

(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2008-535154

(P2008-535154A)

(43) 公表日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 1 7
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	5 H O 2 9
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H O 5 0
	HO 1 M 10/00 1 1 5	
	HO 1 M 10/00 1 1 6	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-502465 (P2008-502465)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月21日 (2006.3.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月26日 (2007.11.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2006/001020
 (87) 国際公開番号 W02006/100464
 (87) 国際公開日 平成18年9月28日 (2006.9.28)
 (31) 優先権主張番号 0505790.6
 (32) 優先日 平成17年3月22日 (2005.3.22)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)
 (31) 優先権主張番号 60/664,592
 (32) 優先日 平成17年3月24日 (2005.3.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

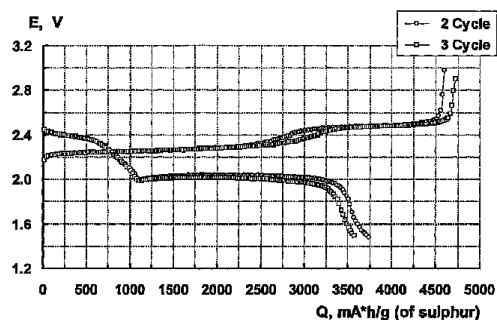
(71) 出願人 507030472
 オクシス・エナジー・リミテッド
 イギリス国オックスフォードシャー州オー
 エックス14・3ディービー, アビンドン
 , カルハム・サイエンス・センター・ディ
 ー5, カルハム・イノベーション・セン
 ター
 (74) 代理人 100099623
 弁理士 奥山 尚一
 (74) 代理人 100096769
 弁理士 有原 幸一
 (74) 代理人 100107319
 弁理士 松島 鉄男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化リチウム電池およびこれを製造する方法

(57) 【要約】

導電性材料で作られている正極(カソード)と、硫化リチウムと硫黄との混合物と、浸透性セパレータまたは膜と、導電性材料またはリチウムイオンを可逆的に挿入できる材料から作られている負極(アノード)とを含む電気エネルギーの化学的供給源であって、少なくとも一種の溶媒中に少なくとも一種のリチウム塩を含む非プロトン性電解質が電極間に提供される電気エネルギーの化学的供給源が開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性材料で作られている正極（カソード）と、硫化リチウムと硫黄との混合物と、浸透性セパレータまたは膜と、導電性材料またはリチウムイオンを可逆的に挿入できる材料から作られている負極（アノード）とを含み、少なくとも一種類の溶媒中に少なくとも一種類のリチウム塩を含む非プロトン性電解質が電極間に提供される電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 2】

前記正極が多孔性である、請求項 1 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 3】

前記正極が非多孔性である、請求項 1 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 4】

前記正極が処理された表面、または粗い表面を有する、請求項 1、2 または 3 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 5】

前記正極が滑らかな表面を有する、請求項 1、2 または 3 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 6】

前記正極がカーボンもしくはグラファイト、または硫化物溶媒に耐食性のある金属材料、または半導体材料で作られている、請求項 1～5 のいずれかに記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 7】

前記浸透性セパレータまたは膜が多孔性の、織布または不織布で作られている、請求項 1～6 のいずれかに記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 8】

前記硫化リチウムと硫黄との混合物が懸濁液、コロイド、半固体の乳濁液、軟膏、または粉末として提供される、請求項 1～7 のいずれかに記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 9】

前記混合物が 5～50% の固形成分含有量を有する、請求項 8 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 10】

前記混合物中の硫化リチウム含有量が硫黄含有量の 10～99 重量% である、請求項 8 または 9 に記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 11】

前記非プロトン性電解質が、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、炭酸ジアルキル、スルホラン、およびブチロラクトンから成る群より選択された一種類または複数種類の溶媒中に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、テトラクロロアルミン酸リチウム、テトラアルキルアンモニウム塩リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、およびヨウ化リチウムのうちの一種類または複数種類の溶液を含む、請求項 1～10 のいずれかに記載の電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 12】

電気エネルギーの化学的供給源を製造する方法であって、

- i) カソードを提供するステップと、
- ii) 硫化リチウムと硫黄との混合物を、少なくとも一種類の溶媒中に少なくとも一種類のリチウム塩を含む非プロトン性電解質中に提供するステップと、
- iii) 前記混合物のコーティングを前記カソードに適用するステップと、
- iv) 浸透性セパレータまたは膜を前記コーティングされたカソードに適用するステップ

と、

v) 少なくとも一種の溶媒中に少なくとも一種のリチウム塩を含む非プロトン性電解質のコーティングを前記浸透性セパレータまたは膜に適用するステップと、

v i) 前記非プロトン性電解質のコーティングにアノードを提供するステップであって、前記アノードが導電性の材料または可逆的にリチウムイオンを挿入することができる材料から作られているステップと、

v i i) 前記アノードおよびカソードに端子接続を提供するステップと、前記方法のステップによって得られる構造体を密閉する供給源とを含む方法。

【請求項 13】

10

前記カソードが多孔性である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記カソードが滑らかな表面を有している、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

