

(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2019-527454

(P2019-527454A)

(43) 公表日 令和1年9月26日 (2019.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 10/0568 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0568	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 10/0567 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0567	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 10/0569 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0569	
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/052	
<b>HO 1 M 4/38 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-568725 (P2018-568725)	(71) 出願人	508013571
(86) (22) 出願日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		フンダシオン シデテック
(85) 翻訳文提出日	平成31年1月31日 (2019.1.31)		スペイン国, ドノスティアーサン セバス
(86) 国際出願番号	PCT/ES2017/070476		ティアン 20009, 196, パセオ
(87) 国際公開番号	W02018/007665		ミラモン, パルケ テクノロジコ デ サ
(87) 国際公開日	平成30年1月11日 (2018.1.11)		ン セバスティアン
(31) 優先権主張番号	16382315.6	(71) 出願人	509181611
(32) 優先日	平成28年7月4日 (2016.7.4)		レプソル, エス. エー.
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		スペイン国 28045 マドリード, シ
			ー, メンデス アルバロ, 44
		(74) 代理人	110000659
			特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用のスルフィド／ポリスルフィド系イオン液体電解質

## (57) 【要約】

少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの非水溶媒、及び式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物を含むイオン液体を含み、Mは有機カチオンであり、mは1から16の整数であり、yは2Mの正電荷を中和するのに必要な化学量論を示す整数である電解質に関する。本発明はまた、電解質の製造方法、それを含む電池、並びに電子機器、据え置き型用途、及び輸送機器におけるその使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つのリチウム塩、少なくとも 1 つの非水溶媒、及び式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物を含むイオン液体を含み、M は有機カチオンであり、m は 1 から 16 の整数であり、y は 2 M の正電荷を中和するのに必要な化学量論を示す整数であり、前記式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素硫黄とを含む、電解質。

## 【請求項 2】

前記式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である、請求項 1 に記載の電解質。

10

## 【請求項 3】

前記式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含み、前記式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物の割合が、前記電解質の総重量に対して 0.1 ~ 10 重量% (重量) である、請求項 2 に記載の電解質。

## 【請求項 4】

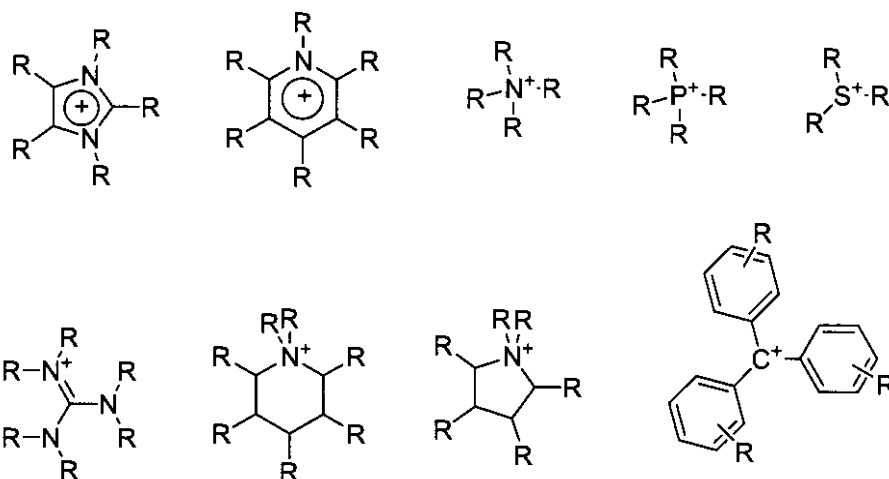
M は、 $N^+$ 、 $C^+$ 、 $P^+$ 、 $S^+$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの帯電した原子を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電解質。

## 【請求項 5】

M が、

20

## 【化 1】



30

からなる群から選択される式を有する有機カチオンであり、式中、

前記置換基 R は、同一であるか又は異なり、

40

(i)  $C_1 - C_{30}$  アルキル、 $C_1 - C_{30}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{30}$  アルキルスルフィド、 $C_3 - C_{12}$  シクロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  ヘテロシクリル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_1 - C_{12}$  ヘテロアリール、アルキルアリール、アルキルヘテロアリール、アルキルシクリル、アルキルヘテロシクリル、 $Ph_2 P(O)-$ 、 $Ph_2 P-$ 、 $Me_2 P(O)-$ 、 $Me_2 P-$ 、 $Ph_2 P(S)-$ 、 $Me_2 P(S)-$ 、 $Ph_3 P=N-$ 、 $Me_3 P=N-$ 、 $FSO_2 CF_2-$ 、 $ClSO_2 (CF_2)_n-$ 、 $H SO_3 (CF_2)_n-$ 、 $H CO_2 (CF_2)_n-$ 、 $FSO_2 NH SO_2 (CF_2)_n-$ 、 $CF_3 SO_2 NH SO_2 (CF_2)_n-$ 、 $C_n F_{2n+1} SO_2 NH SO_2 (CF_2)_n-$ 、 $FSO_2 (CF_2)_n-$ 、 $ClSO_2 (CF_2)_n-$ 、 $C_n F_{2n+1} SO_2 NH$

50

( $\text{CF}_2$ )<sub>n</sub> -、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、及びC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル

からなる群から選択され、

ここでnは1から48の値を有する整数である；または代わりに、

(ii) Rはポリマー鎖、直鎖、分岐または架橋の一部であり、2つの隣接する置換基Rは対を成して互いに結合して、多環式環システムを形成してもよい、請求項1～4のいずれか1項に記載の電解質。

#### 【請求項6】

前記有機カチオンが、ピリジニウム、イミダゾリウム、ジアルキルイミダゾリウム、トリアルキルイミダゾリウム、ジアルキルピロリジニウム、モノ又はジアルキルピリジニウム、トリアルキルスルホニウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、オキサジアゾリウム、トリアゾリウム、ピペリジニウム、ピラゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、トリアジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、カルバゾリウム、インドリウム、第四級アミン、第四級ホスホニウム、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載の電解質。

#### 【請求項7】

任意に少なくとも1つの添加剤を含み、前記少なくとも1つの添加剤は、LiNO<sub>3</sub>、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、ギ酸プロピル(PF)、メチルギ酸(MF)、トルエン、キシレンまたは酢酸メチル(MA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、アリルエチルカーボネート(AEC)、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、フッ素化エーテル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の電解質。

#### 【請求項8】

前記少なくとも1つのリチウム塩が、一般にLiTFSIと呼ばれるビス(トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム)(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、リチウムヘキサフルオロヒ化物(LiAsF<sub>6</sub>)、リチウムトリフルオロメタスルホン酸塩(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、リチウムオキサリルジフルオロホウ酸塩(LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムオキサリルジフルオロホウ酸塩(LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)、Li-フルオロアルキル-ホスフェート(LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド(LiBETI)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1～7のいずれか1項に記載の電解質。

#### 【請求項9】

前記少なくとも1つの非水溶媒が、1,3-ジオキソラン(DOL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(PEGDME)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(DEGDBE)、2-エトキシエチルエーテル(EEE)、スルホン、スルホラン、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2Me-THF)、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)アセトニトリル(AN)、アジボニトリル(AN)、グルタロニトリル、酢酸エチル(EA)、ギ酸プロピル(PF)、ギ酸メチル(MF)、トルエン、キシレンまたは酢酸メチル(MA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、アリルエチルカーボネート(AEC)、フッ素化エーテル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され

10

20

30

40

50

る、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 10】

- a) 前記少なくとも 1 つの非水溶媒に前記イオン液体を溶解する工程と、
- b) 前記工程 a) で得られた溶液に硫黄を添加する工程と、
- c) 前記工程 b) の結果物に前記少なくとも 1 つのリチウム塩を添加する工程と、
- d) 任意に、前記工程 c) の結果物に少なくとも 1 つの添加剤を添加する工程と、
- e) 前記電解質を得るために適当な時間攪拌する工程と

