

(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2020-501314

(P2020-501314A)

(43) 公表日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/052	5 H O 2 1
<b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b>	HO 1 M 2/16	P 5 H O 2 9
<b>HO 1 M 10/054 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/054	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 10/0568 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0568	
<b>HO 1 M 10/0565 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0565	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

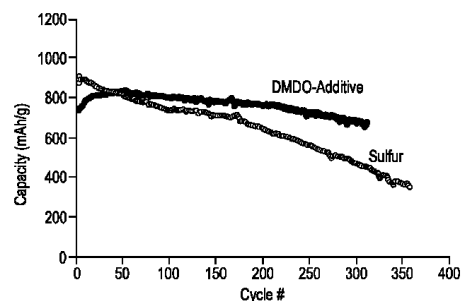
(21) 出願番号	特願2019-529905 (P2019-529905)	(71) 出願人	500307340
(86) (22) 出願日	平成29年12月1日 (2017.12.1)		アーケマ・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	令和1年8月2日 (2019.8.2)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/064185		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(87) 国際公開番号	W02018/102667		アベニュー900
(87) 国際公開日	平成30年6月7日 (2018.6.7)		900 First Avenue, Ki
(31) 優先権主張番号	15/367, 379		ng of Prussia, Penns
(32) 優先日	平成28年12月2日 (2016.12.2)		ylvania 19406 U. S. A
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110000523
			アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	ゲイリー・エス・スミス
			アメリカ合衆国19426ペンシルベニア
			州カレッジビル、カーディナル・レーン7
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機イオウ化学種をベースとする電池

## (57) 【要約】

リチウム - イオウ電池などの金属 - イオウ電池が、有機ポリスルフィドおよび有機ポリチオラートなどの1種または複数種の有機イオウ化学種を、液体またはゲル電解質溶液の一部として、カソードの一部として、アノードの一部として（もしくはアノードを処理するために用いられる）かつ／または中間セパレータ要素を提供する官能化多孔質ポリマーの一部として使用して調製される。

FIG. 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) ナトリウム、リチウム、又はナトリウム若しくはリチウムのうちの少なくとも一方とイオンを提供するための少なくとも 1 種の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノードと、

b) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物を含むカソード活性物質を含むカソードと、

c) 前記アノードと前記カソードの間に位置し、前記アノード及び前記カソードと接している液体又はゲル電解質溶液を分離するように作用する中間セパレータ要素であって、これを通して金属イオン及びそれらの対イオンが、電池の充電及び放電サイクルの間に前記アノードと前記カソードの間を移動する、中間セパレータ要素とを含む電池であって、

前記液体又はゲル電解質溶液が、非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、導電性の塩とを含み、かつ

条件 (i)、(ii)、(iii) 又は (iv) :

(i) 前記液体又はゲル電解質溶液の少なくとも 1 つが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含む、

(ii) 前記カソードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成される、

(iii) 前記中間セパレータ要素が、少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含有する官能化多孔質ポリマーを含む、

(iv) 前記アノードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成されるか、又は少なくとも 1 種の有機イオウ化学種で処理されている、の少なくとも 1 つを満たし、

前記有機イオウ化学種が、少なくとも 1 つの有機部分と少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 ( $n$  は 0 又は 1 以上の整数である) を含む、前記電池。

## 【請求項 2】

前記有機イオウ化学種が、有機ポリスルフィド、有機チオラート及び有機ポリチオラート並びにこれらの混合物より成る群から選択される、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 3】

前記有機イオウ化学種が、ジチオアセタール、ジチオケタール、トリチオ - オルトカーボネート、チオスルホネート  $[-S(O)_2-S-]$ 、チオスルフィネート  $[-S(O)-S-]$ 、チオカルボキシレート  $[-C(O)-S-]$ 、ジチオカルボキシレート  $[-C(S)-S-]$ 、チオホスフェート、チオホスホネート、モノチオカーボネート、ジチオカーボネート及びトリチオカーボネートより成る群から選択される 1 つ又は複数のイオウ含有官能基を含有する、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 4】

前記有機イオウ化学種が、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテル - ポリスルフィド、ポリスルフィド - 酸の塩及びこれらの混合物より成る群から選択される、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 5】

前記有機イオウ化学種が、式  $R^1-S-S_n-R^2$  の有機ポリスルフィドであり、ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は独立して線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 又は金属を含有する 1 つ又は複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分を表し、 $n$  は 1 以上の整数である、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 6】

前記有機イオウ化学種が、式  $R^1-S-M$  の有機チオラート又は式  $R^1-S-S_n-M$  の有機ポリチオラートであり、ここで、 $R^1$  は、線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 又は金属を含有する 1 つ又は複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分を

10

20

30

40

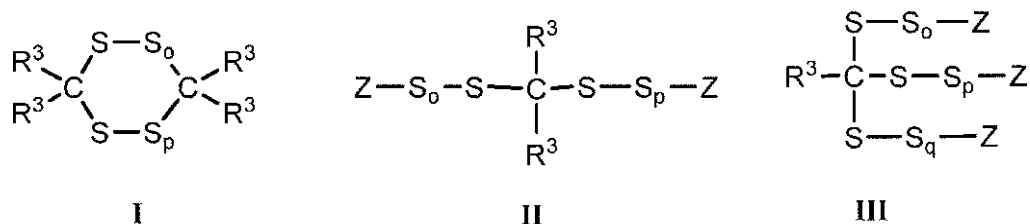
50

表し、Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、nは1以上の整数である、請求項1に記載の電池。

【請求項7】

前記有機イオウ化学種が、式(I)若しくは(II)のジチオアセタール若しくはジチオケタール、又は式(III)のトリチオ-オルトカルボキシレート

【化1】



10

であり、

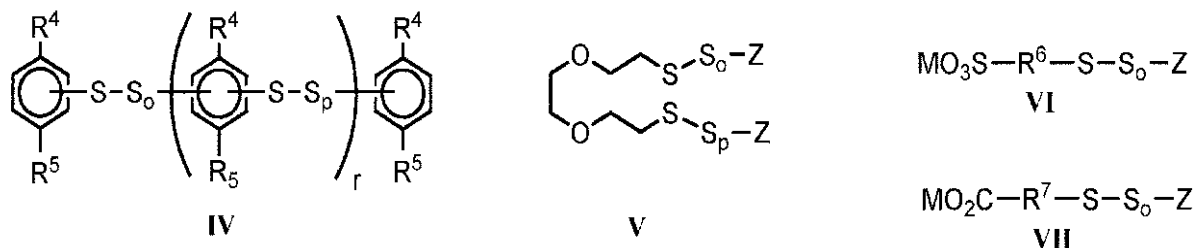
ここで、各R<sup>3</sup>は独立してH、又は線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択でN、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び/又は金属を含有する1つ又は複数の官能基を含むことができるC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>有機部分であり、o、p及びqは、それぞれ独立して1以上の整数であり、かつ各Zは独立して線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択でN、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び/若しくは金属を含有する1つ若しくは複数の官能基を含むことができるC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>有機部分、Li、Na、K、Mg、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムである、請求項1に記載の電池。

20

【請求項8】

前記有機イオウ化学種が、式(IV)の芳香族ポリスルフィド、式(V)のポリエーテル-ポリスルフィド、式(VI)のポリスルフィド-酸の塩、又は式(VII)のポリスルフィド-酸の塩

【化2】



30

であり、

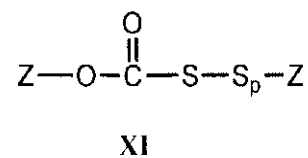
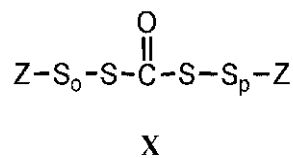
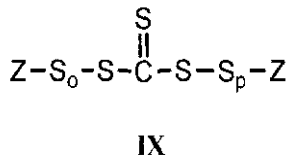
ここで、式(IV)におけるR<sup>4</sup>は独立してtert-ブチル又はtert-アミルであり、R<sup>5</sup>は独立してOH、OLi、又はONaであり、またrは0以上であり、その芳香族環は、任意選択で1つ又は複数の位置で水素以外の置換基により置換され、式(VI)におけるR<sup>6</sup>は、二価有機部分であり、式(VII)におけるR<sup>7</sup>は、二価有機部分であり、各Zは独立してC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>有機部分、Li、Na、又は第四級アンモニウムであり、各Mは独立してLi、Na、K、Mg、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、かつo及びpは、それぞれ独立して1以上の整数である、請求項1に記載の電池。

40

【請求項9】

前記有機イオウ化学種が、式(IX)のトリチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド、式(X)のジチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド、又は式(XI)のモノチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド

## 【化 3】



であり、

ここで、Z は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  有機部分、Na、Li、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、かつ o 及び p は、独立して 1 以上の整数である、請求項 1 に記載の電池。

10

## 【請求項 10】

前記液体又はゲル電解質溶液がさらに、式  $\text{M-S-S}_n\text{-M}$  のポリチオール酸二金属塩化学種から構成され、ここで、各 M は独立して Li、Na、K、Mg、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、n は 1 以上の整数である、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 11】

前記カソードがさらに、少なくとも 1 種の導電性添加剤及び / 又は少なくとも 1 種のバインダーから構成される、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 12】

前記有機イオウ化学種が、前記官能化多孔質ポリマーの主鎖に垂下している、請求項 1 に記載の電池。

20

## 【請求項 13】

前記有機イオウ化学種が、架橋して、前記官能化多孔質ポリマーの主鎖になるか、又は前記官能化多孔質ポリマーの主鎖の一部を形成する、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 14】

前記有機部分が、少なくとも 2 個の炭素原子を含有する、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 15】

前記中間多孔質セパレータが、前記アノードと関係があるアノード液部分及び前記カソードと関係があるカソード液部分を提供するように前記電池を仕切り、かつ前記有機イオウ化学種が、前記アノード液部分又は前記カソード液部分の少なくとも一方に存在する、請求項 1 に記載の電池。

30

## 【請求項 16】

前記非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーが、エーテル、カルボニル、エステル、炭酸、アミノ、アミド、スルフィジル  $[-\text{S}-]$ 、スルフィニル  $[-\text{S}(\text{O})-]$ 、又はスルホニル  $[-\text{SO}_2-]$  から選択される 1 種又は複数種の官能基を含有する、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 17】

前記導電性の塩が式  $\text{MX}$  に相当し、ここで、M は Li、Na、又は第四級アンモニウムであり、かつ X は、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{AsF}_6$ 、又はハロゲンである、請求項 1 に記載の電池。

