から水素と酸素が発生することなく水性リチウム硫黄電池セルが動作することのできる酸化還元電位窓を拡大するために、本発明の実施形態による電池セルは、カソード液に水素（ $H_2$ ）及び／又は酸素（ $O_2$ ）に対する高い過電位を有する材料を、特にカソードの電子移動媒体として又はその一部として、含んでいてもよい。例えば、カソードマトリックスは、鉛（Pb）などの、 $H_2$ に対して高い過電位を有する金属から形成されることができ、或いは、 $H_2$ （及び／又は $O_2$ ）に対して高い過電位を有する金属は、基礎をなすマトリックス構造（ときどき明細書において「コア」又は「コア構造」ともいう）上の外層としてコーティングされることができ、このようなくついかの実施形態において、基礎をなすマトリックス構造は、コーティングの断絶が結果として基礎をなす伝導体の表面における水素（又は酸素）ガスの発生をもたらさないように、電子の絶縁体（例えば、ガラス又はポリマー）であってもよい。 $H_2$ 及び／又は $O_2$ に対して高い過電位を有するカソード電子移動媒体を提供することによって、本発明による電池セルは、水の電位窓の範囲を越える、拡大された動作電位範囲を有する。

10

20

#### 【 0 0 1 8 】

本発明のさらに別の特徴は、金属硫化物（例えば、硫化鉛、硫化カドミウム、硫化コバルト、硫化ニッケル）などの、 $H_2$ に対して高い過電位を有するものもさることながら硫黄の酸化還元電気触媒作用を及ぼす、カソード電子移動媒体（例えば、マトリックス）の外面を規定する組成に関し、このようにして、触媒作用と上述のような $H_2$ に対する高い過電位の両方が提供される。このコーティングは、マトリックスの電子移動作用を妨げないように、効果的な電子トンネル効果を可能にすべきである。コーティングは、炭素などの従来の伝導性マトリックス材料、又は上述のような $H_2$ に対する高い過電位を有するマトリックス材料に適用されてもよい。

30

#### 【 0 0 1 9 】

本発明のさらに別の特徴は、特定の利益のために一つ又はそれ以上の非水性溶媒の混合を含むカソード液配合組成を有するセルの実施形態に関する。水性リチウム硫黄電池セルの性能を改善するためにここで用いられるのに適した非水性溶媒には、非プロトン性及びプロトン性の有機溶媒とイオン液体が含まれる。

#### 【 0 0 2 0 】

特定の実施形態において、水性カソード液は、水と非水性のプロトン性溶媒、特に大量の $Li_2S$ を溶解することのできるプロトン性溶媒（例えば、メタノール）、からなる。非水性プロトン性溶媒の添加は、水が凍る温度よりも低い温度で動作され、さらに硫化リチウムの高い溶解度が要求されるセルにおいて特に有用である。したがって、さまざま実施形態において、カソード液は、望ましい値よりも低い、例えば、 $-5$ 、 $-10$ 、 $-20$ 、 $-30$ 、 $-40$ よりも低い、凝固点（すなわち、融点）を達成するために十分な量の非水性のプロトン性溶媒（例えば、エチレングリコール）を用いて配合される。

40

#### 【 0 0 2 1 】

本発明は、概して、電気活性カソード液（すなわち、溶解された活性硫黄種を含むカソード液）及び／又はカソードに積載された電気活性の完全な還元型の固相リチウム硫黄を有する実施形態に関して説明されてきたが、本発明はこれに限定されるものではなく、実施形態は、活性硫黄の排他的な供給源として、又は電気活性硫黄カソード液との組み合わせで、組み立ての間にセルに組み込まれた完全に酸化された固相電気活性硫黄（例えば、

50

元素状態で存在する硫黄)又は活性有機硫黄化合物を有することがここで考慮される。さまざまな実施形態における前述の硫黄含有カソードの構成にもかかわらず、セルは元素状態で存在する硫黄を欠いて組み立てられ、カソードはそれによって最初のセル動作の直前に元素状態で存在する硫黄を欠いている。

【0022】

本発明は、水性リチウム硫黄電池セルの製造方法にも関連している。ある特徴において、この方法は、カソード液溶液中の自由な酸素( $O_2$ )を減少させ又は除去する目的で、カソード液から酸素を除去することと、分子の酸素を欠いた不活性な又は還元性の環境(例えば、窒素雰囲気)の下でセルを形成し密閉することを含む。このようにして、水性カソード液の硫黄種の不可逆的な酸化(すなわち、不溶性のチオ硫酸塩をもたらす酸化)と

10

【0023】

別の特徴において、本発明は、さもなければ水のおびただし分解によって妨げられる可能性のある電位に、水性リチウム硫黄電池セルを動作させる方法に関する。その方法は、本発明に基づき説明され、活性硫黄の電気化学的還元を容易にし水素放出に対する高い過電位を有する表面を備えた固体電子移動媒体を有するような水性リチウム硫黄セルを提供するステップと、つぎに電気化学的にセルをサイクルさせるステップを含み、それは水分解の熱力学ポテンシャルに相当する電圧と等しい又は越えるセル電圧までセルを放電させることを含む。さまざまな実施形態において、このセルは、放電の間にセル電圧が2.3V、2.2V、2.1V、2.0Vよりも小さい値、より好ましくは1.8V未満、1.7V未満、1.5V未満に達することができるように、動作される。さまざまな実施形態において、このセルは、活性リチウムを欠いたアノードを具体化する(例えば、アノード電気活性材料は、炭素、ケイ素、炭素ケイ素複合材などのインターカレート材料又は合金材料である)。

20

【0024】

さまざまな実施形態において、このセルは、自己完結型で、密封したケーシングに密閉され、セル容量の全体がセルの製造中にケーシングに配置された電気活性硫黄と電気活性リチウムに由来する。これら完全に密閉されたセルは、一次電池であっても二次電池であってもよい。

【0025】

その他の実施形態において、このセルは、電池フローセルシステムに構成され、水性硫黄カソード液は、セルの中へ、そして、さまざまな実施形態において、リチウムアノードとカソード電子移動媒体の間の電極間領域を通して、流れ、及び/又は循環する。いくつかの実施形態において、水性カソード液と電気活性リチウムの両方は流動性を有し、動作中にセルを通して流される。

30

【0026】

本発明による水性リチウム硫黄電池セルは、単に、非水性電解液溶液を水性電解液溶媒システムに置換することによって、従来の非水性Li-S電池セルと異なっているのではないことが理解されるべきである。電解液に水を用いることによって、結果として、観客であるだけでなく、反応して新たな種を形成し溶解する、カソードにおける電気化学的

40

【0027】

本発明のこれら及びその他の特徴は、図面の参照とともに、以下の説明において、より詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

図1は、本発明のさまざまな実施形態における電池セルの模式的な断面図である。

50

【 0 0 2 9 】

図 2 A - B は、本発明のさまざまな実施形態における電子移動媒体を示す。

【 0 0 3 0 】

図 3 は、本発明によるカソード液中の水と活性硫黄種のプールバダイグラム（電位 - pH 図）の定性的な図である。

【 0 0 3 1 】

図 4 は、水と非水性溶媒における  $Li_2S$  の溶解性を比較する写真である。

【 0 0 3 2 】

図 5 A - D は、本発明による保護的な膜構造のさまざまな選択的な構成を示す。

【 0 0 3 3 】

図 6 は、本発明の一実施形態における電池フローセルシステムの模式的な断面図である。

【 0 0 3 4 】

図 7 は、本発明の別の実施形態における電池フローセルシステムの模式的な断面図である。

【 0 0 3 5 】

図 8 は、本発明の一実施例における水性リチウム硫黄セルと活性硫黄を含まないセルのサイクリックボルタモグラムを比較するプロット図である。

【 0 0 3 6 】

図 9 は、2つの異なるカソード材料を用いた水性リチウム硫黄セル動作の電位窓を比較するサイクリックボルタンメトリーのプロット図である。

【 0 0 3 7 】

図 10 は、本発明による選択的な水性リチウム硫黄セルの実施形態を比較するサイクリックボルタンメトリーのプロット図である。

【 0 0 3 8 】

図 11 は、本発明による水性リチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフとサイクル数に対する容量のグラフである。

【 0 0 3 9 】

図 12 は、本発明による水性リチウム硫黄セルの容量に対する電圧のグラフである。

【 0 0 4 0 】

図 13 は、本発明の一実施例における水性リチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフとサイクル数に対する容量のグラフである。

【 0 0 4 1 】

図 14 は、本発明の一実施例における水性リチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフとサイクル数に対する容量のグラフである。

【 0 0 4 2 】

図 15 は、本発明の一実施例における水性リチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフとサイクル数に対する容量のグラフである。

【 0 0 4 3 】

図 16 は、本発明の一実施例における水性リチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフである。

【 0 0 4 4 】

図 17 は、本発明の一実施例におけるリチウム硫黄セルの時間サイクルに対する電圧のグラフとサイクル数に対する容量のグラフである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 5 】

参照は、本発明の特定の実施形態に詳細になされる。具体的な実施形態の例は、添付の図面に図示される。本発明は、これら具体的な実施形態と結合されて説明されるが、本発明をそのような具体的な実施形態に限定することが意図されているのではないことが理解される。これに対して、本発明の精神と範囲に含まれるような、代替物、変形物、均等物

10

20

30

40

50



を包含することが意図される。以下の説明において、本発明の一通りの理解を提供するために、多数の具体的な細部が示される。本発明は、これら具体的な細部のいくつか又はすべてを持たずに実施されてもよい。その他の例において、不必要に本発明を不明瞭にしないように、よく知られたプロセス運転は詳細に説明されていない。

【0046】

本発明のさまざまな実施形態におけるリチウム硫黄セルは、図1に示される。セル100は、電子移動媒体を含むカソード110と、保護されたリチウムアノード120と、電子移動媒体と接触しさまざまな実施形態において保護されたリチウムアノードの外面上にも接触する水性電解液と、水性電解液と接触する活性硫黄種（例えば、そこに溶解され及び/又は固相（例えば、固相  $Li_2S$ ）で存在する、多硫化リチウム、硫化リチウム、水硫化リチウム）を含む。

10

【0047】

保護されたリチウムアノード120は、リチウム電気活性材料層122と、リチウム活性層122の表面上の実質的に不浸透性のリチウムイオン伝導性保護膜構造126を含む。膜構造は、実質的に水に対して不浸透性であって、リチウム電気活性層と接触して化学的に適合する第一の表面と、カソードに対向し、水と接触して化学的に適合し、特にセルに用いられるカソード液と接触して化学的に適合する第二の表面とを有する。いくつかの実施形態において、セルはさらに、カソードと保護されたアノードの間に挿入され、水性電解液（すなわち、水性カソード液）の少なくとも一部がその孔の中に含まれる、多孔質のセパレータ材料層130を含む。その他の実施形態において、セルは、セパレータを欠いており、膜構造の第二の表面がカソードに直接接触することがここで検討され、前記実施形態において、それは概して多孔質であり孔隙をカソード液が満たしている。

20

【0048】

カソード110は、カソード液と接触して化学的に適合する「外面」を有する固体電子移動媒体を含み、その外面上で溶解された活性硫黄種がセル放電の間に電気還元され充電中に電気酸化される。図2A-Bを参照すると、さまざまな実施形態において、電子移動媒体200A/200Bは、多孔質の三次元構造200Aであってもよく、平面200Bで実質的に密であっても、そうでなければ多孔質（例えば、平面メッシュ）であってもよい。密であろうと多孔質であろうと、媒体は、セルを通り抜ける電流をサポートするために十分に電子的に伝導性であって、その外面は電子移動電流をサポートすることができるべきである。多孔質の場合、固体電子移動媒体は、織られた又は不織の繊維網（例えば、金属又は炭素の繊維布又は紙）や貫通多孔質モノリシック固形物（例えば、金属又は炭素の発泡体）などの多孔性マトリックスの形態をとってもよい。平面の場合、媒体は、単純に金属又は炭素質のシート又は箔、又は自立であるために十分な厚さと伝導性を有する目の粗いメッシュであってもよく、又は平面の媒体は、外面を規定し、通常、薄くて電子的に伝導性である、第一の層と、基材支持体として働き、任意にさらに電子の伝導時に集電に備える、第二の層を有する複合材であってもよい。

30

【0049】

電子移動媒体は、多孔質であっても密であってもよいが、少なくとも部分的に、カソード液に接触し、電子移動を容易にし、特に、活性硫黄種の電気化学的酸化還元を容易にする材料によって特徴づけられる。引き続き図2A-Bを参照すると、さまざまな実施形態において、電子移動媒体200A/200Bは、カソード液に接触する外面を備えた外層構成材220A/220Bを有するコア構成材（すなわち、基礎をなすマトリックス構造）210A/210Bから構成された多孔質のマトリックスである。コア構成材は、概して基材支持体を備え、導電性である場合は、集電を容易にしてもよいが、外層の第一の機能は、特に電子移動に関連する、電気化学的性能に対しいくらかの利点（例えば、硫黄の酸化還元を容易にすること、水の分解を抑えること、又はその両方）を提供することである。外層は、多孔質であっても密であってもよい。さまざまな実施形態において、密な外層はまた、好ましくは連続しており、したがって実質的にコア構造体をその全体において覆っている。その他の実施形態において、多孔質の外層は、以下により詳しく説明するように、コアの表面組成

40

50

がカソード液と適合し、水素の放出を触媒しない場合に特に好適である。さらに、多孔質であっても密であっても、外層は、硫黄の酸化還元を電気触媒し、及び/又は、電氣的な利点のために有効表面積を増加させる、高表面積粒子を含んでいてもよい。

#### 【0050】

いくつかの実施形態において、コアは、電子的に導電性であって、集電をサポートするが、外層は第一に電気化学的な硫黄の酸化還元をサポートし好ましくは増大させるために働く。好適な電気化学的伝導性コア材料は、金属、好ましくは軽量のもの（例えば、アルミニウム）を含む。その他の実施形態において、コアは電子的に絶縁し、外層は電子移動を与え、集電機能のいくらか又はすべてを与えることができるように十分な伝導性を有している。絶縁コアは、十分に機械的に完全な任意の好適な絶縁材料から構成されてもよく、好ましくは、しかし必ずではないが、カソード液との接触に化学的に適合する。好適な絶縁コア材料には、限定されるものではないが、ガラスとポリマーが含まれる。特定の実施形態において、外層は、密であって実質的に欠陥がないが、さもないと電解液からの水がコア材料に接触するのを許容してしまい、その強度又は機械的な完全性を減少させてしまう可能性がある。ハブニングからこれを防止するために、好適な実施形態において、コア材料はまた、カソード液の接触に化学的に適合し、さらに好ましくは、水と接触した時に膨れたり機械的強度を失ったりすることがなく、具体的には、活性電解液に暴露されても機械的に劣化したり形状が変化したりすることがない材料である。さまざまな実施形態において、集電をサポートし、及び/又は、表面間の適合性及び/又は接着性を与え又は改善するために、追加の層が、絶縁又は伝導性のコアと外層の間に組み込まれてもよい。例えば、基礎となるマトリックス構造の絶縁コアは、集電を与えるための中間層として働く第一の金属コーティング（例えば、アルミニウム）と、アルミニウムを覆って、全体又は部分的に、硫黄の酸化還元を容易にする目的で外面を特徴づける第二のコーティングを有していてもよい。

10

20

#### 【0051】

電子移動媒体は、触媒作用を及ぼさず、媒体材料（例えば、炭素）に依存するだけで電気化学的な酸化還元反応を容易にしてもよく、或いは、いくつかの実施形態において、電子移動媒体は、その表面に微粒子触媒などの触媒を含んでいてもよく、或いは、触媒は、基礎となる炭素や金属マトリックスにコーティングとして形成されていてもよい。いくつかの実施形態において、外層は、電子的に伝導性の粒子から構成される多孔質な高表面積フィルム（例えば、ナノカーボン、カーボンブラック、機能性炭素を含む高表面積炭素）であり、それは好ましくは、活性硫黄の電気還元と電気酸化の少なくとも一方又は両方において電気触媒作用を及ぼす。その他の実施形態において、以下により詳細に説明するように、外層は、電子的な伝導性、硫黄の酸化還元の容易化、カソード液の電圧安定性窓の拡大のうちの一つ以上を与える目的で、金属、金属合金、又は金属化合物（例えば、硫化金属）の薄い密なフィルムなどの、密で好ましくは薄い電子的に伝導性の層であってもよい。