を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電解質を調製する方法。

【請求項 11】

工程 a) において、前記非水溶媒は DME 及び DOL の混合物であり、工程 c) において、前記少なくとも 1 つのリチウム塩は LiTFSI であり、及び工程 d) において、前記少なくとも 1 つの添加剤は LiNO<sub>3</sub> である、請求項 10 に記載の電解質を調製する方法。

10

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電解質を含む、リチウム - 硫黄電池。

【請求項 13】

前記カソードが硫黄及び炭素を含む、請求項 12 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 14】

前記アノードが、リチウムと、グラファイト及びシリコンからなる群から選択される第 2 の元素と、を含む、請求項 12 に記載のリチウム - 硫黄電池。

20

【請求項 15】

電子機器、消費者向け機器、据え置き型用途、又は輸送機器における、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016 年 7 月 4 日に提出された欧州特許出願公開第 1 6 3 8 2 3 1 5 . 6 号明細書に基づく利益を主張する。

【0002】

本発明は、電源としての Li / 硫黄二次電池の性能を向上させるための電解質を提供する。電解質及びそれを含む電池は、携帯機器、電子機器、据え置き型用途、消費財、及び輸送の分野において多くの異なる用途を有する。

30

【背景技術】

【0003】

リチウム (Li) 電池は、エネルギー貯蔵装置として過去数十年間市場を支配してきた。しかしながら、現在の Li 電池は、非常に高い容量と長いサイクル寿命を必要とする電気自動車等の最新世代の機械の要求に容易には対処できない。

【0004】

現在、輸送及び電子市場の要求を満たすために、より高い容量を有する新規の充電式電源の研究に多くのリソースが費やされている。

40

【0005】

次世代電池のための最も有望な選択肢の一つは、リチウム - 硫黄タイプのものであり、それは Li アノードと硫黄カソードからなる。電子ではなくイオンの移動を可能にする非水電解質を含浸させたセパレータを電極間に配置する。放電すると、電子が外部回路を通過してアノードからカソードに移動するにつれて、アノードからの Li イオンが電解質を通過してカソードに拡散し、効果的に電力を供給する。この段階で、リチウムイオンは、元素状硫黄 (S<sub>8</sub>) の形態のカソード硫黄と反応し、可溶性長鎖ポリスルフィド (Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>、ここで x は 1 ~ 8 である) を与え、これは最終的に還元された不溶性 Li<sub>2</sub>S を与える。充電時には、外部電源が電池に適用され、外部回路を介してカソードからアノードに電子を戻し、一方 Li イオンはカソードからアノードに拡散し、カソード硫黄は再び S<sub>8</sub> に

50

酸化される。

【0006】

硫黄の高い理論容量と結合されたリチウムの高い電気陰性度により、 $\text{Li}$ -硫黄電池は高い理論エネルギー密度を有し、これは現在使用されている遷移金属酸化物よりも約10倍高い。更に、硫黄は広く入手可能な元素であり、従って、このタイプの電池の製造は、経済的観点から非常に魅力的なものとなっている。

【0007】

あらゆるレベルでの有望な特性にもかかわらず、これらの電池は、それらの市場での展開を妨げる一連の制限によって不利である。発見された最も深刻な問題の中には、i) 導電性の低い硫黄カソードの絶縁性、ii) サイクル中の硫黄の体積膨張、iii) 長鎖ポリスルフィド( $\text{Li}_2\text{S}_x$ )に関連する挙動がある。この最後の点は重大な制限をもたらす。放電の際、高溶解性ポリスルフィドが電解質に溶解して硫黄カソードにおける材料の損失を効果的に引き起こす。更に、溶解したポリスルフィドは、化学ポテンシャル及び濃度の差によって駆動されてリチウムアノードに拡散し、最終的に $\text{Li}_2\text{S}$ に還元されてアノードに堆積し、電池の抵抗を増加させて性能の急激な低下を引き起こす。後続の動作サイクルでカソードとアノードとの間を行き来するポリスルフィドの挙動は「シャトル効果」と呼ばれ、電池の充電時間を無限に近づけ、同時にピーク性能を低下させる。

【0008】

「シャトル効果」を克服するために多大な努力が払われてきた。第一の戦略は、カソードのポリスルフィドの溶解度が低い新しい液体有機電解質の探索であった。 $\text{Li}$ -硫黄電池についての先行技術に記載されている電解質の大多数は、リチウム塩及び有機溶媒を含有し、これらは組み合わせられると、ある程度の改良をもたらすことが報告されている。最も広く使用されている溶媒の幾つかは、ポリ(エチレングリコール)、1,3-ジオキソラン(DOL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、又はテトラ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(TEGDME)等のエーテルである。それらは、速いイオン輸送を可能にする低い粘度を有することが示されている。リチウム塩に関しては、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (非特許文献1)、 $\text{LiTFSI}$ (特許文献1)等の種々のものが当該技術分野において見出される。部分的には成功しているが、液体有機電解質系の戦略は、高い硫黄溶解度、低い熱安定性、及び溶解したポリスルフィドの安定化のための相当量の電解質の必要性等の欠点を抱え、現在のリチウム硫黄電池の低いサイクル寿命及び低いエネルギー密度を促進している。

【0009】

第2の戦略は、リチウム塩をイオン液体(IL)と組み合わせることであり、これは完全にイオンからなる液体であり、カソードのポリスルフィドは溶解性が低い場合がある。それらはまた、高いリチウムイオン伝導性を有すると記載された。当技術分野で記載されている幾つかのIL系の電解質は、電解質中のポリスルフィドの溶解を抑制し、カソード材料の損失を効果的に回避するので、性能が向上する。そのような例には、非特許文献2が含まれ、これには、リチウム塩 $\text{LiTFSI}$ とIL(N-メチル-N-プロピルピロリドン)TFSIとからなる電解質が記載されている。この電解質はサイクル寿命と容量を改善すると報告されている。第2の例は、非特許文献3に見出される。この参考文献は、性能改善のために試験された、ILと共にリチウム塩からなる様々な電解質を記載している。IL電解質を多く提供してもシャトル効果をうまく防ぐことはできず、 $\text{Li}$ イオン輸送を最大化し、長鎖ポリスルフィドに関連する欠点を最小化するためには、ILの慎重な選択を行わなければならないと結論づける。新しいILの開発は、電池の開発においてだけでなく、ガス貯蔵及び取扱い、医薬品開発及び太陽エネルギー変換とは異なる他の技術分野においても、研究の活発な分野である(例えば、特許文献2参照)。

【0010】

上記の有機溶媒系又はイオン液体系の電解質に見られる添加成分は、典型的には、例えば、 $\text{LiNO}_3$ 又は $\text{P}_2\text{S}_5$ 等の添加剤である。これらの添加剤は、より効果的で安定した固体電解質界面を誘導することによって、 $\text{Li}$ -硫黄電池のサイクル寿命を延ばすと報

10

20

30

40

50

告されている。

【0011】

特許文献3は、リチウム硫黄電池用の電解質に関し、電解質は、アンモニウム、ホスホニウム、又はスルホニウムカチオン及びスルフィドアニオンから誘導されたイオン液体を含む。電解質がリチウム塩を含んでもよいことも言及されている。

【0012】

上記の点を考慮すると、容量、サイクル寿命、及びコストの点で改善された電解質を特徴とする新しいリチウム - 硫黄電池は、次世代エネルギー貯蔵装置の開発における大きな前進を表すであろう。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第2014170459号明細書

【特許文献2】欧州特許第2572402号明細書

【特許文献3】国際公開第2015193293号

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Chang et al. "Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery", J. Power Sources 2002, vol. 112, pp. 452 - 460

20

【非特許文献2】Yang et al. "Effect of cations in ionic liquids on the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries", Science China (Chemistry) 2014, vol. 57, pp. 1564 - 1569

【非特許文献3】Park J - W et al. "Ionic liquid electrolytes for lithium-sulfur batteries", J. Phys. Chem. C. 2013, vol. 117, pp. 20531 - 20541

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明者らは、驚くべきことに、スルフィド / ポリスルフィドイオン液体と、有機カチオン、リチウム塩、有機溶媒、及び任意に少なくとも1つの添加剤と、を含む電解質が、リチウム - 硫黄電池で使用するために当分野で見出された電解質より優れた性能をもたらすことを見出した。