40

## 【請求項 18】

前記有機部分がオリゴマー又はポリマーであり、かつ前記有機イオウ化学種が、前記オリゴマー又はポリマーの有機部分の主鎖に垂下している少なくとも 1 つの  $-\text{S}-\text{S}-$  結合を含む、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 19】

前記有機部分がオリゴマー又はポリマーであり、かつ前記有機イオウ化学種が、前記オリゴマー又はポリマーの有機部分の主鎖に組み込まれた少なくとも 1 つの  $-\text{S}-\text{S}-$  結合を含む、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 20】

少なくとも 1 種の非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、少なくとも 1 種の導

50

電性の塩と、少なくとも１つの有機部分及び少なくとも１つの - S - S<sub>n</sub> - 結合（ここで、n は 0 又は 1 以上の整数である）から構成される少なくとも１種の有機イオウ化学種とを含む電解液。

【請求項 2 1】

a) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物と、b) 少なくとも１種の導電性添加剤と、c) 少なくとも１つの有機部分及び少なくとも１つの - S - S<sub>n</sub> - 結合（ここで、n は 0 又は 1 以上の整数である）を含む少なくとも１種の有機イオウ化学種とを含むカソード。

【請求項 2 2】

集電装置と組み合わされた、請求項 2 1 に記載のカソード。

10

【請求項 2 3】

前記少なくとも１種の導電性添加剤がグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、カーボンブラック又は煤のうち少なくとも１種を含む、請求項 2 1 に記載のカソード。

【請求項 2 4】

少なくとも１種のバインダーをさらに含む、請求項 2 1 に記載のカソード。

【請求項 2 5】

ナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウム、又はナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウムのうちの少なくとも１種とイオンを提供するための少なくとも１種の別の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノードであって、

20

少なくとも１つの有機部分と少なくとも１つの - S - S<sub>n</sub> - 結合（n は 0 又は 1 以上の整数である）とを含む少なくとも１種の有機イオウ化学種をさらに含むか又は該有機イオウ化学種で処理されている、前記アノード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム若しくはこれらの混合物、又はナトリウム、リチウム、カリウム及び／若しくはマグネシウムと１種若しくは複数種の他の金属の合金若しくは複合体から作られるアノードと、元素状イオウ、セレン、又は元素状カルコゲンの混合物から作られるカソードとを有し、そのアノード及びカソードがセパレータ要素によって仕切られ、非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマー中の導電性塩の液体又はゲル電解質溶液がそれら電極と接している電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電気化学電池は、電気エネルギーを貯蔵し供給するための主要な手段である。電子機器、輸送機関、及びグリッドストレージ用途のエネルギーの需要増加によって、より大きな電力の貯蔵及び供給能力を有する電池に対する必要性は、将来にわたって長く続くことになる。

【0003】

リチウムイオン電池は、他の種類の電池と比べてそれらの軽量かつ高エネルギー貯蔵能力のために、携帯型電子機器用途に 1990 年代前半以来広く使用されてきた。しかしながら、現在の L i イオン電池技術は、内燃エンジンによって動力を与えられる乗り物に対して競争力のある駆動範囲を有するグリッドストレージ又は電気自動車などの大型用途のための高電力及びエネルギーのニーズを満たしていない。したがって科学及び技術共同体における広範囲に及ぶ取り組みにより、より高いエネルギー密度及び容量を有する電池を依然として求め続けている。

40

【0004】

ナトリウム - イオウ及びリチウム - イオウ電気化学セルは、L i イオンセルよりもはるかに高い理論的エネルギー容量を与え、したがって「次世代」電池システムとして関心を

50

引き続けてきた。元素状イオウの単量体硫化物への電気化学的転化 ( $S^{2-}$ ) は、 $Li$  イオンセルの場合の  $300\text{ mAh/g}$  未満と比べて  $1675\text{ mAh/g}$  の理論容量を与える。

#### 【0005】

ナトリウム - イオウ電池は、商用システムとして開発され発売されている。残念なことにナトリウム - イオウセルは、機能するには一般に高温 ( $300$  を超える) を必要とし、したがって大型の固定用途にのみ適している。

#### 【0006】

1950年代後半及び1960年代に初めて提案されたリチウム - イオウ電気化学セルは、今はじめて商用電池システムとして開発されている。これらのセルは、リチウムイオンの  $624\text{ Wh/g}$  に対比して、 $2500\text{ Wh/kg}$  ( $2800\text{ Wh/L}$ ) を超える理論的比エネルギー密度を与える。 $Li-S$ セルの実証された比エネルギー密度は、 $Li$  イオンセルの  $100\text{ Wh/g}$  と比較すると  $250 \sim 350\text{ Wh/kg}$  の範囲にあり、このより低い値は、充電及び放電の間のこれらの系の電気化学的過程の特殊機構の結果である。リチウム電池の実用上の比エネルギーが、一般に理論値の  $25 \sim 35\%$  であることを考えれば、 $Li-S$ 系の最適な実用上の比エネルギーは、約  $780\text{ Wh/g}$  (理論値の  $30\%$ ) であるはずである ( $V.S.Kolosnitsyn$  及び  $E.Karaseva$  の米国特許出願公開第  $2008/0100624A1$  号明細書)。

10

#### 【0007】

リチウム - イオウ化学反応は、これらの電気化学的セルの開発を妨げてきた複数の技術的課題、具体的には不十分な放電 - 充電のサイクル性を提示する。それにもかかわらず、リチウム - イオウセルの固有の軽量、低コスト、高電力容量のため、リチウム - イオウ系の性能の向上には大きな関心が存在し、最近の20年間、これらの課題に対処するために全世界にわたって多くの研究者による広範囲に及ぶ研究が行われている。[ $C.Liang, et al., Handbook of Battery Materials 2nd Ed., Chapter 14, pp. 811 \sim 840$  (2011) 中、及び  $V.S.Kolosnitsyn, et al., J. Power Sources 2011, 196, 1478 \sim 82$ 、及びこれらの中の参考文献。]

20

#### 【0008】

リチウム - イオウ系のセルの設計には一般に下記が含まれる。

- ・リチウム金属、リチウム合金、又はリチウム含有複合材料からなるアノード。
- ・アノードとカソードの間の非反応性だが多孔質のセパレータ (多くの場合、ポリプロピレン又は - アルミナ)。このセパレータの存在の結果、分かれたアノード液及びカソード液の区画が生ずる。
- ・バインダー (多くの場合、ポリニフッ化ビニリデン) と導電性増強物質 (多くの場合、グラファイト、メソ多孔質グラファイト、多層カーボンナノチューブ、グラフェン) とを組み込んだイオウを担持する多孔質のカソード。
- ・極性の非プロトン性溶媒と、1種又は複数種の導電性  $Li$  塩 ( $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、ハロゲンなど) とからなる電解液。これらのセルに使用される溶媒には、塩基性 (カチオン錯化) 非プロトン性の極性溶媒、例えばスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、 $N$ -メチルピロリジノン、テトラエチルスルファミド、テトラヒドロフラン、メチル - THF、1, 3 - ジオキソラン、ダイグライム、及びテトラグライムが挙げられる。より低極性の溶媒は、導電性が劣り、かつ  $Li^+$  化学種を溶媒和化する能力が劣るせいで適切でなく、またプロトン性溶媒は、 $Li$  金属と反応する恐れがある。リチウム - イオウセルの固体バージョンでは、液体溶媒がポリエチレンオキシドなどの高分子材料と置き換えられる。
- ・集電装置及び適切なケーシング材料。

30

40

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

50

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 0 0 6 2 4 A 1 号明細書

【非特許文献】

【 0 0 1 0 】

【非特許文献 1】C. Liang, et al. in Handbook of Battery Materials 2nd Ed., Chapter 14, pp. 811-840 (2011)

【非特許文献 2】V.S. Kolosnitsyn, et al., J. Power Sources 2011, 196, 1478-82

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、金属 - イオウ電池、具体的にはリチウム - イオウ電池に用いるための有機ポリスルフィド、有機チオラート及び有機ポリチオラートの組成物及び使用を提供する。この有機ポリスルフィド、有機チオラート及び有機ポリチオラート化学種（以下においては時として「有機イオウ化学種」と称する）は、繰返し放電及び充電サイクルの間のこのような電気化学セルの性能を向上させるように働く。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

したがって本発明は、1つ又は複数の正極（カソード）、1つ又は複数の負極（アノード）、及び電解液媒体を有するセル又は電池を含むエネルギーの化学的供給源に関する。その有効化学反応は、イオウ又はポリスルフィド化学種の還元及び反応性金属化学種の酸化を伴う。負極は、反応性金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム又はこれらの金属と他の物質との合金／複合体を含む；ある実施形態においては、負極は、追加的に少なくとも1種の有機イオウ化学種を含みかつ／又は少なくとも1種の有機イオウ化学種で処理されている。正極は、元素状イオウ及び／又はセレン、並びに本発明のある実施形態においては有機ポリスルフィド化学種、及び／又は金属有機ポリスルフィド塩等の有機イオウ化学種、並びにこれらの化学種を含有するマトリックスを含む。ある実施形態においては、電解液マトリックスは、有機溶媒又はポリマーと、無機又は有機ポリスルフィド化学種と、イオン形態の活性金属の担体と、電気化学的性能を最適化するための他の成分との混合物を含む。

【 0 0 1 3 】

具体的には本発明は、カソード及び電解液マトリックスの成分としての有機スルフィド及びポリスルフィド、並びにそれらの有機チオール酸リチウム（又はナトリウム、カリウム、マグネシウム、第四級アンモニウム若しくは第四級ホスホニウム）又は有機ポリチオラート類似体の使用法に関する。上記有機イオウ化学種は、イオウ及びアニオン性モノ又はポリスルフィド化学種と化学的に結合して有機ポリチオラート化学種を形成する。これは、非極性イオウ成分への陽カソード及びカソード液相の高い親和性を有する。有機イオウ化学種はまた、反応性金属又は負極中に存在する金属と反応して負極表面上に有機イオウ化学種の金属塩を形成することもでき、これはかかる有機イオウ化学種処理された負極を含有する電気化学セルの性能を高める助けをする。理論に拘束されることを望むものではないが、有機イオウ化学種はアノードの反応性金属と化学的に結合して、金属イオウ電池中に用いられる電解質溶液中にしばしば存在する溶解した  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ) 化学種の間の反応の結果としてアノード上に  $Li_2S_2$  が蓄積するのを防止するものと思われる。従って、有機イオウ化学種の存在又は有機イオウ化学種によるアノードの処理は、金属カチオンを伝導することができるアノード表面上の保護層の形成によって、カソードからアノードへのイオウ原子又はアニオンの並進流を防止するのを助けることができる。金属ポリスルフィド化学種中に電解質が飽和状態になり、その結果、カソードからのイオウの損失が少なくなり、電池容量が大きくなり、電池の全サイクル寿命が延びる。

