

(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2020-523733

(P2020-523733A)

(43) 公表日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/136 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/136	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 10/054 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/054	
<b>HO 1 M 10/0565 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0565	
<b>HO 1 M 4/133 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/133	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-565844 (P2019-565844)	(71) 出願人	518190776
(86) (22) 出願日	平成30年5月8日 (2018.5.8)		ナノテク インストゥルメンツ, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	令和1年11月28日 (2019.11.28)		Nanotek Instruments, Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/US2018/031524		アメリカ合衆国 オハイオ州 45404
(87) 国際公開番号	W02018/222349		, デイトン, マクックアヴェニュー 1240
(87) 国際公開日	平成30年12月6日 (2018.12.6)	(74) 代理人	110001302
(31) 優先権主張番号	15/612,497		特許業務法人北青山インターナショナル
(32) 優先日	平成29年6月2日 (2017.6.2)	(72) 発明者	ツァーム, アルナ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 オハイオ州 45066
(31) 優先権主張番号	15/612,537		, スプリングボロ, ピーキンロード 2749
(32) 優先日	平成29年6月2日 (2017.6.2)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 形状適合性のアルカリ金属-硫黄電池

## (57) 【要約】

(a) 約30体積%~約95体積%のカソード活物質(硫黄含有材料)と、溶媒に溶解されたアルカリ塩及び溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーを含有する5体積%未満~40体積%の第1の電解質と、約0.01体積%~約30体積%の導電性添加剤とを含有する準固体カソードであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約 $10^{-6}$  S/cm~約300 S/cmの導電率を有する、準固体カソードと、(b) アノードと、(c) アノードと準固体カソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータを含むアルカリ金属-硫黄セルであって、準固体カソードは、200  $\mu$ m~100 cmの厚さを有し、且つ10 mg/cm<sup>2</sup> 超の活物質質量装填量を有するカソード活物質を有する、アルカリ金属-硫黄セルが提供される。

【選択図】 図1(C)

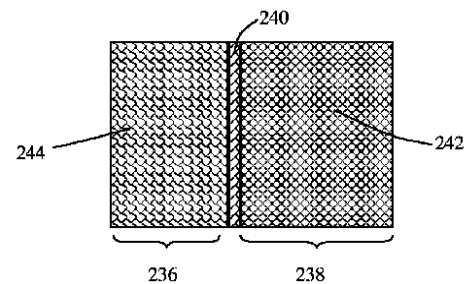


FIG. 1(C)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 30 体積% ~ 95 体積% の硫黄含有カソード活物質と、溶媒に溶解又は分散されたアルカリ塩及びイオン伝導ポリマーを含有する 5 体積% ~ 40 体積% の第 1 の電解質と、0.01 体積% ~ 約 30 体積% の導電性添加剤とを含有する準固体カソードであって、前記硫黄含有カソード活物質は、硫黄、金属 - 硫黄化合物、硫黄 - 炭素複合物、硫黄 - グラフェン複合物、硫黄 - 黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄 - ポリマー複合物又はそれらの組合せを含有し、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の 3D ネットワークを形成し、それにより、前記準固体電極は、 $10^{-6} \text{ S / cm} \sim 300 \text{ S / cm}$  の導電率を有する、準固体カソードと、

10

(b) アノードと、

(c) 前記アノードと前記準固体カソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータと

を含むアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記準固体カソードは、 $200 \mu\text{m}$  以上の厚さを有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記アノードは、1.0 体積% ~ 約 95 体積% のアノード活物質と、溶媒に溶解又は分散されたアルカリ塩及びイオン伝導ポリマーを含有する 5 体積% ~ 40 体積% の第 2 の電解質と、0.01 体積% ~ 約 30 体積% の導電性添加剤とを含有する準固体アノードを含み、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の 3D ネットワークを形成し、それにより、前記準固体電極は、 $10^{-6} \text{ S / cm} \sim 300 \text{ S / cm}$  の導電率を有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

20

## 【請求項 3】

アルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、

A) 1.0 体積% ~ 95 体積% のアノード活物質と、溶媒に溶解又は分散されたアルカリ塩及びイオン伝導ポリマーを含有する 5 体積% ~ 40 体積% の電解質と、0.01 体積% ~ 30 体積% の導電性添加剤とを含有する準固体アノードであって、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の 3D ネットワークを形成し、それにより、前記準固体電極は、 $10^{-6} \text{ S / cm} \sim 300 \text{ S / cm}$  の導電率を有する、準固体アノードと、

30

B) 硫黄、金属 - 硫黄化合物、硫黄 - 炭素複合物、硫黄 - グラフェン複合物、硫黄 - 黒鉛複合物、有機硫黄化合物又は硫黄 - ポリマー複合物から選択されるカソード活物質を含有するカソードと、

(c) 前記準固体アノードと前記カソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータと

を含むことを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記第 1 の電解質は、 $1 \times 10^6 \text{ g / mol}$  未満の分子量を有するポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリビス - メトキシエトキシエトキシド - ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン) - ヘキサフルオロプロピレン(PVDF - HFP)、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるイオン伝導ポリマーを含有する準固体ポリマー電解質を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

40

## 【請求項 5】

請求項 2 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記第 1 の電解質又は前記第 2 の電解質は、 $1 \times 10^6 \text{ g / mol}$  未満の分子量を有するポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(

50

メチルメタクリレート) (PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVDF)、ポリビス-メトキシエトキシエトキシド-ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるイオン伝導ポリマーを含有する準固体ポリマー電解質を含有することを特徴とするアルカリ金属-硫黄セル。

#### 【請求項 6】

請求項 3 に記載のアルカリ金属-硫黄セルにおいて、前記電解質は、 $1 \times 10^6$  g / モル未満の分子量を有するポリ(エチレンオキシド) (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリ(アクリロニトリル) (PAN)、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVDF)、ポリビス-メトキシエトキシエトキシド-ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるイオン伝導ポリマーを含有する準固体ポリマー電解質であることを特徴とするアルカリ金属-硫黄セル。

10

#### 【請求項 7】

請求項 1 に記載のアルカリ金属-硫黄セルにおいて、前記イオン伝導ポリマーは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ(エーテルケトン)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン (PCTFE)、スルホン化パーフルオロエチレン-プロピレン共重合体 (FEP)、スルホン化エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、スルホン化ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体 (ETFE)、スルホン化ポリベンズイミダゾール (PBI)、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とするアルカリ金属-硫黄セル。

20

#### 【請求項 8】

請求項 2 に記載のアルカリ金属-硫黄セルにおいて、前記イオン伝導ポリマーは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ(エーテルケトン)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン (PCTFE)、スルホン化パーフルオロエチレン-プロピレン共重合体 (FEP)、スルホン化エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、スルホン化ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体 (ETFE)、スルホン化ポリベンズイミダゾール (PBI)、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とするアルカリ金属-硫黄セル。

30

40

#### 【請求項 9】

請求項 3 に記載のアルカリ金属-硫黄セルにおいて、前記イオン伝導ポリマーは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ(エーテルケトン)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン (PCTFE)、スルホン化パーフルオロ

50

エチレン - プロピレン共重合体 ( F E P )、スルホン化エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 ( E C T F E )、スルホン化ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体 ( E T F E )、スルホン化ポリベンズイミダゾール ( P B I )、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記導電性フィラメントは、炭素繊維、黒鉛繊維、カーボンナノファイバ、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ニードルコックス、カーボンウスカ、導電性ポリマー繊維、導電性材料被覆繊維、金属ナノワイヤ、金属繊維、金属ワイヤ、グラフェンシート、膨張黒鉛プレートレット、それらの組合せ又はそれらと非フィラメント状導電性粒子との組合せから選択されることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

10

【請求項 11】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記イオン伝導ポリマーは、前記準固体カソード内にマトリックスを形成しないことを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 12】

請求項 3 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記イオン伝導ポリマーは、前記準固体アノード内にマトリックスを形成しないことを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

20

【請求項 13】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記電極は、 $10^{-3} \text{ S / cm} \sim 10 \text{ S / cm}$  の導電率を維持することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記準固体カソードは、 $0.1 \text{ 体積 \%} \sim 20 \text{ 体積 \%}$  の導電性添加剤を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 15】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記準固体カソードは、 $1 \text{ 体積 \%} \sim 10 \text{ 体積 \%}$  の導電性添加剤を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

30

【請求項 16】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記活物質の量は、電極材料の  $40 \text{ 体積 \%} \sim 90 \text{ 体積 \%}$  であることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 17】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記活物質の量は、電極材料の  $50 \text{ 体積 \%} \sim 85 \text{ 体積 \%}$  であることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 18】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記第 1 の電解質は、過飽和状態であることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

40

【請求項 19】

請求項 2 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記第 1 の電解質又は前記第 2 の電解質は、過飽和状態であることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 20】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記溶媒は、水、有機溶媒、イオン液体又は有機溶媒とイオン液体との混合物から選択されることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 21】

請求項 2 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記第 1 の電解質又は前記第 2 の電解質は、水、有機溶媒、イオン液体又は有機溶媒とイオン液体との混合物から選択され

50

る溶媒を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 22】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記アノードは、

(a) リチウム金属又はリチウム金属合金の粒子、薄膜又は箔と、

(b) 天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ (M C M B)、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、

(c) シリコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、鉛 (P b)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i)、亜鉛 (Z n)、アルミニウム (A l)、ニッケル (N i)、コバルト (C o)、マンガン (M n)、チタン (T i)、鉄 (F e) 及びカドミウム (C d) と、

(d) S i、G e、S n、P b、S b、B i、Z n、A l 又は C d と他の元素との合金又は金属間化合物であって、化学量論的又は非化学量論的である合金又は金属間化合物と、

(e) S i、G e、S n、P b、S b、B i、Z n、A l、F e、N i、C o、T i、M n 又は C d 及びそれらの混合物又は複合物の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物及びテルル化物と、

(f) それらのプレリチウム化されたバージョンと、

(g) プレリチウム化されたグラフェンシートと、

それらの組合せと

からなる群から選択されるアノード活物質を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 23】

請求項 22 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記プレリチウム化されたグラフェンシートは、純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ホウ素ドーピンググラフェン、窒素ドーピンググラフェン、化学的に官能化されたグラフェン、それらの物理的若しくは化学的に活性化若しくはエッチングされたバージョン又はそれらの組合せのプレリチウム化されたバージョンから選択されることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 24】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、ナトリウム金属 - 硫黄セル又はナトリウムイオン硫黄セルであり、及び前記アノードは、石油コークス、非晶質炭素、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン、鑄型炭素、中空カーボンナノワイヤ、中空炭素球、チタン酸塩、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{TP}$ 、 $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  ( $x = 0.2 \sim 1.0$ )、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、カルボン酸ベースの材料、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NaO}_4$ 、 $\text{C}_8\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_8$  又はそれらの組合せから選択されるナトリウム金属又はアルカリインターカレーション化合物を含有するアノード活物質を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

【請求項 25】

請求項 2 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、ナトリウム - 硫黄セル又はナトリウムイオン硫黄セルであり、及び前記アノードは、

a) ナトリウム金属又はナトリウム金属合金の粒子、箔又は薄膜と、

b) 天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ (M C M B)、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、

c) ナトリウムをドーピングされたシリコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、鉛 (P b)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i)、亜鉛 (Z n)、アルミニウム (A l)、チタン (T i)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、マンガン (M n)、

カドミウム (Cd) 及びそれらの混合物と、

d) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物のナトリウム含有合金又は金属間化合物と、

e) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物又は複合物のナトリウム含有酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物、テルル化物又はアンチモン化物と、

f) ナトリウム塩と、

g) ナトリウムイオンを予め装填されたグラフェンシートと、  
それらの組合せと

からなる群から選択されるアノード活物質を含有することを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

10

#### 【請求項 26】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄セルにおいて、前記カソード活物質は、

A) ソフトカーボン、ハードカーボン、高分子炭素又は炭化樹脂、メソフェーズカーボン、コークス、炭化ピッチ、カーボンブラック、活性炭、ナノセル炭素発泡体又は部分的に黒鉛化された炭素から選択されるナノ構造化又は多孔質不規則炭素材料と、

B) 単層グラフェンシート又は多層グラフェンプレートレットから選択されるナノグラフェンプレートレットと、

C) 単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブから選択されるカーボンナノチューブと、

20

D) カーボンナノファイバ、ナノワイヤ、金属酸化物ナノワイヤ若しくは繊維、導電性ポリマーナノファイバ又はそれらの組合せと、

E) カルボニル含有有機又はポリマー分子と、

F) 硫黄を可逆的に捕捉するための、カルボニル基、カルボキシル基又はアミン基を含有する機能性材料と、

それらの組合せと

からなる群から選択される機能性材料又はナノ構造化材料によって支持されることを特徴とするアルカリ金属 - 硫黄セル。

#### 【請求項 27】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄電池において、前記第 1 の電解質は、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 (DEGDDE)、2 - エトキシエチルエーテル (EEE)、スルホン、スルホラン、炭酸エチレン (EC)、炭酸ジメチル (DMC)、炭酸メチルエチル (MEC)、炭酸ジエチル (DEC)、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、炭酸プロピレン (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)、ギ酸メチル (MF)、トルエン、キシレン、酢酸メチル (MA)、炭酸フルオロエチレン (FEC)、炭酸ビニレン (VC)、炭酸アリルエチル (AEC)、ヒドロフルオロエーテル及びそれらの組合せからなる群から選択される液体有機溶媒を含有することを特徴とする方法。