【0016】

本発明の電解質に含まれるイオン液体は、カソードの活物質の損失を回避するための正しい特性を有し、同時にリチウムイオンの拡散速度の低下を回避するために所望の粘度を提供する。従って、この電解質は、リチウム - 硫黄電池についての先行技術において見出されるものに対する有望な改良を表す。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

従って、本発明の第1の態様は、少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの非水溶媒、及び式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物を含むイオン液体を含む電解質であり、ここで、Mは有機カチオンであり、mは1から16の整数であり、yは2Mの正電荷を中和するのに必要な化学量論を示す整数であり、好ましくは、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、モル比で1 : 1.01 ~ 1 : 15のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素

50

状硫黄とを含む。

【0018】

下記の実験データに見られるように、そして予想されたものとは異なり、良好なサイクル寿命と高容量の両方に関する特性が同時に達成され、従って、Yangら（同上）によって開示されたイオン液体等の当分野で見出された他のイオン液体、あるいは従来の液体有機電解質と比較した場合、改善を表す。比較から分かるように、米国特許第2014170459号明細書（同上）に開示されている電解質は、従来技術で報告されている他のものよりも30～50%高い安定した比容量で40～50サイクルの充電/放電のサイクル寿命を報告し、これに対して、本発明の電解質は、同様の容量での約100のサイクル寿命を報告し、即ち寿命が2倍に延長され、電気自動車等の機器に実装された場合に大きな改善を表す成果である。

10

【0019】

更に、共有結合されたSを有する電解質を飽和させるために当該技術分野で使用されている有機硫黄化合物とは異なり、本発明で使用されるイオン液体は、スルフィド/ポリスルフィドを含まないアニオンとして硫黄を含む。有利には、それは、リチウムの量を増やすことなく電解質中のスルフィドの量を増やすことを可能にする。注目すべきことに、本発明の電解質の更なる利点は、それが硫黄1グラム当たりの比エネルギー密度を改善し、また必要とされる電解質の量を減らし、従って、フルシステムの最終エネルギー密度に影響を及ぼすことを伴うので、貯蔵エネルギーの低コストである。

20

【0020】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様の電解質を調製する方法であり、a)少なくとも1つの非水溶媒にイオン液体を溶解する工程と、b)工程a)の得られた溶液に硫黄を添加する工程と、c)工程b)の結果物に少なくとも1つのリチウム塩を添加する工程と、d)任意に、工程c)の結果物に少なくとも1つの添加剤を添加する工程と、e)電解質を得るために適当な時間攪拌する工程と、を含む。

【0021】

本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様による電解質を含むリチウム-硫黄電池である。

【0022】

本発明の第4の態様は、電子機器、消費者用機器、及び輸送機器における本発明の第3の態様による電池の使用である。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】様々な濃度での、1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム有機カチオン系のスルフィド/ポリスルフィドイオン液体電解質含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

【図2】2.5重量%での、1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム有機カチオン系のスルフィド/ポリスルフィドイオン液体電解質含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

【図3】10重量%での、N-アルキル-N-アルキルピロリジニウム有機カチオン系/ポリスルフィドスルフィドイオン液体電解質含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

40

【図4】1:10及び1:4の $M_2S_y$ スルフィド/硫黄モル比の、ポリスルフィドイオン液体電解質が2.5重量%での1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム有機カチオン系/ポリスルフィドイオン液体電解質含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

【図5】1:10及び1:4の $M_2S_y$ スルフィド/硫黄モル比の、ポリスルフィドイオン液体電解質が9.0重量%での1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム有機カチオン系/ポリスルフィドイオン液体電解質の含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

50

【図6】1:10の $M_2S_y$ スルフィド/硫黄モル比の、ポリスルフィドイオン液体電解質が2.5重量%及び9.0重量%での1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム有機カチオン系の/ポリスルフィドイオン液体電解質の含有電池のC/10でのサイクリング試験である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

理解のために、以下の定義が含まれ、明細書、特許請求の範囲、及び図面を通して適用されると予想される。

【0025】

本明細書で使用される「イオン液体」という用語は、比較的低温( $<100$ )で液体状態にある塩を指す。イオン液体種は、多量のイオン、従って小さい電荷密度によって構成されており、それらの対応物との弱いクーロン相互作用をもたらす。低い融解温度、極僅かな蒸気圧及び高いイオン伝導性等の特性は、この異例の性質から生じる。本発明において、用語「イオン液体」はまた、共有結合(PIL-ポリマー/重合イオン液体又はポリ(イオン液体))又は非共有結合(イオン液体種又はイオン液体種中の重合性モノマーとのポリマーブレンド)によって得られるIL系のポリマーシステムを指す。

10

【0026】

PILSという用語は、各繰り返し単位中に(上で定義したような)イオン液体種を有する特別な種類の高分子電解質を指す。従って、カチオン性又はアニオン性中心はポリマー鎖中の繰り返し単位に拘束される。IL種は室温付近で液体状態にあるが、PILは実際ほとんどの場合固体であり、イオン液体種の固有の性質と高分子構造の柔軟性及び性質とを組み合わせていることは注目に値する。異なる種類のコポリマー(ランダム、交互、ブロック)及び枝構造、樹状構造、又は分岐構造等の高分子構造が潜在的に可能である。これは、カチオン、アニオン、並びに異なるポリマー骨格及び構造間の全ての潜在的な組み合わせのために合成され得るPILの数を非常に多くする。PILは2つの基本的な方法で合成できる。

20

【0027】

- 従来のラジカル重合及び制御ラジカル重合、開環メタセシス重合、段階成長重合、並びに化学的又は電気化学的酸化重合等の当業者に公知の任意の重合技術によるILモノマーの直接重合。これらのポリマーのほとんどは従来のラジカル重合を用いて合成されてきた。例としては、ビニル系、スチレン系、(メタ)アクリル系及び(メタ)アクリルアミド、エチレングリコール、ビニルエーテル、並びにノルボルネンモノマーが挙げられる。

30

【0028】

原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加フラグメンテーション連鎖移動重合(RAFT)、開環重合、及び開環メタセシス重合法等の現代の重合方法によって合成されたPILの例には、ビニル系、アクリル系、スチレン系ILモノマーが含まれる。直鎖状ホモポリマーに加えて、架橋PILネットワークはラジカル重合法によって合成されてきた。例には、イミダゾリウムジアクリレート並びにジスチレン及びビニルモノマー等の2又は3官能アクリル又はスチレンILモノマーと、テトラアルキルアンモニウム2官能スチレンモノマーと、液晶トリアクリレートイミダゾリウムモノマーとが含まれる。

40

【0029】

- 骨格中にカチオンを有するPILの他の例もまた、段階成長重合法又は重縮合重合法によって合成されてきた。例としては、ポリ(アルキルイミダゾリウム)又はポリ(アルキルピリジニウム)、ジハライドとジミダゾール又はジピリジン分子との直接四級化によるポリマー、イオン性ポリオレフィン、ジアリルイミダゾリウムIL誘導体、及びイミダゾリウム官能性ポリイミドが挙げられる。

【0030】

- PILは化学的又は電気化学的酸化重合によっても合成されてきた。例としては、ピロール又はチオフェンモノマーが挙げられる。イオン液体種を有する分子による既存のポリマーの化学修飾。例としては、イミダゾリウム系のPIL、又は(ポリスチレン-プロ

50



ック - ポリ ( クロロメチルスチレン ) コポリマー ( P S - b - P C M S ) 等のジブロック  
コポリマーが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