【 0 0 1 4 】

本発明の一面は電池を提供し、その電池は、

a) ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、又はナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウムのうちの少なくとも1種とイオンを提供するための少なくと

10

20

30

40

50

も 1 種の別の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノード、

b) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物を含むカソード活性物質を含むカソード、及び

c) アノードとカソードの間に位置し、そのアノード及びカソードと接している液体又はゲル電解質溶液を分離するように作用する中間セパレータ要素（これを通して金属イオン及びそれらの対イオンが、電池の充電及び放電サイクルの間にアノードとカソードの間を移動する）

を含み、

この液体又はゲル電解質溶液が、非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、導電性の塩とを含み、かつ条件 (i)、(ii)、(iii) 又は (iv) :

(i) 液体又はゲル電解質溶液の少なくとも 1 つが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含む、

(ii) カソードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成される、

(iii) 中間セパレータ要素が、少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含有する官能化多孔質ポリマーを含む、

(iv) 前記アノードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成されるか、又は少なくとも 1 種の有機イオウ化学種で処理されている、

の少なくとも 1 つを満たし、

この有機イオウ化学種が、少なくとも 1 つの有機部分と少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 ( $n$  は 0 又は 1 以上の整数である) とを含む。

【0015】

一実施形態では、条件 (i)、(ii)、(iii) 又は (iv) のただ 1 つを満たす。別の実施形態では、4 つのすべての条件を満たす。さらに別の実施形態では、これら条件の 2 つ又は 3 つのみ、例えば (i) と (ii)、(i) と (iii)、(ii) と (iii)、(i) と (ii) と (iii)、(ii) と (iii) と (iv)、(i) と (iii) と (iv)、又は (i) と (ii) と (iv) を満たす。

【0016】

別の局面において本発明は、少なくとも 1 種の非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、少なくとも 1 種の導電性の塩と、少なくとも 1 つの有機部分及び少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 (ここで、 $n$  は 1 以上の整数である) から構成される少なくとも 1 種の有機イオウ化学種とを含む電解液を提供する。

【0017】

本発明の別の局面は、a) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物と、b) 少なくとも 1 種の導電性添加剤と、c) 少なくとも 1 つの有機部分及び少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 (ここで、 $n$  は 0 又は 1 以上の整数である) を含む少なくとも 1 種の有機イオウ化学種とを含むカソードを提供する。

【0018】

本発明のさらなる局面は、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、又はナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウムのうちの少なくとも 1 種とイオンを提供するための少なくとも 1 種の別の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノードであって、少なくとも 1 つの有機部分と少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 ( $n$  は 0 又は 1 以上の整数である) とを含む少なくとも 1 種の有機イオウ化学種をさらに含むか又は該有機イオウ化学種で処理されているものを提供する。かかる処理は、電池寿命の増加及びその後のサイクルでの容量低下の減少をもたらす。

【0019】

例えば有機イオウ化学種は、有機ポリスルフィド、有機チオラート {  $n = 0$ 、例えば一般式  $R-S-M$  (ここで、 $R$  は有機部分であり、 $M$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、第四級アンモニウム若しくは第四級ホスホニウム等のカチオンである) に相当 } 及び / 又は金属有機ポリチオラートより成る群から選択することができる。本発明の幾つかの実施形態では有機イオウ化学種は、ジチオアセタール、ジチオケタール、トリチオ - オルトカーボネート

10

20

30

40

50



、チオスルホネート $[-S(O)_2-S-]$ 、チオスルフィネート $[-S(O)-S-]$ 、チオカルボキシレート $[-C(O)-S-]$ 、ジチオカルボキシレート $[-C(S)-S-]$ 、チオホスフェート、チオホスホネート、モノチオカーボネート、ジチオカーボネート、及びトリチオカーボネートより成る群から選択される1つ又は複数のイオウ含有官能基を含有する。他の実施形態では有機イオウ化学種は、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテル-ポリスルフィド、ポリスルフィド-酸の塩、及びこれらの混合物より成る群から選択することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、 $n-C_{12}H_{25}SLi$ をカソードに加えたりチウム-イオウ電池の3回～63回の繰返し充電/放電サイクルに対する放電プロフィールを示す図である。

【図2】図2は、アノードを3, 6-ジオキサオクタン-1, 8-ジチオールニリチウム塩( $LiS-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-SLi$ )で処理して又は処理しないで調製したセルのサイクル性能の比較を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

電池に使用される構造物に加工された電気活性物質を電極と呼ぶ。電気エネルギーの化学的供給源として働く電池中で使用される一対の電極について、高い方の電気化学ポテンシャルを有する側の電極を正極又はカソードと呼び、一方、低い方の電気化学ポテンシャルを有する側の電極を負極又はアノードと呼ぶ。本明細書中では電池についての従来の命名が使用され、用語「カソード」又は「正極」と、「アノード」又は「負極」は、電気エネルギーを供給するためのセルの放電の間の電極の電気化学的機能を指す。サイクルの充電部分の間、電極の実際の電気化学的機能は放電の間に起こるものに対して逆転するが、それぞれの電極の表示は、放電の場合と同一のままである。

【0022】

電気化学セルは一般に直列に組み合わせられ、そのようなセルの集合体が電池と呼ばれる。そのセルの有効化学反応に基づき、一次電池は外部装置に対して電力を供給する単純放電用に設計される。二次電池は、外部供給源からの電気エネルギーを使用して再充電可能であり、したがって多数回の放電及び充電サイクルによって長期使用を実現する。

【0023】

カソードすなわち正極に使用される電気化学的活性物質を、以後カソード活性物質と呼ぶ。アノードすなわち負極に使用される電気化学的活性物質を、以後アノード活性物質と呼ぶ。電気化学的活性を有し、かつ電気化学的活性物質と、任意選択の導電性添加剤及びバインダーと、他の任意選択の添加剤とを含む多成分組成物を、以後電極組成物と呼ぶ。酸化状態のカソード活性物質を有するカソードと、還元状態のアノード活性物質を有するアノードとを含む電池は充電された状態にあると呼ばれる。したがって還元状態のカソード活性物質を有するカソードと、酸化状態のアノード活性物質を有するアノードとを含む電池は、放電された状態にあると呼ばれる。

【0024】

理論に拘束されることを望むものではないが、下記は本発明の幾つかの考えられる利点又は特徴である。有機イオウ化学種を、イオウに富むカソード液相に分配することができる。ポリスルフィド及びポリチオラートに共通するイオウの押出/再挿入化学作用に加えて、二価アニオン性スルフィド又はポリスルフィド(例えば、 $Li_2S_x$ 、 $x=1, 2, 3, \dots$ )と有機ポリスルフィド、有機チオラート又は有機ポリチオラート(例えば、 $R-S_x-R'$ 又は $R-S_x-Li$ 、 $R$ 及び $R'$ =有機部分、 $x$ は0又は1以上の整数である)の間の化学交換反応は、カソード液中の二価アニオン性ポリスルフィドの量をできるだけ少なくするのに有利に働き、またカソードにおけるイオウ及びイオウ含有化学種の再析出に有利に働く。二価アニオン性ポリスルフィドの正味の除去は、電解液の粘度を低減させる、したがって高粘度が電解液の導電性に及ぼす有害な影響をできるだけ少なくすることになる。有機イオウ化学種はまた、カソード液相及びアノード液相の両方における不溶性

10

20

30

40

50

の低ランク硫化リチウム化学種（具体的には  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ）の溶解を増大させ、またしたがってその排出を増大させ、こうして繰返し充電／放電サイクル時の反応性リチウム化学種の損失をできるだけ少なくすることができる。有機イオウ化学種の性能は、その有機官能基の選択により「調節」することができる。例えば、短鎖アルキル基又はより極性の大きい官能性を有するアルキル基は、アノード液相により多く分配されることになり、一方、より長鎖又はより極性の小さい同族体は、カソード液相により多く分配されることになる。長い／非極性鎖の有機化学種と短い／極性鎖の有機化学種の相対比率を調整することは、カソード／カソード液へのイオウ含有化学種の分配を制御する手段を提供することになる。さらに、アノード液中に若干量のポリスルフィド又はポリチオラートが存在することは、充電中のアノード上のリチウムのデンドライト成長を制御する手段として好都合であるので、適切な有機部分及びそれらの相対比率の選択はデンドライト成長のより大きな制御を提供することになる。

10

#### 【0025】

本発明に役立つ有機イオウ化学種は、少なくとも1つの有機部分と少なくとも1つの  $\text{S}-\text{S}_n$ -結合（ここで、 $n$  は0又は少なくとも1の整数である）を含む。一実施形態では有機イオウ化学種は、 $\text{S}-\text{S}_n$ -（ポリスルフィド）結合（ここで、 $n$  は1以上の整数である）によって結合された1分子当たり2つの有機部分（これらは互いに同一でもよく、また異なってもよい）を含む。この  $\text{S}-\text{S}_n$ -結合は、より大きな連結基、例えば  $-\text{Y}^1-\text{C}(\text{Y}^2\text{Y}^3)-\text{S}-\text{S}_n$ -結合又は  $-\text{Y}^1-\text{C}(=\text{Y}^4)-\text{S}-\text{S}_n$ -結合（ここで、 $\text{Y}^1$  はO又はSであり、 $\text{Y}^2$  及び  $\text{Y}^3$  は独立して有機部分又は  $-\text{S}-\text{S}_o-\text{Z}$ （ここで、 $o$  は1以上であり、 $\text{Z}$  は有機部分又は  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム若しくは第四級ホスホニウムから選択される化学種である）であり、また  $\text{Y}^4$  はO又はSである）の一部を形成することができる。別の実施形態では有機イオウ化学種は、一価有機部分と、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム、及び第四級ホスホニウムから選択される化学種とを含有し、それらは  $\text{S}-\text{S}_n$ -結合（これには、例えば  $-\text{Y}^1-\text{C}(\text{Y}^2\text{Y}^3)-\text{S}-\text{S}_n$ -結合又は  $-\text{Y}^1-\text{C}(=\text{Y}^4)-\text{S}-\text{S}_n$ -結合（ここで、 $n$  は0又は1以上の整数である）が含まれる）によって連結される。さらに別の実施形態では  $\text{S}-\text{S}_n$ -結合は、有機部分の両側に現れることもできる。例えばこの有機部分は、二価の、任意選択で置換された芳香族部分、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ （ここで、各  $\text{R}^3$  は独立してH又は有機部分、例えば  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  有機部分である）、カルボニル（ $\text{C}=\text{O}$ ）、又はチオカルボニル（ $\text{C}=\text{S}$ ）であつてもよい。