30

#### 【0052】

カソード液の電位窓に関して、セルの電気化学は水分解、特に $H_2$ の放出の可能性によって複雑になっているため、一旦セル電圧が水の還元の熱力学ポテンシャルに相当する「臨界電圧」よりも下がる放電の間に、顕著な問題点が生じる可能性がある。その問題は、図3に関連して絵的に図示されており、それは硫黄の電気還元/酸化反応に電圧を指定していない硫黄の酸化還元の説明的なプールダイアグラム（電位 - pH図）と比較した水のプールダイアグラムを示している。その図で見ることができるよう、臨界電圧はpHで変化する。例えばpH12においてリチウムに対する臨界電圧は約2.3ボルトであり、増加するpH値に伴って減少し、pH14において約2.2ボルトになる。図示されるように、まったく定性的ではあるが、水の電位安定窓よりも低い（すなわち、臨界電圧よりも低い）セル電圧において、顕著な活性硫黄のアンペア時容量が存在するが、一方、その容量を利用することに関する実用性は、水の分解によって複雑になっている。

40

#### 【0053】

50

この点について、本発明は、このセルが水の還元の熱力学ポテンシャルの域を越える電圧まで放電され、それによって、臨界電圧より低いセル電圧で存在する追加のアンペア時容量を効果的に利用し、好ましくはいかなる $H_2$ をも放出することなくそれを行なうことを可能にする電子移動媒体を有するカソード構造を提供する。したがって、さまざまな実施形態において、このセルは、上述の臨界電圧に接近する放電電圧カットオフ（すなわち、放電はセル電圧が電圧カットオフ値に達したときに停止する）を有して動作され、特定の実施形態において、水素の放出が電子移動媒体によって十分に抑えられ、放電電圧カットオフの値がほぼ臨界電圧の値になることを可能とし、その特定の実施形態において、放電電圧カットオフは、臨界電圧の域を越えた値となっている（例えば、実施形態において、臨界電圧は、約2.4ボルト、2.3ボルト、2.2ボルト、又は約2.1ボルトであつてもよく、規定されるカットオフ電圧はその値よりも低く、例えば、セルの電圧カットオフは、それぞれ約2.3V、2.2ボルト、2.1ボルト、2.0ボルトである）。したがって、さまざまな実施形態において、電子移動媒体の外面は、少なくとも二重の機能性を有し、第一の機能性は、活性硫黄種の電気化学的な還元/酸化を容易にすることであり、第二の機能性は、水素の放出を阻止することである。例えば、外面は、その全体又は部分において、硫黄の酸化還元を容易にする一方で $H_2$ の発生に対して高い過電圧を有する材料によって特徴づけられてもよい。この手段によって、セルは、 $H_2$ の放出なしに臨界電圧よりも低い電圧まで効果的に放電されることができ、好ましくは、外面は水の還元の熱力学ポテンシャルの域を越えた少なくとも50mVの過電圧を有し、ここで開示された実施形態において、過電圧は、100mVを越え、200mVを越え、300mVを越え、400mVを越え、500mVを越え、600mVを越え、特定の実施形態において700mVを越え、800mVを越える。例えば、セル電圧に関し、高過電圧の電子移動媒体の使用によって、本発明の水性リチウム硫黄セルが2.4Vより低い、好ましくは2.3Vより低い、より好ましくは2.2Vより低い、2.1Vより低い、さらにより好ましくは2.0Vより低い、1.9Vより低い、1.8Vより低い、1.7Vより低い、1.6Vより低い、1.5Vより低いセル電圧まで放電されることが可能となる。

#### 【0054】

したがって、さまざまな実施形態においては少なくとも一部、特定の実施形態においては全体において、電子移動媒体の外面は、 $H_2$ の放出に対する高い過電圧を有する材料によって特徴づけられる。そのような材料の好適な分類には、金属、金属合金（例えば、アマルガム）、金属カルコゲン化物や特に金属硫化物などの金属化合物が含まれる。特に好適な金属には、鉛、カドミウム、インジウム、ニッケル、ガリウム、テルリウム、マンガン、亜鉛、又はそれらのいくつかの組み合わせが含まれる。特に好適な金属合金には、アマルガムが含まれる。特に好適な金属硫化物には、硫化コバルト、硫化銅、硫化ニッケル、硫化亜鉛、又はそれらのいくつかの組み合わせが含まれる。外層の厚さは、セルに余分な重量を負担させることと、コア材料の組成、機械的強度、伝導性、コーティングプロセスの一つ以上などのその他の検討材料とのトレードオフである。例えば、実施形態において、外層の厚さは、50ミクロンの範囲内から1ミクロンより小さい値であつてもよい（例えば、約0.5ミクロン又は0.25ミクロン）。外層の組成（例えば、金属硫化物を含むもの）は、その厚さを横切って、漸進的又は離散的のどちらかで、変化してもよい。例えば、外層は、二つのステップで形成されてもよく、はじめに金属硫化物の金属が直接的又は間接的にコア構成材の表面上にコートされ、つぎに金属層が硫化されて金属硫化物の薄層を形成し、実施形態におけるそれは、薄くて密であつてもよく、例えば、10nmより薄く、例えば、約5nm、約2nm、約1nmであつてもよい。この薄いフィルムはまた、金属硫化物のフィルム的一部分が剥離したりひび割れが始まったりした場合に、基礎をなす金属層の表面がその後カソード液の硫黄と反応して硫化物のフィルムを再形成する点で、自己回復作用を有する。

#### 【0055】

特定の実施形態において、多孔質の電子移動媒体は、コア構成材（例えば、ガラス又はポリマーの繊維マット）と、金属硫化物の外層（例えば、硫化コバルト又は硫化鉛）から

構成される。コア構成材は、電子的に絶縁していてもよく、金属硫化物は、はじめにコア上に硫化物の金属の層を塗布し（例えば、コアを鉛でコーティングし）、つぎに硫黄を含有した環境下における処理を経て金属皮膜のコア表面を硫化することによって形成される。このように、硫化の方法により、外層は完全に金属硫化物（例えば、硫化鉛）、又は金属（例えば、鉛）と金属硫化物（例えば、硫化鉛）の組み合わせで構成されてもよい。金属層は、一般にこの技術分野で知られているような、蒸着、融解物からの浸漬コーティング、電着、無電解めっきなど、電子的に伝導性及び絶縁の両方のコア構造に適用可能なコーティング法を用いて塗布されてもよい。その代わりに、コア構成材は、それ自体が $H_2$ に対して高い過電圧を有する材料（例えば、多孔質の鉛又は多孔質のコバルトのマトリックス）で構成されてもよい。しかし、重金属のコア材料の使用は、全体のセル重量に必要な以上に負担をかける可能性があり、したがって好適な実施形態において、コア材料は、炭素（例えば、グラファイト状様繊維又は泡状炭素）などの、軽量であって好ましくは低密度の材料、アルミニウムなどの軽量の金属、又は、シリカ又はその他のガラスなどの無機材料、又はポリマー（例えば、ポリマー繊維）などの有機材料であって好ましくは水によって膨潤しないもの（例えば、ポリマーコアは、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はそれらの組み合わせ）から構成される。中空のコアも特別に優れた軽量効果を与えるためにここで考慮される。炭素は、多孔質の繊維マトリックスや発泡体などの数々の多孔質の形式に加工されることが可能であって、電子的にも伝導性を有し、このため集電をサポートすることが可能な、特に有用なコア材料であり、特別に薄い外層の使用を可能とする。例えば、5ミクロンよりも薄い厚さであり、好ましくは1ミクロンよりも薄く、さらに好ましくは0.5ミクロンよりも薄く、よりさらに好ましくは外層の厚さは0.25ミクロンよりも薄い。同じ又は別の実施形態において、コアが電子的に絶縁である場合に特に、金属、半金属、又は金属化合物などの中間の電子的に伝導性の層、（例えば、アルミニウム層）が、集電サポートを与えるためにコアと外層の間のコーティングとして塗布されてもよく、又は外層それ自体が集電をサポートするために十分な厚さであってもよい。例えば、アルミニウムなどの中間金属層は、0.25ミクロンと10ミクロンの間、より好ましくは0.5ミクロンと5ミクロンの間の厚さ、例えば、約0.5ミクロン、約1ミクロン、約2ミクロン、約3ミクロン、約4ミクロン、約5ミクロンを有している。したがって、外層は、前述のコーティング技術の一つ以上、又はこの技術分野で一般に知られているその他のコーティング技術を用いて、中間の層の表面に塗布されている。

10

20

30

40

50

#### 【0056】

さまざまな実施形態において、外面の組成は、硫黄の酸化還元をサポート、及び好ましくは、電気触媒に好適な硫化物組成を形成するために、表面処理、特に硫化を経て変更される。硫化のステップは、硫黄を主成分とするカソード液を用いることによって原位置のセル中で実施されてもよい。そして、原位置プロセスは簡単であるという明確な利点を有する一方、セル容量を別に与える硫黄の少なくとも一部は硫化処理により消費され、高表面積多孔質マトリックス構造にとって、活性硫黄容量の損失が顕著になる可能性があるため、活性硫黄セル容量に付随した損失ももたらす。したがって、多孔質のマトリックス構造を硫化するために特に有用であるがそれに限定されず、したがって平面及び/又は密なコア構造を硫化することも含む、好適な実施形態において、硫化ステップは、セルから遠く離れた現場外（*ex-situ*）の硫黄環境下で行われる。例えば、金属硫化物の金属から構成されるコア材料、又は前記金属でコートされたコア構成材は、セルで用いられるカソード液と性質が類似又は同一の水性リチウム多硫化物溶液の槽内に配置され、適切な金属硫化物フィルム、好ましくは実質的に密で無孔のものを形成するのに十分な時間の間、槽中に置かれてもよい。

#### 【0057】

引き続き図1を参照すると、カソード110は、元素状態で存在する固体硫黄を欠いたセル中に組み立てられてもよく、硫黄の容量のすべては、カソード液を通して溶解された活性硫黄種の形態で、又は典型的には $Li_2S$ などの固相活性硫黄種又は溶解された活性硫黄（例えば、溶解された $Li_2S$ ）と固相の $Li_2S$ のいくらかの組み合わせを通して、

セル中へ充填される。その代わりに、カソードは、固体の元素状態で存在する硫黄のいくつかの形態、結晶質硫黄、非晶質硫黄、沈降硫黄、融解物から凝固した硫黄など、を含んでもよい。元素状態で存在する硫黄には、さまざまな硫黄の多原子の分子、特にシクロ-S<sub>8</sub>環として特徴づけられるS<sub>8</sub>硫黄同素体、及び硫黄、硫黄、硫黄などその多形体が含まれる。例えば、元素状態で存在する硫黄（サイズの硫黄粒子を含む硫黄微粒子の形態のもの）は、カソードの材料構成材としてセルに組み込まれてもよく、ここで、例えば、硫黄は、高表面積又は活性化された炭素粒子、及び多孔質のマトリックス構造の上にコートされるか又はその中に含浸されるスラリーを形成するのに適した液体キャリア中で材料構成材を接着するための適切なバインダー（PTFE、PVDF、及びPEO）と混合されてもよい。スラリーの形成は、固体の元素状態の硫黄の有無にかかわらず、カソード中に固相の活性硫黄を組み込むためにここで用いるのに適したコーティング法であり、

10 米国特許第6,030,720号、第6,200,704号、第6,991,662号で説明され、そのそれぞれは、それらが説明するすべてについて、及び特に説明されたスラリーの形成とコーティング法について、言及されることによって本願明細書に全体が援用される。同一又は別の実施形態において、カソード中の活性硫黄は、電気活性有機硫黄化合物であってもよく、又はさらにそれを含んでいてもよく、それには米国特許第4,833,048号、第4,917,974号、第5,162,175号、第5,516,598号で説明されたものが含まれ、それらは言及されることによって、特に有機硫黄化合物組成と使用に関するそれらの開示について、本願明細書に全体が援用される。

#### 【0058】

別の実施形態において、セルは、例えば元素状態の硫黄の形態で、カソードに積載された硫黄の容量のすべてを有して組み立てられてもよい。その他の実施形態において、硫黄は、溶解された多硫化物種の形態で水性カソード液中存在するだけでなく、固相電気活性材料としてカソードにも存在する。いくつかの実施形態において、セルは、固相Li<sub>2</sub>Sを積載したカソードを用いて組み立てられ、そしてこの手段によって、セルは、完全に又は部分的に放電された状態で組み立てられてもよく、ここで活性リチウムのすべて又は一部は、セル組み立ての間にカソード内又はカソードの近くに保存される。組み立てられたセルは、それから続いて、最初の放電前に、例えば満充電容量まで充電される。本発明のこの特徴に基づく実施形態は、以下、特に<放電された状態で組み立てられた水性リチウム硫黄セル>と題するセクションにおいて、さらに詳細に説明される。

20

30

#### 【0059】

さまざまな実施形態において、かなりの量のリチウムと硫黄の容量は、最初のセル動作の前にセル中存在し、完全に又は高度に還元された固体リチウム硫黄材料の形態、例えば、固相Li<sub>2</sub>Sの形態で存在する。固相Li<sub>2</sub>Sは、セルの充電に伴って固相リチウム硫黄がカソード液中へ溶解されるように、通常はカソード液と接触して積載される。実施形態において、最初のセル動作の前にセル中存在する固相リチウム硫黄の量は、すでにカソード液に溶解されている活性硫黄よりも多い活性硫黄を与える量である。例えば、以下の実施形態は、セルに予め積載された活性な固相リチウム硫黄（例えば、Li<sub>2</sub>S）の重量に相対するカソード液中の水の重量が以下の比（R）に相当する点が考慮されている：

40 R 1.0、R 6、R 5、R 4、R 3、R 2、R 1.5。特定の実施形態において、セルは、以下の範囲に従って前記の比で製作される：[1.15 R < 1.7]、[1.7 R < 2.3]、[2.3 R < 2.9]、[2.9 R < 3.5]、[3.5 R < 4.0]、[4.0 R < 5.0]、[5.0 R < 7.0]、[7.0 R < 10.0]。

#### 【0060】

##### <水性硫黄カソード液>

本発明によれば、水性カソード液は、かなりの量の水（すなわち、単なる微量ではない）を含んでおり、カソード液は、カソードと直接的に接触するようにセル内に配置されている。特定の実施形態において、水は、硫黄カソード液（すなわち、硫黄カソードと接触する電解液）の主要な液体溶媒として働き、特定の実施形態において水は唯一のカソード

50

液の溶媒である。

【0061】

本発明によれば、かなりの量（微量ではない）の水がカソード液に取り込まれている。さまざまな実施形態において、総液体溶媒体積に関連したカソード液中の水の体積百分率は、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%よりも大きく、90%よりも大きい。特定の実施形態において、水がカソード液における唯一の液体溶媒であり、その特定の実施形態において、水が唯一の液体溶媒である（すなわち、水がカソード液の溶媒体積の100%を構成する）。さまざまな実施形態において、水はカソード液における主要な液体溶媒である。

【0062】

水は独特な特性を有している。水性硫黄カソード液溶液において、水は、活性硫黄種と相互作用をして多くの利点を与える。さまざまな実施形態において、水は、大きな濃度の活性硫黄種が溶解されることが可能な媒体として働く（硫黄アニオン（ $S^{2-}$ ）、多硫化物アニオン（ $S_x^{2-}$ 、 $x > 1$ ）、水硫化物アニオン（ $HS^-$ ）、多水硫化物（ポリヒドロスルフィド）アニオン（ $HS_x^-$ 、 $x > 1$ ）、及びそれらの組み合わせを含む）。さまざまな実施形態において、セルが最初に動作される直前のカソード液の組成は、通常はセルの製作及び密封の際のカソード液の組成であるが、顕著な濃度の溶解された活性硫黄種を含んでいる。例えば、0.5モル濃度を超える硫黄、1モル濃度を超える硫黄、2モル濃度を超える硫黄、3モル濃度を超える硫黄、4モル濃度を超える硫黄、5モル濃度を超える硫黄、6モル濃度を超える硫黄、7モル濃度を超える硫黄、8モル濃度を超える硫黄、9モル濃度を超える硫黄、10モル濃度を超える硫黄、11モル濃度を超える硫黄、12モル濃度を超える硫黄、13モル濃度を超える硫黄、14モル濃度を超える硫黄、15モル濃度を超える硫黄、16モル濃度を超える硫黄、又は17モル濃度を超える硫黄からなる、カソード液中の活性硫黄濃度が用いられてもよい。

【0063】

さらに、放電又は充電の過程における任意の所定の時間においてカソード液溶液に存在するさまざまな活性硫黄種の正確な化学的性質を特定することは難しい可能性があるため、カソード液の活性種の組成は、明細書と請求の範囲において、電解液に溶解された活性リチウムに対する活性硫黄の比である「活性化学量論比」の用語で表現されることがあり、その比は一般式  $Li_2S_x$  によって表される。さらに、明細書で用いられる「活性化学量論比」は、例えば、非活性  $LiCl$  塩、又は例えば  $LiSO_3CF_3$  などの非活性硫黄含有塩の場合において、例えば、リチウムイオン伝導性を高めるためなどの、あらゆる目的で、電解液に加えられる可能性のある、あらゆる非活性リチウム塩及び/又は非活性硫黄塩について排他的であることが理解されなければならない。