イオン液体種とのポリマーブレンドという用語は、最初にポリマーが合成され、続いて適切な溶媒中で I L 種とブレンドされて均質な混合溶液を形成し、次にそれが予め設計された形状に成形され、そして乾燥して溶媒を除去して I L を固化させる混合を指す。使用されるポリマー材料は、ホモポリマー、コポリマー、炭化水素ポリマー、及びブロックコポリマーを含む。これらのポリマーの例は、ポリエチレンオキシド ( P E O )、ポリエチレン ( P E )、ポリプロピレン ( P P )、ポリ塩化ビニル ( P V C )、ポリアクリロニトリル ( P A N )、ポリ ( メチルメタクリレート ) ( P M M A )、ポリビニルアルコール ( P V A )、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリ ( フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン ) ( P V d F - H F P )、ポリ ( トリメチレンカーボネート ) ( P T M C )、ポリエチレングリコール ( P E G )、ポリプロピレングリコール ( P P G )、ポリカプロラクトン ( P C L ) である。

10

【 0 0 3 2 】

イオン液体種における重合性モノマーという用語は、I L 種及び全ての反応物 ( ビニルモノマー及びその場重合用の開始剤、グリコールモノマー及び架橋反応用の架橋剤 ) が重合又は架橋を引き起こす前に混合される合成を指す。ビニルモノマーの例は、メチルメタクリレート ( M M A )、アクリロニトリル ( A N )、酢酸ビニル ( V A )、スチレン ( S T )、H E M A、メチルアクリレート ( M A )、及びアクリルアミド ( A A M ) である。グリコールモノマーの例は、とりわけ当業者に知られている P E G、P P G である。

20

【 0 0 3 3 】

本明細書で使用される「非水溶媒」という用語は、溶質が溶解し得る水以外の任意の液体を指す。

【 0 0 3 4 】

上述のように、本発明の第 1 の態様は、少なくとも 1 つのリチウム塩、少なくとも 1 つの非水溶媒、及び式  $I : M_2 S_y / M_2 ( S_m )_y$  の化合物を含むイオン液体を含む電解質であり、ここで、M は有機カチオンであり、m は 1 から 16 の整数であり、y は 2 M の正電荷を中和するのに必要な化学量論を示す整数であり、好ましくは、式  $I : M_2 S_y / M_2 ( S_m )_y$  の化合物は、モル比で 1 : 1 . 0 1 ~ 1 : 1 5 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む。

30

【 0 0 3 5 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体は非ポリマーイオン液体である。

【 0 0 3 6 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体はポリマーイオン液体である。

【 0 0 3 7 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体はポリマーイオン液体であり、ポリマーイオン液体は、従来のラジカル重合及び制御ラジカル重合、開環メタセシス重合、段階成長重合、並びに化学的又は電気化学的酸化重合等の当業者に公知の任意の重合技術によるイオン液体モノマーの直接重合によって得ることができる。

40

【 0 0 3 8 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体はポリマーイオン液体であり、ポリマーイオン液体は、イオン液体種を有する分子を用いて既存のポリマーを化学修飾することによって得ることができる。

【 0 0 3 9 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体はポリマーブレンドに關与する非ポリマーイオン液体であり、イオン液体種は、適切な溶媒中でポリマーとブレンドされ、均質な混合溶液を形成し、次に予め設計された形状に成形され、そして乾燥して溶媒を除去して I L を固化させる。

50

## 【 0 0 4 0 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体は、重合又は架橋を引き起こす前に、イオン液体種が重合性モノマー及び全ての反応物（ビニルモノマー及びその場合重合用の開始剤）と混合される非ポリマーイオン液体である。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、イオン液体は、非ポリマーイオン液体とポリマーイオン液体との混合物である。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 1.001 \sim 1 : 30$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

10

## 【 0 0 4 3 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 1.01 \sim 1 : 20$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 1.01 \sim 1 : 15$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

## 【 0 0 4 5 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 2 \sim 1 : 18$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

20

## 【 0 0 4 6 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 2 \sim 1 : 10$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 5 \sim 1 : 15$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

30

## 【 0 0 4 8 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で  $1 : 7 \sim 1 : 10$  のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して  $0.01 \sim 40$  重量%（重量）を表す。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して  $0.1 \sim 20$  重量%（重量）を表す。

40

## 【 0 0 5 1 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して  $0.1 \sim 15$  重量%（重量）を表す。

## 【 0 0 5 2 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して  $0.1 \sim 10$  重量%（重量）を表す。

50

す。

【 0 0 5 3 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 0 . 1 ~ 9 重量 % (重量) を表す。

【 0 0 5 4 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 1 ~ 1 5 重量 % (重量) を表す。

【 0 0 5 5 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 1 ~ 1 0 重量 % (重量) を表す。

10

【 0 0 5 6 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 1 ~ 9 . 5 重量 % (重量) を表す。

【 0 0 5 7 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 1 ~ 9 重量 % (重量) を表す。

【 0 0 5 8 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は電解液であり、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物は、電解質の総重量に対して 2 . 5 ~ 1 0 重量 % (重量) を表す。

20

【 0 0 5 9 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 0 1 ~ 1 : 3 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0 . 0 1 ~ 4 0 重量 % (重量) を表す電解質である。

【 0 0 6 0 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 0 1 ~ 1 : 3 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0 . 1 ~ 2 0 重量 % (重量) を表す電解質である。

30

【 0 0 6 1 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 0 1 ~ 1 : 3 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 1 5 重量 % (重量) を表す電解質である。

【 0 0 6 2 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 0 1 ~ 1 : 3 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2 . 5 ~ 1 0 重量 % (重量) を表す電解質である。

40

【 0 0 6 3 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 1 ~ 1 : 2 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0 . 0 1 ~ 4 0 重量 % (重量) を表す電解質である。

【 0 0 6 4 】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1 . 0 1 ~ 1 : 2 0 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫

50

黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 20 重量% (重量) を表す電解質である。

【0065】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 20 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 15 重量% (重量) を表す電解質である。

【0066】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 20 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2.5 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

10

【0067】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 15 重量% (重量) を表す電解質である。

【0068】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

20

【0069】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄のモル比を含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 9.5 重量% (重量) を表す電解質である。

【0070】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 1.01 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 9 重量% (重量) を表す電解質である。

30

【0071】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 18 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.01 ~ 40 重量% (重量) を表す電解質である。

【0072】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 18 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 20 重量% (重量) を表す電解質である。

40

【0073】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 18 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 15 重量% (重量) を表す電解質である。

【0074】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 18 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを

50

含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2.5 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

【0075】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

【0076】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

10

【0077】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 2 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2.5 から 10 重量% (重量) を表す電解質である。

【0078】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 5 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.01 ~ 40 重量% (重量) を表す電解質である。

20

【0079】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 5 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 20 重量% (重量) を表す電解質である。

【0080】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 5 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 15 重量% (重量) を表す電解質である。

30

【0081】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 5 ~ 1 : 15 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2.5 ~ 10 重量% (重量) を表す電解質である。

【0082】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 7 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.01 ~ 40 重量% (重量) を表す電解質である。

40

【0083】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 7 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 0.1 ~ 20 重量% (重量) を表す電解質である。

【0084】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式  $I : M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 7 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを

50

含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 1 ~ 15 重量 % (重量) を表す電解質である。

【0085】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、モル比で 1 : 7 ~ 1 : 10 のスルフィド  $M_2 S_y$  と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、電解質は、式 I :  $M_2 S_y / M_2 (S_m)_y$  の化合物が、電解質の総重量に対して 2 . 5 ~ 10 重量 % (重量) を表す電解質である。

【0086】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が少なくとも 1 つの正電荷を帯びている電解質である。

10

【0087】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が 2 つの正電荷を帯びている電解質である。

【0088】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が 3 つの正電荷を帯びている電解質である。

【0089】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が 4 つの正電荷を帯びている電解質である。