20

30

#### 【0026】

例えば有機イオウ化学種は、有機ポリスルフィド、有機チオラート、有機ポリチオラート、例えばイオウ含有官能基を有するもの、例えばジチオアセタール、ジチオケタール、トリチオ-オルトカーボネート、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテル-ポリスルフィド、ポリスルフィド-酸の塩、チオスルホネート  $[-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}-]$ 、チオスルフィネート  $[-\text{S}(\text{O})-\text{S}-]$ 、チオカルボキシレート  $[-\text{C}(\text{O})-\text{S}-]$ 、ジチオカルボキシレート  $[-\text{RC}(\text{S})-\text{S}-]$ 、チオホスフェート若しくはチオホスホネート官能基、又はモノ-、ジ-若しくはトリチオカーボネート官能基を有するもの；これらの官能基若しくは類似の官能基を含有する有機金属ポリスルフィド；並びにそれらの混合物よりなる群から選択される。

40

#### 【0027】

好適な有機部分には、例えば一価、二価、及び多価有機部分が挙げられ、これらは分岐、線状、及び／又は環状ヒドロカルビル基を含むことができる。本明細書中で使用される用語「有機部分」には、炭素及び水素に加えて1種又は複数種のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、イオウ、ハロゲン、リン、セレン、ケイ素、金属、例えばスズなどを含むことができる部分が含まれる。ヘテロ原子は、有機部分中に官能基の形態で存在することができる。したがってヒドロカルビル基及び官能化ヒドロカルビル基が、本発明の文脈内では有機部分と見なされる。一実施形態では有機部分は  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  有機部分である。別の実施形態では有機部分は、2個以上の炭素原子を含有する。したがって有機部分は  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  有

50

機部分であってもよい。

【0028】

有機イオウ化学種は、性質がモノマー、オリゴマー、又はポリマーであってもよい。例えば、 $-S-S_n-$ 官能基は、その主鎖中に2つ以上のモノマーの反復単位を含有するオリゴマー又はポリマー化学種の主鎖に垂下していることができる。オリゴマー又はポリマーの主鎖が複数の $-S-S_n-$ 結合を含有するように、 $-S-S_n-$ 官能基をこのようなオリゴマー又はポリマーの主鎖中に組み込むことができる。

【0029】

有機イオウ化学種は、例えば、式 $R^1-S-S_n-R^2$ （ここで、 $R^1$ 及び $R^2$ は独立して $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分を表し、 $n$ は1以上の整数である）の有機ポリスルフィド又は有機ポリスルフィドの混合物であってもよい。この $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分は、一価の分岐、線状、又は環状ヒドロカルビル基であってもよい。 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して $C_9 \sim C_{14}$ ヒドロカルビル基であり、 $n=1$ であってもよい（tert-ドデシルジスルフィドなどのジスルフィドが得られる）。別の実施形態では、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して $C_9 \sim C_{14}$ ヒドロカルビル基であり、 $n=2 \sim 5$ である（ポリスルフィドが得られる）。このような化合物の例には、Arkemaによって販売されているTPS-32及びTPS-20が挙げられる。別の実施形態では、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して $C_7 \sim C_{11}$ ヒドロカルビル基であり、 $n=2 \sim 5$ である。Arkemaによって販売されているTPS-37LSは、この型の好適なポリスルフィドの例である。別の型の好適なポリスルフィドは、 $R^1$ 及び $R^2$ が両方ともtert-ブチルであり、かつ $n=2 \sim 5$ のポリスルフィド又はそれらポリスルフィドの混合物であろう。このような有機イオウ化合物の例には、Arkemaによって販売されているTPS-44及びTPS-54が挙げられる。

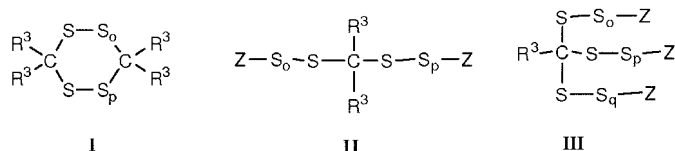
【0030】

有機イオウ化学種はまた、式 $R^1-S-S_n-M$ （ここで、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分であり、 $M$ は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウムであり、 $n$ は1以上の整数である）の有機ポリチオラート、又は式 $R^2-S-M$ （ここで、 $R^2$ は $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分であり、 $M$ はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウムである）の有機チオラートであってもよい。

【0031】

別の実施形態では有機イオウ化学種は、式（I）及び（II）に対応するものなどのジチオアセタール若しくはジチオケタール、又は式（III）のトリチオ-オルトカルボキシレートであってもよい。

【化1】

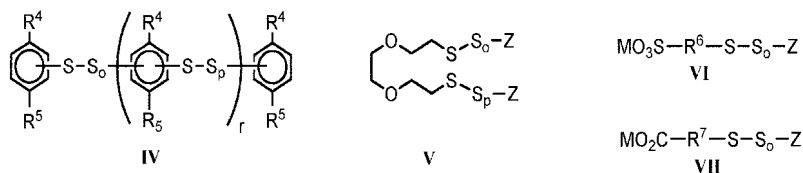


ここで、各 $R^3$ は独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分であり、 $o$ 、 $p$ 、及び $q$ は、それぞれ独立して1以上の整数であり、各 $Z$ は独立して $C_1 \sim C_{20}$ 有機部分、Li、Na、K、Mg、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムである。このような有機イオウ化学種の例には、1, 2, 4, 5-テトラチアン（式I、 $R^3=H$ 、 $o=p=1$ ）、テトラメチル-1, 2, 4, 5-テトラチアン（式I、 $R^3=CH_3$ 、 $o=p=1$ ）、及びこれらのオリゴマー又はポリマー化学種が挙げられる。

【0032】

本発明の別の実施形態は、式（IV）の芳香族ポリスルフィド、式（V）のポリエーテル-ポリスルフィド、式（VI）のポリスルフィド-酸の塩、又は式（VII）のポリスルフィド-酸の塩である有機イオウ化学種を利用する。

## 【化 2】



ここで、式 ( I V ) における  $\text{R}^4$  は独立して  $\text{tert}$  - ブチル又は  $\text{tert}$  - アミルであり、 $\text{R}^5$  は独立して  $\text{OH}$ 、 $\text{OLi}$ 、又は  $\text{ONa}$  であり、また  $r$  は 0 以上 (例えば 0 ~ 10) であり、その芳香族環は、任意選択で 1 つ又は複数の他の位置で水素以外の置換基により置換され、式 ( V I ) における  $\text{R}^6$  は二価の有機部分であり、式 ( V I I ) における  $\text{R}^7$  は二価の有機部分であり、各  $\text{Z}$  は独立して  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  有機部分、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウムであり、各  $\text{M}$  は独立して  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウムであり、 $o$  及び  $p$  はそれぞれ独立して 1 以上の整数である。このような有機イオウ化学種の例には、商標名  $\text{Vultac}$  (登録商標) で  $\text{Arkema}$  によって販売されている芳香族ポリスルフィド (式 I V、 $\text{R}^4 = \text{tert}$  - ブチル又は  $\text{tert}$  - アミル、 $\text{R}^5 = \text{OH}$ ) と、メルカプト酸、例えばメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトエタンスルホン酸、メルカプトプロパンスルホン酸から誘導される、又はオレフィン含有酸、例えばビニルスルホン酸若しくは 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸から誘導される式 V I 及び V I I に対応するポリスルフィド - 酸の塩とが挙げられる。

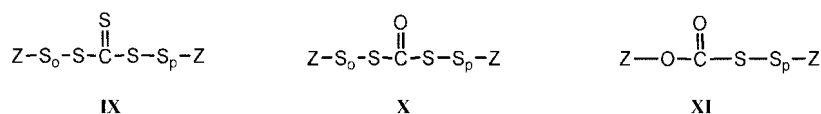
10

20

## 【0033】

さらに別の実施形態では有機イオウ化学種は、式 ( I X ) のトリチオカーボネート官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド、式 ( X ) のジチオカーボネート官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド又は式 ( X I ) のモノチオカーボネート官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド

## 【化 3】



30

(ここで、 $\text{Z}$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  有機部分、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、 $o$  及び  $p$  は独立して 1 以上の整数である) である。

## 【0034】

液体又はゲル電解質溶液は、さらに、式  $\text{M}-\text{S}-\text{S}_n-\text{M}$  (ここで、各  $\text{M}$  は独立して  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、 $n$  は、1 以上の整数である) のポリチオール酸二金属塩化学種から構成されてもよい。したがって、このような化学種は、上記有機イオウ化学種とは異なり、有機部分を含有しない。

40

## 【0035】

中間セパレータ要素は、電気化学セル中のコンパートメント間の仕切板として働くことができる。或るコンパートメントは、カソードと接している電解液を含んでもよい (このようなコンパートメント中の電解液をカソード液と呼ぶこともある)。別のコンパートメントは、アノードと接している電解液を含んでもよい (このようなコンパートメント中の電解液をアノード液と呼ぶこともある)。アノード液及びカソード液は、互いに同一でもよく、また異なってもよい。アノード液及びカソード液の一方又は両方が、本発明による 1 種又は複数種の有機イオウ化学種を含有することができる。中間セパレータ要素は、アノード液からのイオンが中間セパレータ要素を通過してカソード液中に入る (逆の場合も同様であり、これは電気化学セルが充電モードで動作しているか、放電モードで動作

50

しているかによって決まる)ことを可能にするように、このようなコンパートメント間に位置決めすることができる。

#### 【0036】

本発明の更なる実施形態では、中間セパレータ要素は多孔質ポリマーから構成される。多孔質ポリマーは、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、又はフッ素化ポリマーから構成されてもよい。多孔質ポリマーは、本明細書中で述べた種類の有機イオウ化学種で官能性をもたせることができる。有機イオウ化学種は、多孔質ポリマーの主鎖に垂下していることもでき、かつ/又は個々のポリマー鎖の主鎖間に架橋の状態が存在することもでき、かつ/又はその多孔質主鎖の主鎖中に組み込むこともできる。したがって多孔質ポリマーの主鎖は1つ又は複数の $-S-S_n-$ 結合を含有することができ、かつ/又は $-S-S_n-$ 結合はポリマーの主鎖に垂下していることができる。このような $-S-S_n-$ 結合はまた、架橋中に存在することもできる。