ステップ v) において、前記非プロトン性電解質が硫化リチウムと硫黄との混合物を含む、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

ステップ v) において、前記非プロトン性電解質が硫化リチウムと硫黄との混合物を含まない、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

20

前記構造体が密閉される前に、折り畳まれており、または成形されている、請求項 12 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

実質的に、以上に記載したような電気エネルギーの化学的供給源。

【請求項 19】

電気エネルギーの化学的供給源を実質的に以上に記載したように製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的電力工学、詳細には、 Li^+ / Li^0 対の酸化還元を利用する負極（アノード）と、 S^0 / S^{-2} 対の酸化還元を利用する正極（カソード）と、非水性非プロトン性電解質とを含む電気エネルギーの化学的供給源に関する。本発明の実施形態は、正極の減極剤物質の組成にも関する。

30

【背景技術】

【0002】

本出願を通じて様々な特許および公開された特許出願が、引用を特定することにより参照されている。本出願で参照されている特許および公開された特許出願の開示は、本発明が関連する技術の技術水準をより十分に記述するため、引用することにより本開示の一部をなすものとする。

【0003】

40

電池用の構造に加工された電気活性材料は、電極といわれる。電池において使用される電極対は本明細書において電気エネルギーの化学的供給源と呼ばれ、より高い電気化学ポテンシャルをもつ側の電極は正極またはカソードといわれるのに対し、より低い電気化学ポテンシャルをもつ側の電極は負極またはアノードといわれる。

【0004】

カソードまたは正極において使用される電気化学的に活性な物質は、以下、正極活物質という。アノードまたは負極において使用される電気化学的に活性な物質は、以下、負極活物質という。酸化状態の正極活物質をもつカソード、および還元状態の負極活物質をもつアノードを含む電気エネルギーまたは電池の化学的供給源は充電した状態であるという。従って、還元状態の正極活物質をもつカソード、および酸化状態の負極活物質をもつア

50

ノードを含む電気エネルギーまたは電池の化学的供給源は放電した状態であるという。

【0005】

低コスト性に加え、高い比エネルギー、長いサイクル寿命、使用者および環境に対する安全性を備える新しいタイプの二次電池への大きな必要性がある。最も有望な電気化学系の一つはリチウム - 硫黄系であり、この系は理論上の高い比エネルギーを持ち (2600 Wh/kg)、安全性および低コスト性を備えている。硫黄または硫黄に基づく有機化合物および高分子化合物は、リチウム - 硫黄電池において正極減極剤物質として使用される。リチウムまたはリチウム合金は負極で減極剤物質として使用される。

【0006】

硫黄元素 (米国特許第5,789,108号;米国特許第5,814,420号)、硫黄を基にした有機化合物 (米国特許第6,090,504号)、または硫黄を含む高分子化合物 (米国特許第6,201,100号、米国特許第6,174,621号、米国特許第6,117,590号)は、通常、リチウム - 硫黄電池において正極の減極剤として働く。金属リチウムは、通常、負極の材料として使用される (米国特許第6,706,499号)。負極材料にリチウムを可逆的に挿入できる材料を利用できる可能性があることが提案されてきた。これらの材料はグラファイト (D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller; "A short review of failure mechanism of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions"; Solid State Ionics; 2002; vol 148; pp 405 - 416)、およびいくつかの金属の酸化物および硫化物 (米国特許第6,319,633号)を含む。しかし、本出願人はリチウム - 硫黄電池のための挿入電極の具体例を入手可能な文献において発見することができなかった。リチオ化された形態で存在する場合しか挿入電極 (負極または正極)を使用できないことはストレスが多いに違いない。挿入化合物 (リチウムが含まれている)が化学的に活性であり金属リチウムの性質に近い化学的性質をもつことを考慮に入れることもまた必要とされる。

【0007】

(商品化を制限している)リチウム - 硫黄電池の不都合な点の一つは、リチウム電極の低いサイクル効率に起因するあまり長くないサイクル寿命である。従って、より長いサイクル寿命を付与するために、理論的に必要とされる量の2倍から10倍のリチウムがリチウム - 硫黄電池に供給される。リチウム電極のサイクリングを改善するため、さまざまな化合物を電解質に加えること (米国特許第5,962,171号、米国特許第6,632,573号)、または、高分子化合物 (米国特許第5,648,187号、米国特許第5,961,672号)または非有機化合物 (米国特許第6,797,428号、米国特許第6,733,924号)の保護層を電極の表面に付着させることが提案されてきた。保護コーティングの利用はリチウム電極のサイクリングを著しく改善するが、多様な商業利用のための十分に長いサイクル寿命はまだ備えていない。