【0064】

したがって、実施形態において、最初のセル動作の直前のカソード液は、 $Li_2S$ 、 $Li_2S_x$ （ $x > 1$ ）、 $Li_2S_x$ （ $1 < x < 5$ ）、 $Li_2S_x$ （ $4 < x < 5$ ）、 $Li_2S_x$ （ $3 < x < 4$ ）、 $Li_2S_x$ （ $2 < x < 3$ ）、 $Li_2S_2$ 、 $Li_2S_3$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_5$ 、又は  $Li_2S_x$ （ $x > 5$ ）の活性化学量論比を有する。例えば、約  $Li_2S$ 、約  $Li_2S_2$ 、約  $Li_2S_3$ 、約  $Li_2S_4$ 、約  $Li_2S_5$  の活性化学量論比である。

【0065】

さまざまな実施形態において、本発明のリチウム硫黄セルは、高濃度の溶解された活性硫黄種を有する水性カソード液を含む。実施形態において、カソード液の活性硫黄種の硫黄濃度は、0.5モル濃度を超える硫黄、1モル濃度を超える硫黄、2モル濃度を超える硫黄、3モル濃度を超える硫黄、4モル濃度を超える硫黄、5モル濃度を超える硫黄、6モル濃度を超える硫黄、7モル濃度を超える硫黄、8モル濃度を超える硫黄、9モル濃度を超える硫黄、10モル濃度を超える硫黄、11モル濃度を超える硫黄、12モル濃度を超える硫黄、13モル濃度を超える硫黄、14モル濃度を超える硫黄、15モル濃度を超える硫黄、16モル濃度を超える硫黄、又は17モル濃度を超える硫黄である。

【0066】

10

20

30

40

50

特定の実施形態において、最初のセル動作の直前のカソード液の活性リチウム硫黄化学量論比は、 $Li_2S$ 、 $Li_2S_x$  ( $x > 1$ )、 $Li_2S_x$  ( $1 < x < 5$ )、 $Li_2S_x$  ( $4 < x < 5$ )、 $Li_2S_x$  ( $3 < x < 4$ )、 $Li_2S_x$  ( $2 < x < 3$ )、 $Li_2S_2$ 、 $Li_2S_3$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_5$ 、又は $Li_2S_x$  ( $x > 5$ )であり、溶解された活性硫黄種の濃度は、概して大きく、例えば、1モル濃度の硫黄よりも大きい。例えば、特定の実施形態において、特に電気活性アノード材料としてリチウム又はリチウム合金を用いたセルに対して、最初のセル動作の直前の活性化学量論比は、つぎのxの範囲： $2 < x < 5$ での $Li_2S_x$ であり、活性硫黄濃度は、10から17の間のモル濃度の硫黄である。例えば、約 $Li_2S_4$ の活性化学量論比を有するカソード液組成で、10モル濃度を超える硫黄（例えば、11、12、13、14、15、16又は17モル濃度の硫黄）の濃度が使用されてもよい。完全に又はほとんど放電した状態で作られた（例えば、活性リチウムを欠いているアノード電気活性材料を有する）セルに特に有用な、別の特定の実施形態において、最初のセル動作の直前のカソード液の活性化学量論比は、 $Li_2S$ であり、活性硫黄濃度は、概して1モル濃度を超える硫黄であり、好ましくは、2モル濃度を超える硫黄であり、より好ましくは、2モル濃度を超える硫黄である（例えば、3モル濃度、4モル濃度、又は5モル濃度の硫黄）。

10

## 【0067】

特に注目すべきなのは、水中での $Li_2S$ （硫化リチウム）の高い溶解度と容易な溶解である。非水性プロトン性溶媒において、硫化リチウムの溶解度は大幅に制限され、 $Li_2S$ は通常は不溶であるとみなされる。水は硫化リチウム（ $Li_2S$ ）に対する優れた溶媒を与えることがここに示されており、この特徴は、カソード液の単位体積当たりの高いアンペア時（Ah）容量、及び、最終的には、深い放電における改善された可逆性のみならず高いセルエネルギー密度をも達成するために、本発明のさまざまな実施形態における利益のために用いられる。目視比較は、水がテトラグリム（従来の非水性 $Li/S$ セルで用いられる共通の非水性溶媒）よりも少なくとも1000倍より大きい $Li_2S$ の溶解度を有していることを示す、図4に与えられる。

20

## 【0068】

したがって、さまざまな実施形態において、水性カソード液は、高濃度の $Li_2S$ を溶解する媒体として働く。したがって、この措置により、カソード液の単位体積当たりの高いアンペア時容量をもたらし水性リチウム硫黄セルを実現させることができ、これら高容量のセルは、反応生成物（例えば、 $Li_2S$ ）が容易に溶解され、それゆえより容易に充電時に酸化されるため、繰り返し深く放電されることができる。したがって、さまざまな実施形態において、放電の終点において、硫黄のアンペア時容量の大部分は、固相放電生成物（例えば、 $Li_2S$ ）の形態でセル中に存在している。例えば、実施形態において、放電の終点において、固相硫黄（例えば、 $Li_2S$ ）としての硫黄のモル数を、カソード液に溶解された硫黄（例えば、 $Li_2S$ として）のモル数と比較した比は、2よりも大きく、3よりも大きく、5よりも大きく、又は10よりも大きい。

30

## 【0069】

さらに、水における $Li_2S$ の高い溶解度と速い溶解速度の組み合わせは、完全に放電された状態で組み立てられた水性リチウム硫黄セルを製造する現実的な方法も可能とし、それは、炭素インターカレーション材料、合金（例えば、ケイ素の）、及び炭素ケイ素複合材料といったこれらの組み合わせなど、リチウム金属からなるものとは異なる代替のアノード電気活性材料を利用する。例えば、本発明によるある方法は、i)完全に放電された状態（すなわち、まったくインターカレートされていない）の炭素アノードを準備すること、ii)水と溶解された硫化リチウムを含む水性硫黄カソード液を準備すること、iii)溶解された硫化リチウムの電気化学的な酸化のための電子移動媒体を含むカソードを準備すること、iv)電池セルの中にアノード、カソード液、カソードを配置すること、v)電池セルを充電すること、を含んでいる。

40

## 【0070】

$Li_2S$ の速い溶解速度が繰り返される深い放電を可能とするのに対して、水中の多硫

50

化物種の高溶解性と組み合わせた、溶液相酸化還元の容易な動電学を利用することにより、追加の性能利点が得られてもよい。したがって、さまざまな実施形態において、セルは、充電が満状態のときにカソード液が高濃度の溶解された活性硫黄種を含むように構成され、特定の実施形態において、セルは、充電の満状態におけるセル中の硫黄のアンペア時容量が、単にカソード液中の溶解された種として存在するように構成されて動作される。

【0071】

理論によって限定される意図はないが、水中の硫化リチウムの溶解は、以下の平衡にしたがって生じると考えられている加水分解を含んでいる。

【0072】



したがって、高度に濃縮された、水に溶解された  $Li_2S$  からなる水性カソード液溶液の pH は、通常は極めて高く、典型的には pH 10 よりも大きく、より典型的には pH 11 よりも大きい。それよりも高く、例えば、約 pH 12、約 pH 13、又は約 pH 14 である。しかし、pH は当業者に知られている塩基性の塩（例えば、 $LiOH$ ）、酸性の塩（例えば、 $HCl$ ）などの pH 調整剤、及び緩衝剤を用いて調整されてもよいので、本発明はこのように高い pH の水性硫黄カソード液を有するセルに排他的に限定されるのではない。したがって、さまざまな実施形態において、カソード液は、それを酸性（すなわち、 $pH < 7$ ）、塩基性（すなわち、 $pH > 7$ ）、又は中性（ $pH$  約 7）にらしめる pH を有して構成されてもよい。

【0073】

水性カソード液は、さらに放電の全体にわたって一貫した高い伝導性を維持するため、及び/又は、安定性を改善するために、支持リチウム塩を含んでいてもよい。通常、支持塩濃度は、0.05 から 1.5 モル/リットルの範囲（例えば、約 0.25 モル/リットル）である。好適な支持塩の例には、さまざまなリチウムカチオン塩が含まれる。例えば、ハロゲン化リチウム（例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ ）、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$  である。通常カソード液に、約 0.05 から 1.5 モル濃度のリチウム、例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、又は 1.0 モル濃度のリチウムの濃度で存在する。

【0074】

本発明による電気活性水性カソード液は、水とそこに溶解された活性硫黄種を含んでいる。さまざまな実施形態において、活性硫黄種は、一つ以上の前駆物質材料を相互に及び/又は水と反応させることによってカソード液中で形成される。ある実施形態において、硫化リチウムからなる第一の前駆物質と、元素状態の硫黄からなる第二の前駆物質を、水の存在下で化学量論的な量で反応させ、溶液中に活性硫黄種が得られる。好ましくは、望ましくない酸化された不溶生成物（例えば、チオ硫酸塩）の生成を緩和するために、水は酸素が除去されているべきであり（すなわち、水は、実質的に分子の酸素を欠いているべきであり）、それは、水の煮沸及び/又は窒素などの無酸素ガスを用いた水のパーキングなど、この技術分野で知られている任意の適切な方法によって実施可能である。パーキングステップは、酸素が望ましいレベルに達するまで継続される。例えば、カソード液中の分子状酸素の濃度は、好ましくは 1000 ppm より低く、より好ましくは 500 ppm より低く、よりさらに好ましくは 100 ppm より低く、或いは 50 ppm 又はさらに 10 ppm より低い。

【0075】

さまざまな実施形態において、水性カソード液は、さらに一つ以上の非水性溶媒を含む。さまざまな実施形態において、カソード液中の非水性溶媒の体積百分率は、約 1% から 90% 程度までの範囲であり、例えば、1% と 10% の間、10% と 20% の間、20% と 30% の間、30% と 40% の間、40% と 50% の間、50% と 60% の間、60% と 70% の間、70% と 80% の間、80% と 90% の間の範囲である。

【0076】

性能を改善するためにここで用いられるのに適した溶媒には、非プロトン性及びプロト

10

20

30

40

50



ン性の有機溶媒（固体及び液体、通常は液体又は固体の酸化ポリエチレン）とイオン液体が含まれる。特に、いくつかの実施形態において、プロトン性有機溶媒が用いられてもよい。

#### 【0077】

好適な非水性のプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒の例としては、エーテル類（例えば、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、テトラヒドロフラン（THF）、4-メチルジオキサン（4-MeDIOX）、テトラヒドロピラン（THP）、1,3-ジオキサン（DIOX））、グリム類（例えば、1,2-ジメトキシエタン（DME/モノ-グリム）、ジ-グリム、トリ-グリム、テトラ-グリム、高級グリム類）、炭酸塩類（例えば、炭酸プロピレン（PC）、炭酸エチレン（EC）などの環式炭酸塩類、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸ジエチル（DEC）などの非環式炭酸塩類）、ギ酸塩類（例えば、ギ酸メチル）及びブチロラクトン（GBL）が挙げられる。その他の好適な非プロトン性溶媒としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラメチル尿素（TMU）、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、テトラエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、及びペンタメチルジエレントリアミンなど、高いドナー数を有するもの（すなわち、ドナー溶媒）が挙げられる。好適なドナー溶媒は、少なくとも15、より好ましくは約15と40の間、最も好ましくは約18-40のドナー数を有している。特に好適なドナー溶媒としては、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）が挙げられ、例えば、DMFである。好適なアクセプター溶媒は、ルイス酸類（それらはプロトン性溶媒であっても非プロトン性溶媒であってもよい）として特徴づけられ、アニオンの溶媒和を促進する。例として、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄及び三フッ化ホウ素、及びエチレングリコール（EG）のみならず、メタノールなどのアルコール類、エチレングリコールなどのグリコール類、及びポリエチレングリコールなどのポリグリコール類が挙げられる。その他のものとしては、ニトリル類（例えば、アセトニトリル（AN）、高級ニトリル類、プロピオニトリル、スクシニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、テトラメチル尿素（TMU）、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-メチルピロリジノン）、アミン類（例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ピリジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン（TMG）、テトラエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチルジエレントリアミン）、有機硫黄溶媒（例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン、その他のスルホン類、亜硫酸ジメチル、亜硫酸エチレン）、及び有機亜リン溶媒（例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA））が挙げられる。

#### 【0078】

同一の又は別の実施形態において、非水性溶媒は、元素状態の硫黄を溶解させるために添加されてもよい。その溶媒（例えば、トルエン又は二硫化炭素、好ましくはトルエン）の添加は、元素状態の硫黄（溶解又は沈殿した）へ充電することを可能にするかも知れない。

#### 【0079】

非プロトン性有機溶媒などの非水性溶媒、通常は液体だがそれに限定されない、の使用は、高位の多硫化物の溶解を容易にするために有用であるかも知れないが、プロトン性溶媒とイオン液体もまた、さらに硫化リチウムの溶解を促進し、又はより一般的にはセルの

10

20

30

40

50

性能を改善するために、水性カソード液に加えられてもよい。

【0080】

例えば、特定の実施形態において、水性カソード液は、水と、非水性であるプロトン性溶媒、特に大量の  $\text{Li}_2\text{S}$  を溶解可能なプロトン性有機溶媒を含む。特に好適な非水性プロトン性溶媒は、アルコール類、ジオール類、トリオール類、ポリオール類などであり、特にアルコール類（例えば、メタノールとエタノール）とジオール類（例えば、エチレングリコール）である。非水性プロトン性溶媒の添加は、非水性プロトン性溶媒の添加は、水が凍る温度よりも低い温度で動作され、さらに硫化リチウムの高い溶解度が要求される可能性のあるセルにおいて特に有用である。したがって、さまざま実施形態において、カソード液は、望ましい凝固点温度（すなわち、融点）を達成するために、ある量の非水性プロトン性溶媒を用いて配合され、それには、0 より低い、-5 より低い、-10 より低い、-20 より低い、-30 より低い、-40 より低い融点の配合が含まれる。さらに、非水性プロトン性溶媒がカソード液中に高濃度で存在してもよいことがここで考慮され、それには、10% - 20%、20% - 30%、30% - 40%、40% - 50%、50% - 60%、60% - 70%、70% - 80%、80% - 90%が含まれる（例えば、任意のこの体積百分率の、メタノール、エタノール、又はエチレングリコール、或いはそれらの組み合わせ）。

10

【0081】

水性電解液と、カソード電子移動媒体、例えば炭素又は金属のメッシュ、発泡体又はほかの高表面積の、典型的には多孔質の構造体などの電子的に伝導性のマトリックスの間の接触は、電解液の添加物及び/又は共溶媒によって高められてもよい。このような改善された接触は、セルの利用度と速度性能を高める。この点における電解液/カソード液の組成は、カソード液を伝導性のマトリックスに湿すために、ポリオール又はポリグリコール、例えばPEGなどの界面活性剤を含むことができる。また、或いは、その代わりに、マトリックスは、湿潤を高めるために電解液との接触前に表面処理されることができ、例えば、メタノール又はエチレングリコールなどの湿潤剤に浸され、その後、湿潤剤を多硫化物の水性カソード液溶液に置換する。この点においてさらに、カソード液は、カソード活性材料として、溶解された有機硫黄を含んでいてもよい。有機硫黄化合物（1種又は複数種）は、カソード電子移動マトリックスに自己湿潤することができる。

20

【0082】

<リチウムアノード>

通常、固体電解質膜が水性カソード液との接触に対する電気活性材料の隔離をする、以下で説明されるような保護されたリチウム電極を用いる場合、カソード液は、別な方法でセルの機能性を妨げる特定の外来のイオンを欠いており、それには伝導性の微小に形成されたチャンネル内への拡散により膜を汚染することが含まれる。したがって、本発明のさまざまな実施形態において、水性カソード液は、実質的にリチウム以外のアルカリ金属カチオンを欠いており、より好ましくは実質的にリチウム以外のすべての金属カチオンを欠いている。例えばカソード液は、ナトリウムとカリウムのイオンを欠いており、それは電解液中に実質的にナトリウム又はカリウムのイオンが存在しないことを示すものである。

30

【0083】

セルはLiアノードを備えている。アノードのリチウム電気活性材料は、通常、層状の形態であって、Li金属又はLi金属合金（例えば、ケイ素の）又はLiインターカレーション材料（例えば、リチオ化炭素）或いは特定の実施形態においてケイ素炭素複合材であってもよい。ある実施例において、Li金属箔が用いられてもよい。別の実施例において、電池の分野ではよく知られているリチウムイオンアノードが電気活性リチウム材料層として用いられる（例えば、銅の集電体上にコートされた炭素インターカレーション材料）。インターカレーションホスト化合物とリチウム合金とリチウム金属などの電気活性リチウム材料は、リチウム電池の分野ではよく知られている。特定の実施形態において、アノードはリチウム金属（例えば、箔又は焼結された形態）であり、セルがセルの定格放電容量を達成することを可能とするために十分な厚さ（すなわち、容量）を有している。ア