【0090】

本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が 5 つの正電荷を帯びている電解質である。

20

【0091】

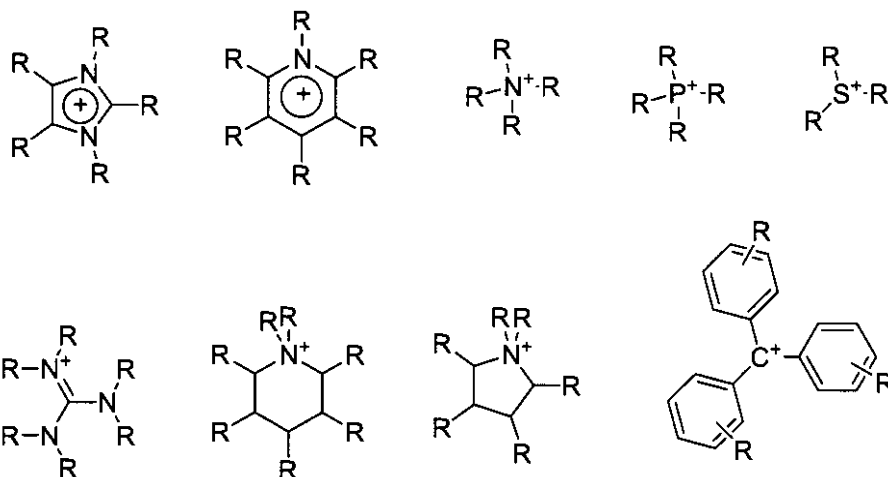
本発明の第 1 の態様の特定の実施形態では、電解質は、M が  $N^+$ 、 $C^+$ 、 $P^+$ 、 $S^+$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの帯電した原子を含む電解質である。

【0092】

本発明の第 1 の態様の特定の実施の形態では、電解質は、M が

【化 1】

30



40

からなる群から選択される式を有する有機カチオンである電解質である。

【0093】

式中、置換基 R は、同一であるか又は異なり、

( i )  $C_1 - C_{30}$  アルキル、 $C_1 - C_{30}$  アルコキシ、 $C_1 - C_{30}$  アルキルスルフィド、 $C_3 - C_{12}$  シクロアルキル、 $C_1 - C_{12}$  ヘテロシクリル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_1 - C_{12}$  ヘテロアリール、アル

50

キルアリアル、アルキルヘテロアリアル、アルキルシクリル、アルキルヘテロシクリル、  
 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-$ 、 $\text{Ph}_2\text{P}-$ 、 $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})-$ 、 $\text{Me}_2\text{P}-$ 、 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-$ 、 $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-$ 、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$ 、 $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-$ 、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、  
 $\text{HSO}_3(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{HCO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{FSO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、  
 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び $\text{C}_1-\text{C}_6$ ヒドロキシアルキル  
 からなる群から選択され、ここで、 $n$ は1から48の値を有する整数である。

10

## 【0094】

注目すべきことに、 $\text{HCO}_2(\text{CF}_2)_n-$ のような式によって、本明細書では、 $-\text{CF}_2-$ の $n$ 個の繰り返しの鎖に共有結合した $\text{HCO}_2$ 基が理解される。従って、例えば、式 $\text{HCO}_2(\text{CF}_2)_5-$ は、 $\text{HCO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ と表すこともできる。

## 【0095】

(ii) Rはポリマー鎖、直鎖、分岐、又は架橋の一部であり、

## 【0096】

ここで、2つの隣接する置換基 R は対を成して互いに結合して、多環式環システムを形成してもよい。

20

## 【0097】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、有機カチオンが、ビリジニウム、イミダゾリウム、ジアルキルイミダゾリウム、トリアルキルイミダゾリウム、ジアルキルピロリジニウム、モノ又はジアルキルビリジニウム、トリアルキルスルホニウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、オキサジアゾリウム、トリアゾリウム、ペリジニウム、ピラゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、トリアジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、カルバゾリウム、インドリウム、第四級アミン、第四級ホスホニウム、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される電解質である。

## 【0098】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は任意に少なくとも1つの添加剤を含み、少なくとも1つの添加剤は、 $\text{LiNO}_3$ 、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、ギ酸プロピル(PF)、メチルギ酸(MF)、トルエン、キシレン又は酢酸メチル(MA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、アリルエチルカーボネート(AEC)、五硫化二リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )、フッ素化エーテル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

30

## 【0099】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つの添加剤が0.05~6Mの濃度を有する電解質である。

40

## 【0100】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つの添加剤が0.1~2Mの濃度を有する電解質である。

## 【0101】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つの添加剤が0.1~0.5Mの濃度を有する電解質である。

## 【0102】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩が、一般に $\text{LiTFSI}$ と呼ばれるビス(トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム)

50

( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、リチウムヘキサフルオロヒ化物( $\text{LiAsF}_6$ )、リチウムトリフルオロ-メタスルホン酸塩( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、リチウムビス(オキサレート)ボレート( $\text{LiBOB}$ )、リチウムオキサリルジフルオロホウ酸塩( $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ )、 $\text{Li}$ -フルオロアルキル-ホスフェート( $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ )、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド( $\text{LiBETI}$ )、イオン液体リチウム塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される電解質である。

#### 【0103】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩が0.01~10Mの濃度を有する電解質である。

10

#### 【0104】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩が0.1~3.0Mの濃度を有する電解質である。

#### 【0105】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩が0.1~2.0Mの濃度を有する電解質である。

#### 【0106】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩が0.1~1.0Mの濃度を有する電解質である。

20

#### 【0107】

本発明の第1の態様の特定の実施形態では、電解質は、少なくとも1つの非水溶媒が、1,3-ジオキソラン(DOL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(PEGDME)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(DEGDBE)、2-エトキシエチルエーテル(EEE)、スルホン、スルホラン、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2Me-THF)、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)アセトニトリル(AN)、アジボニトリル(AN)、グルタロニトリル、酢酸エチル(EA)、ギ酸プロピル(PF)、ギ酸メチル(MF)、トルエン、キシレン又は酢酸メチル(MA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、アリルエチルカーボネート(AEC)、フッ素化エーテル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される電解質である。

30

#### 【0108】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $\text{M}_2\text{S}_y / \text{M}_2(\text{S}_m)_y$ の化合物が、モル比で1:1.001~1:30のスルフィド $\text{M}_2\text{S}_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $\text{M}_2\text{S}_y / \text{M}_2(\text{S}_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5~10重量%(重量)を表す電解質であり、更に少なくとも1つの添加剤は $\text{LiNO}_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $\text{LiTFSI}$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

40

#### 【0109】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $\text{M}_2\text{S}_y / \text{M}_2(\text{S}_m)_y$ の化合物が、モル比で1:1.01~1:20のスルフィド $\text{M}_2\text{S}_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $\text{M}_2\text{S}_y / \text{M}_2(\text{S}_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5~10重量%(重量)を表す電解質であり、更に少なくとも1つの添加剤は $\text{LiNO}_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $\text{LiTFSI}$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

#### 【0110】

50



本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、モル比で1：2～1：18のスルフィド $M_2S_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5～10重量%（重量）を表す電解質であり、更に少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

【0111】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、モル比で1：5～1：15のスルフィド $M_2S_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5～10重量%（重量）を表す電解質であり、更に少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

10

【0112】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、モル比で1：7～1：10のスルフィド $M_2S_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5～10重量%（重量）を表す電解質であり、更に少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

20

【0113】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、モル比で1：7～1：10のスルフィド $M_2S_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5～10重量%（重量）を表す電解質であり、更にMは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムであり、少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

【0114】

本発明の第1の態様の特定の実施の形態では、電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、モル比で1：7～1：10のスルフィド $M_2S_y$ と添加元素状硫黄とを含む電解質であり、また電解質は、式I： $M_2S_y / M_2(S_m)_y$ の化合物が、電解質の総重量に対して2.5～10重量%（重量）を表す電解質であり、更にMはN-アルキル-N-アルキルピロリドニウムであり、少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ であり、少なくとも有機溶媒はDOLとDMEとの混合物である。

30

【0115】

上述したように、本発明の第2の態様は、上記で定義したような電解質を調製する方法であり、a) 少なくとも1つの非水溶媒にイオン液体を溶解する工程と、b) 工程a)の得られた溶液に硫黄を添加する工程と、c) 工程b)の結果物に少なくとも1つのリチウム塩を添加する工程と、d) 任意に、工程c)の結果物に少なくとも1つの添加剤を添加する工程と、e) 電解質を得るために適当な時間攪拌する工程と、を含む。