【0008】

グラファイト挿入電極は優れたサイクル容量を有していることが知られている (D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller; "A short review of failure mechanism of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions"; Solid State Ionics; 2002; vol 148; pp 405 - 416)。しかし、そのような電極を負極として使用するためには、リチウムイオンの供給源が存在することが必要である。それは従来のリチウムイオン電池では、正極の減極剤であるコバルト、ニッケル、マンガンなどの遷移金属のリチオ化酸化物でありうる。

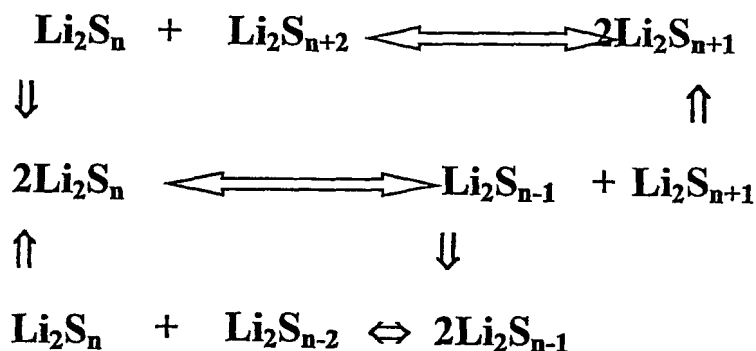
【0009】

硫黄電極の放電の最終生成物（硫化リチウム、および二硫化リチウム）をリチウムイオンの供給源として利用することが理論上は可能である。しかし、硫化リチウムおよび二硫化リチウムは非プロトン性電解質系において難溶性であり、そのため電気化学的に不活性である。リチウム-硫黄電池において硫化リチウムを正極の減極剤として利用する試みはこれまで不成功に終わってきた（Pelled E., Gorenshtein A., Segal M., Sternberg Y.; “Rechargeable lithium-sulphur battery (extended abstract)” ; J. of Power Sources; 1989; vol 26; p p 269 - 271)。

【0010】

硫化リチウムは非プロトン性溶媒中で硫黄元素と反応して多硫化リチウムを生成することができ、多硫化リチウムは、ほとんどの既知の非プロトン性電解質系（AES）で優れた溶解度をもつ化合物である（Shin-Ichi Tobishima, Hideo Yamamoto, Minoru Matsuda, “Study on the reduction species of sulphur by alkali metals in nonaqueous solvents”, Electrochimica Acta, 1997, vol 42, no 6, pp 1019 - 1029; Rauh R.D., Shuker F.S., Marston J.M., Brummer S.B., “Formation of lithium polysulphides in aprotic media”, J. inorg. Nucl. Chem., 1977, vol 39, pp 1761 - 1766; J. Paris, V. Plichon, “Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide”, Electrochimica Acta, 1981, vol 26, no 12, pp 1823 - 1829; Rauh R.D., Abraham K.M., Pearson G.F., Surprenant J.K., Brummer S.B., “A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 1979, vol 126, no 4, pp 523 - 527)。非プロトン性電解質系における多硫化リチウムの溶解度は、ポリスルフィド鎖の長さに加え、その成分（溶媒および塩）の性質に依存する。多硫化リチウムは下記の図式に従って溶液中で不均化を起こす。

【化1】



【0011】

従って、様々な長さの多硫化リチウムが同時に電解質溶液中に見られ、互いに熱力学的に平衡状態にある。多硫化物の分子量分布は、電解質溶液の成分の組成および物理/化学的性質によって決定される。これらの多硫化リチウムの溶液は、高い電気伝導性（Duck-Rye Chang, Suck-Hyun Lee, Sun-Wook Kim, Hee-Tak Kim. “Binary electrolyte base

d on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulphur battery", J. of Power Sources, 2002, vol 112, pp 452-460)、および高い電気化学的活性(Taitiro Fujnaga, Tooru Kuwamoto, Satoshi Okazaki, Masashi Horo, "Electrochemical reduction of elemental sulphur in acetonitrile", Bull. Chem. Soc. Jpn., 1980, vol 53, pp 2851-2855; Levillain E., Gaillard F., Leghie P., Demortier A., Lelieur J.P., "On the understanding of the reduction of sulphur (S_8) in dimethylformamide (DMF)", J. of Electroanalytical Chemistry, 1997, vol 420, pp 167-177; Yamin H., Penciner J., Gorenshtain A., Elam M., Peled E., "The electrochemical behavior of polysulphides in tetrahydrofuran", J. of Power Sources, 1985, vol 14, pp 129-134; Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E., "Lithium sulphur battery. Oxidation/reduction mechanisms of polysulphides in THF solution", J. Electrochem. Soc., 1988, vol 135, no 5, pp 1045-1048)を有している。