40

50

ノードは、未処理の又は焼結された成形体（ウェーハやペレットなど）、シート、フィルム、又は箔などの任意の適切な形態又は構成をとることができ、アノードは、多孔質であっても密であってもよい。限定されるものではないが、リチウムアノードは、それとセルのリード線との間の電子の通過を向上させるために、それにプレスされ又は別な方法で取り付けられた集電体（例えば、銅箔、又は適切な拡張可能な金属）を有していてもよい。限定されるものではないが、セルは、制限されたアノード又はカソードであってもよい。制限されたアノードの場合、完全な放電（定格容量に対応する）は、アノード中のすべてのリチウムを実質的に使い果たすことになる。制限されたカソードの場合、セルがその定格容量を供給した後に、いくらかの活性リチウムが残存することになる。

#### 【0084】

アノードは、アノードと、硫黄カソードに隣接した環境の両方に対して化学的に安定な保護用の膜構造で保護される。保護膜構造は、通常、固体電解質保護膜と中間層を備える。固体電解質保護膜は、この明細書でイオン膜とも呼ぶ。保護膜の構造は、Liアノードとイオンの連続しており、アノードの外側の環境に対して不浸透性のバリアを与えると同時にLiイオンを選択的に輸送するように構成されている。本発明における使用に適した保護膜構造は、出願人の米国特許第7,645,543号、第7,666,233号、第8,048,571号、第7,282,295号で説明されており、それらは全体として、特に、保護膜構造体と構造のそれらの説明について、言及されることにより本願明細書に援用される。

#### 【0085】

図5A-Dは、本発明における使用に適したこれらの開示から、代表的な保護膜構造を示すものである。保護膜構造は、アノードの内外への効率的なLi金属イオンの輸送を可能とすると同時に、Liアノードを周囲及び/又はセルのカソード側から隔離するためのバリアを与える。その構造はいくつかの形態をとることができる。一般的にそれは、実質的に不浸透性であり、イオン伝導性であり、外側の環境（例えば、空気又は水）又はカソード環境と化学的に適合する、固体電解質層を備える。

#### 【0086】

図5Aを参照すると、保護膜構造は、イオン輸送を与え、活性金属アノード501と外側の環境の両方に化学的に適合する、モノリシックの固体電解質502であってもよい。そのような材料の例は、 $Li_{1+x}M_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ 、ここでMはCr、In、Fe、Ta、Sc、Lu、Al、又はY（例えば、ここで $0 < x < 0.5$ 、及びLiHfPO<sub>4</sub>）などのリン酸リチウムハフニウム（例えば、NASICON型構造を有する）、LISICON（NASICONのリチウム安定類似体）、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 及び $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 、 $Na_5MSi_4O_{12}$ （M：Nd、Dy、Gdなどの希土類）及び以下で説明されるガーネット型構造体である。これらには、 $Li_{5+x}A_yG_zM_2O_{12}$ （ここでAは一価、二価、三価、又は四価のカチオン、Gは一価、二価、三価、又は四価のカチオンであり、ここでMは三価、四価、又は五価カチオンであり、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 3$ 、及びOは部分的又は完全に二価及び/又は $N^{3-}$ などの三価のアニオンによって置換されてもよい）が含まれる。特定の例としては、 $Li_6Ala_2B_2O_{12}$ 、ここでBはNb又はTa又はこれらの多少の組み合わせ、AはCa、Sr、Ba又はこれらの組み合わせ、特に $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_5La_3M_2O_{12}$ （ここでM = Nb、Ta又はこれらの多少の組み合わせ）、例えば、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 又は $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 、或いは $Li_{7+x}A_xG_{3-x}Zr_2O_{12}$ 、ここでAは二価のカチオン、Gは三価のカチオンであり、 $0 < x < 3$ 及びOは部分的又は完全に二価及び/又は $N^{3-}$ などの三価のアニオンによって置換されてもよい（例えば、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ などの $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ 、又は例えば、ここでAは $Li_{7+x}Zn_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ 及びその同類のものなどのZn、及び $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Hf_2O_{12}$ （例えば、ここでAはZn又は $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ））が挙げられる。これらの材料及びこれらの製造方法は、米国特許第7,901,658号のウェブナー（Weppner）とサンガジュライ（Thangadurai）、及び米国

10

20

30

40

50

特許公開第2010/0203383号のウェブナーにおいて説明されており、特に、これらの材料の組成と製造に関するそれらの開示について、言及されることにより本願明細書に援用される。 $Li_{5+x}La_3(Zr_x, A_{2-x})O_{12}$ も同様であり、ここでAはSc、Ti、V、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、及びSnからなるグループから選ばれる少なくとも一つであり、例えば $Li_{5+x}La_3(Zr_x, Nb_{2-x})O_{12}$ 、ここで $x=0-2$ であり、及びSc、Ti、V、Y、Hf、Taなど、Zrの代わりに置換された元素が含まれる(例えば、 $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ 、このガーネット型リチウムイオン伝導体は米国特許公開第2011/0244337号のオhta(Ohata)らにおいて説明されており、それは言及されることにより本願明細書に援用される。

10

## 【0087】

より一般的には、イオン膜構造は、異なった化学的な適合性を有する異なった材料からなる少なくとも2つの構成材から構成された複合材であり、一方の構成材はアノードと化学的に適合し、他方の構成材は外側、通常は空気又は水、及び/又は電池の電解液/カソード液、と化学的に適合している。「化学的な適合性」(又は「化学的に適合する」)は、言及された材料が、一つ以上のその他の言及された電池セル構成材、又は製造、取扱い、保管又は外部環境の条件と接触したときに、電池セル動作に有害な生成物を生成する反応をしないことを意味する。異なったイオン伝導体の性質は、高い全体的なイオン伝導性と、アノード、カソード及び電池製造時に遭遇する外部環境に対する化学安定性、という望ましい性質を有する複合材材料に一体化されている。複合材は、複合材が組み込まれた電池セルの製造を容易にし及び/又は性能を高めるための高レベルのイオン伝導性を与えると同時に、活性金属アノードを、その他の電池構成材との有害な反応又は外部環境から保護することができる。

20

## 【0088】

図5Bを参照すると、保護膜構造は、別個の層から構成された複合固体電解質510であってもよく、それによって第一の材料層512(本明細書中で「中間層」とも呼ぶ)は活性金属アノード501に対して安定であり、第二の材料層514は外部環境に対して安定である。或いは、図5Cを参照すると、保護膜構造は、同じ材料から構成されるものの、別個の層ではなく材料間において段階的に移行する複合固体電解質520であってもよい。

30

## 【0089】

一般に、固相複合保護膜構造(図5Bと5Cを参照して説明された)は、第一及び第二の材料層を有する。複合材の第一の材料層(又は第一の層材料)は、イオン伝導性であって、活性金属電極材料と化学的に適合する。本発明のこの特徴における化学的な適合は、化学的に安定である材料と、それゆえ活性金属電極材料と接触したときに実質的に非反応性の材料の両方に当てはまる。それはまた、空気に化学的に安定であって保管と取扱いを容易にする材料であって、活性金属電極材料と接触したときに反応性を有し、活性金属電極材料に対して化学的に安定であって望ましいイオン伝導性を有する生成物を原位置で生成する材料にも当てはまる(すなわち、第一の層材料)。このような反応性の材料は、「前駆物質」材料とも呼ばれる。複合材の第二の層材料は、実質的に不浸透性、イオン伝導性であって、第一の層材料と化学的に適合する。追加の層は、これらの目的を達成することができ、さもなければ電極の安定性又は性能を向上させることができる。多層保護構造の総イオン伝導性が少なくとも $10^{-7} S/cm$ 及び $10^{-3} S/cm$ ほど又はそれよりも高くなるように、複合材のすべての層は、少なくとも $10^{-7} S/cm$ 、通常は少なくとも $10^{-6} S/cm$ 、例えば少なくとも $10^{-5} S/cm$ から $10^{-4} S/cm$ まで、そして $10^{-3} S/cm$ ほど又はそれよりも高い、高いイオン伝導性を有する。

40

## 【0090】

第四の好適な保護膜構造は、図5Dに示されている。この構造は、固体電解質534と活性金属アノード501の間の中間層532から構成された複合材530であり、中間層は、非水性液体、ゲル、又は固体ポリマー電解質ポリマー相アノード液を含んでいる。したがって、その構造は、非水性アノード液(すなわち、アノード電気活性物質と接触する電解液)を

50

有する活性金属イオン伝導セパレータ層を含んでおり、そのセパレータ層は活性金属と化学的に適合してアノードと接触し、固体電解質層は、実質的に不浸透性（ピンホールや割れがない）のイオン伝導性の層であって、セパレータ層と水性環境に化学的に適合してセパレータ層と接触している。この構造の固体電解質層（図5D）は、通常、複合材固相構造（図5BとC）の第二の材料層の特性を共有する。したがって、すべての3つのこれらの構造の固体電解質層は、以下において第二の材料層又は第二の層と呼ばれる。

【0091】

広く多様な材料を、上述の原理と合致させて、本発明による保護複合材の製造に用いることができる。例えば、図5Bと5Cの固相の実施形態において、第一の層（材料成分）は、活性金属と接触しており、全体的又は部分的に、活性金属窒化物、活性金属リン化合物、活性金属ハロゲン化物、活性金属硫化物、活性金属リン硫化物、又は活性金属リンのオキシナイトライド系ガラスのほか、モノリシック膜構造を言及して上で説明したリン酸リチウムハフニウムやガーネット型構造体（例えば、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$  やその他上述の、 $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$  や  $Li_{5+x}A_yG_zM_2O_{12}$ ）から構成されてもよい。特定の例としては、 $Li_3N$ 、 $Li_3P$ 、 $LiI$ 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $LiF$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiI$  及び  $LiPON$  が挙げられる。活性金属電極材料（例えば、リチウム）がこれらの材料に適用されてもよく、或いは、それらは金属窒化物、金属リン化合物、金属ハロゲン化物、赤リン、ヨウ素、窒素、又はリンを含有する有機物やポリマー、及びリチウムを含むその類似物などの前駆物質を含むことによって原位置で反応生成物として形成されてもよい。特に好適な前駆物質材料は、窒化銅（例えば、 $Cu_3N$ ）である。第一の層の原位置での形成は、前駆物質のそのリチウム化類似物への不完全な変換の結果として生じてもよい。それにもかかわらず、不完全な変換によって形成された複合反応生成物は、本発明による保護複合材の第一の層材料の条件を満たし、それゆえ本発明の範囲内にある。

【0092】

アノード液中間層複合材保護構造の実施形態（図5D）に関し、保護膜構造は、アノードの活性金属と化学的に適合し、アノードと接触する、活性金属イオン伝導セパレータ層を有しており、そのセパレータ層は、非水性アノード液を備えており、実質的に不浸透性であって、イオン伝導性を有する層（「第二の」層）は、セパレータ層と接触し、セパレータ層及びアノードの外側と化学的に適合している。セパレータ層は、有機アノード液が含浸された半透膜から構成可能である。例えば、半透膜は、セルガード社（Celgard, Inc）から入手可能であるような、微小孔性のポリマーであってもよい。有機アノード液は、液相であってもゲル相であってもよい。例えば、アノード液は、EC、PC、DEC、DMC、EMC、1, 2-DME又はより高級のグリム類、THF、2MeTHF、スルホラン、及びこれらの組み合わせといった、有機炭酸塩類、エーテル類、ラクトン類、スルホン類、その他、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される溶媒を含んでもよい。特にしかし必然的ではなく構造体を組み入れたセルの安全性を高めるために用いられる場合には、1, 3-ジオキサンもまた、アノード液溶媒として使用されてもよい。アノード液がゲル相の場合、フッ化ポリビニリデン（PVdF）化合物、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体（PVdF-HFP）、ポリアクリロニトリル化合物、架橋ポリエーテル化合物、酸化ポリアルキレン化合物、酸化ポリエチレン化合物、及び組み合わせやそれに類似のものなどのゲル化剤が、溶媒をゲル化させるために添加されてもよい。好適なアノード液には、言うまでもなく、リチウムの場合には例えば  $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$  又は  $LiN(SO_2C_2F_5)_2$  などの活性金属塩も含まれる。好適なセパレータ層の一例は、炭酸プロピレンに溶解されセルガード（Celgard）微小孔性ポリマー膜に含浸された  $1M LiPF_6$  である。

【0093】

保護複合材の第二の層（材料成分）は、実質的に不浸透性であって、イオン伝導性を有し、第一の材料又は前駆物質と化学的に適合する材料から構成されてもよく、その材料には、リン系ガラス、酸化物系ガラス、リン-オキシナイトライド系ガラス、硫黄系ガラス

、酸化物／硫化物系ガラス、セレン化物系ガラス、ガリウム系ガラス、ゲルマニウム系ガラス、ナシガラス（Nasiglass）などのガラス質又は非晶質の金属イオン伝導体、リチウムベータアルミナ、ナトリウムベータアルミナ、Li超イオン伝導体（LISICON）、及びそれに類似のものなどのセラミック活性金属イオン伝導体、或いは、ガラス-セラミック活性金属イオン伝導体が含まれる。特定の例としては、任意的に焼結又は融解された、 $LiPON$ 、 $Li_3PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$ 、 $Li_2S \cdot GeS_2 \cdot Ga_2S_3$ 、 $Li_2O \cdot 11Al_2O_3$ 、 $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ 、 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ （ $0.1 < x < 0.9$ ）及び結晶学的に関連した構造、 $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ （ $0.1 < x < 0.9$ ）、 $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 、 $Na_5ZrP_3O_{12}$ 、Liケイ酸塩、 $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$ 、 $Li_5MSi_4O_{12}$ （M：Nd、Gd、Dyなどの希土類）、 $Li_5ZrP_3O_{12}$ 、 $Li_5TiP_3O_{12}$ 、 $Li_3Fe_2P_3O_{12}$ 及び $Li_4NbP_3O_{12}$ 、及びそれらの組み合わせが挙げられる。好適なセラミックイオン活性金属イオン伝導体は、例えば、米国特許第4,985,317号のアダチ（Adachi）らにおいて説明されており、本願明細書で言及されることにより全体としてすべての目的のために援用される。

10

20

30

40

50

【0094】

特に好適な保護複合材の第二の層のガラス-セラミック材料は、以下の組成を有するリチウムイオン伝導性ガラス-セラミックであり、 $Li_{1+x}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_2-x(PO_4)_3$ ここで $x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、MはNd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなるグループから選ばれる、及び/又は、 $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ここで $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$ 、QはAl又はGa、からなる主要な結晶質相を含んでいる。ガラス-セラミック材料は、原材料を融解して融解物とし、融解物を成型してガラスとし、ガラスを熱処理することによって得られる。この材料は、日本のオハラ社（OHARA Corporation）から入手可能であり、さらに米国特許第5,702,995号、第6,030,909号、第6,315,881号、第6,485,622号において説明されており、言及されることにより本願明細書に援用される。

【0095】

【表1】

組成	モル%
$P_2O_5$	26-55%
$SiO_2$	0-15%
$GeO_2 + TiO_2$	25-50%
うち $GeO_2$	0-50%
$TiO_2$	0-50%
$ZrO_2$	0-10%
$M_2O_3$	0-10%
$Al_2O_3$	0-15%
$Ga_2O_3$	0-15%
$Li_2O$	3-25%

【0096】

別の特に好適な保護複合材の第二の層の材料は、ガーネット様構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物である。これらには、モノリシクな膜構造体に関連して上で説明した

ものが含まれるとともに、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ )、 $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ここでAはZnであってもよい、が含まれる。これらの材料とこれらの製造方法は、米国特許公開第2007/0148533号(出願第10/591,714号)で説明されており、全体として言及されることにより本願明細書に援用され、好適なガーネット様構造はまた、国際特許出願公開第WO/2009/003695号でも説明され、それに含まれるすべてについて、特にガーネット様構造の説明について、言及されることにより本願明細書に援用される。

#### 【0097】

複合材は、本質的に高いイオン伝導性を有しなければならない。一般的に、複合材のイオン伝導性は、少なくとも $10^{-7}\text{S/cm}$ であり、通常は少なくとも $10^{-6}\text{S/cm}$ から $10^{-5}\text{S/cm}$ までであり、 $10^{-4}$ から $10^{-3}\text{S/cm}$ までほど高いかそれよりも高い。第一の前駆物質材料層の厚さは、第二の材料層と隣接した材料又は層、特にアノードの活性金属の間の接触を防止するのに十分でなければならない。例えば、固相膜の第一の材料層は、約0.1から5ミクロン、0.2から1ミクロン、又は約0.25ミクロンの厚さを有していてもよい。第四の実施形態のアノード液中間層の好適な厚さは、5ミクロンから50ミクロンまでの範囲であり、例えば、セルガード(Celgard)の通常の厚さは25ミクロンである。