30

40

#### 【請求項 28】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄電池において、前記第 1 の電解質は、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 ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロ - メタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビス - トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、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ボレート ( $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、リチウムオキサリルジフルオロボレート ( $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ )、Li - フルオロアルキルリン酸塩 ( $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ )、リチウムビスペルフルオロエチルスルホニルイミド ( $\text{LiBETI}$ )、過塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_4$ )、過塩素酸

50

カリウム ( $\text{KClO}_4$ )、六フッ化リン酸ナトリウム ( $\text{NaPF}_6$ )、六フッ化リン酸カリウム ( $\text{KPF}_6$ )、ホウフッ化ナトリウム ( $\text{NaBF}_4$ )、ホウフッ化カリウム ( $\text{KBF}_4$ )、六フッ化ヒ酸ナトリウム、六フッ化ヒ酸カリウム、トリフルオロ - メタスルホン酸ナトリウム ( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロ - メタスルホン酸カリウム ( $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ )、ビス - トリフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム ( $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、トリフルオロメタンスルホニイミドナトリウム ( $\text{NaTFSI}$ )、ビス - トリフルオロメチルスルホニルイミドカリウム ( $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 又はそれらの組合せから選択されるアルカリ金属塩を含有することを特徴とする方法。

#### 【請求項 29】

請求項 1 に記載のアルカリ金属 - 硫黄電池において、前記第 1 の電解質は、テトラ - アルキルアンモニウム、ジ - 、トリ - 又はテトラ - アルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、ジアルキル - ピロリジニウム、ジアルキルピペリジニウム、テトラアルキルホスホニウム、トリアルキルスルホニウム又はそれらの組合せから選択されるカチオンを有する室温イオン液体から選択されるイオン液体溶媒を含有することを特徴とする方法。

10

#### 【請求項 30】

請求項 29 に記載のアルカリ金属 - 硫黄電池において、前記イオン液体溶媒は、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{BF}_3^-$ 、 $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$ 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SeCN}^-$ 、 $\text{CuCl}_2^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_3^-$  又はそれらの組合せから選択されるアニオンを有する室温イオン液体から選択されることを特徴とする方法。

20

#### 【請求項 31】

請求項 1 に記載のアルカリ金属セルにおいて、前記カソード活物質は、 $15\text{mg/cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とするアルカリ金属セル。

#### 【請求項 32】

請求項 2 に記載のアルカリ金属セルにおいて、前記アノード活物質は、 $20\text{mg/cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とするアルカリ金属セル。

#### 【請求項 33】

請求項 1 に記載のアルカリ金属セルにおいて、前記カソード活物質は、 $30\text{mg/cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とするアルカリ金属セル。

30

#### 【請求項 34】

準固体電極を有するアルカリ金属 - 硫黄セルを調製する方法において、

(a) ある量のカソード活物質と、ある量の電解質と、導電性添加剤とを組み合わせ、変形可能且つ導電性カソード材料を形成するステップであって、前記カソード活物質は、硫黄、金属 - 硫黄化合物、硫黄 - 炭素複合物、硫黄 - グラフェン複合物、硫黄 - 黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄 - ポリマー複合物又はそれらの組合せから選択される硫黄含有材料を含有し、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の 3D ネットワークを形成し、及び前記電解質は、溶媒に溶解又は分散されたアルカリ塩及びイオン伝導ポリマーを含有する、ステップと、

40

(b) 前記カソード材料を準固体カソードに形成するステップであって、前記カソードが  $10^{-6}\text{S/cm}$  以上の導電率を維持するように、電子伝導経路の前記 3D ネットワークを途切れさせずに前記カソード材料を電極形状に変形させることを含むステップと

(c) アノードを形成するステップと、

(d) 前記準固体カソードと前記アノードとを組み合わせることにより、アルカリ金属 - 硫黄セルを形成するステップとを含むことを特徴とする方法。

#### 【請求項 35】

請求項 34 に記載の方法において、前記準固体カソードは、 $30\text{体積}\% \sim 95\text{体積}\%$  の前記カソード活物質、 $5\text{体積}\% \sim 40\text{体積}\%$  の前記電解質及び  $0.01\text{体積}\% \sim 30\text{体積}\%$

50

%の前記導電性添加剤を含有することを特徴とする方法。

【請求項 36】

請求項 34 に記載の方法において、前記電解質は、 $1 \times 10^6$  g / モル未満の分子量を有するポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリビス-メトキシエトキシエトキシド-ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるイオン伝導ポリマーを含有する準固体ポリマー電解質を含有することを特徴とする方法。

10

【請求項 37】

請求項 34 に記載の方法において、前記イオン伝導ポリマーは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ(エーテルケトン)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン(PCTFE)、スルホン化パーフルオロエチレン-プロピレン共重合体(FEP)、スルホン化エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、スルホン化ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体(ETFE)、スルホン化ポリベンズイミダゾール(PBI)、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする方法。

20

【請求項 38】

請求項 34 に記載の方法において、前記導電性フィラメントは、炭素繊維、黒鉛繊維、カーボンナノファイバ、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ニードルコークス、カーボンウィスカ、導電性ポリマー繊維、導電性材料被覆繊維、金属ナノワイヤ、金属繊維、金属ワイヤ、グラフェンシート、膨張黒鉛プレートレット、それらの組合せ又はそれらと非フィラメント状導電性粒子との組合せから選択されることを特徴とする方法。

30

【請求項 39】

請求項 34 に記載の方法において、前記イオン伝導ポリマーは、前記準固体カソード内にマトリックスを形成しないことを特徴とする方法。

【請求項 40】

請求項 34 に記載の方法において、前記電極は、 $10^{-3}$  S / cm ~  $10$  S / cm の導電率を維持することを特徴とする方法。

【請求項 41】

請求項 34 に記載の方法において、前記準固体カソードは、0.1 体積% ~ 20 体積%の導電性添加剤を含有することを特徴とする方法。

【請求項 42】

請求項 34 に記載の方法において、前記準固体カソードは、1 体積% ~ 10 体積%の導電性添加剤を含有することを特徴とする方法。

40

【請求項 43】

請求項 34 に記載の方法において、前記カソード活物質の量は、前記カソード材料の 40 体積% ~ 90 体積%であることを特徴とする方法。

【請求項 44】

請求項 34 に記載の方法において、前記活物質の量は、前記カソード材料の約 50 体積% ~ 約 85 体積%であることを特徴とする方法。

【請求項 45】

請求項 34 に記載の方法において、前記組み合わせるステップは、前記カソード活物質

50



を前記懸濁液に添加する前に、且つ前記アルカリ金属塩及び前記イオン伝導ポリマーを前記懸濁液の前記液体溶媒に溶解する前に、前記導電性フィラメントを液体溶媒に分散させて均質な懸濁液を生成することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 46】

請求項 34 に記載の方法において、前記カソード材料を組み合わせ、且つ準固体カソードに形成する前記ステップは、リチウム塩又はナトリウム塩及び前記ポリマーを液体溶媒に溶解させて、第 1 の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成し、且つその後、前記液体溶媒の一部を除去して前記塩 / ポリマー濃度を増加させて、前記第 1 の濃度よりも高く且つ 2.5 M よりも高い第 2 の塩 / ポリマー濃度を有する準固体ポリマー電解質を得ることを含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 47】

請求項 46 に記載の方法において、前記除去するステップは、前記塩又は前記ポリマーの沈殿又は結晶化を引き起こさず、及び前記電解質は、過飽和状態であることを特徴とする方法。

【請求項 48】

請求項 46 に記載の方法において、前記液体溶媒は、少なくとも第 1 の液体溶媒及び第 2 の液体溶媒の混合物を含有し、及び前記第 1 の液体溶媒は、前記第 2 の液体溶媒よりも揮発性が高く、前記液体溶媒の一部を除去する前記ステップは、前記第 1 の液体溶媒を除去することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 49】

20

請求項 34 に記載の方法において、前記アノードを形成する前記ステップは、(A) ある量のアノード活物質と、ある量の電解質と、導電性添加剤とを組み合わせ、変形可能且つ導電性アノード材料を形成するステップであって、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の 3D ネットワークを形成し、及び前記電解質は、溶媒に溶解又は分散されたアルカリ塩及びイオン伝導ポリマーを含有する、ステップと、(B) 前記変形可能且つ導電性アノード材料を準固体アノードに形成するステップであって、前記アノードが  $10^{-6} \text{ S/cm}$  以上の導電率を維持するように、電子伝導経路の前記 3D ネットワークを途切れさせずに前記変形可能且つ導電性アノード材料を電極形状に変形させることを含むステップとを含むことを特徴とする方法。

【請求項 50】

30

請求項 34 に記載の方法において、前記溶媒は、水、有機溶媒、イオン液体又は有機溶媒とイオン液体との混合物から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 51】

請求項 34 に記載の方法において、前記アルカリ金属 - 硫黄セルは、リチウムイオン硫黄セルであり、及び前記アノードは、

(a) リチウム金属又はリチウム金属合金の粒子と、

(b) 天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ (MCMCB)、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、

(c) シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、鉄 (Fe) 及びカドミウム (Cd) と、

40

(d) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al 又は Cd と他の元素との合金又は金属間化合物であって、化学量論的又は非化学量論的である合金又は金属間化合物と、

(e) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ni、Co、Ti、Mn 又は Cd 及びそれらの混合物又は複合物の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物及びテルル化物と、

(f) それらのプレリチウム化されたバージョンと、

50

(g) プレリチウム化されたグラフェンシートと、  
それらの組合せと

からなる群から選択されるアノード活物質を含有することを特徴とする方法。

【請求項 5 2】

請求項 5 1 に記載の方法において、前記プレリチウム化されたグラフェンシートは、純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ホウ素ドーピンググラフェン、窒素ドーピンググラフェン、化学的に官能化されたグラフェン、それらの物理的若しくは化学的に活性化又はエッチングされたバージョン又はそれらの組合せのプレリチウム化されたバージョンから選択されることを特徴とする方法。

10

【請求項 5 3】

請求項 3 4 に記載の方法において、前記アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウムイオン硫黄セルであり、及び前記アノードは、石油コークス、カーボンブラック、非晶質炭素、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン、鑄型炭素、中空カーボンナノワイヤ、中空炭素球、チタン酸塩、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{TP}$ 、 $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  ( $x = 0.2 \sim 1.0$ )、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、カルボン酸ベースの材料、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NaO}_4$ 、 $\text{C}_8\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_8$  又はそれらの組合せから選択されるアルカリインターカレーション化合物を含有するアノード活物質を含有することを特徴とする方法。

20

【請求項 5 4】

請求項 3 4 に記載の方法において、前記アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウムイオン硫黄セルであり、及び前記活物質は、

a) ナトリウム金属又はナトリウム金属合金の粒子と、

b) 天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、

c) ナトリウムをドーピングされたシリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、カドミウム (Cd) 及びそれらの混合物と、

30

d) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物のナトリウム含有合金又は金属間化合物と、

e) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物又は複合物のナトリウム含有酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物、テルル化物又はアンチモン化物と、

f) ナトリウム塩と、

g) ナトリウムイオンを予め装填されたグラフェンシートと、  
それらの組合せと

からなる群から選択されるアノード活物質であることを特徴とする方法。

40

【請求項 5 5】

請求項 3 4 に記載の方法において、前記カソード活物質は、 $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とする方法。

【請求項 5 6】

請求項 3 4 に記載の方法において、前記カソード活物質は、 $25 \text{ mg} / \text{cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とする方法。

【請求項 5 7】

請求項 3 4 に記載の方法において、前記カソード活物質は、 $45 \text{ mg} / \text{cm}^2$  超の電極活物質質量装填量を構成することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書に援用する、2017年6月2日に出願された米国特許出願公開第15/612,497号明細書及び2017年6月2日に出願された米国特許出願公開第15/612,537号明細書に対する優先権を主張する。

## 【0002】

本発明は、概して、充電式リチウム金属-硫黄電池、ナトリウム金属-硫黄電池、リチウムイオン硫黄電池及びナトリウムイオン硫黄電池を含むアルカリ金属-硫黄電池の分野に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

充電式リチウムイオン(Liイオン)及びリチウム金属電池(Li-硫黄及びLi金属-空気電池を含む)が、電気自動車(EV)、ハイブリッド電気自動車(HEV)及びポータブル電子デバイス、例えばラップトップコンピュータ及び携帯電話のための有望な電源とみなされている。金属元素としてのリチウムは、アノード活物質としての任意の他の金属又は金属インターカレーション化合物(4,200mAh/gの比容量を有する $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ を除く)と比較して最高の容量(3,861mAh/g)を有する。したがって、一般に、Li金属電池は、リチウムイオン電池よりも大幅に高いエネルギー密度を有する。