【0012】

AES中の多硫化物溶液をリチウム-硫黄電池の液体減極剤として使用することが提案されてきた(Rauh R.D., Abraham K.M., Pearson G.F., Surprenant J.K., Brummer S.B., "A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte", J. Electrochem. Soc., 1979, vol 126, no 4, pp 523-527; Yamin H., Peled E., "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulphur cell", J. of Power Sources, 1983, vol 9, pp 281-287)。そのような電池は「液体カソードを有するリチウム-硫黄電池」として一般的に知られている。液体硫化物カソードをもつそのような電池における硫黄の利用度はAESの性質及び分極の状態による。すべての硫黄還元と硫化リチウムの形成を考慮すると、多くの場合において硫黄の利用度は100%に近い(Rauh R.D., Abraham K.M., Pearson G.F., Surprenant J.K., Brummer S.B., "A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte", J. Electrochem. Soc., 1979, vol 126, no 4, pp 523-527)。多硫化リチウムに基づく液体カソードのエネルギー出力は、それらの溶解度によって決定される。いくつかの溶媒(例えばテトラヒドロフラン)における多硫化リチウムの形態での硫黄の溶解度は20Mに達する場合もある(Yamin H., Peled E., "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulphur cell", J. of Power Sources, 1983, vol 9, pp 281-287)。そのような液体カソードのエネルギー出力は1000Ah/l以上である。リチウム-硫黄電池のサイクル寿命は金属リチウム電極の性質によっても決定され、当該電極のサイクル効率

によって制限されるが、この電極のサイクル効率は硫化物系において約 80 ~ 90 % である (Pelled E., Sternberg Y., Gorenshtein A., Lavi Y., "Lithium-sulphur battery: evaluation of dioxolane-based electrolytes", J. Electrochem. Soc., 1989, vol 136, no 6, pp 1621 - 1625)。

【0013】

本出願人が行った研究により、液体カソードを有するリチウム - 硫黄電池のサイクル寿命は、負極としてグラファイトを使用することにより改善されることが明らかになった。しかし、この場合、リチウムイオンの供給源が必要とされる。長鎖の多硫化物 (Li_2S_n 式中、 $n \geq 8$) の溶液は通常、液体硫黄カソードとして使用される。そのような分子において、8 個またはそれ以上の硫黄原子は 1 個のリチウムイオンに由来している。従って、液体カソードを有するリチウム - 硫黄電池のサイクルの深度は低くなり、この深度はポリスルフィド鎖の長さによって決定される。多硫化リチウムの鎖の長さを減少させると、硫化リチウムを基礎とした液体カソードを有するリチウム - 硫黄電池のサイクルの深度が増加する。しかし、多硫化リチウムの鎖長が短くなるほど、それらの非プロトン性電解質系における溶解度が低下し、そのため液体硫化物カソードのエネルギー出力が減少する。

【0014】

本出願人は、多硫化リチウム溶液が、非プロトン性電解質系が硫化リチウムと硫黄との混合物と接触している間に形成されることを発見した。溶液中の多硫化物の濃度およびポリスルフィド鎖の長さは、一方では硫化リチウムと硫黄のモル比によって決定され、他方では非プロトン性電解質系の性質によって決定される。一般に、少量の硫黄が存在する場合には硫化物の完全な希釈は起こらない。しかし、セルの充電の間、溶解性の多硫化物の硫黄元素への酸化が同時に起こり、生成された硫黄との反応の結果として硫化リチウムが完全に希釈されるまで、硫化リチウムのさらなる希釈が起こる。

【発明の開示】

【0015】

本発明の第一態様によると、導電性の材料で作られている正極 (カソード) と、浸透性のセパレータまたは膜と、導電性材料または可逆的にリチウムイオンを挿入することができる材料で作られている負極 (アノード) と、硫化リチウムと硫黄の混合物を含む電気エネルギーの化学的供給源であって、少なくとも一種類の溶媒中に少なくとも一種類のリチウム塩を含む非プロトン性電解質が電極間に供給されている、電気エネルギーの化学的供給源が提供されている。

【0016】

硫化リチウムと硫黄元素の混合物は正極の減極剤物質 (電気活性物質) として働き、リチウムイオンを可逆的に挿入することができる材料を負極として使用する場合に伴う問題 (サイクル寿命、および製造コスト) に対処している。

【0017】

硫化リチウム / 硫黄の混合物は製造過程において正極に直接取り込まれてもよく、または、電解質に添加されるコロイド溶液または懸濁液、半固体の乳濁液、軟膏、または粉末組成として提供されてもよい。

【0018】

正極は、好ましくは多孔性であり、導電性が高く、有利には、処理された表面を有している。

【0019】

他の実施形態において、正極は、実質的にまたは一般に滑らかな表面をもち、そして / または非多孔性の形態または構造であってもよい。

【0020】

正極は、カーボンまたはグラファイト、または金属製またはその他の、好ましくは導電性が高い (任意選択的に高多孔性の) 材料であって、硫化物溶媒中で腐食しにくい材料で