40

【0116】

本発明の第2の態様の特定の実施形態では、工程e)において、攪拌は少なくとも12時間である。

【0117】

本発明の第2の態様の特定の実施形態では、工程a)において、非水溶媒はDMEとDOLとの混合物であり、工程d)において、少なくとも1つの添加剤は $LiNO_3$ であり、工程c)の少なくとも1つのリチウム塩は $LiTFSI$ である。

【0118】

50

本発明の第2の態様の特定の実施形態では、工程b)において、スルフィド対硫黄の最終比が1:10となるように硫黄を添加する。

【0119】

本発明の第2の態様の特定の実施形態では、工程a)において、非水溶媒は、1:1の比のDMEとDOLとの混合物である。

【0120】

本発明の第2の態様の特定の実施形態では、工程は、a)イオン液体を、磁気攪拌で、1:1の比のDMEとDOLとの混合物である非水溶媒に溶解する工程と、b)スルフィドと硫黄の最終比が1:10になるように、工程a)の結果物に磁気攪拌で硫黄を添加する工程と、c)少なくとも1つのリチウム塩を工程b)の結果物に添加する工程と、d)任意で、1つの添加剤を工程c)の結果に添加する工程と、e)磁気攪拌を少なくとも12時間維持する工程と、を含む。

10

【0121】

上述したように、本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様による電解質を含むリチウム-硫黄電池である。

【0122】

本発明の第3の態様の特定の実施形態では、電池は硫黄と炭素とを含むカソードを含む。

【0123】

本発明の第3の態様の特定の実施形態では、電池は、リチウム又はグラファイト又はシリコン、あるいはそれらの組み合わせを含むアノードを含む。

20

【0124】

明細書及び特許請求の範囲を通じて、「含む(comprise)」という用語及びその用語の変形は、他の技術的特徴、添加物、構成要素、又は工程を排除することを意図しない。更に、「含む(comprise)」という用語及びその変形は、「からなる」という用語を包含する。本発明の更なる目的、利点、及び特徴は、説明を検討することにより当業者に明らかになるか、又は本発明の実施によって習得されるであろう。以下の実施例は説明のために提供され、本発明を限定するものではない。更に、本発明は、本明細書に記載の特定の実施形態及び好ましい実施形態の全ての可能な組み合わせを包含する。

30

【実施例】

【0125】

A)材料及び装置

【0126】

元素状硫黄(99.5%)はSigma-Aldrichから購入したが、硫化ナトリウム9水和物( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、98%)、メタノール(合成グレード)、及びアセトニトリル(HPLCグレード)はScharlalabから購入した。N-ブチル-N-メチルピロリジニウムクロリド(98%)及び1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(98%)は、Solvionic社から提供した。超純水(18MΩ·cm<sup>-1</sup>)はMillipore装置から得た。

40

【0127】

電解質溶媒、1-3-ジオキソラン(DOL、電池グレード)、及びジメトキシエタン(DME、電池グレード)は、BASF社から提供され、更に分子ふるい(3µm、Sigma-Aldrich)で処理して水分レベルを20ppm未満に保ち、Hydranal-Coulomat AG反応物を使用して、Schott InstrumentsからのKarl Fischer TitroLine KFトレース装置によって測定された。分子ふるいをアセトンで数回すすぎ、続いて、それらを使用する前に200°Cで6時間アニールしたことに注意しなければならない。リチウム塩、LiTFSI(99%)、及びLiNO<sub>3</sub>(Fluka 98.0%)は、それぞれAcros-Organics社及びFluka社から入手した。

50

## 【0128】

イオン液体の合成には、ロータリエバポレータ (HEIDOLPH、Laborota 4000eco) 及び凍結乾燥装置 (Cryodos-50、IMA-TELESTAR) を使用した。最後に、サイクル試験による電池の電気化学的特徴付けは、Basytec CTS システム (BASYTEC GMBH) を用いて行われた。

## 【0129】

## 1. - スルフィドイオン液体合成

## 【0130】

本発明のスルフィドイオン液体 (IL) の合成は、クロライドイオン液体と  $\text{Na}_2\text{S}$  との間のアニオン交換を誘導することによって行われた。2つの異なるイオン交換経路による本発明の2つのスルフィドイオン液体の合成が示される (いずれかの経路又は他の経路を本発明の任意のイオン液体合成に使用することができる。 )。

## 【0131】

・凍結乾燥経路: 250 mL の丸底フラスコに 30 mL の超純水中に N - ブチル - N - メチルピロリジニウムクロリドイオン液体と  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の等モルの水溶液を用意した。次に、溶解物を液体窒素中で凍結し、高真空ポンプに接続して昇華により水を除去し、淡黄色の固体を得た。続いて、 $\text{NaCl}$  が溶解しない冷アセトニトリルでスルフィドイオン液体を抽出した。白っぽい固体 ( $\text{NaCl}$ ) を濾過により除去し、液相をロータリエバポレータに入れて 30 でアセトニトリルを除去した。アセトニトリルが完全に除去されると、スルフィドイオン液体が得られた。

## 【0132】

・ロータリエバポレータ経路: まず、合成グレードのメタノールに  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を浸し、 $\text{H}_2\text{O}$  を除去するために 40 で回転蒸発された。この手順を 3 回繰り返した。続いて、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライドイオン液体を、 $\text{Na}_2\text{S}$  及び 30 mL のメタノールに対して等モル比で加えた。混合物を 30 で回転蒸発させた。イオン交換は、ロータリエバポレータにおいて液相除去中に行われたことに留意しなければならない。メタノールが完全に除去されると、スラリーを冷凍庫で冷却した。スルフィドイオン液体を冷たいアセトニトリルに溶解することによって抽出した。残った白い固体 ( $\text{NaCl}$ ) を濾過により除去し、液相をロータリエバポレータに入れて 30 でアセトニトリルを除去した。アセトニトリルが完全に除去されると、スルフィドイオン液体が得られた。

## 【0133】

凍結乾燥又はロータリエバポレータ経路のいずれかから得られた物質を、微量の溶媒 (アセトニトリル及びメタノール) 又は水分等の不純物が溶解しているがイオン液体は溶解していない酢酸エチルに浸漬することによって更に精製した。従って、大部分の酢酸エチル相を手動で除去することができ、イオン液体中に残っている微量の酢酸エチルは、30で一晩、真空ライン内で容易に乾燥させることができる。

## 【0134】

## 2. - 電解質の用意

## 【0135】

本発明のポリスルフィドイオン液体系の電解質を用意するために、次の手順に従った。

## 【0136】

電解質中のイオン液体の割合は、スルフィドイオン液体及び硫黄の溶解から形成される電解質中のポリスルフィドイオン液体の量をいう。従って、スルフィドイオン液体 / 硫黄のモル比を定義する必要がある。ここでは、スルフィド / 硫黄のモル比が 1 : 10 の 10 重量%ポリスルフィドイオン液体電解質についての手順を説明する。最初に、0.121 g の N - ブチル - N - メチルピロリドンスルフィドを 2 mL のジオキソラン : ジメトキシエタン (1 : 1) 体積に溶解し、材料が溶解するまで磁石で攪拌し続けた。次に、0.122 g の硫黄を添加し、そして活発に磁石で攪拌し続けた。最後に、0.044 g の  $\text{LiNO}_3$  (0.32 M) 及び 0.218 g の  $\text{LiTFSI}$  (0.38 M) 塩を添加した。電

解質を少なくとも24時間磁石撈拌下に保ち、長いポリスルフィド鎖形成を誘導した。

【0137】

### 3. - 材料及び電極処理

【0138】

カソード複合体を用意するために、元素状硫黄 (Sigma-Aldrich、100メッシュ粒径) 及びカーボンブラック (Ketjenblack EC-600JD、AkzoNobel) を300rpmで3時間ボール粉碎した (Restch、PM100)。混合物をアルゴン条件下で150℃で6時間加熱し、次に温度を300℃に上げ、3時間保持して炭素球の外側表面上の余分な硫黄を気化させ、完全に孔の中に拡散させた。室温に冷却した後、硫黄-炭素複合体が得られた。