20

## 【0004】

歴史的には、充電式リチウム金属電池は、リチウム金属アノードと結合されたカソード活物質として、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 及び $\text{V}_2\text{O}_5$ など、比較的高い比容量を有する非リチウム化合物を使用して製造された。電池が放電されると、リチウム金属アノードから電解質を通してカソードにリチウムイオンが移動され、カソードがリチウム化された。残念ながら、充放電を繰り返すと、リチウム金属がアノードでデンドライトを形成し、このデンドライトは、最終的にセパレータを貫通して成長し、内部短絡及び爆発を引き起こした。この問題に関連した一連の事故の結果、1990年代初頭にこれらのタイプの二次電池の生産が中止され、リチウムイオン電池に取って代わられた。

30

## 【0005】

リチウムイオン電池では、純粋なリチウム金属のシート又はフィルムが、アノードとしての炭素質材料によって置換された。炭素質材料は、(例えば、グラフェン面間でのリチウムイオン又は原子のインターカレーションにより)リチウムを吸収し、リチウムイオン電池動作のそれぞれ再充電段階中及び放電段階中にリチウムイオンを脱着する。炭素質材料は、リチウムとインターカレートすることができる黒鉛を主に含み得、得られる黒鉛インターカレーション化合物は、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ として表すことができ、ここで、 $x$ は典型的には1未満である。

## 【0006】

リチウムイオン(Liイオン)バッテリーは、電気駆動車のための有望なエネルギー貯蔵デバイスであるが、現況技術のLiイオン電池は、コスト面及び性能面での目標をまだ満たしていない。Liイオンセルは、典型的には、炭素負極(アノード)に対して高電位で $\text{Li}^+$ を脱/再インターカレートする正極(カソード)としてリチウム遷移金属酸化物又はリン酸塩を使用する。リチウム遷移金属酸化物又はリン酸塩ベースのカソード活物質の比容量は、典型的には140~170mAh/gの範囲内である。その結果、市販のLiイオンセルの比エネルギーは、典型的には120~250Wh/kg、最も典型的には150~220Wh/kgの範囲内である。これらの比エネルギー値は、バッテリー駆動式電気自動車が広く受け入れられるために必要とされるよりも2~3倍低い。

40

## 【0007】

ハイブリッド(HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(HEV)、全電池電気自動車(EV)の急速な発展に伴って、大幅に高い比エネルギー、より高いエネルギー密

50

度、より高いレート性能、長いサイクル寿命及び安全性を備える充電式電池を提供するアノード及びカソード材料が緊急で必要である。最も有望なエネルギー貯蔵デバイスの1つは、リチウム-硫黄(Li-S)セルである。これは、Liの理論容量が $3,861\text{mAh/g}$ であり、Sの理論容量が $1,675\text{mAh/g}$ であるからである。Li-Sセルは、その最も単純な形態では、正極としての元素硫黄と、負極としてのリチウムとからなる。リチウム-硫黄セルは、 $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ に対して $2.2\text{V}$ に近い反応 $\text{S}_8 + 16\text{Li} \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ で表される酸化還元対で動作する。この電気化学電位は、従来のリチウムイオン電池における従来の正極(例えば、 $\text{LiMnO}_4$ )によって示される電位の約 $2/3$ である。しかし、この欠点は、LiとSとの両方の非常に高い理論容量によって相殺される。したがって、従来のインターカレーションに基づくLiイオン電池と比較して、Li-Sセルは、大幅に高いエネルギー密度(容量と電圧の積)を提供する可能性を有する。Li<sub>2</sub>Sへの完全な反応を仮定すると、エネルギー密度値は、Li及びSの合計重量又は体積に基づいて、それぞれ $2,500\text{Wh/kg}$ 及び $2,800\text{Wh/L}$ に近づき得る。総セル重量又は体積に基づく場合、エネルギー密度はそれぞれ約 $1,000\text{Wh/kg}$ 及び $1,100\text{Wh/L}$ に達し得る。しかし、硫黄カソード技術の業界リーダーによって報告された現在のLi硫黄セルは、(総セル重量又は体積に基づいて) $250 \sim 400\text{Wh/kg}$ 及び $500 \sim 650\text{Wh/L}$ の最大セル比エネルギーを有しており、これは、可能な値よりもかなり低い。

#### 【0008】

要約すると、かなりの利点があるにもかかわらず、Li-Sセルには、幾つかの主な技術的問題があり、したがってそれらがLi-Sセルの広範な商業化を妨げている。

(1)従来のリチウム金属セルは、デンドライト形成及び関連の内部短絡の問題を依然として有する。

(2)硫黄又は硫黄含有有機化合物は、電気的にもイオンのにも高い絶縁性を有する。高い電流密度又は充放電レートで可逆電気化学反応を可能にするために、硫黄は、導電性添加剤との密接な接触を維持しなければならない。この目的のために様々な炭素-硫黄複合体が利用されているが、接触面積のスケールが限られているため、限られた成功のみを収めていた。報告されている典型的な容量は、中程度のレートで、(カソード炭素-硫黄複合体重量に基づいて) $300 \sim 550\text{mAh/g}$ である。

(3)このセルは、放電-充電サイクル中に大幅な容量減衰を示す傾向がある。これは主に、電解質に使用される極性有機溶媒中での放電プロセスと充電プロセスとの両方において反応中間体に形成されるポリ硫化リチウムアニオンの高い可溶性によるものである。サイクリング中、ポリ硫化リチウムアニオンは、セパレータを通してLi負極に移動し得、そこで還元されて固体の沈殿物( $\text{Li}_2\text{S}_2$ 及び/又は $\text{Li}_2\text{S}$ )となり、活性質量損失を引き起こす。さらに、放電中に正極の表面に析出する固体生成物が電気化学的に不可逆的になり、これも活性質量損失の一因となる。

(4)より一般的に言えば、元素硫黄、有機硫黄及び炭素-硫黄材料を含むカソードを含むセルの大きい欠点は、カソードからセルの残りの部分への、可溶性硫化物、ポリ硫化物、オルガノスルフィド、硫化炭素及び/又はポリ硫化炭素(本明細書では以後、アニオン性還元生成物と呼ぶ)の溶解及び過剰な外方拡散に関する。この現象は一般的にシャトル効果と呼ばれる。このプロセスは、以下のような幾つかの問題を生じる:高い自己放電率、カソード容量の損失、活性セル構成要素への電気的接触の喪失をもたらす集電体及び電気的リードの腐食、アノードの機能不全をもたらすアノード表面の汚れ並びにイオン輸送の喪失及びセル内の内部抵抗の大きい増加をもたらすセル膜セパレータの細孔の目詰まり。

#### 【0009】

これらの課題に対応して、新規の電解質、リチウムアノードのための保護フィルム及び固体電解質が開発されている。幾つかの興味深いカソードの開発が最近報告されており、ポリ硫化リチウムを含む。しかし、それらの性能は、まだ実用的な用途に必要な性能に至っていない。

10

20

30

40

50

## 【0010】

例えば、Jiらは、ナノ構造化硫黄/メソポーラス炭素材料に基づくカソードがこれらの課題を大幅に克服でき、安定した高い可逆容量を示し、レート特性とサイクリング効率が優れていることを報告した[Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, & Linda F. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries," Nature Materials 8, 500-506 (2009)]。しかし、提案されている高度に秩序化されたメソポーラス炭素構造の作製には、単調であり高い費用がかかるテンプレート支援プロセスが必要である。また、物理気相成長法又は溶液沈殿法を使用して、これらのメソスケールの細孔に高比率の硫黄を装填することも困難である。

10

## 【0011】

Zhangら(米国特許公開第2014/0234702号明細書; 2014年8月21日)は、単離された酸化グラフェン(GO)シートの表面上にS粒子を堆積させる化学反応法を利用する。しかし、この方法は、GO表面上に高比率のS粒子(すなわち典型的にはGO-Sナノコンポジット組成物中で66%未満のS)を作成することができない。得られるLi-Sセルはまた、レート性能が低く、例えば0.02Cのレートで(Sの重量に基づいて)1,100mAh/gの比容量が1.0Cのレートで<450mAh/gに低下される。実現可能な最高の比容量1,100mAh/gは、そのような低い充放電レートでさえ、1,100/1,675=65.7%の硫黄利用効率を示すことに留意されたい(0.02Cは、1/0.02=50時間で充電又は放電プロセスを完了することを意味する。同様に、1C=1時間、2C=1/2時間、3C=1/3時間などである)。さらに、そのようなS-GOナノコンポジットカソードベースのLi-Sセルは、非常に短いサイクル寿命を示し、容量は、典型的には、40回未満の充放電サイクルでその元の容量の60%未満に低下する。そのような短いサイクル寿命のため、このLi-Sセルは実用的な用途には有用でない。酸化グラフェン表面上にS粒子を堆積させる別の化学反応法をWangらが開示している(米国特許出願公開第2013/0171339号明細書; 2013年7月4日)。このLi-Sセルも依然として同じ問題を抱えている。

20

## 【0012】

Li-Sセル中のカソード材料として使用するための(GO表面上に吸着された硫黄粒子を有する)グラフェン-硫黄ナノコンポジットを調製するための溶液沈殿法をLiuらが開示している(米国特許出願公開第2012/0088154号明細書; 2012年4月12日)。この方法は、GOシートと溶媒(CS<sub>2</sub>)中のSとを混合して懸濁液を形成することを含む。次いで溶媒を蒸発させて固体ナノコンポジットを得て、次いでこれを粉砕して、平均直径が約50nm未満の一次硫黄粒子を有するナノコンポジット粉末を得る。残念ながら、この方法は、40nm未満のS粒子を生成することはできないようである。得られたLi-Sセルは、サイクル寿命が非常に短い(わずか50サイクル後に50%の容量減衰)。これらのナノコンポジット粒子がポリマーにカプセル化されているときでさえ、Li-Sセルは、100サイクル後にその元の容量の80%未満のみを保つ。また、このセルは、レート性能が低い(0.1Cのレートで1,050mAh/g(S重量)の比容量。1.0Cのレートで<580mAh/gに低下)を示す。ここでも、これは、高比率のSがリチウム貯蔵に寄与せず、その結果、S利用効率が低いことを示唆する。

30

40

## 【0013】

高エネルギー密度Li-Sセルの作製のために様々な手法が提案されているにもかかわらず、電気活性カソード材料の利用(S利用効率)を改良し、多数回のサイクルにわたって高い容量を有する充電式Li-Sセルを提供するカソード材料及び製造プロセスの必要性がまだ残っている。

## 【0014】

最も重要なことに、リチウム金属(純リチウム、他の金属元素との高いリチウム含有量のリチウム合金又は高いリチウム含有量を有するリチウム含有化合物を含む; 例えば、>

50

80重量%以上又は好ましくは>90重量%のLi)は、実質的に全ての他のアノード活物質(純粋なシリコンを除く。しかし、シリコンは粉末化の問題を有する)と比較して、最高のアノード比容量を依然として提供する。デンドライト関連の問題に対処することができれば、リチウム金属は、リチウム-硫黄二次電池における理想的なアノード材料となる。

#### 【0015】

ナトリウム金属(Na)とカリウム金属(K)は、Liと同様の化学的特性を有し、室温ナトリウム-硫黄セル(RT Na-S電池)又はカリウム-硫黄セル(K-S)での硫黄カソードは、(i)低い活物質利用率、(ii)低いサイクル寿命、及び(iii)低いクーロン効率など、Li-S電池で観察される同じ問題に直面する。ここでも、これらの欠点は、主にSの絶縁性、液体電解質中のS及びポリ硫化Na又はK中間体の溶解(及び関連するシャトル効果)並びに充放電中の大きい体積変化により生じる。

10

#### 【0016】

公開されている文献レポート(科学論文)及び特許文献のほとんどにおいて、科学者ら又は発明者らは、(カソード複合体の総重量ではなく)硫黄又はポリ硫化リチウムの重量のみに基づいてカソード比容量を表現することを選択しているが、残念ながら、典型的にはそれらのLi-Sセルでは高比率の非活物質(導電性添加剤及びバインダなど、リチウムを貯蔵することができない材料)が使用されることに留意されたい。実用の目的では、カソード複合体の重量に基づく容量値を使用することがより有意義である。

20

#### 【0017】

低容量のアノード又はカソード活物質は、リチウム-硫黄電池又はナトリウム-硫黄電池に関連する唯一の問題ではない。電池業界が認識していないと思われるか又はほとんど無視している重大な設計上及び製造上の問題がある。例えば、公開されている文献及び特許文献で頻繁に主張されているように(アノード又はカソード活物質の重量のみに基づく)電極レベルでの重量容量が高いにもかかわらず、これらの電極は、残念ながら、(総電池セル重量又はパック重量に基づく)電池セル又はパックレベルでの高い容量を電池に提供することができない。これは、これらの報告では電極の実際の活物質質量負荷が低すぎるという見解によるものである。ほとんどの場合、アノードの活物質質量負荷(面密度)は、 $15\text{ mg/cm}^2$ よりもかなり低く、大抵は $<8\text{ mg/cm}^2$ である(面密度=電極の厚さ方向に沿った電極断面積あたりの活物質の量)。セルの中のカソード活物質の量は、典型的にはアノード活物質の量の1.5~2.5倍である。その結果、Naイオン-硫黄電池セル又はLiイオン-硫黄電池セルにおけるアノード活物質(例えば、炭素)の重量比は、典型的には15%~20%であり、カソード活物質の重量比は、20%~35%(大抵は<30%)である。カソード活物質及びアノード活物質の複合の重量分率は、典型的には、セル重量の35%~50%である。