10

20

30

40

50

作られていてもよい。シリコンなどの半導性の、または半導体である材料は、正極を加工するために、代替的に、または付加的に用いられ得る。

【0021】

浸透性のセパレータまたは膜は、多孔性のフィルムあるいは不織の材料、例えば微孔性のポリプロピレン (Celgard (登録商標) separator)、または不織のポリプロピレンから作られてもよい。

【0022】

硫化リチウム / 硫黄の混合物が懸濁液またはコロイドの形態で提供される場合には、懸濁液またはコロイドの固形成分含有量は、好ましくは5 ~ 50 %である。コロイドまたは懸濁液における硫化リチウムの含有量は、好ましくは硫黄含有量の10 ~ 99重量%、または10 ~ 90重量%である。

10

【0023】

非プロトン性電解質は、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、炭酸ジアルキル、スルホラン、およびブチロラクトンから成る群から選択される一種類または複数種類の溶媒中に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、テトラクロロアルミン酸リチウム、リチウムテトラアルキルアンモニウム塩 (lithium tetraalkyl ammonium salt)、塩化リチウム、臭化リチウム、およびヨウ化リチウムのうちの一種類以上の溶液を含んでもよい。

20

【0024】

本発明の第二の態様によると、電気エネルギーの化学的供給源を製造する方法であって、

- i) カソードを提供するステップと；
 - ii) 硫化リチウムおよび硫黄の混合物を、少なくとも一種類の溶媒中に少なくとも一種類のリチウム塩を含む非プロトン性電解質に提供するステップと；
 - iii) 前記混合物のコーティングを前記カソードに適用するステップと；
 - iv) 浸透性セパレータまたは膜を前記コーティングされたカソードに適用するステップと；
 - v) 少なくとも一種類の溶媒中に少なくとも一種類のリチウム塩を含む非プロトン性電解質のコーティングを浸透性セパレータまたは膜に適用するステップと；
 - vi) 前記非プロトン性電解質のコーティングの上にアノードを提供するステップであって、前記アノードは導電性の材料または可逆的にリチウムイオンを挿入することができる材料から作られるステップと；
 - vii) 前記アノードおよびカソードに端子接続を提供するステップと、前記方法のステップによって得られる構造体を密閉するステップと
- を含む方法が提供される。

30

【0025】

カソードは処理された、または粗い、または滑らかな表面を有していてもよい。好ましくはカソードは多孔性だが、いくつかの実施形態では、カソードは非多孔性である。

40

【0026】

硫化リチウムおよび硫黄の混合物は、好ましくは懸濁液、コロイド、半固体の乳濁液、軟膏または粉末として適用される。

【0027】

ステップv)において、非プロトン性電解質はステップii)におけるように、任意選択的に硫化リチウムおよび硫黄の混合物を含有してもよく、または硫化リチウムおよび硫黄の混合物を含有していなくてもよい。

【0028】

前記構造体は密封する前に所望の通りに折り畳まれ、あるいは成形されてよい。

【0029】

50

先行技術より優れた本発明の実施形態の重要な特徴は、先行技術の正極（カソード）はすべて、直接にカソードを形成する硫黄含有成分（硫黄、金属硫化物、高分子化合物を含む有機硫黄化合物）を含むことである。言い換えれば、これらの硫黄含有成分は本質的にカソードと固く結び付けられている。一方、本発明の実施形態においては、非プロトン性電解質中の硫化リチウムおよび硫黄の混合物（例えば、コロイド溶液、懸濁液、半固体の乳濁液、軟膏、粉末）が電子伝導性のある不活性物質（例えば、カーボン、グラファイト、金属、シリコン）の表面にコーティングされており、または適用されている。カソードに本質的に固く結び付けられている硫黄含有成分はない。詳細には、先行技術は非プロトン性電解質中の硫化リチウムと硫黄の混合物がカソードにコーティングされ、または適用されており、その後、浸透性セパレータまたは膜がコーティングの上に配置されているセルを明らかにしていない。

10

【 0 0 3 0 】

さらに、本発明の実施形態は先行技術の系とは異なる電気化学的プロセスを利用している。先行技術の系において、アノードは最初からリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを含有するその他の材料から作られており、カソードは最初から硫黄を含有する成分で作られている。セルの反応は式 $x \text{Li} + \text{S} = \text{Li}_x\text{S}$ である。本発明の実施形態において、アノードは最初から金属リチウムまたはリチウムイオンを含有していない。リチウムイオンはセルを充電して初めてアノードに取り込まれる。同様に、カソードは硫黄を最初からは含んでいない。簡単に言うと、本発明の実施形態であるリチウム - 硫黄系は、従来のリチウム - 硫黄セルのサイクルが終了する時点から始まるサイクルを持ち、このサイクルにおいては放電の間、アノードでリチウムが酸化され、カソードで硫黄が還元される。