10

#### 【0037】

本発明により電気化学セルにおいて使用される好適な溶媒には、既知の、又は一般にリチウム-イオウ電池に使用される塩基性(カチオン錯化)非プロトン性の極性溶媒、例えばスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチルピロリジノン、テトラエチルスルファミド; エーテル類、例えばテトラヒドロフラン、メチル-THF、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン(グリム)、ジグリム及びテトラグリム、並びにこれらの混合物; カーボネート類、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピルなど; 並びに、エステル類、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、及び $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。電解液は、そのような溶媒を単独で含むことも、またそのような溶媒の混合物を含むこともできる。電池の分野で知られているいずれの極性の非プロトン性ポリマーもまた、使用することができる。電解液は、ポリマー物質を含むこともでき、またゲルの形態をとることもできる。電解液に使用される好適なポリマーには、例えばポリエチレンオキシド、ポリエーテルスルホン、ポリビニルアルコール、又はポリイミドを挙げることができる。電解液はゲルの形態であってもよく、それは液体とバインダー成分とから構成される三次元網目組織であってもよい。この液体は、架橋ポリマーなどのポリマー内に同伴される単量体溶媒であってもよい。

20

#### 【0038】

1種又は複数種の導電性の塩が、非水性の極性非プロトン性溶媒及び/又はポリマーと組み合わせて電解液中に存在する。導電性の塩は、電池の分野でよく知られており、例えば $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、硝酸、ハロゲンなどのリチウム塩が挙げられる。ナトリウム及び他のアルカリ金属の塩とこれらの混合物もまた使用することができる。

30

#### 【0039】

アノード活性物質は、リチウム、ナトリウム、カリウム及び/若しくはマグネシウムなどのアルカリ金属又は別の活性物質若しくは組成物を含むことができる。特に好ましいアノード活性物質には、金属リチウム、リチウムの合金、金属ナトリウム、ナトリウムの合金、アルカリ金属又はそれらの合金、金属粉、リチウムとアルミニウム、マグネシウム、ケイ素、及び/又はスズとの合金、アルカリ金属-炭素及びアルカリ金属-グラファイトの層間物質、アルカリ金属イオンで可逆的に酸化及び還元することができる化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。金属又は金属合金(例えば金属リチウム)は、任意選択でセラミック材料によって仕切られる電池内の1枚の膜として、又は数枚の膜として含まれてもよい。好適なセラミック材料には、例えばシリカ、アルミナ、又はリチウム含有ガラス状物質、例えばリン酸リチウム、アルミン酸リチウム、ケイ酸リチウム、窒化リン酸リチウム、酸化 tantalum リチウム、アルミノケイ酸リチウム、酸化チタンリチウム、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムボロスルフィド、リチウムホスホスルフィド、及びこれらの混合物が挙げられる。

40

#### 【0040】

50

アノードは、任意の好適な形、例えば箔、複合体又は他のタイプの集電装置であることができる。

【0041】

本発明の一実施形態において、アノードは少なくとも1種の有機イオウ化学種で処理される。かかる処理は、アノードの表面に少なくとも1種の有機イオウ化学種を接触させることによって実施することができる。有機イオウ化学種は、例えばかかる接触工程の際に溶液の形にあることができる。かかる溶液を形成させるためには、有機イオウ化学種用の任意の溶媒又は溶媒の組合せを用いることができる。例えば、溶媒は、前記した任意の非プロトン性極性溶媒であってよい。一実施形態において、アノードは、電気化学セルの組立て前に、例えば有機イオウ化学種の溶液をアノード上にスプレーすることによって又はアノードを有機イオウ化学種の溶液中に浸漬することによって、有機イオウ化学種で処理される。別の実施形態において、有機イオウ化学種は、電気化学セル中に用いられる電解質の成分として組み込まれ、有機イオウ化学種を含有する電解質が電気化学セルのアセンブリ上でアノードと接触する。

【0042】

別の実施形態において、アノードは、リチウム、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムより成る群から選択される少なくとも1種の反応性金属に加えて、少なくとも1種の有機イオウ化学種を含む。例えば、少なくとも1種の有機イオウ化学種をアノードの表面上に付着させることができる。

【0043】

カソードは、元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物を含む。一実施形態ではカソードは、これに加えて、本明細書中でさきに詳細に述べたことに従って1種又は複数種の有機イオウ化学種から構成される。カソードは、これに加えてかつ/又はその代わりにバインダー及び/又は導電性添加剤から構成されてもよい。好適なバインダーには、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンのコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム(EPDM)、及びポリ塩化ビニル(PVC)などのポリマーが挙げられる。導電性添加剤は、例えばグラファイト、グラフェン、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、又は煤(例えば、ランプ又は炉の煤)などの導電性形態の炭素であってもよい。このカソードは、集電装置、例えば電池又は電気化学的セルの分野で知られている集電装置のいずれかと組み合わせて電池又は電気化学的セル中に存在することができる。例えばこのカソードは、金属製集電装置の表面に塗布することができる。

【0044】

本発明の局面には、以下が含まれる：

【0045】

1. a) ナトリウム、リチウム、又はナトリウム若しくはリチウムのうちの少なくとも一方とイオンを提供するための少なくとも1種の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノードと、

b) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物を含むカソード活性物質を含むカソードと、

c) 前記アノードと前記カソードの間に位置し、前記アノード及び前記カソードと接している液体又はゲル電解質溶液を分離するように作用する中間セパレータ要素であって、これを通して金属イオン及びそれらの対イオンが、電池の充電及び放電サイクルの間に前記アノードと前記カソードの間を移動する、中間セパレータ要素とを含む電池であって、

前記液体又はゲル電解質溶液が、非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、導電性の塩とを含み、かつ

10

20

30

40

50

条件 ( i )、( i i )、( i i i ) 又は ( i v ) :

( i ) 前記液体又はゲル電解質溶液の少なくとも 1 つが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含む、

( i i ) 前記カソードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成される、

( i i i ) 前記中間セパレータ要素が、少なくとも 1 種の有機イオウ化学種を含有する官能化多孔質ポリマーを含む、

( i v ) 前記アノードが、さらに少なくとも 1 種の有機イオウ化学種から構成されるか、又は少なくとも 1 種の有機イオウ化学種で処理されている、  
の少なくとも 1 つを満たし、

前記有機イオウ化学種が、少なくとも 1 つの有機部分と少なくとも 1 つの  $-S-S_n-$  結合 (  $n$  は 0 又は 1 以上の整数である ) を含む、前記電池。

10

【 0 0 4 6 】

2 . 前記有機イオウ化学種が、有機ポリスルフィド、有機チオラート及び有機ポリチオラート並びにこれらの混合物より成る群から選択される、局面 1 の電池。

【 0 0 4 7 】

3 . 前記有機イオウ化学種が、ジチオアセタール、ジチオケタール、トリチオ - オルトカーボネート、チオスルホネート  $[-S(O)_2-S-]$ 、チオスルフィネート  $[-S(O)-S-]$ 、チオカルボキシレート  $[-C(O)-S-]$ 、ジチオカルボキシレート  $[-C(S)-S-]$ 、チオホスフェート、チオホスホネート、モノチオカーボネート、ジチオカーボネート及びトリチオカーボネートより成る群から選択される 1 つ又は複数のイオウ含有官能基を含有する、局面 1 又は 2 の電池。

20

【 0 0 4 8 】

4 . 前記有機イオウ化学種が、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテル - ポリスルフィド、ポリスルフィド - 酸の塩及びこれらの混合物より成る群から選択される、局面 1 ~ 3 のいずれかの電池。

【 0 0 4 9 】

5 . 前記有機イオウ化学種が、式  $R^1-S-S_n-R^2$  の有機ポリスルフィドであり、ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は独立して線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 又は金属を含有する 1 つ又は複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分を表し、 $n$  は 1 以上の整数である、局面 1 ~ 4 のいずれかの電池。

30

【 0 0 5 0 】

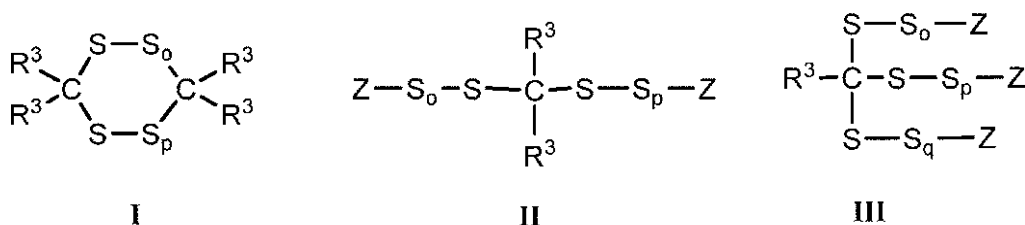
6 . 前記有機イオウ化学種が、式  $R^1-S-M$  の有機チオラート又は式  $R^1-S-S_n-M$  の有機ポリチオラートであり、ここで、 $R^1$  は、線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 又は金属を含有する 1 つ又は複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分を表し、 $M$  は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、 $n$  は 1 以上の整数である、局面 1 ~ 5 のいずれかの電池。

40

【 0 0 5 1 】

7 . 前記有機イオウ化学種が、式 ( I ) 若しくは ( I I ) のジチオアセタール若しくはジチオケタール、又は式 ( I I I ) のトリチオ - オルトカルボキシレート

【 化 1 】



50

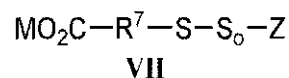
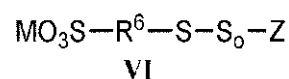
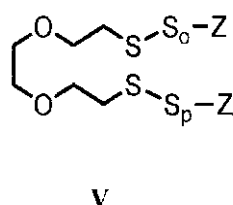
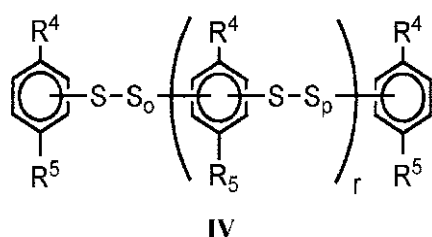
であり、

ここで、各  $R^3$  は独立して H、又は線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 又は金属を含有する 1 つ又は複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分であり、 $o$ 、 $p$  及び  $q$  は、それぞれ独立して 1 以上の整数であり、かつ各  $Z$  は独立して線状、分岐状若しくは環状の脂肪族又は芳香族であることができ、かつ任意選択で N、O、P、S、Se、Si、Sn、ハロゲン及び / 若しくは金属を含有する 1 つ若しくは複数の官能基を含むことができる  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分、Li、Na、K、Mg、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウムである、局面 1 ~ 6 のいずれかの電池。