30

#### 【0018】

低い活物質質量負荷は、主として、従来のスラリコーティング手順を使用して比較的厚い電極(100~200 $\mu\text{m}$ よりも厚い)を得ることができないことが原因である。これは、思うほど簡単な作業ではなく、現実には、電極の厚さは、セル性能を最適化するために任意に且つ自由に変わることができる設計パラメータではない。反対に、より厚い試料は、非常に脆くなりやすいか、又は構造的完全性が低くなりやすく、また大量の粘結剤樹脂の使用を必要とする。硫黄の低融点で軟性の特性により、硫黄カソードを100 $\mu\text{m}$ よりも厚く形成することは実質的に不可能である。さらに、実際の電池製造施設では、150 $\mu\text{m}$ よりも厚い被覆電極は、被覆されたスラリを完全に乾燥させるために100メートルの長さの加熱区域を必要とする。これにより、設備費が大幅に増加し、製造スループットが低下する。低い面密度及び低い体積密度(薄い電極及び低い充填密度に関連する)により、電池セルの体積容量は比較的低く、体積エネルギー密度は低い。

40

#### 【0019】

よりコンパクトでポータブルなエネルギー貯蔵システムに対する需要の高まりと共に、電池の体積の利用率を高めることに強い関心が持たれている。セルの体積容量及びエネル

50

ギー密度の改良を実現するために、高い体積容量及び高い質量負荷を可能にする新規の電極材料及び設計が不可欠である。

#### 【 0 0 2 0 】

したがって、本発明の目的は、従来の  $\text{Li} - \text{S}$  及び  $\text{Na} - \text{S}$  セルに一般的に関連する以下の問題を克服又は大幅に低減する合理的な材料及び電池設計に基づく充電式のアルカリ金属 - 硫黄セルを提供することである：( a ) デンドライト形成（内部短絡）、( b ) 硫黄の非常に低い電気及びイオン伝導度。これは、大きい比率（典型的には 30 ~ 55 %）の非活性導電性フィラーを必要とし、且つかなりの比率のアクセス不可能な又は到達不可能な硫黄又はアルカリ金属ポリ硫化物を有する、( c ) 電解質中への  $\text{S}$  及びアルカリ金属ポリ硫化物の溶解並びにカソードからアノードへのポリ硫化物の移動（これは、アノードで  $\text{Li}$  又は  $\text{Na}$  金属と不可逆反応する）。これは、活物質の喪失及び容量減衰（シャトル効果）をもたらす、( d ) 短いサイクル寿命、及び ( e ) アノードとカソードとの両方における低い活性質量装填量。

10

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の具体的な目的は、非常に高い比エネルギー又は比エネルギー密度を示す充電式アルカリ金属 - 硫黄電池（例えば、主に  $\text{Li} - \text{S}$  及び室温  $\text{Na} - \text{S}$  電池）を提供することである。本発明の1つの特定の技術的目標は、（全て総セル重量に基づいて） $400 \text{ Wh} / \text{Kg}$  より大きい、好ましくは  $500 \text{ Wh} / \text{Kg}$  より大きい、より好ましくは  $600 \text{ Wh} / \text{Kg}$  より大きい、最も好ましくは  $700 \text{ Wh} / \text{kg}$  よりも大きいセル比エネルギーを有するアルカリ金属 - 硫黄又はアルカリイオン - 硫黄セルを提供することである。好ましくは、体積エネルギー密度は  $600 \text{ Wh} / \text{L}$  よりも大きく、さらに好ましくは  $800 \text{ Wh} / \text{L}$  よりも大きく、最も好ましくは 1,  $000 \text{ Wh} / \text{L}$  よりも大きい。

20

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の別の目的は、硫黄重量に基づいて 1,  $200 \text{ mAh} / \text{g}$  よりも高いか、又はカソード複合体重量（硫黄、導電性添加剤又は基材及び粘結剤の重量を合わせて含むが、カソード集電体の重量は除く）に基づいて 1,  $000 \text{ mAh} / \text{g}$  よりも高い高カソード比容量を示すアルカリ金属 - 硫黄セルを提供することである。好ましくは、比容量は、硫黄重量のみに基づいて 1,  $400 \text{ mAh} / \text{g}$  よりも高いか、又はカソード複合体重量に基づいて 1,  $200 \text{ mAh} / \text{g}$  よりも高い。これには、高い比エネルギー、デンドライト形成に対する良好な耐性及び長く安定したサイクル寿命が必然的に伴う。

30

#### 【 0 0 2 3 】

電子デバイスがよりコンパクトになり、電気自動車（EV）がより軽量になるにつれて、デバイス又は車両内の何らかの不定形状又は限定された空間に嵌め込むことができるように形状適合性である高エネルギー密度の電池の必要性が差し迫っている。通常であれば空の（未使用の又は「無駄な」）空間となる空間（例えば、車のドア又はルーフトップの一部）に電池を実装することにより、デバイスをよりコンパクトにできるようになるか、又はより多くの電力をEVに蓄積できるようになる。電池を形状適合性にするために、電極は、変形可能であり、可撓性であり、且つ形状適合性でなければならない。

#### 【 0 0 2 4 】

したがって、高い活物質質量装填量（高い面積密度）、導電率を損なわない高い電極厚さ又は体積、高レート性能、高出力密度及び高エネルギー密度を有するリチウム及びナトリウム電池の必要性が明らかであり、急を要するものである。これらの電池を環境に優しく製造しなければならない。さらに、電池は、形状適合性でなければならない。

40

#### 【 発明の概要 】

#### 【 0 0 2 5 】

本発明は、高い活物質質量装填量、（活物質質量及び体積に対して）極めて低いオーバーヘッド重量及び体積、高容量並びに前例のない高いエネルギー密度及び電力密度を有するリチウム硫黄電池又はナトリウム硫黄電池を製造する方法を提供する。この  $\text{Li} - \text{S}$  又は  $\text{Na} - \text{S}$  電池は、一次電池（充電不可能）又は二次電池（充電可能）であり得、充電式のリチウム金属 - 硫黄電池又はナトリウム金属 - 硫黄電池（リチウム又はナトリウム金属

50

アノードを有する) 及びリチウムイオン硫黄電池又はナトリウムイオン硫黄電池(例えば、アノード活物質としての第1のリチウムインターカレーション化合物を有する)を含む。

#### 【0026】

特定の実施形態では、本発明は、(a) 約30体積%～約95体積%の硫黄含有カソード活物質(好ましくは、硫黄、金属-硫黄化合物、硫黄-炭素複合物、硫黄-グラフェン複合物、硫黄-黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄-ポリマー複合物又はそれらの組合せから選択される)と、溶媒に溶解されたアルカリ塩を含有する約5体積%～約40体積%の第1の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、約0.01体積%～約30体積%の導電性添加剤とを含有する準固体カソードであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約 $10^{-6}$  S/cm～約300 S/cmの導電率を有する、準固体カソードと、(b) アノードと、(c) アノードと準固体カソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータとを含むアルカリ-硫黄セルであって、前記準固体カソードは、200 µm以上の厚さを有するアルカリ-硫黄セルを提供する。好ましくは、準固体カソードは、10 mg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは15 mg/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは25 mg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは35 mg/cm<sup>2</sup>以上、さらにより好ましくは45 mg/cm<sup>2</sup>以上、最も好ましくは65 mg/cm<sup>2</sup>超のカソード活物質質量装填量を含有する。

10

20

#### 【0027】

このセルでは、アノードは、約1.0体積%～約95体積%のアノード活物質と、溶媒に溶解されたアルカリ塩を含有する約5体積%～約40体積%の第2の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、約0.01体積%～約30体積%の導電性添加剤とを含有する準固体アノードであって、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約 $10^{-6}$  S/cm～約300 S/cmの導電率を有し、前記準固体アノードは、200 µm以上の厚さを有する、準固体アノードを含有し得る。好ましくは、準固体アノードは、10 mg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは15 mg/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは25 mg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは35 mg/cm<sup>2</sup>以上、さらにより好ましくは45 mg/cm<sup>2</sup>以上、最も好ましくは65 mg/cm<sup>2</sup>超のアノード活物質質量装填量を含有する。第1の電解質は、組成及び構造が第2の電解質と同じであるか又は異なり得る。

30

40

#### 【0028】

特定の実施形態では、本発明は、(A) 約1.0体積%～約95体積%のアノード活物質と、溶媒に溶解されたアルカリ塩を含有する約5体積%～約40体積%の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、約0.01体積%～約30体積%の導電性添加剤とを含有する準固体アノードであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約 $10^{-6}$  S/cm～約300 S/cmの導電率を有する、準固体アノードと、(B) 硫黄、金属-硫黄化合物、硫黄-炭素複合物、硫黄-グラフェン複合物、硫黄-黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄-ポリマー複合物又はそれらの組合せから選択される硫黄含有カソード活物質を含有するカソードと、(C) 準固体アノードとカソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータとを含むアルカリ-硫黄セルであって、前記準固体アノード及びカソードは、それぞれ200 µm以上の厚さを有する、アルカリ-硫黄セルを提供する。

#### 【0029】

本発明の準固体ポリマー電極は、変形可能であり、可撓性があり、形状適合性があり、形状適合性の電池を実現可能にする。

#### 【0030】

また、本発明は、準固体電極を有するアルカリ-硫黄セルを調製する方法であって、(a) ある量の活物質(アノード活物質又はカソード活物質)と、溶媒に溶解されたアルカ

50



リ塩を含有するある量の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、導電性添加剤とを組み合わせ、変形可能且つ導電性電極材料を形成するステップであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成する、ステップと、(b)電極材料を準固体電極に形成するステップであって、前記電極が $10^{-6}$  S/cm以上(好ましくは $10^{-5}$  S/cm以上、より好ましくは $10^{-3}$  S/cm以上、さらに好ましくは $10^{-2}$  S/cm以上、さらにより好ましくは且つ典型的には $10^{-1}$  S/cm以上、さらにより典型的には且つ好ましくは1 S/cm以上、さらにより典型的には且つ好ましくは10 S/cm以上であり、最大300 S/cm)の導電率を維持するように、電子伝導経路の前記3Dネットワークを途切れさせずに前記電極材料を電極形状に変形させることを含むステップと、(c)第2の電極(第2の電極も準固体電極であり得る)を形成するステップと、(d)準固体電極と第2の電極とを、それらの2つの電極間に配設されたイオン伝導セパレータを有して組み合わせることにより、アルカリ-硫黄セルを形成するステップとを含む方法を提供する。

10

20

30

40

50

#### 【0031】

幾つかの実施形態では、電解質(第1の電解質又は第2の電解質を含む)は、ポリ(エチレンオキシド)(PEO、 $1 \times 10^6$  g/モル未満、好ましくは $0.5 \times 10^6$  g/モル未満の分子量を有する)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリビス-メトキシエトキシエトキシド-ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるリチウムイオン伝導又はナトリウムイオン伝導ポリマーを含有する。ここで、スルホン化は、ポリマーのリチウムイオン伝導率を改良することが見出されている。 $1 \times 10^6$  g/モルよりも高いPEO分子量は、典型的には、PEOを溶剤に不溶性にするか又は分散不可能にする。

#### 【0032】

典型的には且つ好ましくは、このイオン伝導ポリマーは、電極内にマトリックス(連続相)を形成しない。

#### 【0033】

イオン伝導ポリマーは、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ(エーテルケトン)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン(PCTFE)、スルホン化パーフルオロエチレン-プロピレン共重合体(FEP)、スルホン化エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、スルホン化ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体(ETFE)、スルホン化ポリベンズイミダゾール(PBI)、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択され得る。驚くべきことに、本発明者らは、これらのスルホン化ポリマーがリチウムイオン伝導性とナトリウムイオン伝導性との両方を備えることを観察した。

#### 【0034】

「フィラメント」は、最大寸法(例えば、長さ)及び最小寸法(例えば、直径又は厚さ)を有する固体材料物体であり、最大寸法と最小寸法との比が3よりも大きく、好ましくは10よりも大きく、さらに好ましくは100よりも大きい。典型的には、これは、幾つかのみ挙げると、ワイヤ状、ファイバ状、針状、棒状、プレートレット状、シート状、リボン状又はディスク状の物体である。特定の実施形態では、導電性フィラメントは、炭素繊維、黒鉛繊維、カーボンナノファイバ、グラファイトナノファイバ、カーボンナノチューブ、ニードルコークス、カーボンウィスカ、導電性ポリマー繊維、導電性材料被覆繊維

、金属ナノワイヤ、金属繊維、金属ワイヤ、グラフェンシート、膨張黒鉛プレートレット、それらの組合せ又はそれらと非フィラメント状導電性粒子との組合せから選択される。

【0035】

特定の実施形態では、電極は、 $10^{-5} \text{ S/cm} \sim 100 \text{ S/cm}$ の導電率を維持する。

【0036】

特定の実施形態では、変形可能な電極材料は、 $1,000 \text{ s}^{-1}$ の見掛けせん断速度で測定された約 $10,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の見掛け粘度を有する。特定の実施形態では、変形可能な電極材料は、 $1,000 \text{ s}^{-1}$ の見掛けせん断速度での約 $100,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の見掛け粘度を有する。