20

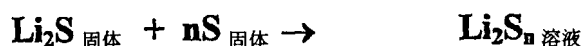
【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 1 】

硫化リチウムは非プロトン性溶媒の存在下で硫黄と反応し、様々な長さの多硫化リチウムを生成することが知られている。

【 化 2 】

非プロトン性溶媒

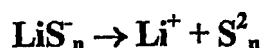


30

【 0 0 3 2 】

多硫化リチウムは、ほとんどの既知の非プロトン性電解質系においてよく溶け、高い電気化学的活性を有している。これらは、溶液中で多段階解離を起こしている。

【 化 3 】

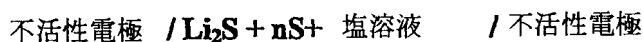


40

【 0 0 3 3 】

図式に従って構築された硫化リチウムと硫黄の混合物を含むセルの充電の間、

【 化 4 】



負極上でリチウムの還元反応が起こり、

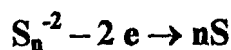
【 化 5 】



50

正極で硫黄の酸化反応が起こる。

【化 6】



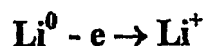
【0034】

セルを放電している間、両方の電極において逆の反応が起こる。

【0035】

負極では、

【化 7】



【0036】

正極では、

【化 8】



【0037】

そのようなセルの出力の強度およびサイクル効率は、硫化リチウムと硫黄のモル比に強く影響される。一方ではこの比は高いエネルギー密度を提供しなければならず、もう一方では長いサイクル寿命を提供しなければならない。

【実施例 1】

【0038】

硫化リチウム 98% (Sigma-Aldrich, UK) および昇華硫黄 99.5% (Fisher Scientific, UK) を、90:10 の質量比で、乾燥したアルゴン雰囲気下 (湿度 20 ~ 25 ppm)、15 ~ 20 分間高速グラインダー (Microtron MB550) で粉砕した。粉砕した硫化リチウムと硫黄の混合物をフラスコに入れ、電解質をフラスコに加えた。スルホラン (99.8%、GC の標準、Sigma-Aldrich, UK より入手可能) 中のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (3M Corporation, St. Paul, Minn. より入手可能) の 1M 溶液を電解質として使用した。液体と固体の質量比は 10:1 であった。フラスコの内容物を、室温で 24 時間、磁気攪拌機により混合した。液相を、非溶解性の固相から濾過により分離した。その後、硫化物の形態の硫黄および硫黄の総含有量を分析した。初期の電解質における硫黄の総含有量もまた分析し勘案した。

【0039】

[分析結果]

初期の電解質における硫黄の総含有量 (質量%) 25.8 ± 0.1

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫黄の総含有量 (%) 26.9 ± 0.1

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫化物硫黄の含有量 (%) 0.18 ± 0.015

分析結果により、電解質における多硫化リチウムの濃度と同様に、電解質における硫化リチウムと硫黄の反応後の多硫化リチウムの組成の計算が可能となった。

【0040】

[計算結果]

多硫化物組成: $Li_2S_{6.1}$

濃度: 0.18%

【実施例 2】

【 0 0 4 1 】

電解質における多硫化物の溶液を実施例 1 に記載されているように調製し（スルホラン中の 1 M のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム溶液）、硫黄と硫化物の総量を化学的に分析した。 $\text{Li}_2\text{S} : \text{S}$ の質量比は 5 0 : 5 0 であった。

【 0 0 4 2 】

[分析結果]

初期の電解質における硫黄の総含有量（質量％） 25.8 ± 0.1

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫黄の総含有量（％） 31.8 ± 0.1

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫化物硫黄の含有量（％） 0.96 ± 0.05

10

【 0 0 4 3 】

硫化リチウムと硫黄の反応後の電解質における多硫化リチウムの含有量および組成をこの分析結果に基づいて計算した。

【 0 0 4 4 】

[計算結果]

多硫化物組成： $\text{Li}_2\text{S}_{6.25}$

濃度： 0.96%

【 実施例 3 】

【 0 0 4 5 】

電解質中の多硫化物溶液を実施例 1 で記載されているように調製し（スルホラン中の 1 M のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム溶液）、硫黄および硫化物硫黄の量を化学的に分析した。 $\text{Li}_2\text{S} : \text{S}$ の質量比は 1 0 : 9 0 であった。

20

【 0 0 4 6 】

[分析結果]

初期の電解質における硫黄の総含有量（質量％） 25.8 ± 0.1

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫黄の総含有量（％） 29.9

硫黄と硫化リチウムの混合物との反応後の電解質における硫化物硫黄の含有量（％） 0.7

30

【 0 0 4 7 】

硫化リチウムと硫黄の反応後の電解質における多硫化リチウムの組成、および電解質における多硫化リチウムの濃度を分析結果に基づいて計算した。

【 0 0 4 8 】

[分析結果]