【0052】

10

8．前記有機イオウ化学種が、式 (IV) の芳香族ポリスルフィド、式 (V) のポリエーテル - ポリスルフィド、式 (VI) のポリスルフィド - 酸の塩、又は式 (VII) のポリスルフィド - 酸の塩



20

であり、

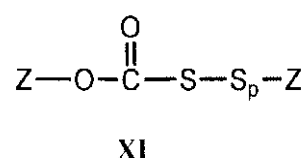
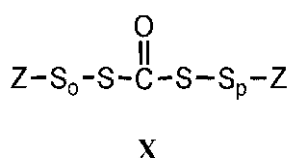
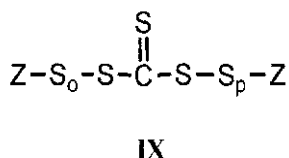
ここで、式 (IV) における  $R^4$  は独立して tert - ブチル又は tert - アミルであり、 $R^5$  は独立して OH、OLi、又は ONa であり、 $r$  は 0 以上であり、その芳香族環は、任意選択で 1 つ又は複数の位置で水素以外の置換基により置換され、式 (VI) における  $R^6$  は、二価有機部分であり、式 (VII) における  $R^7$  は、二価有機部分であり、各  $Z$  は独立して  $C_1 \sim C_{20}$  有機部分、Li、Na、又は第四級アンモニウムであり、各  $M$  は独立して Li、Na、K、Mg、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、かつ  $o$  及び  $p$  は、それぞれ独立して 1 以上の整数である、局面 1 ~ 7 のいずれかの電池。

30

【0053】

9．前記有機イオウ化学種が、式 (IX) のトリチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド、式 (X) のジチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド、又は式 (XI) のモノチオ炭酸官能基を含有する有機ポリスルフィド若しくは有機金属ポリスルフィド

【化3】



40

であり、

ここで、 $Z$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  有機部分、Na、Li、第四級アンモニウム、又は第四級ホスホニウムであり、かつ  $o$  及び  $p$  は、独立して 1 以上の整数である、局面 1 ~ 8 のいずれかの電池。

【0054】

10．前記液体又はゲル電解質溶液がさらに、式  $M-S-S_n-M$  のポリチオール酸二金属塩化学種から構成され、ここで、各  $M$  は独立して Li、Na、K、Mg、第四級アンモ

50



ニウム、又は第四級ホスホニウムであり、 $n$  は 1 以上の整数である、局面 1 ~ 9 のいずれかの電池。

【0055】

11. 前記カソードがさらに、少なくとも 1 種の導電性添加剤及び / 又は少なくとも 1 種のバインダーから構成される、局面 1 ~ 10 のいずれかの電池。

【0056】

12. 前記有機イオウ化学種が、前記官能化多孔質ポリマーの主鎖に垂下している、局面 1 ~ 11 のいずれかの電池。

【0057】

13. 前記有機イオウ化学種が、架橋して、前記官能化多孔質ポリマーの主鎖になるか、又は前記官能化多孔質ポリマーの主鎖の一部を形成する、局面 1 ~ 12 のいずれかの電池。

10

【0058】

14. 前記有機部分が、少なくとも 2 個の炭素原子を含有する、局面 1 ~ 13 のいずれかの電池。

【0059】

15. 前記中間多孔質セパレータが、前記アノードと関係があるアノード液部分及び前記カソードと関係があるカソード液部分を提供するように前記電池を仕切り、かつ前記有機イオウ化学種が、前記アノード液部分又は前記カソード液部分の少なくとも一方に存在する、局面 1 ~ 14 のいずれかの電池。

20

【0060】

16. 前記非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーが、エーテル、カルボニル、エステル、炭酸、アミノ、アミド、スルフィジル [ - S - ]、スルフィニル [ - S ( O ) - ]、又はスルホニル [ - S O<sub>2</sub> - ] から選択される 1 種又は複数種の官能基を含有する、局面 1 ~ 15 のいずれかの電池。

【0061】

17. 前記導電性の塩が式  $MX$  に相当し、ここで、 $M$  は  $Li$ 、 $Na$  又は第四級アンモニウムであり、かつ  $X$  は、 $(CF_3SO_2)_2N$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $CH_3SO_3$ 、 $ClO_4$ 、 $PF_6$ 、 $NO_3$ 、 $AsF_6$  又はハロゲンである、局面 1 ~ 16 のいずれかの電池。

【0062】

18. 前記有機部分がオリゴマー又はポリマーであり、かつ前記有機イオウ化学種が、前記オリゴマー又はポリマーの有機部分の主鎖に垂下している少なくとも 1 つの - S - S - 結合を含む、局面 1 ~ 17 のいずれかの電池。

30

【0063】

19. 前記有機部分がオリゴマー又はポリマーであり、かつ前記有機イオウ化学種が、前記オリゴマー又はポリマーの有機部分の主鎖に組み込まれた少なくとも 1 つの - S - S - 結合を含む、局面 1 ~ 18 のいずれかの電池。

【0064】

20. 少なくとも 1 種の非水性の極性非プロトン性溶媒又はポリマーと、少なくとも 1 種の導電性の塩と、少なくとも 1 つの有機部分及び少なくとも 1 つの - S - S<sub>n</sub> - 結合（ここで、 $n$  は 0 又は 1 以上の整数である）から構成される少なくとも 1 種の有機イオウ化学種とを含む電解液。

40

【0065】

21. a) 元素状イオウ、元素状セレン、又は元素状カルコゲンの混合物と、b) 少なくとも 1 種の導電性添加剤と、c) 少なくとも 1 つの有機部分及び少なくとも 1 つの - S - S<sub>n</sub> - 結合（ここで、 $n$  は 0 又は 1 以上の整数である）を含む少なくとも 1 種の有機イオウ化学種とを含むカソード。

【0066】

22. 集電装置と組み合わされた、局面 21 のカソード。

【0067】

50

23．前記少なくとも1種の導電性添加剤がグラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、カーボンブラック又は煤を含む、局面21又は22のカソード。

【0068】

24．少なくとも1種のバインダーをさらに含む、局面21～23のいずれかのカソード。

【0069】

25．ナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウム、又はナトリウム、リチウム、カリウム若しくはマグネシウムのうちの少なくとも1種とイオンを提供するための少なくとも1種の別の金属との合金若しくは複合体を含むアノード活性物質を含むアノードであって、

少なくとも1つの有機部分と少なくとも1つの $-S-S_n-$ 結合( $n$ は0又は1以上の整数である)を含む少なくとも1種の有機イオウ化学種をさらに含むか又は該有機イオウ化学種で処理されている、前記アノード。

【0070】

本明細書内で、明瞭で簡潔な明細書が書かれることを可能にするように実施形態を説明してきたが、実施形態は、本発明から逸脱することなく様々に組み合わせられ又は分離されてもよいことが意図され、且つ理解される。例えば、本明細書に記載される好ましい特徴はすべて、本明細書に記載される本発明の態様のすべてに適用可能であることが理解される。

【0071】

一部の実施形態において、本明細書における本発明は、本組成物又は方法の基本的で新規な特性に実質的に影響を与えないいずれの要素又は方法工程も除外すると解釈することができる。さらに、一部の実施形態において、本発明は、本明細書で具体化されないいずれの要素又は方法工程も除外すると解釈することができる。

【実施例】

【0072】

カソードの作製、電池の調製、及び電池の試験

【0073】

例1

【0074】

70重量%の昇華元素状イオウ粉末、20重量%のポリエチレンオキシド(PEO、 $MW=4 \times 10^6$ )、10重量%のカーボンブラック(Super P(登録商標)Conductive、Alfa Aesar)を含む正極を下記の手順により作り出した。

【0075】

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に分散させたこれらの成分の混合物を、ブラネタリーミリングマシン中で機械的に摩砕した。アセトニトリルを加えて混合物を希釈した。得られた懸濁液を、自動フィルムコータ(Mathis)を用いてアルミ箔(厚さ76 $\mu m$ )上に塗布した。塗膜を真空オーブン中で50℃で18時間乾燥した。得られた塗膜は、3.10mg/cm<sup>2</sup>のカソード混合物を含有した。

【0076】

例2

【0077】

例1で述べた手順に従って、リチウムn-ドデシルメルカプチド(イオウ10重量%)を含有する陽カソードを調製した。得られた塗膜は、1cm<sup>2</sup>当たり3.4mgのイオウを含有した。

【0078】

例3

【0079】

例2からのこの陽カソードを、2本のステンレス鋼製ロッドを有するPTFEスウェー

10

20

30

40

50

ジロックセル、又はステンレス鋼で作られるコインセルアッセンブリ (C R 2 0 3 2) に使用した。電池セルを、アルゴンを満たしたグローブボックス (M B r a u n) 中で、次のように組み立てた。すなわち、カソード電極を底缶の上に置き、続いてセパレータを置いた。次いでセパレータに電解液を加えた。リチウム電極をそのセパレータの上に置いた。そのリチウム電極の上部にスペーサ及びスプリングを置いた。この電池コアをステンレス鋼製ロッドで、又は圧着機でシールした。

【 0 0 8 0 】

例 4

【 0 0 8 1 】

例 3 で述べた手順の後、例 2 からのカソード (直径 7 / 1 6 ") と、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (T E G D M E) に溶かした 0 . 5 M L i T F S I 溶液 : 1 , 3 - ジオキソラン (D O L) = 1 : 1 の 2 0 μ L と、セパレータと、リチウム電極 (厚さ 0 . 3 8 mm、直径 7 / 1 6 ") とからなる電池セルを、0 . 1 m A で充電 - 放電サイクルについて試験した。試験は、G a m r y ポテンショメーター (G a m r y I n s t r u m e n t s) を用いて室温で 1 . 5 V 及び 3 . 2 V のカットオフ電圧に対して行った。その放電サイクルのプロフィールを図 1 に示す。

10

【 0 0 8 2 】

リチウムアルキルメルカプチドの合成

【 0 0 8 3 】

例 5 - ヘキシルリチウムを用いたリチウム n - ドデシルメルカプチドの合成

20

【 0 0 8 4 】

- 3 0 でヘキサン (1 0 0 m L) に溶かした n - ドデシルメルカプタン (9 . 9 8 g、1 当量) に、n - ヘキシルリチウム (ヘキサン中 3 3 重量 %、1 . 1 当量) を、混合物温度を - 2 0 未満に保つように 1 滴ずつ加えた。溶媒を減圧下で除去し、白色固体が定量的収率で得られた。