【0037】

この方法では、活物質の量は、典型的には、電極材料の約20体積%～約95体積%、より典型的には電極材料の約35体積%～約85体積%、最も典型的には電極材料の約50体積%～約75体積%である。

【0038】

好ましくは、活物質、導電性添加剤及び電解質を組み合わせるステップ（リチウム又はナトリウム塩を液体溶媒に溶解することを含む）は、特定の順序に従う。このステップは、まず導電性フィラメントを液体溶媒に分散して、均質な懸濁液を生成し、その後、活物質を懸濁液に添加し、リチウム塩又はナトリウム塩を液体溶媒に溶解し、イオン伝導ポリマーを溶媒に溶解又は分散することを含む。換言すれば、活物質及びイオン伝導ポリマーなどの他の成分を添加する前に、且つリチウム塩又はナトリウム塩を溶媒に溶解する前に、まず導電性フィラメントを液体溶媒に均一に分散させなければならない。この順序は、より低い導電性フィラメント体積分率（より低い閾値体積分率）で電子伝導経路の3Dネットワークを形成するための伝導フィラメントのパーコレーションを実現するために不可欠である。そのような順序に従わない場合、伝導フィラメントのパーコレーションは、発生しないか、又は極めて大きい比率の伝導フィラメント（例えば、10体積%超）が添加されたときにのみ発生し得る。そのような極めて大きい比率の伝導フィラメントは、活物質の分率を減少させ、したがってセルのエネルギー密度を減少させる。

【0039】

特定の実施形態では、電極材料を組み合わせる準固体電極に形成するステップは、リチウム塩（又はナトリウム塩）及びイオン伝導ポリマーを液体溶媒に溶解して、第1の塩濃度及び第1のポリマー濃度を有するポリマー電解質を形成し、且つその後、液体溶媒の一部を除去して塩濃度を増加させて、第2の塩濃度及び第2のポリマー濃度を有する準固体ポリマー電解質を得ることを含み、第2の塩濃度及び第2のポリマー濃度は、第1の濃度よりも高く、好ましくは複合の塩及びポリマーの2.5Mよりも高い（より好ましくは、3.0M～14M）。結果として得られる電解質は、電解質からの塩及び/又はポリマーの沈殿又は結晶化のない過飽和状態である。

【0040】

溶媒の一部を除去するステップは、塩及びポリマーの沈殿又は結晶化を引き起こさず、電解質が過飽和状態になるように行われ得る。特定の好ましい実施形態では、液体溶媒は、少なくとも第1の液体溶媒及び第2の液体溶媒の混合物を含有し、及び第1の液体溶媒は、第2の液体溶媒よりも揮発性が高く、液体溶媒の一部を除去するステップは、第1の液体溶媒を部分的又は完全に除去することを含む。結果として得られる電解質は、電解質からの塩及び/又はポリマーの沈殿又は結晶化のない過飽和状態である。

【0041】

本発明を実施する際に使用することができるアノード活物質の種類に制限はない。1つの特定の好ましい実施形態では、アルカリ金属セルは、リチウム金属電池、リチウムイオン電池又はリチウムイオンキャパシタであり、アノード活物質は、（a）リチウム金属又はリチウム金属合金の粒子と、（b）天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素粒子（ソフトカーボン及びハードカーボンを含む）、ニード

10

20

30

40

50

ルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、  
 (c) シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb)、  
 ビスマス (Bi)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、  
 マンガン (Mn)、チタン (Ti)、鉄 (Fe) 及びカドミウム (Cd) と、(d) Si、Ge、  
 Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al 又は Cd と他の元素との合金又は金属間化合物であって、  
 化学量論的又は非化学量論的である合金又は金属間化合物と、(e) Si、Ge、  
 Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ni、Co、Ti、Mn 又は Cd 及びそれらの混合物  
 又は複合物の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物及び  
 テルル化物と、(f) それらのプレリチウム化されたバージョンと、(g) プレリチウム  
 化されたグラフェンシートと、それらの組合せとからなる群から選択される。

10

#### 【0042】

特定の実施形態では、アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウム金属 - 硫黄セル又はナトリウムイオン硫黄セルであり、及び活物質は、石油コークス、非晶質炭素、  
 活性炭、ハードカーボン (黒鉛化が困難な炭素)、ソフトカーボン (容易に黒鉛化できる炭素)、  
 鑄型炭素、中空カーボンナノワイヤ、中空炭素球、チタン酸塩、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{TP}$ 、 $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  ( $x = 0.2 \sim 1.0$ )、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、カルボン酸ベースの材料、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NaO}_4$ 、 $\text{C}_8\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_8$  又はそれらの組合せから選択されるナトリウムインターカレーション化合物を含有するアノード活物質である。

20

#### 【0043】

特定の実施形態では、アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウム金属 - 硫黄セル又はナトリウムイオン硫黄セルであり、及び活物質は、(a) ナトリウム金属又はナトリウム金属合金の粒子と、(b) 天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、(c) ナトリウムをドーブされたシリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、カドミウム (Cd) 及びそれらの混合物と、(d) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物のナトリウム含有合金又は金属間化合物と、(e) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd 及びそれらの混合物又は複合物のナトリウム含有酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物、テルル化物又はアンチモン化物と、(f) ナトリウム塩と、(g) ナトリウムイオンを予め装填されたグラフェンシートと、それらの組合せとからなる群から選択されるアノード活物質である。

30

#### 【0044】

電解質は、水、有機液体、イオン液体 (100 よりも低い、好ましくは 25 の室温よりも低い融点を有するイオン塩) 又はイオン液体と有機液体との混合物を 1 / 100 ~ 100 / 1 の比で含有することができる。有機液体が望ましいが、イオン液体が好ましい。電解質は、典型的には且つ好ましくは、得られる電極 (アノード又はカソード) において溶質を飽和又は過飽和状態にする高い溶質濃度 (リチウム / ナトリウム塩及びポリマーの複合の濃度) を含有する。そのような電解質は、本質的に、変形可能又は適合可能である固体のように挙動するポリマー電解質である。これは、液体電解質又はポリマーゲル電解質と根本的に異なる。

40

#### 【0045】

好ましい実施形態では、準固体電極は、 $200 \mu\text{m} \sim 1 \text{ cm}$ 、好ましくは  $300 \mu\text{m} \sim 0.5 \text{ cm}$  (5 mm)、さらに好ましくは  $400 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ 、最も好ましくは  $500 \mu\text{m} \sim 2.5 \text{ mm}$  ( $2,500 \mu\text{m}$ ) の厚さを有する。活物質がアノード活物質である場合

50

、アノード活物質は、 $25 \text{ mg/cm}^2$  以上（好ましくは  $30 \text{ mg/cm}^2$  以上、より好ましくは  $35 \text{ mg/cm}^2$  以上）の質量装填量を有し、且つ／又は電池セル全体の少なくとも  $25 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ （好ましくは少なくとも  $30 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ 、より好ましくは少なくとも  $35 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ ）を占める。活物質がカソード活物質である場合、カソード活物質は、好ましくは、カソード内で  $20 \text{ mg/cm}^2$  以上（好ましくは  $25 \text{ mg/cm}^2$  以上、より好ましくは  $30 \text{ mg/cm}^2$  以上、最も好ましくは  $40 \text{ mg/cm}^2$  以上）の質量装填量を有し、且つ／又は電池セル全体の少なくとも  $45 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ （好ましくは少なくとも  $50 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ 、より好ましくは少なくとも  $55 \text{ 重量}\%$  又は体積 $\%$ ）を占める。

【0046】

10

電極の厚さ、アノード活物質の面積質量装填量若しくは電池セル全体に対する質量分率又はカソード活物質の面積質量装填量若しくは電池セル全体に対する質量分率に対する上記の要件は、従来のスラリーコーティング及び乾燥プロセスを使用した従来のリチウム又はナトリウム電池では可能でなかった。

【0047】

幾つかの実施形態では、アノード活物質は、純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ホウ素ドーピンググラフェン、窒素ドーピンググラフェン、化学的に官能化されたグラフェン、それらの物理的若しくは化学的に活性化若しくはエッチングされたバージョン又はそれらの組合せから選択されるグラフェンシートのプレリチウム化されたバージョンである。驚くべきことに、プレリチウム化なしでは、得られるリチウム電池セルは、満足なサイクル寿命を示さない（すなわち容量が急速に低下する）。

20

【0048】

リチウム金属電池では、カソード活物質は、 $15 \text{ mg/cm}^2$  超（好ましくは  $25 \text{ mg/cm}^2$  超、より好ましくは  $35 \text{ mg/cm}^2$  超、最も好ましくは  $50 \text{ mg/cm}^2$  超）の電極活物質装填量を構成し、及び／又は電極は、 $300 \mu\text{m}$  以上（好ましくは  $400 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $500 \mu\text{m}$  以上、最大  $100 \text{ cm}$  又は  $100 \text{ cm}$  超であり得る）の厚さを有する。本発明によるアルカリ金属電池の電極厚さに理論上の制限はない。

【図面の簡単な説明】

30

【0049】

【図1(A)】図1(A)は、アノード集電体と、アノード集電体の2つの主面にコーティングされた1つ又は2つのアノード活物質層（例えば、薄いSiコーティング層）と、多孔質セパレータ及び電解質と、1つ又は2つのカソード電極層（例えば、硫黄層）と、カソード集電体とから構成される先行技術のリチウムイオン電池セルの概略図である。

【図1(B)】図1(B)は、電極層が、活物質の離散粒子（例えば、アノード層内の黒鉛若しくは酸化スズ粒子又はカソード層内の $\text{LiCoO}_2$ ）と、導電性添加剤（図示せず）と、樹脂バインダ（図示せず）とから構成されている、先行技術のリチウムイオン電池の概略図である。

【図1(C)】図1(C)は、準固体アノード（電解質中に直接混合又は分散されたアノード活物質粒子及び導電性フィラメントからなる）と、多孔質セパレータと、準固体カソード（電解質中に直接混合又は分散されたカソード活物質粒子及び導電性フィラメントとからなる）を含む本発明によるリチウムイオン電池セルの概略図である。この実施形態では、樹脂バインダは、不要である。

40

【図1(D)】図1(D)は、アノード（Cu箔表面に堆積されたリチウム金属層を含有する）と、多孔質セパレータと、準固体カソード（電解質中に直接混合又は分散されたカソード活物質粒子及び導電性フィラメントとからなる）を含む本発明によるリチウム金属電池セルの概略図である。この実施形態では、樹脂バインダは、不要である。

【図2(A)】図2(A)は、固体電解質の稠密の高秩序構造の概略図である。

【図2(B)】図2(B)は、カチオン（例えば、 $\text{Na}^+$ ）が容易に移動することできる

50

大きい割合の自由体積を有する完全に非晶質の液体電解質の概略図である。

【図2(C)】図2(C)は、遊離(非クラスタ化された)カチオンが容易に移動できる非晶質区域を生成するために塩種を分離する溶媒分子を含む準固体電解質の不規則化又は非晶質構造の概略図である。また、イオン伝導ポリマーは、実質的に非晶質のままの超飽和状態にされている。

【図3(A)】図3(A)は、ナトリウム塩分子比 $x$ に対する電解質(例えば、(DOL + DME)溶媒中の(PEO + NaTFSI塩))の $\text{Na}^+$ イオン輸率である。

【図3(B)】図3(B)は、ナトリウム塩分子比 $x$ に対する電解質(例えば、(EMI mTFSI + DOL)溶媒中の(PPO + NaTFSI塩))の $\text{Na}^+$ イオン輸率である。

【図4】図4は、剥離黒鉛、膨張黒鉛フレーク(厚さ $> 100\text{ nm}$ )及びグラフェンシート(厚さ $< 100\text{ nm}$ 、より典型的には $< 10\text{ nm}$ であり、 $0.34\text{ nm}$ の薄さであり得る)を製造するための一般に使用されている方法の概略図である。

【図5(A)】図5(A)は、導電性フィラメント(カーボンナノファイバ)の体積分率の関数としてプロットされた、準固体ポリマー電極内の伝導フィラメントの導電率(パーコレーション挙動)である。

【図5(B)】図5(B)は、導電性フィラメント(還元された酸化グラフェンシート)の体積分率の関数としてプロットされた、準固体ポリマー電極内の伝導フィラメントの導電率(パーコレーション挙動)である。

【図6(A)】図6(A)は、カソード活物質としてS/CB複合物粒子を含有し、導電性フィラメントとしてカーボンナノファイバを含有するLi-Sセルのラゴンプロット(重量出力密度対エネルギー密度)である。4つのデータ曲線の3つは、本発明の実施形態に従って調製したセルに関するものであり、残りの1つは、電極の従来のスラリコーティング(ロールコーティング)によるものである。