10

#### 【0098】

第二の材料層の厚さは、好ましくは約0.1から1000ミクロンであり、又は、第二の材料層のイオン伝導性が約 $10^{-7}\text{S/cm}$ のとき約0.25から1ミクロンであり、又は、第二の材料層のイオン伝導性が約 $10^{-4}$ と約 $10^{-3}\text{S/cm}$ の間のとき約10から1000ミクロン、好ましくは1と500ミクロンの間、より好ましくは10と100ミクロンの間、例えば約20ミクロンである。

20

#### 【0099】

上や他の箇所で説明された保護されたアノードを密封するために特に好適な密封材と密封材の製造方法は、弾性及び剛性の密封材を含み、米国特許公開第2007/0037058号と米国特許公開第2007/0051620号のビスコ(Visco)らにおいて十分に説明されており、それらの全体において、特にそれらのセルの密封材と密封技術の説明について、言及されることにより本願明細書に援用される。

30

#### 【0100】

<任意のセパレータ>

図1を参照すると、任意のセパレータ構成材130は、膜構造と硫黄カソードの間に挿入されてもよい。ここでの使用に適したさまざまなセパレータ材料は、電池の分野で知られている。これらのセパレータとしては、多孔性の無機マット、微小孔性のポリマーシート、及びゲルが挙げられる。特定の実施形態において、セパレータは、水をポリマーに含浸させてなるヒドロゲルである。いくつかの実施形態において、ポリマーそれ自体が、PEO及びポリアルコール類(例えば、ポリビニルアルコール)のような、活性硫黄種の溶解用の固体溶媒としての役割を果たしてもよい。

#### 【0101】

さまざまな実施形態において、この電池セルは、カソード容量の全体が、溶解された多硫化物種として組み立て中にセル中に積載されるように組み立てられる(例えば、 $\text{Li}_2\text{S}_x$ の活性化学量論比のxは $>1$ 、例えば、約 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 、約 $\text{Li}_2\text{S}_3$ 、約 $\text{Li}_2\text{S}_4$ 、及び約 $\text{Li}_2\text{S}_5$ )。特定の実施形態において、さらにセル容量を増すために固相硫黄が加えられる(すなわち、カソード活性種は溶解された多硫化物種と固体の元素状態の硫黄の組み合わせに由来する)。いくつかの実施形態において、カソード活性種の全体は、固体の元素状態の硫黄としてカソード中に積載される。一方、その他の実施形態において、ここで説明されたように、カソード液は水に溶解された $\text{Li}_2\text{S}$ から構成されて完全に還元された状態にあり、いくつかの実施形態において、その固相 $\text{Li}_2\text{S}$ はカソード液中に分散していてもカソードやセパレータの孔内に固体粒子として存在してもよい。

40

50

## 【0102】

本発明のさまざまな実施形態によれば、かなりの量のカソードのアンペア時容量は、活性水性硫黄カソード液に由来し、その量は、通常10%よりも大きく、例えば、20%よりも大きく、30%よりも大きく、40%よりも大きく、50%よりも大きく、60%よりも大きく、70%よりも大きく、80%よりも大きく、90%よりも大きく、特定の実施形態においては100%である。

## 【0103】

<放電状態で組み立てられた水性リチウム硫黄セル>

水中における硫化リチウムの速い溶解速度と高い溶解度は、実用的なりチウム硫黄セルが代替のアノード（例えば、リチウム金属以外のアノード）を利用することを許容し、そのアノードは組み立て中にセルに組み込まれる際に活性リチウムを全く欠いているかほとんど欠いており、電気化学的充電を経てセルが最初に動作されるまでその状態が維持される。この手段によって、放電された状態で組み立てられて並外れた可逆性のアノードを有する水性リチウム硫黄セルは、長サイクル寿命、低コスト、及び/又は、製造時の改善された空気安定性の電池セルをここに提供することを可能にする。この実施形態に従って引き続き図1を参照すると、そのさまざまな実施形態において、このセルは、上述のものと構造が同様であって、最初のセル動作前に活性リチウムを欠いたリチウム電気活性層を有する、保護されたリチウムアノードを含んでいる（すなわち、活性リチウムを欠いた電気活性層を持つアノードを有して組み立てられたセル）。好適なこの電気活性層には、リチウムイオン電池の分野では既知の集電体上にコーティングされたものが含まれる。アノード層は、アノード電気活性材料から成り、その材料には一般にインターカレーション材料、インサージョン材料、合金化材料、金属間化合物材料などと呼ばれるものが含まれ、それは完全に放電された状態において（すなわち、完全に又はほとんど低減された酸化状態において）、製造中にセル内へ組み込まれる際に、活性リチウムを完全に欠き、又はほとんど欠いている。特に好適なこの材料には、好ましくはリチウム電位が約1V以内のポテンシャルを有する、電気化学的にリチウムをインターカレート可能な炭素、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、（例えば、酸化インジウムスズ）、組成 $Li_xTiO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の酸化リチウムチタンなどの遷移金属の酸化物を含む金属酸化物化合物などの、金属化合物インターカレーション材料、金属と半金属（例えば、アルミニウム、銀、インジウム、スズ、ビスマス、鉛、シリコン、ゲルマニウム、アンチモン、それらの組み合わせ、二元及び三元金属、及び/又は半金属合金など）、金属合金（例えば、 $Cu_2Sb$ 、 $CoSb$ 、 $MnSb$ 、 $InSb$ などのアンチモン合金）、及び半金属（例えば、シリコン）など、リチウムと電気化学的に合金化可能であって電気還元されている材料、半金属合金、及び炭素インターカレーション金属又は半金属材料複合体（例えば、 $C-Si$ 、 $C-Sn$ 、 $Sn-M-C$ 、 $Sb-M-C$ 、 $Si-M-C$ 、ここでMはTi、V、Cr、Mn、Fe、Coなどの金属であって、特に $Sn-Co-C$ と $Sb-Cu-C$ であって、 $Cu_2Sb-C$ 、 $Si-Co-C$ など）などの金属（例えば、シリコン合金の複合体）を含む複合体などの複合体を含む金属合金、金属間化合物とそれらの組み合わせ、及びC及び/又は $SiO_x$ と結合してこのような複合体合金を形成する合金化金属又は半金属など、が含まれる。

## 【0104】

本発明のこの特徴によれば、セルは、放電された状態で組み立てられ、通常は例えば、溶解された $Li_2S$ を有する水性カソード液を用いて完全に放電された状態で組み立てられる。好適な実施形態において、セルの正味の容量を増大させるために、固相の $Li_2S$ がセルのカソード側に、アノード電気活性材料と接触せずカソード液と接触して、通常は $Li_2S$ の少なくとも一部分がカソード液と接触して組み込まれてもよいが、本発明はそれに限定されることを意味しておらず、ここでは $Li_2S$ がアノード保護膜構造とカソードの間に配置されたセパレータ構成材に積載されてもよく、又は、電子移動媒体から外れたセルの領域内に配置され、 $Li_2S$ がカソードのすぐ近くの隔離された領域にあるが必ずしも電子移動媒体と接触していなく（例えば、電子移動媒体と接触していなく）てもよ

10

20

30

40

50



いことが意図される。動作時に、このセルは使用者又はセル製造者によって最初の充電ステップが行われえる。充電中、リチウムはアノード中へ（例えば、電気活性炭素中へ）インターカレートし、活性硫黄は電子移動媒体において電気酸化される。

#### 【0105】

さらに別の実施形態において、保護されたアノードに電気活性層を積載するよりむしろ、リチウム金属は、保護膜構造に隣接して配置された集電体上にめっきされる（例えば、銅箔集電体）。この手段によって、金属リチウムの全体は、電解液中の還元された多硫化リチウム種に由来し、電気還元されてアノード内でリチウムを形成する。この手段によって、セルは、保護されたアノードが活性リチウムを欠いているだけでなく、最初の充電動作前に電気活性材料を完全に欠いている状態で組み立てられる。この実施形態は、リチウム金属の全体が電気化学的にセルを充電する結果として生成するためリチウム金属を箔又は集電体基材上にコートされた形態で供給する必要もなく、効果的に水性リチウム金属硫黄電池を製造するための高度に費用効果的な技術を提供するので特に有利である。いくつかの実施形態において、集電体の表面上に薄い湿潤層（例えば、アルミニウム層）、又は集電体上に予め堆積された薄いリチウムの層（例えば、20ミクロンよりも薄い層）を、セル組み立て前に有することが望ましく、薄いリチウムの層は、電気化学的なリチウムの堆積を促進させるための表面を与える役目を果たす。

10

#### 【0106】

##### <フローセルとフローセルシステム>

図6を参照すると、本発明の水性リチウム硫黄フローセル電池システム600の代表的な実施形態が図示されている。システムは反応器660セルを含んでおり、その中にはリチウムアノード120と硫黄カソード110が配置されており、一実施形態において、それらは空間的に離れた位置関係に配置され、それとともに、水性硫黄カソード液が動作中に流れる電極間領域650を規定する。さまざまな実施形態において、リチウムアノードは、上述の保護されたリチウムアノードであって、硫黄カソードは上述と同様である。少しだけ変形した実施形態において、多孔質の三次元体の硫黄カソードは、保護されたアノード固体電解質膜構造の第一の表面と直接接触して配置され（すなわち、空間的に離れた位置関係ではない）、水性カソード液はカソード構造の孔内へ流れる。

20

#### 【0107】

引き続き図6を参照すると、システムは、さらに外部貯留システムを備えており、それは水性硫黄カソード液を電極間領域又は流路に流すための貯蔵タンク620の形態をとってもよい。貯留システムはまた、タンクと反応器を流動的に結合するための配管610を含んでもよく、流路に電解液を循環させるためのポンプ603を含んでもよい。配管は、反応器セルを貯蔵タンクに対して閉塞又は解放するためのバルブ（図示せず）を有してもよい。ポンプは、流路に電解液を循環させるために動作されてもよく、バルブは反応器のカソード液の流れを制御するために用いられてもよい。

30

#### 【0108】

水性カソード液は、電気活性硫黄種を与え、それは充放電の間に硫黄電極で電気化学的に反応する。動作中、貯蔵タンクからの水性カソード液は、硫黄カソードによって流れ、及び/又は、硫黄カソードを流れて、溶解された多硫化物種は、システムが電気を供給するとき電気還元され（放電中）、充電時に電気を蓄えているときに電気酸化される。

40

#### 【0109】

カソードのアンペア時容量が貯蔵タンク中の水性カソード液によって供給されるので、硫黄カソードは通常、元素状態の硫黄を欠いた反応器セル中に組み立てられる。例えば、硫黄カソードは、多硫化物の酸化還元を促進する一方水素の発生を抑制するための触媒を任意の方法でコーティングした、炭素マトリックスであってもよい。さらに、システム組み立て中に、アノードのリチウム電気活性材料は完全に充電された状態で（例えば、リチウム金属箔の形態で）組み込まれてもよい一方で、好適な実施形態においては、それは完全に放電された（すなわち、活性リチウムを欠いた）状態で組み込まれたインターカレーション材料又は合金材料である。可逆的にリチウムをインターカレート可能な、グラファ

50

イト状又は合成の炭素などの炭素材料は、このフローセルシステムで用いられる特に好適なリチウム電気活性材料である。ほかには、上述のリチウム合金化材料、例えばリチウムを電気化学的に可逆的に吸収/脱離することが可能なケイ素とスズや、複合炭素ケイ素材料も挙げられる。

#### 【0110】

貯蔵タンクに保持されて、水性カソード液は効果的にカソード燃料を硫黄カソードの電気化学的反応に供給し、図1で図示された電池セルの実施形態を参照した上述の水性カソード液の実施形態は、カソード燃料としてここでの使用に好適である。水性カソード液燃料は、水に溶解された多硫化物種からなる。実施形態において、水性電解液中の溶解された多硫化物種の濃度は、0.5から1モル濃度の硫黄、1から2モル濃度の硫黄、2から3モル濃度の硫黄、3から4モル濃度の硫黄、4から5モル濃度の硫黄、5から6モル濃度の硫黄、6から7モル濃度の硫黄、7から8モル濃度の硫黄、8から9モル濃度の硫黄、9から10モル濃度の硫黄の範囲にあり、いくつかの実施形態において、多硫化物種の濃度は、10モル濃度を超える硫黄、11モル濃度を超える硫黄、12モル濃度を超える硫黄、13モル濃度を超える硫黄、14モル濃度を超える硫黄、15モル濃度を超える硫黄、16モル濃度を超える硫黄である。その他の実施形態において、すぐ上に列挙された範囲と同様の硫黄濃度のカソード液は、一つ以上のアルコール溶媒を主成分とし、又は、水性カソード液の付加的な成分としてのアルコール溶媒を含んでいる。特に好適なアルコールとしては、上述のものが挙げられ、特にメタノール、エタノール、グリコール類が挙げられる(ほかのものをここで列挙する)。

10

20

#### 【0111】

ある実施形態において、システムは、放電状態のリチウム電気活性材料(例えば、インターカレートされたリチウムを欠いた炭素インターカレーション材料)と、高度に還元された多硫化物種、例えば溶解された $Li_2S$ 、からなる水性カソード液とともに組み立てられる。例えば、水性カソード液は、水に溶解された約3モル濃度の $Li_2S$ の溶液であってもよく、通常は1モル濃度より大きい $Li_2S$ である。増大された硫黄容量(すなわち、単位体積あたりの硫黄容量がより大きい)を有する水性硫黄カソード液貯蔵タンクは、溶解限界を超えて追加の固体硫化リチウムをカソード液に加えることによって達成することができる(すなわち、 $Li_2S$ の飽和水溶液)。水への硫化リチウムの速い溶解速度のおかげで、追加のカソード液の容量は、水性カソード液に固相硫化水素を分散又は懸濁させることによって、タンクへ加えることができる。

30

#### 【0112】

引き続き上記実施形態を参照すると、システムは、完全に放電された状態で組み立てられ、そのため炭素インターカレーション材料をリチオ化する最初の充電反応を受けなければならない。最初の充電は、還元された水性カソード液(例えば、3モル濃度の $Li_2S$ 水溶液)の電気酸化を経由して実施されてもよく、又は、リチウムからなる調整カソード液組成、例えば硫黄が電気活性種でないもの、が利用されてもよい。例えば、最初の充電は、カソードのそばを通り過ぎて循環又は流れる水性の硝酸リチウムカソード液溶液を利用することにより完了されてもよく、そうすると水が電気酸化され酸素が放出され、その間にアノードにおいて調整カソード液に由来するリチウムイオンは、炭素の中へ電気還元的にインターカレートする。流路を通して流れる調整カソード液は、反応が完了し炭素が十分に又は完全にリチオ化されるまで電気酸化されてもよい。その後、調整カソード液タンクは、水性硫黄カソード液のタンクによって置き換えられる。

40

#### 【0113】

リチウム電気活性材料が上述のリチオ化ステップを経て(例えば、調整カソード液を利用することによって)完全に又はほとんど充電された実施形態において、水性カソード液は、つぎに、例えば、通常はイオン流を支持するための溶解されたリチウム塩(例えば、水酸化リチウム)も含む水溶液に分散又は懸濁された元素状態の硫黄として、酸化状態又は高度な酸化状態に調製されてもよい。いくらかの分散された固体硫黄を溶解させるためにトルエンなどの元素状態の硫黄を溶解することのできる溶媒が加えられてもよく、この

50

手段によって硫黄カソードにおける電気還元が促進されることが期待される。

【0114】

調製されたカソード液の貯蔵タンクのさまざまな組成が熟慮される。さまざまな実施形態において、フローセルは、活性な化学量論的リチウム硫黄比が ( $1 < x < 5$ )、( $x = 5$ )、又は ( $x > 5$ ) の  $Li_2S_x$  であって、硫黄濃度が1から16モル濃度の範囲で動作される。

【0115】

上述のフローセルの実施形態において、リチウム電気活性材料は定常的であり、その意味するところは、それが流動せず、例えば、リチウムイオン電池の分野でよく知られているように、通常は集電体上の焼結層又はコーティングなどの層の形態で、保護されたりリチウム電極の構成要素として組み込まれていることである。したがって、アノードの容量は、コーティングが形成されシステムが組み立てられてしまうと固定される。