【 0 0 8 5 】

例 6 - 水酸化リチウムを用いたリチウム n - ドデシルメルカプチドの合成

【 0 0 8 6 】

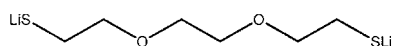
アセトニトリル (8 m L) 中に分散させた n - ドデシルメルカプタン (2 . 0 g、1 当量) と水酸化リチウム一水和物 (0 . 4 1 g、1 当量) の混合物を 7 5 に加熱し、7 5 で 1 6 時間撹拌した。室温まで冷却した後、反応混合物を濾過した。濾過ケーキをアセトニトリルで洗い流し、真空オープン中で 5 0 で一晩乾燥した。リチウム n - ドデシルメルカプチドが、収率 9 3 . 5 % (1 . 9 3 g) で白色固体として得られた。

30

【 0 0 8 7 】

例 7 - ヘキシルリチウムを用いたリチウム n - ドデシルメルカプチドの合成

【化 4】



【 0 0 8 8 】

例 6 で述べた手順に従って、3 , 6 - ジオキサオクタン - 1 , 8 - ジチオール の二リチウム塩がジメルカプタンから白色固体として定量的収率で合成された。

40

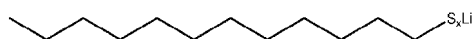
【 0 0 8 9 】

リチウムアルキルポリチオラートの合成

【 0 0 9 0 】

例 8 - 水酸化リチウムを用いたリチウム n - ドデシルポリチオラートの合成

【化 5】



50

## 【 0 0 9 1 】

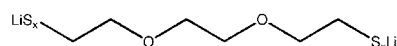
1, 3 - ジオキソラン ( 2 5 m L ) に溶かした n - ドデシルメルカプタン ( 2 . 0 0 g 、 1 当量 ) の窒素で脱気した溶液に、水酸化リチウム一水和物 ( 0 . 4 1 g 、 1 当量 ) 及びイオウ ( 1 . 2 7 g 、 4 当量 ) を加えた。この混合物を窒素下で室温において 3 0 分間撹拌した。1, 3 - ジオキソランに溶けたリチウム n - ドデシルポリチオラートが、暗赤色の溶液として得られた。メルカプタンのリチウム n - ドデシルポリチオラートへの完全転化が、 $^{13}\text{C}$  - NMR 及び LCMS によって確かめられた。

## 【 0 0 9 2 】

例 9 - 水酸化リチウム及びイオウを用いたリチウム 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ポリチオラートの合成

10

## 【 化 6 】



## 【 0 0 9 3 】

例 8 で述べた手順に従って、1, 3 - ジオキソラン ( 1 0 m L ) 中での 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジチオール ( 0 . 7 2 g 、 1 当量 ) 、水酸化リチウム一水和物 ( 0 . 3 3 g 、 2 当量 ) 、及びイオウ ( 1 . 0 2 g 、 8 当量 ) の反応から、1, 3 - ジオキソランに溶けたリチウム 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ポリチオラートの暗赤色の溶液が得られた。

20

## 【 0 0 9 4 】

例 1 0 - リチウムアルキルメルカプチドからのリチウム n - ドデシルポリチオラートの合成

## 【 0 0 9 5 】

1, 3 - ジオキソラン ( 5 m L ) 中に分散させたリチウム n - ドデシルメルカプチド ( 0 . 2 1 g 、 1 当量 ) の窒素で脱気したスラリーに、イオウ ( 0 . 1 3 g 、 4 当量 ) を加えた。この混合物を窒素下で室温において 1 6 時間撹拌した。濾過により不溶性固体を除去した。この暗赤色の濾液は、LCMS によって求められるリチウム n - ドデシルポリチオラート 6 3 % 及びビス ( n - ドデシル ) ポリスルフィドの混合物 3 7 % を含有した。

30

## 【 0 0 9 6 】

例 1 1 - リチウム金属及びイオウを用いたリチウム n - ドデシルポリチオラートの合成

## 【 0 0 9 7 】

1, 3 - ジオキソラン ( 2 5 m L ) に溶かした n - ドデシルメルカプタン ( 2 . 2 3 g 、 1 当量 ) の窒素で脱気した溶液に、イオウ ( 1 . 4 1 g 、 4 当量 ) 及びリチウム ( 7 6 . 5 m g ) を加えた。この混合物を 6 0 ° に加熱し、窒素下で 6 0 ° において 1 時間撹拌した。1, 3 - ジオキソランに溶けたリチウム n - ドデシルポリチオラートが暗赤色の溶液として得られた。n - ドデシルメルカプタンの完全転化が  $^{13}\text{C}$  - NMR によって確かめられた。

## 【 0 0 9 8 】

例 1 2 - リチウム金属及びイオウを用いたリチウム 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ポリチオラートの合成

40

## 【 0 0 9 9 】

例 1 1 の手順に従って、1, 3 - ジオキソラン ( 1 1 m L ) 中での 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジチオール ( 1 . 9 7 g 、 1 当量 ) 、リチウム金属 ( 0 . 1 5 g 、 2 当量 ) 、及びイオウ ( 2 . 7 7 g 、 8 当量 ) の反応によって、1, 3 - ジオキソランに溶けたリチウム 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ポリチオラートの暗赤色の溶液が得られた。出発ジ - メルカプタンの完全転化が  $^{13}\text{C}$  - NMR によって確かめられた。

## 【 0 1 0 0 】

例 1 3 - 加えたリチウム n - ドデシルポリチオラートによる  $\text{Li}_2\text{S}$  の溶解

## 【 0 1 0 1 】

50

リチウム  $n$  - ドデシルポリチオラートの共存下での電解液中の硫化リチウムの溶解度を決定するために、硫化リチウムの飽和溶液を次の通り調製した。すなわち、例 10 で述べた手順に従って 1, 3 - ジオキソランに溶かしたリチウム  $n$  - ドデシルポリチオラートの 0.4 M 溶液を調製した。次いでこの溶液を、テトラエチレングリコールジメチルエーテルで 0.2 M に希釈し、次いでこれを、1 : 1 のテトラエチレングリコールジメチルエーテル : 1, 3 - ジオキソランに溶かした 1 M  $\text{LiTFSI}$  溶液に、1 : 1 (=  $v/v$ ) で加えた。得られた溶液に硫化リチウムを飽和混合物が得られるまで加えた。次いでこの混合物を濾過し、その濾液を、溶解したリチウムに関して ICP - MS (Agilent 7700x ICP-MS) により分析した。硫化リチウムの溶解度を、そのリチウムレベルを基準にして計算した。1 : 1 のテトラエチレングリコールジメチルエーテル : 1, 3 - ジオキソランに溶かした 0.1 M リチウム  $n$  - ドデシルポリチオラートを伴う 0.5 M  $\text{LiTFSI}$  中では、硫化リチウムの溶解度は 0.33 重量%であると決定された。これとは対照的に、リチウム  $n$  - ドデシルポリチオラートを含まない場合、0.5 M  $\text{LiTFSI}$  中の硫化リチウムの溶解度は 0.13 重量%に過ぎなかった。これは、本発明の有機イオウが存在する場合、電池の電解液マトリックス中の  $\text{Li}_2\text{S}$  の溶解度が向上することをはっきり実証した。

10

#### 【0102】

例 14 - 有機イオウ化学種 - 被処理アノードを含有する電池の調製

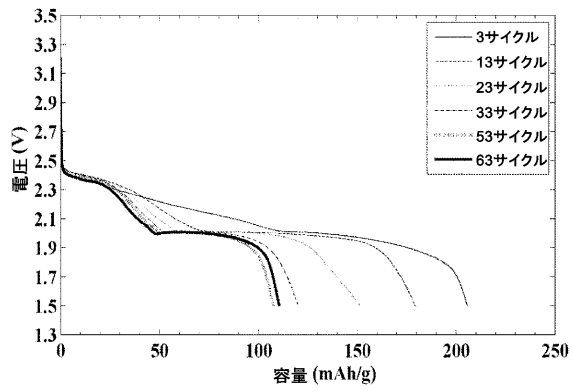
#### 【0103】

この例は、本発明の 1 つの局面に従う有機イオウ化学種を含有する電解質に曝露したアノードを有する電池セルの調製を示す。元素状イオウと導電性炭素とポリエチレン (バインダーとして) とを質量比 (イオウ : 炭素 : ポリエチレン) 75 : 20 : 5 で一緒にし、クロロホルムと共にボールミル粉碎してスラリーにした。このスラリーを次いで炭素被覆アルミニウム箔上でブレードキャストし、空気乾燥させて、約  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  のイオウ添加量にした。得られたカソードを次いでアルゴン充填グローブボックス中でポリプロピレンセパレーター及びリチウム箔アノードを用いて CR2032 コイン型セルに組み立てた。用いた電解質は、それぞれ 0.38 M リチウムビス (トリフルオロメタン) スルホンアミド及び 0.38 M 硝酸リチウムを、1, 3 - ジオキソランと 1, 2 - ジメトキシエタンとの 1 : 1 ( $v/v$ ) 混合物中に含有するものだった。一方の電解質 (本発明に従うもの) には追加的に 100 mM 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジチオールニリチウム塩 ( $\text{LiS} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{SLi}$ ) を含有させた (それによりリチウム箔アノードを 3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジチオールニリチウム塩と接触させた) のに対して、もう一方の電解質 (対照例) には有機イオウ化学種を含有させなかった。活性イオウについて 1.7 ~ 2.6 V、40、C/2 での電池試験について、電池サイクルを実施した。観察された結果を図 2 に示す。

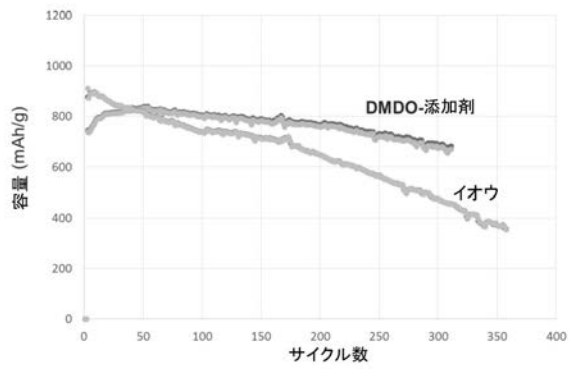
20

30

【図 1】



【図 2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2017/064185

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(B) - C07C 39/06; C07C 39/373; C07C 321/24; H01M 4/02; H01M 4/60; H01M 10/052 (2018.01) CPC - C07C 39/06; C07C 39/373; C07C 321/24; H01M 4/02; H01M 4/60; H01M 10/052 (2018.02)		
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) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/0118535 A1 (ARKEMA INC) 30 April 2015 (30.04.2015) entire document	1, 2, 4, 8, 10-17, 20-25
A	US 2004/0157132 A1 (KIM et al) 12 August 2004 (12.08.2004) entire document	1, 2, 4, 8, 10-17, 20-25
A	US 4,472,489 A (MAXFIELD et al) 18 September 1984 (18.09.1984) entire document	1, 2, 4, 8, 10-17, 20-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 March 2018		Date of mailing of the international search report <b>04 APR 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpline: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2017/064185