【図6(B)】図6(B)は、従来のLi-Sセルと、準固体ポリマー電解質及び準固体ポリマーカソードを含むLi-Sセルとのサイクル挙動である。

【図7(A)】図7(A)は、カソード活物質としてグラフェン担持S粒子(グラフェン表面に電気化学的に堆積されたS)を含有し、導電性フィラメントとしてRGOを含有するLi-Sセルのラゴンプロット(重量出力密度対エネルギー密度)である。4つのデータ曲線の3つは、本発明の実施形態に従って調製したセルに関するものであり、残りの1つは、電極の従来のスラリコーティング(ロールコーティング)によるものである。

【図7(B)】図7(B)は、従来のLi-Sセルと、準固体ポリマー電解質及び準固体ポリマーカソードを含むLi-Sセルとのサイクル挙動である。

【発明を実施するための形態】

【0050】

本発明は、従来実現されていなかった非常に高い体積エネルギー密度を示すリチウム硫黄電池又はナトリウム硫黄電池を対象とする。この電池は、一次電池であり得るが、リチウムイオン硫黄電池、リチウム金属-硫黄二次電池(例えば、リチウム金属をアノード活物質として使用する)、ナトリウムイオン硫黄電池、ナトリウム金属-硫黄電池(例えば、ナトリウム金属をアノード活物質として使用し、炭素に担持された硫黄をカソード活物質として使用する)から選択される二次電池であることが好ましい。電池は、水、有機溶媒、イオン液体又は有機液体とイオン液体との混合物に溶解されたポリマー及びリチウム又はナトリウム塩を含有する準固体ポリマー電解質に基づく。好ましくは、電解質は、溶媒中に高濃度の溶質(リチウム塩又はナトリウム塩とポリマーとの複合)を含有する「準固体ポリマー電解質」であり、固体のように挙動するが、所望の量の導電性フィラメント及び活物質が電解質中に添加されても変形可能なままである(したがって用語「変形可能な準固体ポリマー電極」を用いる)。電解質は、液体電解質ではなく、固体電解質でもない。リチウム電池の形状は、円筒形、正方形、ボタン状などであり得、整っていない形又は不定形であり得る。本発明は、いかなる電池形状又は構成にも限定されない。

【0051】

10

20

30

40

50

図1(A)に示されるように、Li-S又は室温Na-Sセルを含む先行技術のリチウム又はナトリウム電池セルは、典型的には、アノード集電体(例えば、Cu箔)と、アノード電極又はアノード活物質層(例えば、Cu箔の一面又は二面に堆積されたLi金属箔、ナトリウム箔又はプレリチウム化されたSi)と、多孔質セパレータ及び/又は電解質成分と、カソード電極又はカソード活物質層(又はAl箔の二面にコーティングされた2つのカソード活物質層)と、カソード集電体(例えば、Al箔)とから構成される。

#### 【0052】

より一般的に使用される先行技術のセル構成(図1(B))では、アノード層は、アノード活物質(例えば、黒鉛、ハードカーボン又はSi)と、導電性添加剤(例えば、カーボンブラック粒子)と、樹脂バインダ(例えば、SBR又はPVDF)との粒子から構成される。カソード層は、カソード活物質(例えば、Liイオンセル中のLFP粒子又はLi-Sセル中のポリ硫化リチウム/炭素複合体粒子)と、導電性添加剤(例えば、カーボンブラック粒子)と、樹脂バインダ(例えば、PVDF)との粒子から構成される。アノード層及びカソード層の両方は、単位電極面積当たりでおそらく十分な量の電流を生じるように、典型的には100~200 $\mu$ mの厚さである。この厚さ範囲は、電池設計者が通常的に作業を行う、業界で受け入れられている制約と考えられる。この厚さの制約は、以下のような幾つかの理由によるものである:(a)既存の電池電極コーティング機は、非常に薄いか又は非常に厚い電極層をコーティングするように装備されていない、(b)リチウムイオン拡散経路長の短縮を考慮すると、より薄い層が好ましいが、しかし、層が薄すぎると(例えば、100 $\mu$ m未満)、十分な量の活性リチウム貯蔵材料を含有しない(したがって不十分な電流出力となる)、(c)より厚い電極は、ロールコーティング後の乾燥又は取扱い時に層間剥離又は亀裂を受けやすい、及び(d)最小のオーバーヘッド重量並びに最大のリチウム貯蔵性能及びしたがって最大化されたエネルギー密度(セルの $W_k/k$ 又は $W_h/L$ )を得るために、電池セル内の全ての非活物質層(例えば、集電体及びセパレータ)を最小限に留めなければならない。

#### 【0053】

あまり一般的に使用されていないセル構成では、図1(A)に示されるように、アノード活物質(例えば、Siコーティング)又はカソード活物質が、銅箔又はAl箔などの集電体上に直接、薄膜の形態で堆積される。しかし、厚さ方向の寸法が非常に小さい(典型的には500nmよりもはるかに小さく、多くの場合に必要であれば100nmよりも薄い)そのような薄膜構造は、(電極又は集電体の表面積を同じと仮定して)電極に少量の活物質のみを組み込むことができることを示唆し、単位電極表面積当たりの低い総リチウム貯蔵容量及び低いリチウム貯蔵容量をもたらす。そのような薄膜は、(アノードに関する)サイクリングにより誘発される割れに対する耐性をより高くするため、又はカソード活物質の完全な利用を容易にするために、厚さを100nm未満にしなければならない。そのような制約は、総リチウム貯蔵容量及び単位電極表面積当たりのナトリウム又はリチウム貯蔵容量をさらに減少させる。そのような薄膜電池は、適用範囲が非常に限られている。

#### 【0054】

アノード側では、100nmよりも厚いSi層は、電池の充放電サイクル中に割れ抵抗性が低いことが判明している。わずか数サイクルでSi層が破砕される。カソード側では、100nmよりも厚いリチウム金属酸化物のスパッタリングされた層は、リチウムイオンが完全に浸透してカソード層全体に達することを可能にせず、カソード活物質利用率が低くなる。望ましい電極厚さは少なくとも100 $\mu$ mであり、個々の活物質コーティング又は粒子は、望ましくは100nm未満の寸法を有する。したがって、集電体上に直接堆積されたこれらの薄膜電極(<100nmの厚さを有する)は、必要な厚さに3桁足りない。さらなる問題として、カソード活物質は、全て電子とリチウムイオンとの両方に対して伝導性ではない。大きい層厚さは、非常に高い内部抵抗及び低い活物質利用率を示唆する。ナトリウム電池にも同様の問題がある。

#### 【0055】

すなわち、材料のタイプ、サイズ、電極層の厚さ及び活物質の質量負荷の面で、カソード又はアノード活物質の設計及び選択に際して同時に考慮しなければならない幾つかの相反する因子がある。これまでのところ、これらの多くの場合に相反する問題に対して任意の先行技術の教示によって提供されている有効な解決策は存在していない。本明細書に開示されるように、本発明者らは、リチウム電池又はナトリウム電池を製造する新規の方法を開発することにより、電池設計者及びまた電気化学者を30年超にわたって悩ませてきたこれらの難題を解決した。

#### 【0056】

従来技術のリチウム電池セルは、典型的には、以下のステップを含む方法によって製造される：(a)第1のステップは、アノード活物質（例えば、Siナノ粒子又はメソカーボンマイクロビーズ、MCMB）、導電性フィラー（例えば、黒鉛フレーク）及び樹脂粘結剤（例えば、PVDF）の粒子を溶媒（例えば、NMP）中で混合して、アノードスラリを形成することである。それとは別に、カソード活物質（例えば、LFP粒子）、導電性フィラー（例えば、アセチレンブラック）及び樹脂粘結剤（例えば、PVDF）の粒子を溶媒（例えば、NMP）中で混合して分散させて、カソードスラリを形成する。(b)第2のステップは、アノード集電体（例えば、Cu箔）の一方又は両方の主面にアノードスラリをコーティングし、溶媒（例えば、NMP）を蒸発させることによってコーティングされた層を乾燥させて、Cu箔上にコーティングされた乾燥アノード電極を形成することである。同様に、カソードスラリをコーティングして乾燥させて、Al箔上にコーティングされた乾燥カソード電極を形成する。実際の製造状況では、スラリコーティングは、通常、ロールツーロール方式で行われ、(c)第3のステップは、アノード/Cu箔シート、多孔質セパレータ層及びカソード/Al箔シートを積層し合わせて、3層又は5層アセンブリを形成し、これを所望のサイズに切断して又は細く裂いて積層し、(形状の一例として)矩形の構造を形成するか、又は巻いて円筒形のセル構造にすることを含む。(d)次いで、矩形又は円筒形の積層構造を、アルミニウムプラスチック積層エンベロップ又はスチールケーシングに収容する。(e)次いで、液体電解質を積層構造に注入して、リチウム電池セルを製造する。

#### 【0057】

この方法及び結果として得られるリチウム電池セルに関連する幾つかの重大な問題がある。

1) 200  $\mu\text{m}$ よりも厚い電極層（アノード層又はカソード層）を製造することは非常に難しい。その理由は幾つかある。厚さ100～200  $\mu\text{m}$ の電極は、典型的には、スラリコーティング施設において長さ30～50メートルの加熱区域を必要とし、これは、時間がかかりすぎ、エネルギーを消費しすぎ、費用対効果がよくない。金属酸化物粒子など幾つかの電極活物質に関して、100  $\mu\text{m}$ よりも厚い良好な構造的完全性を備える電極を実際の製造環境で連続的に製造することはできていない。得られる電極は、非常に壊れやすく脆い。より厚い電極は、層間剥離及び割れが生じる傾向が高い。

2) 図1(A)に示されるような従来の方法では、電極の実際の質量負荷及び活物質に関する見掛けの密度は、200 Wh/kg超の重量エネルギー密度を実現するには低すぎる。大抵は、比較的大きい黒鉛粒子に関してさえ、電極のアノード活物質質量負荷（面密度）は、25 mg/cm<sup>2</sup>よりもかなり低く、活物質の見掛けの体積密度又はタップ密度は典型的には1.2 g/cm<sup>3</sup>未満である。電極のカソード活物質質量装填量（面積密度）は、リチウム金属酸化物タイプの無機材料では45 mg/cm<sup>2</sup>よりも大幅に低く、有機又はポリマー材料では15 mg/cm<sup>2</sup>よりも低い。さらに、電池容量に寄与せずに電極に追加の重量及び体積を加える非常に多くの他の非活物質（例えば、導電性添加剤及び樹脂粘結剤）が存在する。これらの低い面密度及び低い体積密度は、比較的低い重量エネルギー密度及び低い体積エネルギー密度をもたらす。

3) 従来の方法は、電極活物質（アノード活物質及びカソード活物質）を液体溶媒（例えば、NMP）中で分散させてスラリにする必要があり、集電体表面にコーティングした後液体溶媒を除去して電極層を乾燥させなければならない。アノード及びカソード層を

セパレータ層と共に積層して、ハウジング内にパッケージングして電池セルを形成した後、セル内に液体電解質を注入する。実際には、2つの電極を濡らし、次いで電極を乾燥させ、最後に再び濡らす。そのような乾燥 - 湿潤 - 乾燥 - 湿潤法は、良好なプロセスではない。

4) 現在のリチウムイオン電池は、依然として、重量エネルギー密度が比較的低く、体積エネルギー密度が低いという問題がある。市販のリチウムイオン電池は、約  $150 \sim 220 \text{ Wh/kg}$  の重量エネルギー密度及び  $450 \sim 600 \text{ Wh/L}$  の体積エネルギー密度を示す。

#### 【0058】

文献では、活物質重量のみ又は電極重量に基づいて報告されたエネルギー密度データから、実用的な電池セル又はデバイスのエネルギー密度を直接導くことはできない。「オーバーヘッド重量」、すなわち他のデバイス構成要素（粘結剤、導電性添加剤、集電体、セパレータ、電解質及びパッケージング）の重量も考慮に入れる必要がある。従来の製造プロセスでは、リチウムイオン電池中のアノード活物質（例えば、黒鉛又は炭素）の重量比は、典型的には  $12\% \sim 17\%$  になり、カソード活物質の重量比は、 $20\% \sim 35\%$ （ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの無機物の場合）又は  $7 \sim 15\%$ （有機又はポリマーカソード材料の場合）になる。

#### 【0059】

本発明は、高い電極厚さ、高い活物質質量装填量、低いオーバーヘッド重量及び体積、高い容量並びに高いエネルギー密度を有するリチウム硫黄電池又は室温ナトリウム硫黄電池セルを提供する。特定の実施形態では、本発明は、(a) 約  $30$  体積%  $\sim$  約  $95$  体積% のカソード活物質（硫黄、金属 - 硫黄化合物、硫黄 - 炭素複合物、硫黄 - グラフェン複合物、硫黄 - 黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄 - ポリマー複合物又はそれらの組合せから選択される硫黄含有カソード活物質を含有する）と、溶媒に溶解されたアルカリ塩を含有する約  $5$  体積%  $\sim$  約  $40$  体積% の第1の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、約  $0.01$  体積%  $\sim$  約  $30$  体積% の導電性添加剤とを含有する準固体ポリマーカソードであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約  $10^{-6} \text{ S/cm} \sim$  約  $300 \text{ S/cm}$ （より高いことができる）の導電率を有する、準固体ポリマーカソードと、(b) アノード（従来のアノード又は準固体ポリマー電極であり得る）と、(c) アノードと準固体カソードとの間に配設されたイオン伝導膜又は多孔質セパレータとを含むアルカリ金属セルであって、前記準固体カソードは、 $200 \mu\text{m}$  以上の厚さを有する、アルカリ金属セルを提供する。好ましくは、準固体ポリマーカソードは、 $10 \text{ mg/cm}^2$  以上、好ましくは  $15 \text{ mg/cm}^2$  以上、さらに好ましくは  $25 \text{ mg/cm}^2$  以上、より好ましくは  $35 \text{ mg/cm}^2$  以上、さらにより好ましくは  $45 \text{ mg/cm}^2$  以上、最も好ましくは  $65 \text{ mg/cm}^2$  超のカソード活物質質量装填量を含有する。