多硫化物組成： $\text{Li}_2\text{S}_{5.86}$

濃度： 0.7%

【 実施例 4 】

【 0 0 4 9 】

5 0 % が導電性のカーボンブラック（Ketjenblack EC-600JD、Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlands より入手可能）で構成され、5 0 % がバインダーとしてのポリエチレンオキシド（PEO、分子量 4,000,000、Sigma-Aldrich, UK より入手可能）で構成されている多孔性の電極を下記の手順に従って調整した。

40

【 0 0 5 0 】

乾燥した成分を高速グラインダー（Microtron MB550）で 15 ~ 20 分間粉碎した。その後、アセトニトリルをバインダーの溶媒として混合物に加えた。その結果生じた懸濁液を、その後、DLH 実験用スターラーで 15 ~ 20 時間混合した。この懸濁液の固形成分含有量は 5 % であった。このように製造した懸濁液を、電流コレクタとしての導電性のカーボン（Product No. 60303、Rexam Graphics, South Hadley, Mass より入手可能）でコーティングされた厚

50

さ $18\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に自動フィルム塗布装置 (Elcometer S P R L) により付着させた。

【0051】

カーボンコーティングを大気条件で20時間乾燥した。乾燥後、電極は 1000 kg/cm^2 の圧力で押圧した。その結果生じた乾燥したカソードの層は押圧後 $8\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになり、 0.47 mg/cm^2 のカーボン - PEO 混合物を含んでいた。カーボン層の体積密度は 590 mg/cm^3 であり、孔隙率は72%であった。

【実施例5】

【0052】

電解質中に硫化リチウムと硫黄の混合物を含む懸濁液を製造した。硫化リチウム98% (Sigma-Aldrich、UK) および昇華硫黄99.5% (Fisher Scientific、UK) を、90:10の質量比で、乾燥したアルゴン雰囲気下 (湿度20~25ppm)、15~20分間高速グラインダー (Microtron MB550) で粉砕した。粉砕した硫化リチウムおよび硫黄の混合物をボールミルの中に移し、電解質をミルに加えた。スルホラン (99.8%、GCの標準、Sigma-Aldrich、UKより入手可能) を溶媒とするトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (3M Corporation, St. Paul, Minn. より入手可能) の1M溶液を電解質として使用した。液体と固体の比は10:1であった。

【実施例6】

【0053】

実施例4による硬質複合カソード (hard composite cathode) を、電極表面積が約 5 cm^2 の、電流を作り出す小型のセルにおいて使用した。その電極を、セルに取り付ける前に、真空圧下、50 で5時間乾燥させた。Celgard 2500 (Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan の商標であり、Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y. より入手可能) を多孔性セパレータとして使用した。銅箔を負極の電流コレクタとして使用した。

【0054】

セルを下記の方法で組み立てた。実施例5による電解質中の硫化リチウムおよび硫黄の懸濁液の薄い均一な層を、実施例4による多孔性カーボンカソード上に、約 7.5 mg/cm^2 のカソード表面当りの量で付着させた。その後、一層のCelgard 2500を電極に付着させた懸濁液に配置した。スルホラン (99.8%、GCの標準、Sigma-Aldrich、UKより入手可能) を溶媒とするトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (3M Corporation, St. Paul, Minn. より入手可能) の溶液を含む電解質であって、硫化リチウム - 硫黄の懸濁液を含まない電解質を、 $1\text{ }\mu\text{l/cm}^2$ の量でセパレータに付着させた。銅の電流コレクタをこのように製造した「サンドウィッチ」構造の上部に置いた。最後に、セルを密閉した。

【0055】

セルを大気条件で24時間置き、その後 0.05 mA/cm^2 の電流密度で電圧2.8Vになるまで充電した。

【0056】

その後、セルを循環させた。充電および放電は、 0.1 mA/cm^2 の電流密度で行い、1.5Vの放電終止電圧と2.8Vの充電終止電圧で行った。充電 - 放電プロットは図1に示されている。放電 - 充電プロットは、硫黄元素をカソード減極剤 (電気活性物質) として使用したリチウム - 硫黄セルにより得られるプロットと近似している。リチウム - 硫黄の利用効率は55~65%である。

【実施例7】

【0057】

実施例3による固体状態の複合カソードは、表面積がおよそ 5 cm^2 のカソードを有する電気化学セルにおいて使用した。電極は、セルを組み立てる前に、真空圧下、50 で

10

20

30

40

50

5 時間乾燥させた。

【0058】

多孔性の Celgard 2500 セパレータを使用した (Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan から入手可能、Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y. から入手可能)。

【0059】

20 マイクロメータのアルミニウム箔を負極用の電流コレクタとして使用した。

【0060】

セルは以下のように組み立てた。多孔性のカーボン電極を、およそ 7.5 mg/cm^2 の量で、実施例 2 で記載したようにして得られた電解質における硫化リチウムと硫黄の懸濁液の薄い均一な層でコーティングした。一層の Celgard セパレータを、懸濁液でコーティングされた電極の上に配置した。電解質を $1 \mu\text{l/cm}^2$ の量でセパレータに付着させた。銅箔のディスクを上部に配置した。その後セルを密封した。