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

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

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

See Extra Sheets

Claims 1, 2, 4, 8, 10-17, and 20-25 have been analyzed subject to the restriction that the claims read on a battery, comprising: a) an anode comprising an anode active material comprising sodium; b) a cathode comprising a cathode active material comprising elemental sulfur; and c) an intermediate separator element positioned between the anode and cathode acting to separate liquid electrolyte solutions in contact with the anode and cathode, through which metal ions and their counterions move between the anode and cathode during charge and discharge cycles of the battery; wherein the liquid electrolyte solutions comprise a nonaqueous polar aprotic solvent, wherein the solvent is sulfolane and a conductive salt, wherein the conductive salt is a lithium salt of (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, and at least one of the liquid electrolyte solutions additionally comprise at least one organosulfur species, wherein the electrolyte comprises polyethylene oxide; wherein the organosulfur species comprises at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer or 1 or more; wherein the organosulfur species is selected from the group consisting of organic polysulfides, wherein the organic polysulfide is an aromatic polysulfide of formula (IV) as shown in claim 8 of the instant invention, wherein R<sub>4</sub> is tert-butyl, R<sub>5</sub> is OH; r is 0, p is absent and o is 1, wherein the sulfur is attached in the ortho position to the variable R<sub>4</sub> on each phenyl ring, independently.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1, 2, 4, 8, 10-17, 20-25

**Remark on Protest**

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



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2017/064185

Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees need to be paid.

Group I+: claims 1-25 are drawn to batteries, electrolytes, cathodes, and anodes.

The first invention of Group I+ is restricted to a battery, comprising: a) an anode comprising an anode active material comprising sodium; b) a cathode comprising a cathode active material comprising elemental sulfur; and c) an intermediate separator element positioned between the anode and cathode acting to separate liquid electrolyte solutions in contact with the anode and cathode, through which metal ions and their counterions move between the anode and cathode during charge and discharge cycles of the battery; wherein the liquid electrolyte solutions comprise a nonaqueous polar aprotic solvent, wherein the solvent is sulfolane and a conductive salt, wherein the conductive salt is a lithium salt of (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, and at least one of the liquid electrolyte solutions additionally comprise at least one organosulfur species, wherein the electrolyte comprises polyethylene oxide; wherein the organosulfur species comprises at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer or 1 or more; wherein the organosulfur species is selected from the group consisting of organic polysulfides, wherein the organic polysulfide is an aromatic polysulfide of formula (IV) as shown in claim 8 of the instant invention, wherein R<sub>4</sub> is tert-butyl, R<sub>5</sub> is OH; r is 0, p is absent and o is 1, wherein the sulfur is attached in the ortho position to the variable R<sub>4</sub> on each phenyl ring, independently; electrolytes; cathodes; and anodes. It is believed that claims 1, 2, 4, 8, 10-17, and 20-25 read on this first named invention and thus these claims will be searched without fee to the extent that they read on the above embodiment.

Applicant is invited to elect additional formula(e) for each additional compound to be searched in a specific combination by paying an additional fee for each set of election. Each additional elected formula(e) requires the selection of a single definition for each compound variable. An exemplary election would be a battery, comprising: a) an anode comprising an anode active material comprising sodium; b) a cathode comprising a cathode active material comprising elemental sulfur; and c) an intermediate separator element positioned between the anode and cathode acting to separate liquid electrolyte solutions in contact with the anode and cathode, through which metal ions and their counterions move between the anode and cathode during charge and discharge cycles of the battery; wherein the liquid electrolyte solutions comprise a nonaqueous polar aprotic solvent, wherein the solvent is sulfolane and a conductive salt, wherein the conductive salt is a lithium salt of (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, and at least one of the liquid electrolyte solutions additionally comprise at least one organosulfur species, wherein the electrolyte comprises polyethylene oxide; wherein the organosulfur species comprises at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer or 1 or more; wherein the organosulfur species is selected from the group consisting of organic polysulfides, wherein the organic polysulfide is an aromatic polysulfide of formula (IV) as shown in claim 8 of the instant invention, wherein R<sub>4</sub> is tert-amyl, R<sub>5</sub> is OH; r is 0, p is absent and o is 1, wherein the sulfur is attached in the ortho position to the variable R<sub>4</sub> on each phenyl ring, independently; electrolytes; cathodes; and anodes. Additional formula(e) will be searched upon the payment of additional fees. Applicants must specify the claims that read on any additional elected inventions. Applicants must further indicate, if applicable, the claims which read on the first named invention if different than what was indicated above for this group. Failure to clearly identify how any paid additional invention fees are to be applied to the "+" group(s) will result in only the first claimed invention to be searched/examined.

The inventions listed in Groups I+ do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1, because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The Groups I+ formulae do not share a significant structural element requiring the selection of alternatives for the anode active material, cathode active material, liquid or gel electrolyte solutions, nonaqueous polar aprotic solvent, polymer, conductive salt and accordingly these groups lack unity a priori.

Additionally, even if Groups I+ were considered to share the technical features of a battery, comprising: a) an anode comprising an anode active material comprising sodium, lithium or an alloy or composite of at least one of sodium or lithium with at least one other metal for providing ions; b) a cathode comprising a cathode active material comprising elemental sulfur, elemental selenium or a mixture of elemental chalcogens; and c) an intermediate separator element positioned between the anode and cathode acting to separate liquid or gel electrolyte solutions in contact with the anode and cathode, through which metal ions and their counterions move between the anode and cathode during charge and discharge cycles of the battery; wherein the liquid or gel electrolyte solutions comprise a nonaqueous polar aprotic solvent or polymer and a conductive salt and at least one of conditions (i), (ii), (iii) or (iv) is met: (i) at least one of the liquid or gel electrolyte solutions additionally comprise at least one organosulfur species; (ii) the cathode is additionally comprised of at least one organosulfur species; (iii) the intermediate separator element comprises a functionalized porous polymer containing at least one organosulfur species; (iv) the anode is additionally comprised of or has been treated with at least one organosulfur species; wherein the organosulfur species comprises at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer of 1 or more; an electrolyte, comprising at least one nonaqueous polar aprotic solvent or polymer, at least one conductive salt, and at least one organosulfur species comprised of at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage wherein n is 0 or an integer of 1 or more; a cathode comprising a) elemental sulfur, elemental selenium or a mixture of elemental chalcogens, b) at least one electrically conductive additive, c) and at least one organosulfur species comprising at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer of 1 or more; and an anode comprising an anode active material comprising sodium, lithium, potassium or magnesium or an alloy or composite of at least one of sodium, lithium, potassium or magnesium with at least one other metal for providing ions, wherein the anode additionally comprises or has been treated with at least one organosulfur species comprising at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 or an integer of 1 or more, these shared technical features do not represent a contribution over the prior art as disclosed by US 2015/0118535 A1 to Arkema Inc. and US 4,472,489 A to Maxfield et al.

US 2015/0118535 A1 to Arkema Inc. teaches a battery (Claim 1), comprising: a) an anode comprising an anode active material comprising sodium (Para. [0018]; Claim 1); b) a cathode comprising a cathode active material comprising elemental sulfur (Para. [0019]; Claim 1); and c) an intermediate separator element (Para. [0020]; Claim 1) positioned between the anode (Para. [0018]; Claim 1) and cathode (Para. [0019]; Claim 1) acting to separate liquid or gel electrolyte solutions in contact with the anode and cathode (Para. [0020]; Claim 1), through which metal ions and their counterions move between the anode and cathode during charge and discharge cycles of the battery (Para. [0020]; Claim 1); wherein the liquid or gel electrolyte solutions comprise a nonaqueous polar aprotic solvent or polymer (Para. [0021]; Claim 1).

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2017/064185

and a conductive salt and at least one of conditions (i), (ii), (iii) or (iv) is met: (i) at least one of the liquid or gel electrolyte solutions additionally comprise at least one organosulfur species (Paras. [0021]-[0025]; Claim 1); wherein the organosulfur species comprises at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being an integer (Para. [0025]; Claim 1); an electrolyte (Para. [0027]; Claim 20), comprising at least one nonaqueous polar aprotic solvent or polymer (Para. [0027]; Claim 20), at least one conductive salt (Para. [0027]; Claim 20), and at least one organosulfur species comprised of at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage wherein n is an integer (Para. [0027]; Claim 20); and a cathode (Para. [0028]; Claim 21) comprising a) elemental sulfur (Para. [0028]; Claim 21), b) at least one electrically conductive additive (Para. [0028]; Claim 21), c) and at least one organosulfur species comprising at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being an integer (Para. [0028]; Claim 21).

US 4,472,489 A to Maxfield et al. teach an anode (Abstract) comprising an anode active material comprising an alloy or composite of at least one of lithium (Col. 6, Lns. 45 and 46) with at least one other metal for providing ions (Claims 16 and 17), wherein the anode additionally comprises or has been treated with at least one organosulfur species comprising at least one organic moiety and at least one -S-Sn- linkage, n being 0 (Col. 3, Lns. 11-16. The organosulfur surface coating of the present polymeric electrodes is difficult to characterize by its own structure, and therefore can best be understood as the product of reaction between a donor-doped (reduced) conjugated backbone polymer and an organosulfur compound which is a sultone or sulfonate.; Col. 3, Ln. 67 through Col. 4, Ln. 7, 1, 2 ben zopropane sultone...see shown structure...; Claim 1).

The inventions listed in Groups I+ therefore lack unity under Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード ( 参考 )
<b>H 0 1 M 10/0567 (2010.01)</b>	H 0 1 M 10/0567	
<b>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/58	
<b>H 0 1 M 4/38 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/38	Z
<b>H 0 1 M 4/62 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/62	Z

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 リジュアン・ワン

アメリカ合衆国 1 9 4 2 6 ペンシルベニア州カレッジビル、リバーズ・エッジ・ドライブ 1 0 1 6

(72)発明者 ジョージ・シー・フォートマン

アメリカ合衆国 1 9 4 2 8 ペンシルベニア州コンショホッケン、サットクリフ・レーン 1 5 0

F ターム(参考) 5H021 EE04 EE10

5H029 AJ05 AK05 AL11 AL12 AL13 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

DJ04 EJ12 HJ02

5H050 AA07 BA15 CA11 CB05 CB12 CB26 DA19 HA02