#### 【0060】

このセルでは、アノードは、約  $30$  体積%  $\sim$  約  $95$  体積% のアノード活物質と、溶媒に溶解されたアルカリ塩を含有する約  $5$  体積%  $\sim$  約  $40$  体積% の第2の電解質と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーと、約  $0.01$  体積%  $\sim$  約  $30$  体積% の導電性添加剤とを含有する準固体ポリマーアノードであって、導電性フィラメントを含有する前記導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成し、それにより、準固体電極は、約  $10^{-6} \text{ S/cm} \sim$  約  $300 \text{ S/cm}$  の導電率を有し、前記準固体アノードは、 $200 \mu\text{m}$  以上の厚さを有する、準固体ポリマーアノードを含み得る。好ましくは、準固体アノードは、 $10 \text{ mg/cm}^2$  以上、好ましくは  $15 \text{ mg/cm}^2$  以上、さらに好ましくは  $25 \text{ mg/cm}^2$  以上、より好ましくは  $35 \text{ mg/cm}^2$  以上、さらにより好ましくは  $45 \text{ mg/cm}^2$  以上、最も好ましくは  $65 \text{ mg/cm}^2$  超のアノード活物質質量装填量を含有する。第1の電解質は、組成及び構造が第2の電解質と同じであるか又は異なり得る。

#### 【0061】



幾つかの実施形態では、アルカリ金属電池は、準固体ポリマーアノードを含むが、従来のカソードを含む。しかし、好ましくは、カソードは、準固体ポリマー電極である。

【0062】

また、本発明は、アルカリ金属電池を製造する方法を提供する。特定の実施形態では、方法は、

(a) ある量の活物質(アノード活物質又はカソード活物質)と、ある量の準固体ポリマー電解質(溶媒に溶解されたポリマー及びアルカリ金属塩を含有する)と、導電性添加剤とを組み合わせ、変形可能且つ導電性電極材料を形成するステップであって、導電性フィラメントを含有する導電性添加剤は、電子伝導経路の3Dネットワークを形成する(カーボンナノチューブやグラフェンシートなどのこれらの導電性フィラメントは、活物質の粒子及び電解質と混合される前に、不規則に凝集された多量のフィラメントである。混合手順は、これらの導電性フィラメントを、活物質の粒子を含有する高粘度電解質に分散させることを含む。これについては、後のセクションでさらに論じる)、ステップと、

(b) 電極材料を準固体電極に形成するステップであって、電極が $10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上(好ましくは $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、さらにより好ましくは且つ典型的には $10^{-2} \text{ S/cm}$ 、さらにより典型的には且つ好ましくは $10^{-1} \text{ S/cm}$ 、さらにより典型的には且つ好ましくは $1 \text{ S/cm}$ 以上;最大 $300 \text{ S/cm}$ が観察された)の導電率を維持するように、電子伝導経路の3Dネットワークを妨げずに電極材料を電極形状に変形させることを含むステップと、

(c) 第2の電極を形成するステップ(第2の電極は、準固体ポリマー電極又は従来の電極であり得る)と、

(d) 準固体電極と第2の電極とを、これらの2つの電極間に配設されたイオン伝導セパレータを有して組み合わせることにより、アルカリ金属セルを形成するステップとを含む。

【0063】

図1(C)に示すように、本発明の1つの好ましい実施形態は、導電性準固体ポリマーアノード236と、導電性準固体ポリマーカソード238(硫黄含有カソード活物質を含有する)と、アノードとカソードとを電子的に分離する多孔質セパレータ240(又はイオン透過膜)とを有するアルカリイオン硫黄セルである。これらの3つの構成要素は、典型的には保護筐体(図示せず)内に収納され、保護筐体は、典型的には、アノードに接続されたアノードタブ(端子)と、カソードに接続されたカソードタブ(端子)とを有する。これらのタブは、外部負荷(例えば、その電池から電力を供給すべき電子デバイス)を接続するためのものである。この特定の実施形態では、準固体ポリマーアノード236は、アノード活物質(例えば、Li、Si又はハードカーボンの粒子、図1(C)には図示せず)と、電解質相(典型的には、溶媒に溶解されたりチウム塩又はナトリウム塩と、この溶媒に溶解、分散又は含浸されたイオン伝導ポリマーとを含有する;同様に図1(C)には図示せず)と、電子伝導経路の3Dネットワーク244を形成する導電性添加剤(導電性フィラメントを含有する)とを含有する。同様に、準固体ポリマーカソードは、硫黄含有カソード活物質と、電解質と、電子伝導経路の3Dネットワーク242を形成する導電性添加剤(導電性フィラメントを含有する)とを含有する。

【0064】

図1(D)に示す本発明の別の好ましい実施形態は、集電体280(例えば、Cu箔)に堆積された/取り付けられたリチウム又はナトリウム金属コーティング/箔282から構成されたアノードと、準固体ポリマーカソード284と、セパレータ又はイオン伝導膜282とを有するアルカリ金属-硫黄セルである。準固体ポリマーカソード284は、カソード活物質272(例えば、S又はリチウムポリ硫化物を含浸された多孔質炭素粒子又はグラフェンシート上に支持されたSを含有する複合物粒子)と、電解質相274(典型的には、溶媒に溶解されたりチウム塩又はナトリウム塩と、この溶媒に溶解、拡散又は含浸されたイオン伝導ポリマーとを含有する)と、電子伝導経路の3Dネットワーク270

を形成する導電性添加剤相（導電性フィラメントを含有する）とを含有する。

【0065】

電解質は、好ましくは、溶媒に溶解されたりチウム塩又はナトリウム塩及びポリマーを含有する準固体電解質であり、複合の塩／ポリマー濃度は、1.5 M以上、好ましくは2.5 M超、より好ましくは3.5 M超、さらに好ましくは5 M超、さらにより好ましくは7 M超、さらにより好ましくは10 M超である。特定の実施形態では、電解質は、複合の塩／ポリマー濃度3.0 M～14 Mで液体溶媒に溶解されたポリマー及びリチウム塩又はナトリウム塩を含有する準固体ポリマー電解質である。リチウム塩又はナトリウム塩及び溶媒の選択については、後のセクションでさらに論じる。

【0066】

幾つかの実施形態では、電解質は、ポリ（エチレンオキシド）（PEO、 $1 \times 10^6$  g / モル未満の分子量を有する）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリ（アクリロニトリル）（PAN）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVdF）、ポリビス-メトキシエトキシエトキシド-ホスファゼン、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ（フッ化ビニリデン）-ヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）、それらのスルホン化誘導体、スルホン化ポリマー又はそれらの組合せから選択されるリチウムイオン伝導又はナトリウムイオン伝導ポリマーを含有する。ここで、スルホン化は、ポリマーのリチウムイオン伝導率を改良することが見出されている。 $1 \times 10^6$  g / モルよりも高いPEO分子量は、典型的には、PEOを溶剤に溶解又は分散させることを困難にする。

【0067】

典型的には、このイオン伝導ポリマーは、電極内にマトリックス（連続相）を形成しない。そうではなく、ポリマーは、溶液相として溶媒に溶解されるか、又は溶媒マトリックス中に分散相として分散される。得られる電解質は、準固体ポリマー電解質であり、これは、液体電解質でも固体電解質でもない。

【0068】

イオン伝導ポリマーは、ポリ（パーフルオロスルホン酸）、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのスルホン化パーフルオロアルコキシ誘導体、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ（エーテルケトン）、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトン）、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、スルホン化ポリクロロ-トリフルオロエチレン（PCTFE）、スルホン化パーフルオロエチレン-プロピレン共重合体（FEP）、スルホン化エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、スルホン化ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン及びテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとのスルホン化共重合体（ETFE）、スルホン化ポリベンズイミダゾール（PBI）、それらの化学的誘導体、共重合体、ブレンド及びそれらの組合せからなる群から選択され得る。驚くべきことに、本発明者らは、これらのスルホン化ポリマーがリチウムイオン伝導性とナトリウムイオン伝導性との両方を備えることを観察した。

【0069】

準固体アノード及び準固体カソードの両方は、好ましくは、200  $\mu$ m超の厚さ（好ましくは300  $\mu$ m超、より好ましくは400  $\mu$ m超、さらに好ましくは500  $\mu$ m超、さらにより好ましくは800  $\mu$ m超、さらに好ましくは1 mm超であり、5 mm超、1 cm超又はさらに厚いことができる）を有する。本発明による電極の厚さに理論上の制限はない。本発明のセルでは、アノード活物質は、典型的には、アノード中で10 mg / cm<sup>2</sup>以上（より典型的には且つ好ましくは20 mg / cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは30 mg / cm<sup>2</sup>以上）の電極活物質装填量を構成する。無機材料をカソード活物質とする場合、カソード活物質は、45 mg / cm<sup>2</sup>以上（典型的には且つ好ましくは50 mg / cm<sup>2</sup>超、より好ましくは60 mg / cm<sup>2</sup>超）の電極活物質装填量を構成する（有機又はポリマーカソード活物質の場合には25 mg / cm<sup>2</sup>以上）。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 0 】

そのような構成（図 1（C）及び図 1（D））では、電子は、短い距離（例えば、数マイクロメートル以下）を移動するのみで導電性フィラメントによって収集される。導電性フィラメントは、電子伝導経路の 3D ネットワークを構成しており、準固体ポリマー電極（アノード又はカソード）全体にわたって至る箇所に存在する。さらに、全ての電極活物質粒子が電解質溶媒中に予め分散されており（濡れ性の問題なし）、ウェットコーティング、乾燥、パッキング及び電解質注入の従来のプロセスによって調製される電極中に一般的に存在するドライポケットの存在を排除する。したがって、本発明によるプロセス又は方法は、従来の電池セル製造プロセスを上回る全く予想外の利点を有する。

## 【 0 0 7 1 】

これらの導電性フィラメント（カーボンナノチューブやグラフェンシートなど）は、供給時、活物質の粒子及び電解質と混合される前に元々不規則に凝集されている多量のフィラメントである。混合手順は、これらの導電性フィラメントを、活物質の粒子を含有する高粘度の固体のような電解質に分散させることを含む。これは、思ったほど簡単ではない。高流動性（非粘性）液体中でのナノ材料（特に、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ及びグラフェンシートなどのナノフィラメント材料）の分散は、非常に難しいことが知られており、まして高い装填量の活物質（例えば、アノードのための Si ナノ粒子及びカソードのためのコバルト酸リチウムなどの固体粒子）を含有する電解質など、高粘度の準固体中では言うまでもない。幾つかの好ましい実施形態では、この問題は、電解質自体が準固体ポリマー電解質であり、溶媒中に高濃度のリチウム塩又はナトリウム塩を含有することにより、さらに悪化する。

## 【 0 0 7 2 】

本発明の特定の実施形態では、電極層の形成は、以下の一連のステップを使用することによって達成することができる。

## 【 0 0 7 3 】

順序 1（S1）：最初に、PC と DOL との混合物にリチウム塩又はナトリウム塩（例えば、LiBF<sub>4</sub>）及びイオン伝導ポリマー（例えば、PEO）を溶解して、所望の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成することができる。次いで、導電性フィラメント（例えば、カーボンナノファイバ、還元された酸化グラフェンシート又は CNT）を電解質に分散させて、フィラメント - 電解質懸濁液を形成する。均一な分散の生成を促進するために機械的せん断を使用することができる（このフィラメント - 電解質懸濁液は、1 . 0 M の低い塩濃度でもかなりの粘性がある）。次いで、カソード活物質の粒子（例えば、S / 炭素複合物粒子）をフィラメント - 電解質懸濁液に分散させて、準固体ポリマー電極材料を形成する。

## 【 0 0 7 4 】

順序 2（S2）：最初に、PC と DOL との混合物にリチウム塩又はナトリウム塩及びイオン伝導ポリマーを溶解して、所望の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成する。次いで、カソード活物質の粒子を電解質に分散させて、活性粒子 - 電解質懸濁液を形成する。均一な分散の生成を促進するために機械的せん断を使用することができる。次いで、導電性フィラメントを活性粒子 - 電解質懸濁液に分散させて、準固体ポリマー電極材料を形成する。

## 【 0 0 7 5 】

順序 3（S3）：これが好ましい順序である。最初に、溶解されたりチウム塩又はポリマーを含有していない液体溶媒混合物（PC + DOL）中に所望の量の導電性フィラメントを分散させる。溶媒中の伝導フィラメントの均一な懸濁液の形成を促進するために機械的せん断を使用することができる。次いで、リチウム塩又はナトリウム塩及びイオン伝導ポリマーを懸濁液に添加し、塩及びポリマーを懸濁液の溶媒混合物中に溶解させて、所望の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成する。同時に又はその後、活物質粒子を電解質中に分散させて、変形可能な準固体電極材料を形成する。この準固体電極材料は、準固体ポリマー電解質（液体電解質でも固体電解質でもない）中に分散された活物質粒子