10

【0116】

代替的な実施形態においては、図7に示されたフローセルシステム700を参照すると、図6の構造は、電気化学的反応が起こるアノード集電体122と、実質的に不浸透性のリチウムイオン伝導膜構造126の第二の表面との間の、流動可能なリチウム電気活性材料（例えば、電気活性リチウムスラリー）の通過流を形成する反応器セル760によって補われる。ここでの使用に適した流動可能なリチウム電気活性材料は、2011年8月18日に公開されたチャンらの米国特許公開第2011/0200848号と、2011年12月23日に公開されたチャンらの米国特許公開第2010/0323264号において説明されており、これらのそれぞれは、この点についてそれらが含んでいるすべてに関して、言及されることにより本明細書に援用される。通常、これらはイオンの電導性のキャリア流体中に分散されたアノード粒子であり、キャリア流体は完全充電から完全放電までを含む酸化状態の範囲にわたってアノード粒子と適合性があるものである。特に好適なアノード粒子は、インターカレーション炭素、又はケイ素などの合金材料、或いはこれらの組み合わせ（例えば、炭素-ケイ素複合体）である。アノード集電体122は、保護膜構造と間隔を空けた関係でセル中に配置されており、これにより例えばポンピング動作を経由してリチウム電気活性スラリーが流される流路702が規定される。フローシステムは、リチウムアノードの第二の外部貯留システムを含んでおり、それは、リチウムアノードスラリーを蓄えるための貯蔵タンク720Bと、タンクを反応器セルに流動的に結合するための配管710Bと、スラリーを流路を通して循環させるためのポンプ703Bの形態をとってもよく、それは硫黄カソード液を循環させるための上述されたものと同様である。

20

30

【0117】

<実施例>

<溶解された活性硫黄種を有する水性カソード液>

以下の実施例は、本発明による電気化学的セルでの使用に好適な、溶解された活性硫黄種を有する水性カソード液に関し、調合と、高イオン伝導性を含む有利な性質を説明する細部を提供する。これらの実施例は、本発明の特徴を例示してより明確に説明するために提供されるものであって、決して限定することが意図されているのではない。

【実施例1】

40

【0118】

この実施例は、溶媒として水、 $Li_2S_4$ の活性化学量論比、10モル/リットル（モル濃度）硫黄の硫黄濃度を有する、第一の活性水性硫黄カソード液（すなわち、カソード液番号1）の調製と伝導率測定に関係する。前駆体化学物質の $Li_2S$ と元素状態の硫黄は、 $Li_2S_4$ の活性化学量論比を得るための適切な比率で用いられる。前駆体化学物質に加えて、カソード液番号1は、そこに溶解された追加の塩基性リチウム塩、具体的には0.5モル濃度の $LiOH$ も含んでいる。

【0119】

カソード液は、アルゴンガス（すなわち、不活性ガス）が充填された主グローブボックスの内側の25mL容積測定フラスコ中で調合され、グローブボックスは5ppm未満の

50

酸素濃度を有していた（すなわち、カソード液が作られる環境は、実質的に分子状酸素を欠いている）。水酸化リチウム（試薬用、シグマ・アルドリッチ）の必要量は、水分が 2 ppm 未満の乾燥アルゴンが充填された別のグローブボックス（第二のグローブボックス）中で秤量され、その後、カソード液の調合に用いられる主グローブボックスに移された。脱イオン水が煮沸され、主グローブボックスの閉じた容器中に移された。主グローブボックスの内側では、残存する痕跡量の酸素を除去するために、アルゴンガスが容器を通過して泡立てられた。 $\text{Li}_2\text{S}$ （シグマ・アルドリッチ、純度 99%）の必要量は、反応  $8\text{Li}_2\text{S} + 3\text{S}_8 \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}_4$  から決定されて水酸化リチウムと混合され、フラスコ中に置かれた。つぎに、10 mL の脱イオン化され脱酸素化された水がフラスコに加えられ、混合物は 30 分間攪拌された。前述の化学量論的反応と望ましい活性化学量論比としての  $\text{Li}_2\text{S}_4$  に基づき、硫黄（シグマ・アルドリッチ、試薬用、昇華により精製）の必要量が混合物に加えられた。そして、脱イオン水が 25 mL マークまで混合物に加えられ、フラスコはしっかりと密封され（ $\text{H}_2\text{S}$  ガスの形成で活性硫黄の損失を避けるために）、混合物は一晚攪拌された。つぎの日、攪拌棒が取り除かれ、水が 25 mL マークまで加えられ、溶液はさらに 1 時間攪拌された。得られた溶液は、赤みがかったオレンジ色で、視認できる固体は何も含んでいなかった。調製されたカソード液の伝導率は、2 つの白金めっき白金電極を有する導電率セル（ラジオメーター・アナリティカル・エス・ア、フランス）を用いて測定された。得られた具体的な伝導率の値は高く（すなわち、 $10^{-2} \text{ S/cm}$  より大きい）、つまり測定値は  $0.1 \text{ S/cm}$  であった。

#### 【実施例 2】

##### 【0120】

この実施例は、溶媒として水、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比、12 モル/リットル（モル濃度）硫黄の硫黄濃度を有する、第二の活性水性硫黄カソード液（すなわち、カソード液番号 2）の調製と伝導率測定に関係する。実施例番号 1 で説明された手順と同様に、前駆体化学物質の  $\text{Li}_2\text{S}$  と元素状態の硫黄は、活性  $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比をもたらすために用いられた。カソード液は、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比を来すために用いられるもののほかに、塩（例えば、追加のリチウム塩）を含んでいなかった。特に、カソード液は、支持リチウム塩又は塩基性のリチウム塩を含んでいなかった。

##### 【0121】

カソード液は、上記実施例 1 で説明された、カソード液番号 1 と同様の方法で調製された。前駆体化学物質（硫黄と  $\text{Li}_2\text{S}$ ）の必要量は、一緒に混合され、25 mL 容積測定フラスコ中に置かれ、25 mL マークまで脱イオン化され脱酸素化された水で覆われた。特に水は、前駆体化学物質と接触する前に脱酸素化されている。フラスコはしっかりと密封され、内容物は攪拌された。混合物は速やかに赤みがかったオレンジ色に変化し、その温度は著しく上昇した。 $\text{LiOH}$  の存在が  $\text{Li}_2\text{S}$  の加水分解の速度を減速させるので、溶解（部分的に加水分解を経て）は速やかに、かつ、カソード液番号 1 の調製の間よりもはるかに速く起こった。混合物を一晚攪拌した後、透明な赤みがかったオレンジ色の液体が得られた。その後、攪拌棒が取り除かれ、水が 25 mL マークまで加えられ、溶液はさらに 1 時間攪拌された。調製されたカソード液の伝導率は、実施例 1 で説明されたのと同じ方法で測定され、 $8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  の具体的な伝導率の値が得られた。

#### 【実施例 3】

##### 【0122】

この実施例は、溶媒として水、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比、17 モル/リットル（モル濃度）硫黄の硫黄濃度を有する、第三の活性水性硫黄カソード液（すなわち、カソード液番号 3）の調製に関係する。実施例番号 1 で説明されたのと同様に、前駆体化学物質の  $\text{Li}_2\text{S}$  と元素状態の硫黄は、活性  $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比をもたらすために用いられた。カソード液は、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比を来すために用いられるもののほかに、塩（例えば、追加のリチウム塩）を含んでいなかった。特に、カソード液は、支持リチウム塩又は塩基性のリチウム塩を含んでいなかった。

##### 【0123】

最高の活性硫黄の含有量 ( $\text{Li}_2\text{S}_4$  の形態で) を有するカソード液を調製する目的で、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比を有する 20 M 硫黄を調製するために、十分な硫黄と  $\text{Li}_2\text{S}$  が混合された。そして、実施例 2 で用いられたのと同じ手順が続けられた。一晚攪拌した後、溶液は透明ではなく、溶解されていない固体を含んでいた。溶液はガラスマイクロファイバー GF/A フィルターを通して濾過され、透明な濾液 (すなわち、透明なカソード液溶液) は、論文 (G.Schwarzenbach, A.Fisher in Heir.Chim.Acta 43, 21365-1390 (1960), Die Aciditaet der sulfane und die zusammensetzung waessriger polysulfd losungen) に記載された方法を用いて溶解された全体の硫黄含有量が分析された。この論文、特に硫黄濃度を測定するための方法は、参照されることによって本明細書に援用される。特に、溶解された硫黄含有種は硫酸塩に酸化され、それはトリン指示薬の存在下で過塩素酸バリウムによって滴定された。カソード液中の測定された硫黄濃度 (すなわち、硫黄モル濃度) は、17.25 M 硫黄 (すなわち、17 モル濃度硫黄よりも大きい) であった。

10

**【実施例 4】****【0124】**

この実施例は、溶媒として水、 $\text{Li}_2\text{S}$  の活性化学量論比、3 モル/リットル硫黄 (3 モル濃度硫黄) の硫黄濃度を有する、第四の活性水性硫黄カソード液 (すなわち、カソード液番号 4) の調製と伝導率測定に関係する。この実施例において、前駆体化学物質は  $\text{Li}_2\text{S}$  だけであり、カソード液は追加の塩 (例えば、追加のリチウム塩) を含んでいなかった。特に、カソード液は、支持リチウム塩又は塩基性のリチウム塩を含んでいなかった。

20

**【0125】**

$\text{Li}_2\text{S}$  の必要量は、容積測定フラスコ中に置かれ、脱イオン化され脱酸素化された水 (上述の) が 25 mL マークまで加えられた。混合物は速やかに赤みがかったオレンジ色に変化し、その温度は著しく上昇した。混合物は一晚攪拌され、つぎに攪拌棒が取り除かれ、水が 25 mL マークまで加えられ、溶液はさらに 1 時間攪拌された。その結果得られた液体は、透明で、赤みがかったオレンジ色をしていた。この実験は、水中での  $\text{Li}_2\text{S}$  の溶解度が極めて高いことを示している。

**【0126】**

$\text{Li}_2\text{S}$  加水分解の生成物を含む調製されたカソード液の伝導率は、実施例 1 で説明されたのと同じ方法で測定され、 $2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$  の並はずれて高い値が得られた (すなわち、 $10^{-1} \text{ S/cm}$  よりも大きい)。

30

**【0127】**

この手段によって、そして以下の実施例番号 11 で説明されるように、セルが放電された状態 (例えば、完全に放電された状態) で組み立てられる場合を含み、例えばセル製造時に活性リチウムを欠いた炭素系インターカレーション材料やほかの材料などの代替のアノードを充電する目的で、 $\text{Li}_2\text{S}$  が溶解された水は、活性リチウムを挿入 (例えば、インターカレーション) するための供給源として用いられてもよい。さらに、水中の  $\text{Li}_2\text{S}$  の高い溶解度と速い溶解速度は、カソード表面上 (又はカソード間隙空間内) においてセル性能、特にサイクル寿命に不利な影響を及ぼす可能性のある、 $\text{Li}_2\text{S}$  放電生成物の沈殿に伴う問題を除去又は顕著に減少させる。

40

**【実施例 5】****【0128】**

この実施例は、溶媒としてアルコール (具体的にはメタノール)、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比、6 モル/リットル (モル濃度) 硫黄の硫黄濃度を有する、プロトン性非水性活性硫黄カソード液 (すなわち、カソード液番号 5) の調製と伝導率測定に関係する。実施例番号 1 で説明された手順と同様に、前駆体化学物質の  $\text{Li}_2\text{S}$  と元素状態の硫黄は、活性  $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比をもたらすために用いられた。カソード液は、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比を来すために用いられるもののほかに、塩 (例えば、追加のリチウム塩) を含んでいなかった。特に、カソード液は、支持リチウム塩又は塩基性のリチウム塩を

50

含んでいなかった。

【0129】

硫黄と $\text{Li}_2\text{S}$ 前駆体化学物質の必要量は、容積測定フラスコ中に置かれ、残りの操作は、水の代わりにメタノールが用いられたほかは実施例番号2で説明されたのと同様であった。その結果得られたプロトン性非水性カソード液は、透明で、赤みがあったオレンジ色をしていた。その伝導率は、 $1.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と測定された。

【0130】

<Li/Sセルの電気化学的試験>

以下の実施例は、本発明によるLi/Sセルの電気化学的試験を説明する詳細を提供するものである。これらの実施例は、本発明の特徴を例示してより明確に説明するために提供され、限定されることは決して意図されていない。

10

【0131】

カソード材料の調製

炭素系電子移動媒体がカソードとして用いられた（すなわち、炭素系カソード）。具体的には、70（重量）%アセチレンブラックと30%PVdFからなる炭素バインダースラリーでコートされ、約 $1.3 \text{ mg/cm}^2$ の乾燥スラリー重量をもつ、多孔質の炭素紙マトリックス（ライダル・テクニカル・ペーパーズ、ロチェスター、ニューヨーク）が用いられた。

【0132】

カソードとして用いられる鉛系電子移動媒体（すなわち、鉛系カソード）は、ニッケルからなる電氣的に伝導性のコア基材（デクスмет社のNiエクスметタイプ5Ni5-050）上の表面コーティングとして鉛を電気めっきすることによって準備された。鉛は下記の組成を有する溶液からコーティングされた。

20

200 g/L 炭酸鉛(II)、 $\text{PbCO}_3$

100 mL/L テトラフロロホウ酸、 $\text{HBF}_4$

15 g/L ホウ酸、 $\text{H}_3\text{BO}_3$

5 g/L ヒドロキノン

厚さ1.6 mmの鉛箔の長方形片が、電気めっきの間にアノードとして用いられた。電流密度は $5 \text{ mA/cm}^2$ であり、めっきされた鉛コーティングの厚さは約 $30 \mu\text{m}$ であった。

30

【0133】

カソードとして用いられるコバルト系電子移動媒体（すなわち、コバルト系カソード）は、以下の組成を有する溶液から銅基材（デルカー社のCuエクスмет1.5Cu5.5-OSO F1）上にコバルトを電気めっきすることによって準備された。

450 g/L 硫酸コバルト七水和物、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

15 g/L 塩化ナトリウム、 $\text{NaCl}$

40 g/L ホウ酸、 $\text{H}_3\text{BO}_3$

厚さが6 mmのグラファイト板が、電気めっきの間にアノードとして用いられた。電気めっきは、35 - 40 の温度、 $20 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で実施され、結果として得られためっきされたコバルトの厚さは約 $25 \mu\text{m}$ であった。

40

【実施例6】

【0134】

<サイクリックボルタンメトリーを用いたLi/Sセルの電位窓の測定>

サイクリックボルタンメトリー実験は、プラスチックカバーを有する密閉されたガラスセル中で実施された。酸素濃度が5 ppm未満の（すなわち、実質的に分子状酸素を欠いた）アルゴンガスを含むグローブボックス中において、セルは組み立てられ、多硫化物含有水性電解液で満たされた。多硫化物を含む水性電解液（第一の電解液）は、4 M硫黄の組成と $\text{Li}_2\text{S}_3$ の活性化学量論比を有していた。比較実験のために、硫化リチウムに基づく水性電解液（第二の電解液）、活性硫黄種を含まないもの、も準備された。第二の電解液のpHは、 $\text{LiOH}$ の添加によって第一の電解液のpH（pH 12）に合わせられた

50

。

## 【0135】

作用電極は、上述のような、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 正方形の炭素系カソードか、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 正方形の鉛系カソードのいずれかであった。作用電極は、セル中で対電極として働く2つの保護されたリチウム電極（上述のような）の間に配置された。リチウム箔の領域は、それぞれの対電極において $22\text{ mm} \times 22\text{ mm}$ であった。作用電極の電位は、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$ 参照電極に対して測定され、 $\text{Li} / \text{Li}^+$ 電極に対する電位に再計算された。サイクリックボルタンメトリー曲線は、VPM-3ポテンショスタット/ガルバナスタット（バイオロジック・サイエンス・インストルメント、フランス）を用いて $0.5\text{ mV} / \text{s}$ のスキャン速度で測定された。

10

## 【0136】

図8は、溶解された多硫化物がある、なしでの、水性電解液中の炭素電極のサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。サイクリックボルタンメトリー曲線は、いくつかの特徴的な領域を有している（領域Aは図8の右側のグラフに拡大されている）。硫黄電解液のボルタンメトリー曲線は、炭素電極（すなわち、炭素系電子移動媒体）の表面における、水素発生電位（ $2.0\text{ V}$ 未満の電位での領域Aにおけるカソード電流）と酸素発生電位（ $3.8\text{ V}$ 超の電位での領域Dにおけるアノード電流）の決定を可能とする。2つの電解液のボルタンメトリー曲線の比較は、多硫化物電解液の領域Aにおけるカソード電流が硫黄含有種の電気酸化が原因となっていることを示している。右側のグラフは、カソードとして働く炭素系電子移動媒体を有するセルにおいて副反応（水素の発生）の寄与を最小化するために、セル放電電位が特定の実施形態において約 $2.0\text{ V}$ を下回ることを許容すべきでないことを、明確に示している。高度に酸化された硫黄含有種は、分解して元素状態の硫黄を形成する可能性があるが、それは、高い十分な正電位において直ちに形成される可能性もある。炭素表面における絶縁性硫黄の沈殿は、電流（領域C）の減少と、 $2.7 - 2.8\text{ V}$ を超える電位のサイクリックボルタンメトリー曲線の大きなヒステリシスの減少をもたらす。