10

【0139】

カソードは、硫黄-炭素複合体、導電性カーボンブラック (Super C45、Timcal) 及びポリフッ化ビニリデン (PVDF、BASF) を60:30:10の重量比で混合し、溶媒としてN-メチルピロリドン (NMP、Sigma-Aldrich) を使用して用意した。得られたスラリーをドクターブレード法を用いてアルミホイル上に流延し、60℃で2時間乾燥した。

【0140】

電気化学電池は2025コイン型電池として用意され、用意されたカソード、ポリエチレンセパレータ (Celgard 2500)、前述したように用意された電解質、及び負極としてリチウム箔 (Rockwoodリチウム) を使用して、乾燥室で組み立てた。

20

【0141】

### B) 結果

【0142】

### 4. - 電気化学試験

【0143】

電気化学試験は、BASYTEC (ドイツ) バッテリーサイクラーを使用して、バッテリーサイクラー Basytec CTS システム (BASYTEC GMBH、ドイツ) を使用し、Li/Li<sup>+</sup> に対して1.7V~2.6Vの電位範囲で実施した。電池を、C/10の充電及び放電速度 (1C = 1,672mA g sulfur - 1) でサイクルした。全ての電気化学実験は安定した環境条件下で行われた。

30

【0144】

図1は、1:10のスルフィド/硫黄モル比で、ポリスルフィドイオン液体電解質を10重量%及び2.5重量%含有する電解質を有する電池を示し、有機カチオンは1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウムである。C/10でのサイクル試験において得られた結果は、硫化物ポリスルフィド系のIL電解質を含有する電池が、IL含有量を増加させると、電池の比容量を改善することを実証している。

【0145】

図2は、1:10のスルフィド/硫黄モル比で、ポリスルフィドイオン液体電解質を2.5重量%含有する電解質のサイクル試験を示し、有機カチオン1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウムを使用する。見られるように、サイクル寿命の改善が観察され、電池の比容量を約1300mAh g sulfur - 1に維持している。更に、硫化物ポリスルフィド系のILの添加は、ILを含まない電解質に対して40%という技術の比容量を増加させ、サイクル寿命を100サイクルまで維持する。

40

【0146】

一方、図3は、1:10スルフィド/硫黄モル比で、10重量%ポリスルフィドイオン液体電解質を用いて、C/10の速度で試験されたN-アルキル-N-アルキルピロリジニウム有機カチオンを含むイオン液体を有する電池を示す。観察され得るように、電解質配合物中にこのイオン液体を含有する電池の比容量は、ILを含まない電解質よりも高く、図2においても観察され得るように、サイクル寿命を100サイクルまで維持する。

【0147】

50

図4は、1 : 10及び1 : 4のスルフィド / 硫黄モル比で、スルフィド / ポリスルフィドイオン液体電解質を2 . 5重量%含有する電解質を使用する容量 (mA・h / g) 対サイクル寿命を示し、有機カチオンは1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムである。C / 10でのサイクル試験において得られた結果は、硫化物ポリスルフィド系のIL電解質を含有する電池が、 $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄モル比を増加させると、電池の比容量を改善することを実証している。

【0148】

図4に見られるように、それは、 $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄比が増加する場合、容量の増加に関して、添加剤の有益な効果の明白な証明として役立つ。このように、IL \_\_ 1 : 4 \_\_ 2 . 5重量%が標準電解質に対して僅かに増加しているという事実にもかかわらず、上限値に近い請求項の範囲内の電解質、IL \_\_ 1 : 10 \_\_ 2 . 5重量%は、容量の大幅な増加を示している。

10

【0149】

無IL = 900 mA h / g     $R(1 : 4) = 1000 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$      $R(1 : 10) = 1300 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$

【0150】

1 : 15より高い $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄比を有するイミダゾリウム系のイオン液体を含有する電解質は、成分の溶解度限界を超え、従って沈殿物の存在をもたらす。

【0151】

図5は、1 : 10及び1 : 4の $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄モル比で、スルフィド / ポリスルフィドイオン液体電解質を9 . 0重量%含有する電解質を使用する容量 (mA・h / g) 対サイクル寿命を示し、有機カチオンは1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムである。C / 10でのサイクル試験において得られた結果は、硫化物ポリスルフィド系のIL電解質を含有する電池が、 $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄モル比を増加させると、電池の比容量を改善することを実証している。

20

【0152】

図5から分かるように、容量 (mA・h / g) は、標準電解質に対して、 $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄比と共に増加し、また、比が上限に近い電解質 (IL \_\_ 1 : 10 \_\_ 9 . 0重量%) においてより高い。

【0153】

無IL = 900 mA h / g     $R(1 : 4) = 1110 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$      $R(1 : 10) = 1500 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$

30

【0154】

成分の溶解度限界を超えるので、請求項の範囲を越える電解質は含まない。

【0155】

図6は、1 : 10のスルフィド / 硫黄モル比で、スルフィド / ポリスルフィドイオン液体電解質を2 . 5重量%及び9 . 0重量%含有する電解質を使用する容量 (mA・h / g) 対サイクル寿命を示し、有機カチオンは1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムである。C / 10でのサイクル試験において得られた結果は、スルフィド / ポリスルフィド系のIL電解質を含有する電池が、 $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄モル比を増加させると、電池の比容量を改善することを実証している。

40

【0156】

図6に観察されるように、同じ $M_2S_y$  スルフィド / 硫黄比1 : 10の2つの電解質を比較すると、容量 (mA・h / g) 対サイクル寿命は、電解質中のイミダゾリウム系のILの割合 (重量%) と共に増加する。

【0157】

無IL = 900 mA h / g     $R(1 : 4) = 1300 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$      $R(1 : 10) = 1500 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$

【0158】

要約すると、これらの結果は、本発明の電解質がサイクル寿命及び容量に関して改善さ

50

れた特性を有することを示し、またその製造は、同じ電池容量を達成するためにより少ない量の材料を使用するので、コストを下げることも強調されるべきである。

【0159】

本出願に引用された参考文献

【0160】

Chang et al. "Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery", J. Power Sources 2002, vol. 112, pp. 452 - 460

10

【0161】

米国特許第2014170459号明細書

【0162】

Yang Y. et al. "Effect of cations in ionic liquids on the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries", Science China (Chemistry) 2014, vol. 57, pp. 1564 - 1569

【0163】

Park J - W et al. "Ionic liquid electrolytes for lithium-sulfur batteries", J. Phys. Chem. C. 2013, vol. 117, pp. 20531 - 20541

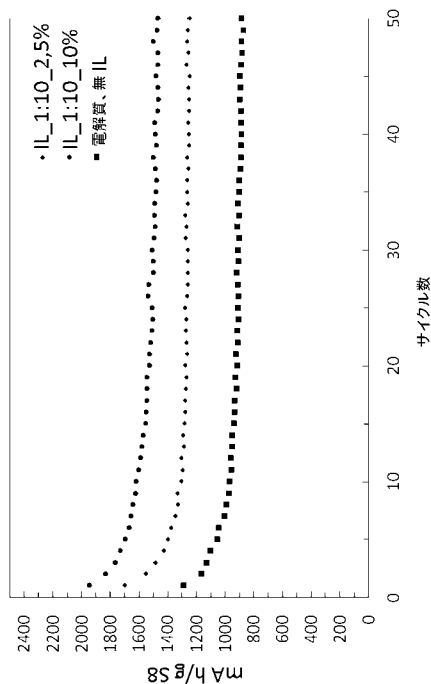
20

【0164】

欧州特許第2572402号明細書

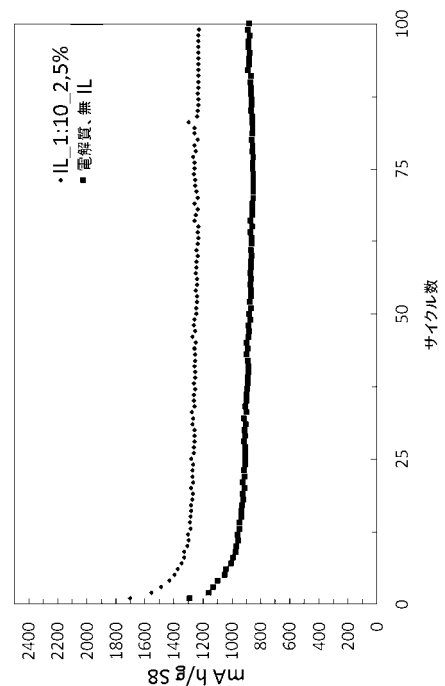
【図1】

FIG.1.