10

【0061】

セルを室温で 24 時間保持し、その後 0.05 mA/cm^2 の電流密度で 2.8 V まで充電した。

【0062】

その後セルを 0.1 mA/cm^2 の電流密度で、放電終止電圧が 1.5 V、充電終止電圧が 2.8 V で循環させた。結果として生じる充電 - 放電曲線は図 2 に示されている。

20

【0063】

本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての態様に適用でき、任意の実現しうる組み合わせにおいても使用されてよい。

【0064】

本明細書の記載および特許請求の範囲を通じて、「含む (comprise)」および「から成る (contain)」およびこれらの言葉の変形、例えば「含んでいる (comprising)」および「含む (comprises)」は、「含んでいるが、これに限定されない」ことを意味し、他の構成要素、整数値、部分、添加物、またはステップを排除することを意図していない (排除してもいい)。

【0065】

本明細書の記載および特許請求の範囲を通じて、単数形はその状況が他のことを要求していない限り複数形を含む。特に、不定冠詞が使用されている場合は、その状況が他のことを要求しない限り、本明細書は単数だけではなく複数も意図していると理解されたい。

30

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図 1】第一の実施形態の充電 - 放電プロットを示す。

【図 2】第二の実施形態の充電 - 放電プロットを示す。

【 図 1 】

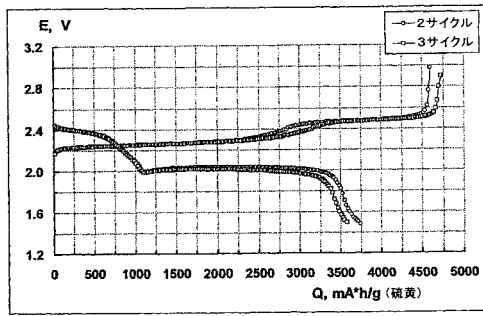


FIGURE 1

【 図 2 】

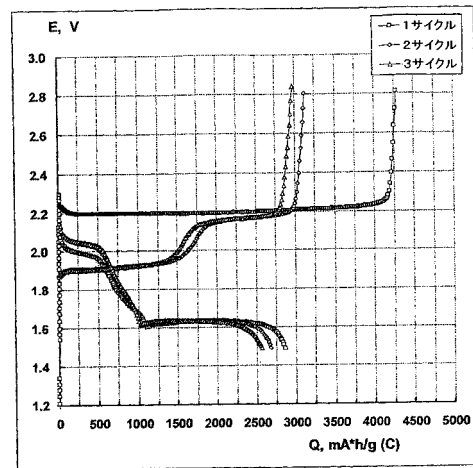


FIGURE 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/001020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/101753 A1 (HWANG DUCK-CHUL) 27 May 2004 (2004-05-27) paragraphs [0024], [0032], [0040], [0041]	1-17
A	US 4 218 523 A (KALNOKI-KIS, TIBOR) 19 August 1980 (1980-08-19) the whole document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"C" 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

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2006

Date of mailing of the international search report

28/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Del Piero, Giannino

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2006/001020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004101753 A1	27-05-2004	CN 1503385 A JP 2004179160 A	09-06-2004 24-06-2004
US 4218523 A	19-08-1980	AR 227764 A1 AU 535064 B2 AU 5595480 A BE 881932 A1 BR 8001106 A CA 1134906 A1 CH 638931 A5 DE 3005869 A1 DK 84480 A ES 8101331 A1 FR 2450506 A1 GB 2043988 A HK 30685 A IE 49643 B1 IL 59437 A IN 153627 A1 IT 1141399 B JP 55119364 A MX 153060 A NL 8001183 A NO 800536 A SE 8001508 A SG 7285 G	15-12-1982 01-03-1984 04-09-1980 26-08-1980 29-10-1980 02-11-1982 14-10-1983 04-09-1980 29-08-1980 01-03-1981 26-09-1980 08-10-1980 26-04-1985 13-11-1985 15-05-1983 28-07-1984 01-10-1986 13-09-1980 24-07-1986 01-09-1980 29-08-1980 29-08-1980 15-11-1985

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02 1 0 6
H 0 1 M 4/70 A

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

(72)発明者 コロスニーツィン, ウラディーミル
ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 2, アクサコワ・ストリート 6 2 - 3 7

(72)発明者 カラセーワ, エレーナ
ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 4, オクチャブリヤ・プロスペクト 4 9 / 1 - 4 0

Fターム(参考) 5H017 AA03 CC03 CC25 DD01 EE01 EE06 HH01
5H029 AJ05 AJ12 AK01 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ07
5H050 AA07 AA15 BA16 CA01 CB12 DA02 DA04 HA01