20

## 【0137】

図9は、鉛系電極が炭素系電極よりも水素発生に関し顕著に大きい過電位を有していることを示している。したがって、電子移動媒体上における鉛の使用は、 $\text{Li} / \text{S}$ セル動作の電位窓の増加を許容する。

30

## 【0138】

図10は、溶解された多硫化物を含む電解液中の炭素と鉛の陽電極（すなわち、カソード）の広い電位範囲におけるサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。これらの曲線は、準備された鉛電極が炭素電極よりも良好な速度特性を有していたことを示している。

## 【実施例7】

## 【0139】

<炭素カソードを備えた $\text{Li} / \text{S}$ セルのサイクル性能>

サイクル性試験は、2つの区画、保護されたリチウムアノード区画と水性硫黄カソード区画、を有する密閉された $\text{Li} / \text{S}$ セル中で実施された。上述の実質的に不浸透性のガラスセラミック膜は、膜がカソード側から水性カソード液に曝されアノード側から非水性電解液に曝されるように、2つのカルレッツO-リングを用いてセル中に取り付けられた。アノード区画は、アルゴンが満たされたドライボックス中で組み立てられ、ニッケル箔集電体上にプレスされた直径 $1/2$ インチの円盤形状のFMCリチウム社の $125\text{ }\mu\text{m}$ 厚リチウム箔と、オハラ社（日本）の $1$ インチ $\times$  $1$ インチ正方形の $150\text{ }\mu\text{m}$ 厚ガラスセラミック固体電解質膜と、直径 $9/16$ インチの円盤形状のセルガード2400微小孔セパレータを含んでいた。セパレータは、1,3-ジオキソラン中の $1\text{ M}$ の $\text{LiTFSI}$ 塩を含む非水性電解液が含浸されていた。

40

## 【0140】

アノード区画は組み立てられた後、酸素を含まないアルゴンガスで満たされたドライボックスへ移され、そこでカソード区画が組み立てられ、水性カソード液が充填されて密封

50

された。水性カソード液（カソード液番号2）は、水中に $\text{Li}_2\text{S}_4$ として12MのSを含んでいた。微小孔セルガード3401セパレータの9/16インチ直径円盤はカソード液が含浸され、ガラスセラミック保護膜の表面に配置された。上述の炭素系カソードは、1/2インチ直径円盤の形状に切り取られ、セルガード3401セパレータ層の上面に配置された。1/2インチ直径ステンレス鋼円盤は、カソード集電体として用いられた。カソード区画の構成材は、ステンレス鋼ばねで接触が保たれた。組み立てられたセルは、2.5ボルトを超える開路電圧を示した。

【0141】

セルサイクリングは、マッコール電池テスターを用いて実施された。サイクリングの手順は以下の通りであった。2.1Vのカットオフ電圧まで $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で最初に放電され、つぎに、前の放電容量と同じ容量まで $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で充電した。二回目の放電は前の充電容量と同じであった。つぎにセルは、二回目の放電に相当する一定の容量でサイクルされた。充電カットオフ電圧は、2.8Vに設定された。

10

【0142】

図11は、 $\text{Li}/\text{S}$ セルのサイクリング性能を示す。セルは良好なサイクル性能を示し、100を超えるサイクルが達成された。これは、溶解された活性硫黄種を有する再充電可能な水性 $\text{Li}/\text{S}$ セルの最初に知られた例である。

【0143】

図12は、充電と放電の電圧プロファイルを示す。87%の高いラウンドトリップ効率値が平均の放電と充電の電圧から計算された。

20

【実施例8】

【0144】

$\text{Li}/\text{S}$ セルとカソード液組成は、実施例番号7で説明されたのと同じであった。しかし、この例では、炭素系カソードとステンレス鋼カソード集電体は、 $\text{Li}/\text{S}$ セルカソード液と同じ組成、水中で $\text{Li}_2\text{S}_4$ の活性化学量論比を有する12MのSを有する溶液で一晩浸された。この前処理の目的は、組み立てられたセル中でカソードと集電体と反応することによって活性硫黄種が消費されることを避けることである。カソード液溶液中に一晩保存された後、カソードと集電体は取り出されて、0.5Mの $\text{LiOH}$ 、水、トルエン、メタノールの順番ですすがれ、つぎに乾かされた。硫黄含有溶液中での前処理が、カソード区画が満たされる間のカソード液による炭素電極の濡れ性を大きく改善することが見

30

【0145】

電圧-時間放電/充電プロファイルと、供給された容量対サイクル数プロットが図13に示される。説明された試験条件において、セルは小さい容量低下とともに50サイクルを超える良好なサイクル寿命を示した。

【実施例9】

【0146】

セルとカソード液組成とサイクリング手順は、実施例番号7で説明されたのと同じであった。しかし、ニッケル集電体を有する炭素電極の代わりに、鉛集電体を有する鉛電極が用いられた。電極と集電体は、実施例番号8で説明されたようにカソード液溶液で前処理された。

40

【0147】

電圧-時間放電/充電プロファイルと供給された容量対サイクル数プロットを示す図14に見られるように、鉛系カソードを用いた $\text{Li}/\text{S}$ セルは、約 $12\text{mAh}/\text{cm}^2$ の高い面積容量でサイクルされることが可能である。

【実施例10】

【0148】

セルとカソード液組成は、実施例番号7で説明されたのと同じであった。サイクリング

50



手順は、実施例番号 8 で説明されたのと同じであった。しかし、ニッケル集電体を有する炭素電極の代わりに、コバルトが電気めっきされた銅集電体を有する上述のコバルト電極が用いられた。電極と集電体は、実施例番号 8 で説明されたようにカソード液溶液で前処理された。

【 0 1 4 9 】

電圧 - 時間放電 / 充電プロファイルと供給された容量対サイクル数プロットは、図 1 5 に示される。説明された試験条件において、セルはいくつかの放電 - 充電サイクルを示した。

【 実施例 1 1 】

【 0 1 5 0 】

セルは、実施例番号 7 で説明されたもの同様であった。しかし、この例では、リチウム金属アノードの代わりに炭素アノードが用いられ、水性カソード液として 3 M の  $\text{Li}_2\text{S}$  (カソード液番号 4) を含んでいた。アノードは、炭素基材上の合成グラファイトからなる市販の炭素電極であって、リチウムイオン電池で通常用いられる炭素電極と同様であった。非水性電解液中間層は、炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合物 (体積で 1 : 1) に溶解された 1 M の  $\text{LiTFSI}$  を含んでいた。以下の構造、炭素アノード / 非水性電解液 / ガラスセラミック膜 / 水性  $\text{Li}_2\text{S}$  カソード液 / 炭素カソード、を有する組み立てられたセルは、 $-0.63\text{V}$  の開路電圧を示した。

【 0 1 5 1 】

はじめに、セルは、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で 20 時間、定電流で充電された。充電終了時において、セル電圧は約  $2.4\text{V}$  に達した。つぎに、セルは  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  で  $2.1\text{V}$  のカットオフ電圧まで放電された。同様の充電 / 放電の手順がさらなるサイクリングに用いられ、セルは、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  で 20 時間充電され、つぎに、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  で  $2.1\text{V}$  まで放電された。

【 0 1 5 2 】

図 1 6 は、炭素アノードと、 $\text{Li}_2\text{S}$  を含んだ水性電解液を用いたセルが可逆的に動作することを示している。これは、炭素アノードの充電のための  $\text{Li}$  カチオンの供給源として用いられたリチウムの硫化物又は多硫化物を含む水性溶液の最初に知られた例である。したがって、活性硫黄種を含む水性カソード液は、再充電可能なリチウム硫黄電池のリチウムインターカレーション化合物と組み合わせて用いられることが可能である。

【 実施例 1 2 】

【 0 1 5 3 】

セル、前処理されたカソードとサイクリング手順は、実施例番号 1 0 で説明されたのと同じであった。しかし、カソード液は、メタノール中に  $\text{Li}_2\text{S}_4$  の活性化学量論比を有する 6 M の  $\text{S}$  (上述のカソード液番号 5) を含んでいた。

【 0 1 5 4 】

コバルトカソードとメタノール系硫黄含有カソード液を有する  $\text{Li}/\text{S}$  セルの電圧 - 時間放電 / 充電プロファイルと供給された容量対サイクル数プロットは、図 1 7 に示される。説明された試験条件において、セルはいくつかの放電 - 充電サイクルを示した。これは、プロトン性非水性溶媒に基づくカソード液を有する再充電可能な  $\text{Li}/\text{S}$  セルの最初に知られた例である。

【 0 1 5 5 】

むすび

本発明の種々の実施形態が説明されてきた。しかし、当業者は、種々の変形が請求の範囲から外れることなく説明された実施形態になされてもよいことを理解するだろう。したがって、この実施形態は、実例としてのものであって限定的なものではないと見なされるべきであり、本発明はここに与えられた詳細によって限定されるべきではない。