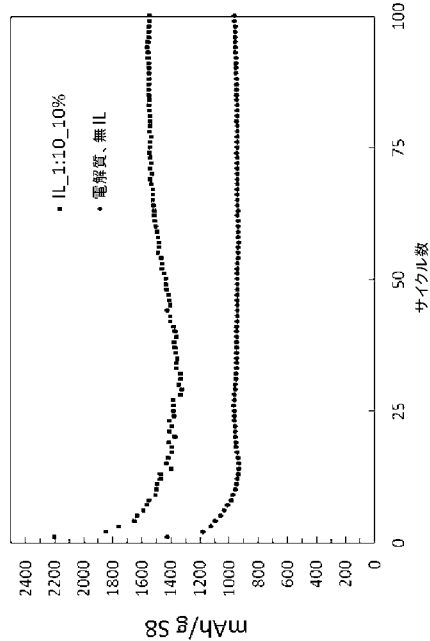
【図2】

FIG.2.



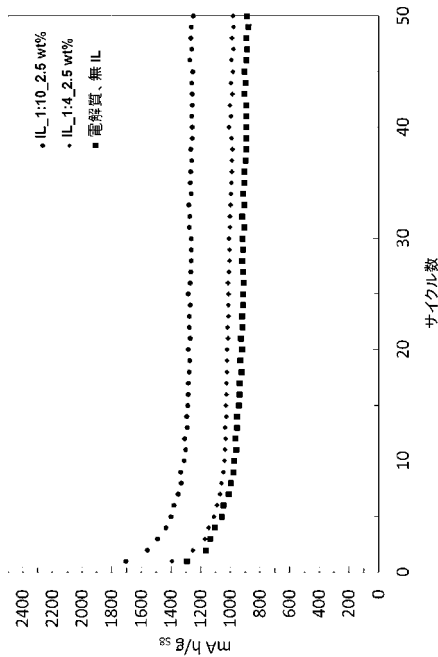
【 図 3 】

FIG.3.



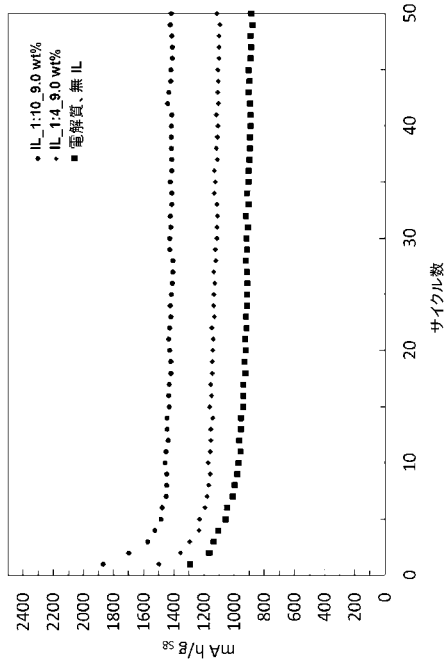
【 図 4 】

FIG.4.



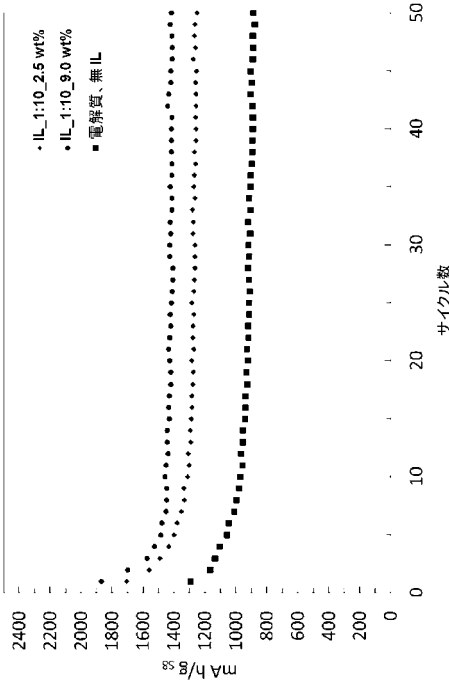
【 図 5 】

FIG.5



【 図 6 】

FIG.6



## 【 国際調査報告 】

## INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070476

<b>A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD</b>		
INV. H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568 H01M10/0569		
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.		
<b>B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA</b>		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)		
H01M		
Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES</b>		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	EP 2 572 402 A1 (FUNDACION CIDETEC [ES]; UNI JAUME I [ES]) 27 de marzo de 2013 (27.03.2013) Citado en la aplicación Todo el documento  -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos <input checked="" type="checkbox"/> Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo		
* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional	
01/09/2017	19/09/2017	
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional	Funcionario autorizado	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Koessler, Jean-Luc	
N° de fax	N° de teléfono	

Formulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (Enero 2015)



**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070476

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	<p>GONZÁLEZ-PEDRO VICTORIA ET AL: "Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO<sub>2</sub> using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 100, 28 de marzo de 2013 (28.03.2013) páginas 35-43, XP028544140, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.03.119            Todo el documento</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>WO 2015/193293 A1 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR]; U)            23 de diciembre de 2015 (23.12.2015)            Todo el documento</p> <p>-----</p>	1-15

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070476

EP 2572402	A1	27-03-2013	EP	2388853	A1	23-11-2011
			EP	2572402	A1	27-03-2013
			ES	2532103	T3	24-03-2015
			WO	2011144697	A1	24-11-2011
-----						
WO 2015193293	A1	23-12-2015	EP	3155684	A1	19-04-2017
			FR	3022399	A1	18-12-2015
			US	2017149090	A1	25-05-2017
			WO	2015193293	A1	23-12-2015
-----						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2017/070476

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568 H01M10/0569  
ADD.

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 practicable, 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.
A	<p>EP 2 572 402 A1 (FUNDACION CIDETEC [ES]; UNI JAUME I [ES]) 27 March 2013 (2013-03-27) cited in the application the whole document</p> <p>----- -/--</p>	1-15

☒ 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 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

1 September 2017

Date of mailing of the international search report

19/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Koessler, Jean-Luc

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2017/070476

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GONZÁLEZ-PEDRO VICTORIA ET AL: "Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO<sub>2</sub> using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 100, 28 March 2013 (2013-03-28), pages 35-43, XP028544140, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.03.119 the whole document</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>WO 2015/193293 A1 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR]; U) 23 December 2015 (2015-12-23) the whole document</p> <p>-----</p>	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2017/070476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2572402	A1	27-03-2013	EP 2388853 A1 23-11-2011
			EP 2572402 A1 27-03-2013
			ES 2532103 T3 24-03-2015
			WO 2011144697 A1 24-11-2011
-----			
WO 2015193293	A1	23-12-2015	EP 3155684 A1 19-04-2017
			FR 3022399 A1 18-12-2015
			US 2017149090 A1 25-05-2017
			WO 2015193293 A1 23-12-2015
-----			

## 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 4/40 (2006.01)</b>	H 0 1 M	4/40		
<b>H 0 1 M 4/587 (2010.01)</b>	H 0 1 M	4/587		
<b>H 0 1 M 4/36 (2006.01)</b>	H 0 1 M	4/36	A	

(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 ブラスケス マルティン, ホセ アルベルト  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ デ ミラモン  
、パルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 アザセタ ムニョス, エネコ  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 レオネット ボウベタ, オラッツ  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 テナ ザエラ, ラモン  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 ウルダンピレタ ゴンザレス, イドイア  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 ミゲル, オスカー  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9 , 1 9 6 , パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AK05 AL07 AL11 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM09 AM16 CJ08 DJ08 EJ04 HJ02  
5H050 AA01 BA16 CA11 CB08 CB11 CB12 DA10 EA08 EA10 EA24  
HA02