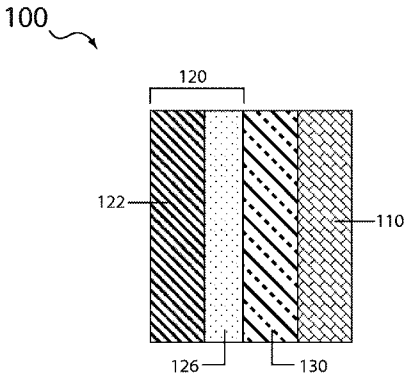
10

20

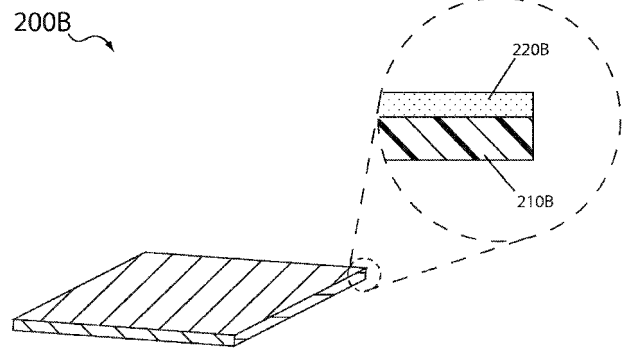
30

40

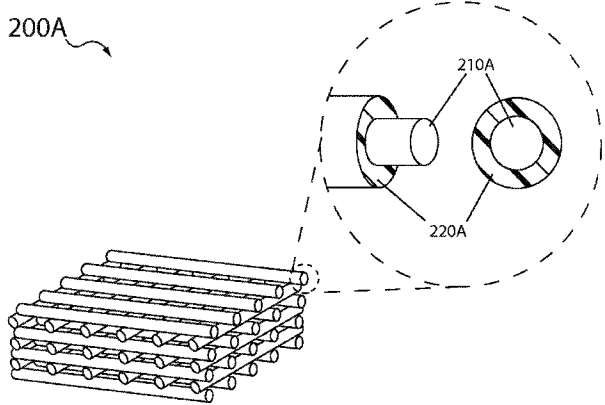
【図1】



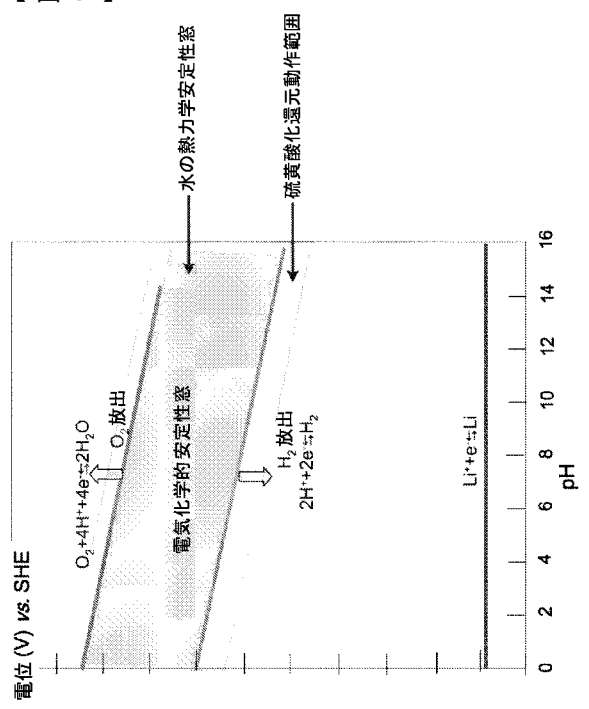
【図2B】



【図2A】



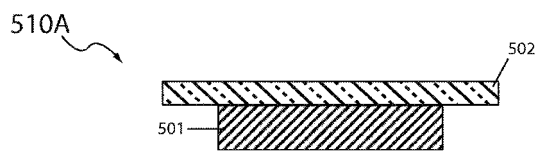
【図3】



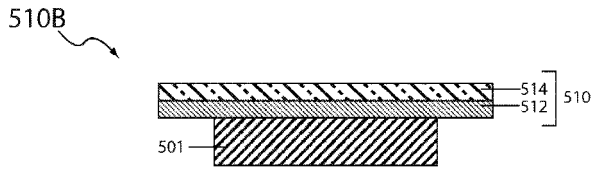
【図4】



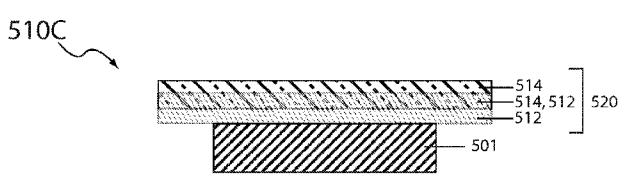
【図5A】



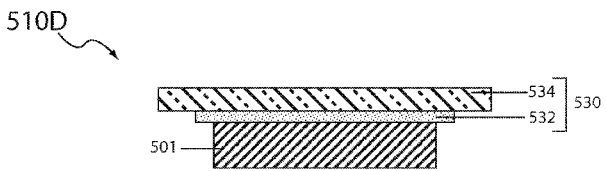
【図 5 B】



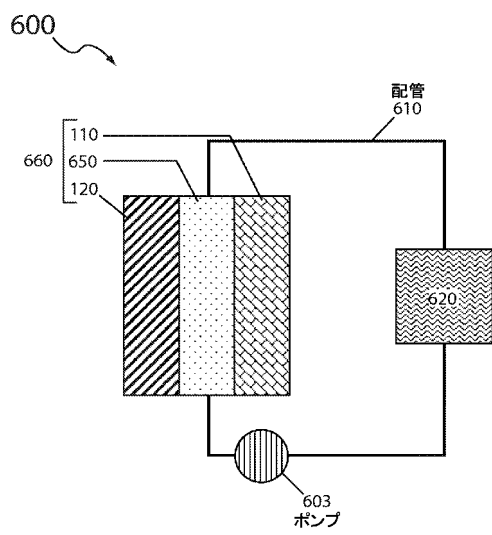
【図 5 C】



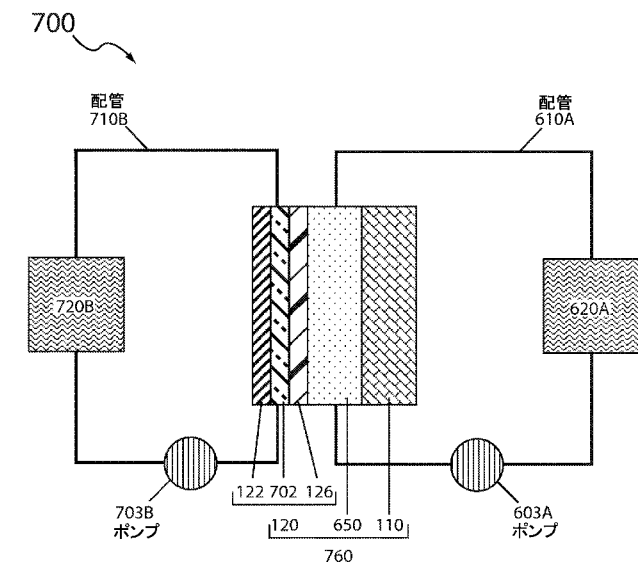
【図 5 D】



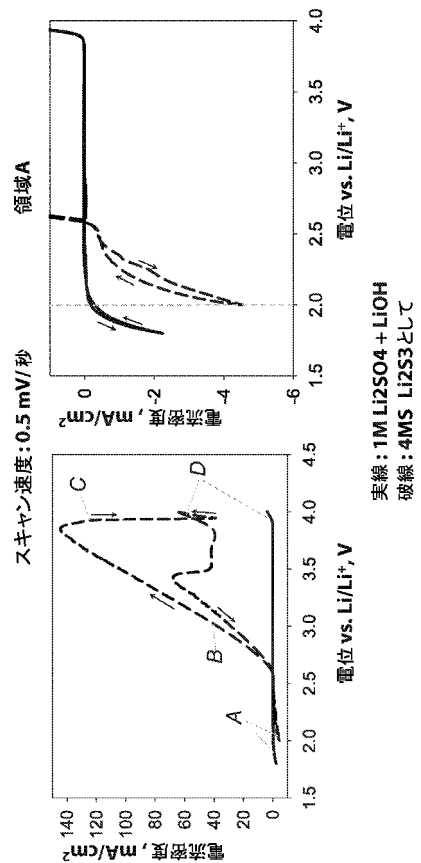
【図 6】



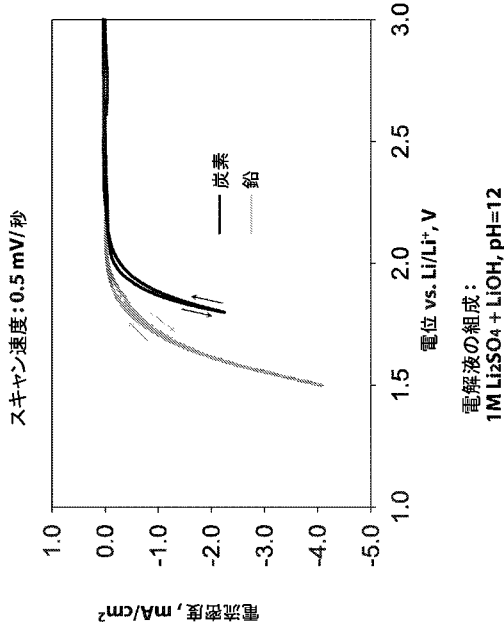
【図 7】



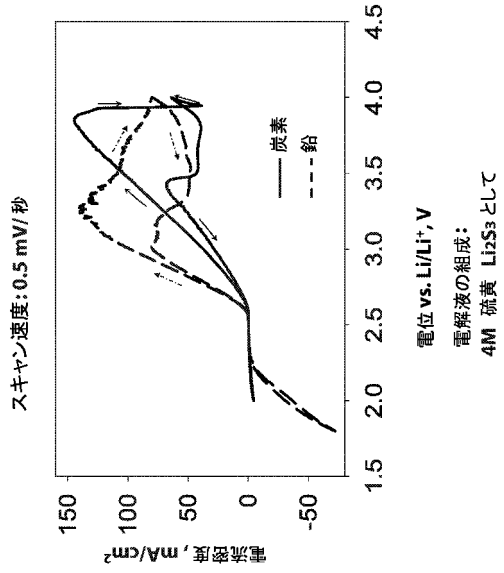
【図 8】



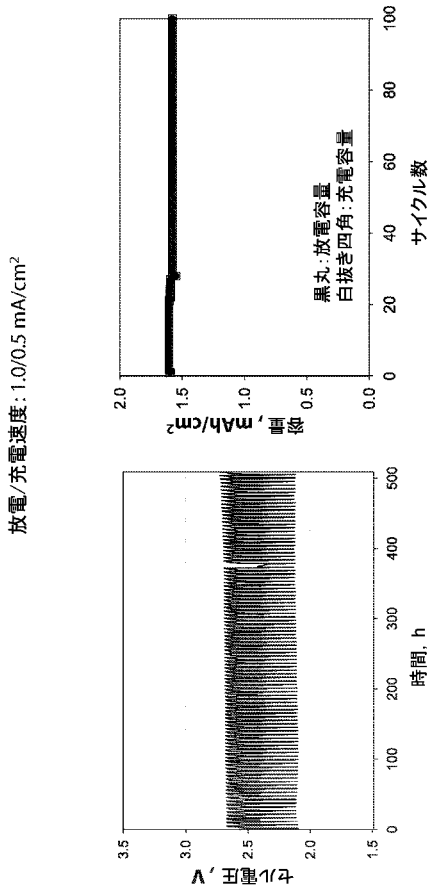
【 図 9 】



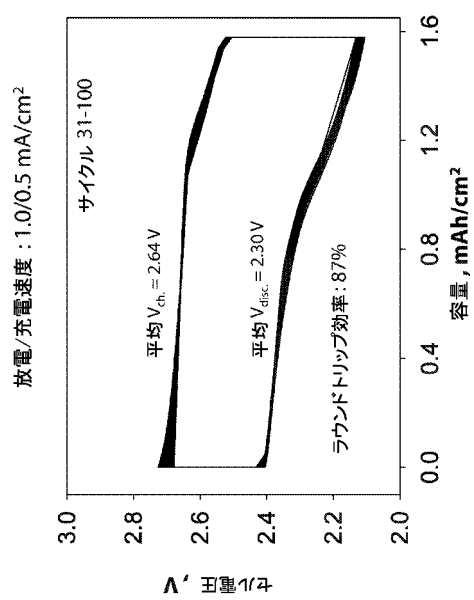
【 図 10 】



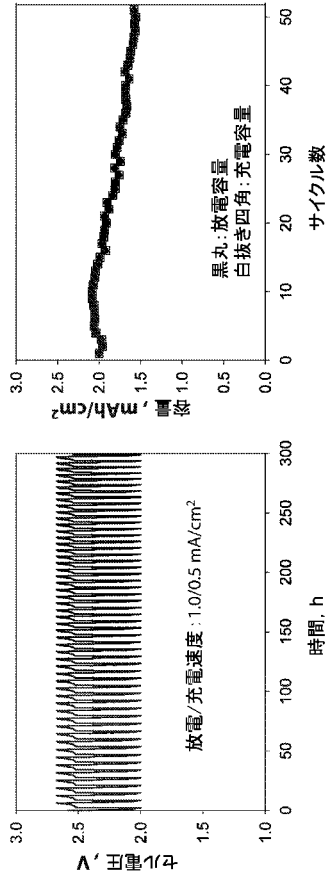
【 図 11 】



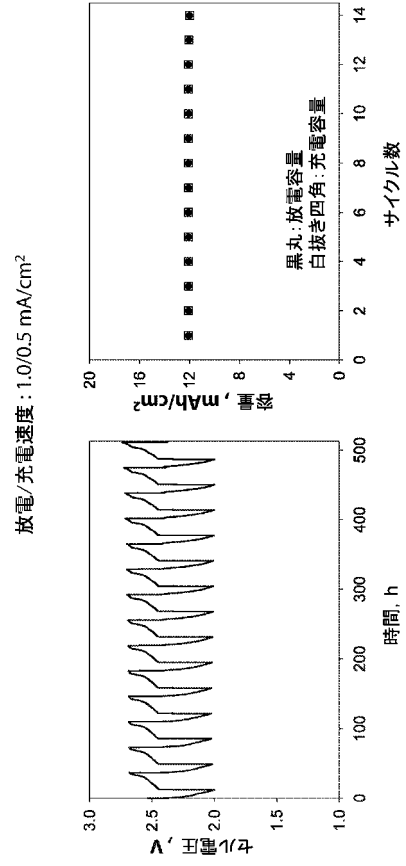
【 図 12 】



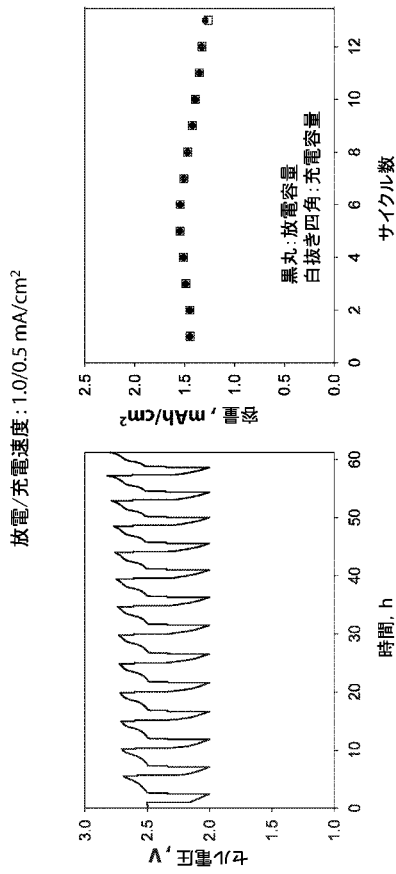
【 図 1 3 】



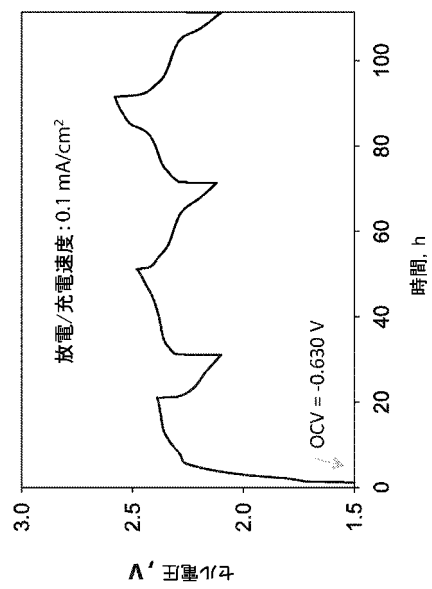
【 図 1 4 】



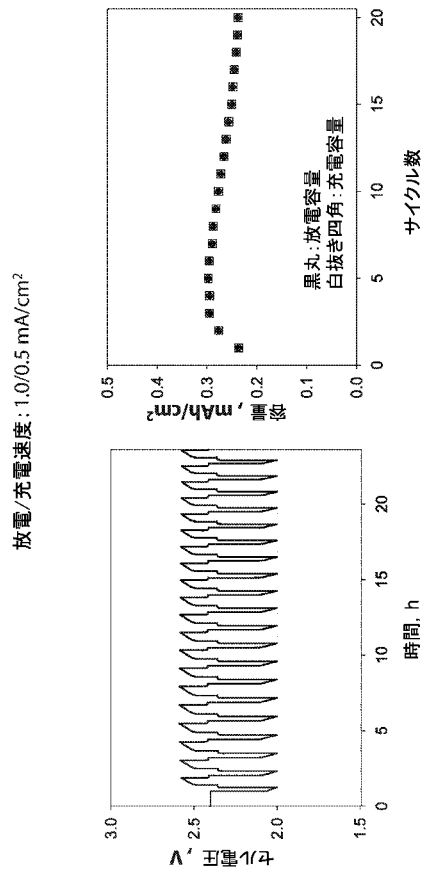
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【図 17】



## 【手続補正書】

【提出日】平成26年7月17日(2014.7.17)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム電気活性材料を含むアノードと、  
 固体電子移動媒体を含むカソードと、  
 前記電子移動媒体と接触する少なくとも 10% の非水性溶媒を含む水性電解液と、  
 前記水性電解液と接触する活性硫黄種と  
 を備え、

前記アノードの電気活性材料は前記水性電解液との直接接触から分離されており、それによって前記アノードの電気活性材料は前記水性電解液の水又は前記活性硫黄種と接触しない水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 2】

前記非水性溶媒はプロトン性の液体である請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 3】

前記水性電解液は 10 ~ 70% の前記プロトン性の液体を含む請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 4】

前記水性電解液は 20 ~ 60% の前記プロトン性の液体を含む請求項 2 記載の水性リチウ

△硫黄電気化学セル。

【請求項 5】

前記水性電解液は少なくとも 12 の pH を有しプロトン性溶媒を含まない組成を有する請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 6】

前記水性電解液中の前記活性硫黄種の濃度は 10 モル濃度より大きい請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 7】

前記水性電解液中の前記活性硫黄種の濃度は 15 モル濃度より大きい請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 8】

前記プロトン性の液体はアミンである請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 9】

前記プロトン性の液体はアルコールである請求項 2 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 10】

前記水性電解液は脱酸素化された水を含む請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 11】

前記水性電解液中の分子状酸素の濃度は 1000 ppm 未満である請求項 10 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 12】

前記水性電解液中の分子状酸素の濃度は 100 ppm 未満である請求項 10 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 13】

前記水性電解液中に溶解された活性リチウムに対する活性硫黄の比は 5 より大きい請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 14】

前記水性電解液中に溶解された活性リチウムに対する活性硫黄の比は最初のセル動作前に 5 より大きい請求項 13 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 15】

最初のセル動作前の満充電容量は前記水性電解液中に溶解された活性硫黄種と前記水性電解液と接触する固相硫化リチウムに由来する請求項 1 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 16】

前記アノードは活性リチウムを欠いている請求項 15 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。



【請求項 17】

前記アノードのリチウム電気活性材料はインターカレーション材料である請求項 16 記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

【請求項 18】

二次電池セルである請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の水性リチウム硫黄電気化学セル。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2012/065251</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 10/36(2006.01)i, H01M 6/04(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/36; H01M 4/60; H01M 4/52; H02J 7/00; H01M 4/02; H01M 6/04; H01M 4/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: aqueous, water, lithium, sulfur		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5413881 A (LICHT, STUART) 9 May 1995 See column 2, line 46-column 4, line 36, column 4, line 61-column 5, line 36;	1-47,60-68,73-76 ,89-93
A	claims 1-10; and figure 1.	48-59,69-72,77-88 ,94-98
Y	US 2007-0172739 A1 (VISCO, STEVEN J. et al.) 26 July 2007 See paragraphs [0038]-[0039], [0092], [0097], [0111]-[0112], [0142]-[0143], [0156]-[0158]; and claim 1, 37-43.	1-47,60-68,73-76 ,89-93
A	US 5571600 A (LICHT, STUART) 5 November 1996 See column 2, line 2-column 3, line 11; and claims 1-40.	1-98
A	US 2006-0208701 A1 (MIKHAYLIK, YURIY V.) 21 September 2006 See paragraphs [0029]-[0030], [0045]-[0046].	1-98
A	US 6344293 B1 (GERONOV, YORDAN M.) 5 February 2002 See column 2, lines 2-52; and claims 1-9.	1-98
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 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 27 March 2013 (27.03.2013)		Date of mailing of the international search report <b>28 March 2013 (28.03.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Yun Telephone No. 82-42-481-8734 



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2012/065251**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 05413881 A	09.05.1995	EP 0677209 A1 EP 0677209 B1 JP 08-507637 A US 5648183 A WO 94-16468 A1	06.05.1999 16.10.2002 13.08.1996 15.07.1997 21.07.1994
US 2007-0172739 A1	26.07.2007	None	
US 05571600 A	05.11.1996	WO 96-14667 A1	17.05.1996
US 2006-0208701 A1	21.09.2006	CA 2552645 A1 CN 100524917 C CN 101479911 A CN 101656334 A CN 1930711 A EP 1714339 A2 EP 1714339 B1 EP 2005553 A2 EP 2005553 A4 EP 2333886 A1 JP 2007-518231 A JP 2009-530796 A KR 10-1227241 B1 KR 10-2009-0019772 A US 2005-0156575 A1 US 7019494 B2 US 7646171 B2 WO 2005-069405 A2 WO 2007-111988 A2	28.07.2005 05.08.2009 08.07.2009 24.02.2010 14.03.2007 25.10.2006 25.01.2012 24.12.2008 07.04.2010 15.06.2011 05.07.2007 27.08.2009 28.01.2013 25.02.2009 21.07.2005 28.03.2006 12.01.2010 28.07.2005 04.10.2007
US 6344293 B1	05.02.2002	AU 2001-253625 A8 AU 2001-53625 A1 AU 5362501 A WO 01-80329 A2	30.10.2001 30.10.2001 30.10.2001 25.10.2001

## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 61/623,031  
 (32)優先日 平成24年4月11日(2012.4.11)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 13/475,324  
 (32)優先日 平成24年5月18日(2012.5.18)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 13/676,487  
 (32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100178445  
 弁理士 田中 淳二

(74)代理人 100188994  
 弁理士 加藤 裕介

(72)発明者 ヴィスコ, スティーブン, ジェイ.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 7 0 7, パークレー, アーリントン アベニュー 5 4 6

(72)発明者 ニモン, イェブジェニィ, エス.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 2 6, ダンビル, クロス ブリッジ プレイス 1 0

(72)発明者 カッツ, ブルース, ディー.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 5 6, モラガ, モラガ ロード 6 0 0

(72)発明者 デ ヨンゲ, ルートガード, シー.  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 4 9, ラファイエット, アカレーンズ・ロード 9 1 0

(72)発明者 ゴンチャレンコ, ニコライ  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 9 6, ウォルナット クリーク, クリークサイド ドライブ 1 3 0 9, 2 0 6

(72)発明者 ロギノバ, バレンティナ  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 9 6, ウォルナット クリーク, クリークサイド ドライブ 1 3 0 9, 3 0 4

Fターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CD01  
 5H029 AK05 AL06 AL11 AL12 AM12 HJ01 HJ10  
 5H050 BA16 BA17 CA11 CA17 CB07 CB12 HA01 HA10