及び伝導フィラメントから構成される。この準固体電極材料では、伝導フィラメントがパ  
ーコレーションして、電子伝導経路の3Dネットワークを形成する。この3D伝導ネット  
ワークは、電極材料が電池の電極に成形されるときに維持される。

#### 【0076】

幾つかの好ましい実施形態では、電解質は、十分に高い複合のアルカリ金属塩/ポリマ  
ー濃度で有機又はイオン液体溶媒に溶解されたポリマー及びアルカリ金属（リチウム塩及  
び/又はナトリウム塩）を含有し、その結果、電解質は、0.01kPa未満又は溶媒単  
独の蒸気圧の0.6（60%）未満の蒸気圧（20で計測時）、第1の有機液体溶媒単  
独の引火点よりも少なくとも20高い引火点（リチウム塩が存在しないとき）、150  
よりも高い引火点を示すか、又は検出可能な引火点を全く示さない。

10

#### 【0077】

最も驚くべき且つ科学的及び技術的に非常に重要なことは、十分に多量のアルカリ金属  
塩及びポリマーをこの有機溶媒に添加して溶解し、固体のような又は準固体の電解質を生  
成すれば、いかなる揮発性有機溶媒の可燃性も効果的に抑制することができるという本発  
明者らの発見である。一般に、そのような準固体ポリマー電解質は、0.01kPa未満  
及び多くの場合に0.001kPa未満（20で計測時）並びに0.1kPa未満及び  
多くの場合に0.01kPa未満（100で計測時）の蒸気圧を示す（溶媒中にアルカ  
リ金属塩及び/又はポリマーが全く溶解されていない状態では、対応するニート溶媒の蒸  
気圧は、典型的にはかなり高くなる）。準固体ポリマー電解質を特色とする多くの場合、  
蒸気分子は、実際には少なすぎて検出できない。

20

#### 【0078】

非常に重要な観察結果は、通常であれば高揮発性の溶媒中でのアルカリ金属塩とポリマ  
ーとの複合の高い溶解度（典型的には0.2超、より典型的には0.3超及び多くの場合  
に0.4超又はさらに0.5超の、アルカリ金属塩/ポリマー鎖セグメントの大きい分子  
比又はモル分率）により、熱力学的平衡状態において蒸気相に逃げるができる揮発性  
溶媒分子の量を飛躍的に低減することができるというものである。多くの場合、これは、  
（例えば、トーチを使用した）極めて高い温度でさえ、可燃性溶媒ガス分子が火炎を生  
ずるのを効果的に防止する。準固体電解質の引火点は、典型的には、ニート有機溶媒単  
体の引火点よりも少なくとも20度（多くの場合、50度超又は100度超）高い。ほとん  
どの場合、引火点は、150よりも高いか、又は引火点を検出することができない。電  
解質が発火することはない。さらに、偶発的な火炎発生は、数秒よりも長く続くことはな  
い。発火及び爆発の懸念が、電池駆動式の電気自動車が広く受け入れられるための主な障  
害であるという見解を考慮すると、これは、非常に重大な発見である。この新規の技術は  
、活気に満ちたEV産業の出現を加速する大きい一助となり得る。

30

#### 【0079】

安全性の考察のために、超高濃度の電池電解質（高い分子率、例えば0.2超又は0.  
3超のアルカリ金属塩/ポリマー鎖セグメントを含むか、又は複合の濃度が約2.5M若  
しくは3.5Mを超える）の蒸気圧に関して報告された研究は従来なかった。これは、全  
く予想外であり、技術的及び科学的に重要性が最も高い。

#### 【0080】

さらに、本発明者らは、伝導ナノフィラメントによって構成された電子伝導経路の3D  
ネットワークの存在が、臨界蒸気圧の抑制を実現するのに必要なアルカリ金属塩の閾値濃  
度をさらに低減するように作用することを予期せず発見した。

40

#### 【0081】

本発明の別の驚くべき要素は、充電式アルカリ金属電池での使用に適した準固体ポリマ  
ー電解質を生成するために、ほぼ全ての種類の一般的に使用されている電池グレードの有  
機溶媒に高濃度のアルカリ金属塩及び選択したイオン伝導ポリマーを溶解することができ  
るという見解である。より簡単に理解できる言葉で表すと、この濃度は、典型的には、2  
.5M（モル/リットル）超、より典型的には且つ好ましくは3.5M超、さらにより典  
型的には且つ好ましくは5M超、さらにより好ましくは7M超、最も好ましくは10M超

50

である。塩／ポリマー濃度 2 . 5 M 以上では、電解質は、もはや液体電解質ではなく、準固体電解質である。リチウム又はナトリウム電池の分野では、溶媒中でのそのような高濃度のアルカリ金属塩は、一般に不可能であり、また望ましくもないと考えられている。しかし、本発明者らは、これらの準固体ポリマー電解質が、大幅な安全性向上（不燃性）、エネルギー密度向上及び出力密度向上の観点から、リチウム電池及びナトリウム電池の両方に驚くほど良好な電解質であることを見出した。

#### 【 0 0 8 2 】

上で論じた不燃性及び高いアルカリ金属イオン輸率に加えて、本発明による準固体ポリマー電解質の使用に関連する幾つかの追加の利益がある。一例として、準固体ポリマー電解質は、アノード内に実装されるとき、デンドライトの成長を効果的に抑制することにより、充電式アルカリ金属 - 硫黄電池のサイクル性能及び安全性能を大幅に向上させることができる。めっきが生じる電極の近傍でアニオンが枯渇すると、非水性液体電解質中でデンドライトが成長し始めるという考えが一般に受け入れられている。超高濃度電解質では、金属リチウム又はナトリウムアノードの近くでのカチオン ( $Li^+$  又は  $Na^+$ ) とアニオンとのバランスを保つために多量のアニオンがある。さらに、アニオンの枯渇によって生成される空間電荷は、最小限であり、これは、デンドライトの成長に寄与しない。さらに、超高  $Li$  又は  $Na$  塩濃度と高  $Li$  イオン又は  $Na$  イオン輸率との両方により、準固体ポリマー電解質は、多量の利用可能なリチウムイオン又はナトリウムイオンフラックスを提供し、電解質とリチウム又はナトリウム電極との間のリチウム又はナトリウムイオン物質移動速度を上昇させ、それにより充電／放電プロセス中のリチウム又はナトリウム堆積の均一性及び溶解を向上させる。さらに、高濃度によって誘発される局所的な高粘度は、電解質からの圧力を増加させてデンドライトの成長を阻害し、アノードの表面により均一な堆積をもたらす可能性がある。また、高い粘度は、堆積領域付近でのアニオン対流を制限し、ナトリウムイオンのより均一な堆積を促進することができる。同じ推論がリチウム金属電池にも当てはまる。これらの理由は、個別に又は合わさって、本発明者らがこれまでに調べた多数の充電式アルカリ金属 - 硫黄セルのいずれでもデンドライトのような特徴が観察されなかったことを裏付けるものと考えられる。

#### 【 0 0 8 3 】

さらに、化学又は材料科学分野の当業者は、そのような高い塩／ポリマー濃度により、極めて高い粘度を有する固体のように電解質が挙動するはずであり、したがって、この電解質は、内部でのアルカリ金属イオンの高速拡散を受けにくいはずであると予想していた。その結果、そのような固体のようなポリマー電解質を含有するアルカリ金属電池は、高い充放電速度で又は高い電流密度の条件下で、高容量を示さず且つ示すことができない（すなわち電池のレート性能が低いはずである）と当業者は予想していた。通常の、さらに優れた当業者によるこれらの予想に反して、そのような準固体ポリマー電解質を含む全てのアルカリ金属 - 硫黄セルは、長いサイクル寿命にわたって高いエネルギー密度及び高い出力密度を提供する。本明細書で考案されて開示されている準固体ポリマー電解質は、容易なアルカリ金属イオン輸送に寄与すると思われる。この驚くべき観測結果は、以下の 2 つの主な要因によると考えられる。すなわち、一方の要因は、電解質の内部構造に関連し、他方は、高い  $Na^+$  又は  $Li^+$  イオン輸率 ( $TN$ ) に関連する。

#### 【 0 0 8 4 】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、図 2 (A) ~ 図 2 (C) におけるように、3 つの基本的異なるタイプの電解質の内部構造を視覚化することができる。図 2 (A) は、典型的な固体電解質の稠密の高秩序構造を概略的に示し、この構造には、アルカリ金属イオンが拡散するための自由体積がほとんどない。そのような結晶構造中のイオンの移動は、非常に困難であり、極めて低い拡散係数 ( $10^{-16} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ) 及び極めて低いイオン伝導率 (典型的には、 $10^{-7} \text{ S / cm} \sim 10^{-4} \text{ S / cm}$ ) をもたらす。対照的に、図 2 (B) に概略的に示すように、液体電解質の内部構造は、完全に非晶質であり、大きい割合の自由体積を有し、その自由体積を通してカチオン (例えば、 $Li^+$  又は  $Na^+$ ) が容易に移動することができ、高い拡散係数 ( $10$

$10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ) 及び高いイオン伝導率 (典型的には、 $10^{-3} \text{ S/cm}$   $\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ ) をもたらす。しかし、低濃度のアルカリ金属塩を含有する液体電解質は、可燃性であり、デンドライトを形成して、火災や爆発の危険を生じやすい。図 2 (C) に概略的に示されているのは、遊離 (クラスタ化されていない) カチオンが容易に移動できる非晶質区域を生成するために、塩類及びポリマー鎖セグメントを分離する溶媒分子を含む準固体ポリマー電解質の不規則又は非晶質構造である。そのような構造は、高いイオン伝導率値 (典型的には、 $10^{-4} \text{ S/cm} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) を実現しやすく、それでも不燃性を維持する。溶媒分子は、比較的少なく、これらの分子は、圧倒的多数の塩類、ポリマー鎖セグメント及び伝導フィラメントのネットワークによって保定されている (蒸発を防止されている)。

10

#### 【0085】

本発明の Li-S 又は Na-S セルでは、アノードは、典型的には、集電体 (例えば、Cu 箔又は 3D グラフェンナノ構造など) に堆積された金属箔、薄膜又は薄いコーティング (厚さ  $50 \mu\text{m}$  未満) の形で Li 又は Na 金属を含む。

#### 【0086】

幾つかの実施形態では、アノード活物質は、純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、化学的に官能化されたグラフェン又はそれらの組合せから選択されるグラフェンシートのプレリチウム化又はプレナトリウム化されたバージョンである。上記のグラフェン材料の任意の 1 つを製造するための出発グラフェン材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボン、メソフェーズピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、ソフトカーボン、ハードカーボン、コークス、炭素繊維、カーボンナノファイバ、カーボンナノチューブ又はそれらの組合せから選択することができる。グラフェン材料は、リチウム電池のアノード活物質とカソード活物質との両方のための良好な導電性添加剤でもある。

20

#### 【0087】

面間ファンデルワールス力を克服することができると仮定して、天然又は人造黒鉛粒子中の黒鉛結晶の構成グラフェン面を剥離し、抽出又は単離して、六角形を成す炭素原子の個々のグラフェンシートを得ることができ、これらのシートは単原子厚である。1 つの製造方法を図 4 に示す。炭素原子の単離された個々のグラフェン面は、一般に、単層グラフェンと呼ばれる。厚さ方向で約  $0.3354 \text{ nm}$  のグラフェン面間隔でファンデルワールス力によって結合された複数のグラフェン面の積層は、一般に多層グラフェンと呼ばれる。多層グラフェンプレートレットは、最大 300 層のグラフェン面 ( $100 \text{ nm}$  未満の厚さ)、しかし、より典型的には最大 30 層のグラフェン面 ( $10 \text{ nm}$  未満の厚さ)、さらにより典型的には最大 20 層のグラフェン面 ( $7 \text{ nm}$  未満の厚さ) 及び最も典型的には最大 10 層のグラフェン面 (科学界では一般に数層グラフェンと呼ばれる) を有する。単層グラフェン及び多層グラフェンシートは、総称して「ナノグラフェンプレートレット」(NGP) と呼ばれる。グラフェンシート/プレートレット (総称して NGP) は、0D フラーレン、1D CNT 又は CNF 及び 3D 黒鉛と異なる新しいクラスのカーボンナノ材料 (2D ナノカーボン) である。特許請求の範囲を定義する目的で、また当技術分野で一般に理解されるように、グラフェン材料 (単離されたグラフェンシート) は、カーボンナノチューブ (CNT) 又はカーボンナノファイバ (CNF) ではない (それらを含まない)。

30

40

#### 【0088】

1 つの方法では、図 5 に示されるように、グラフェン材料は、天然黒鉛粒子を強酸及び/又は酸化剤でインターカレーションして黒鉛インターカレーション化合物 (GIC) 又は酸化黒鉛 (GO) を得ることによって得られる。GIC 又は GO 中のグラフェン面間の間隙空間に化学種又は官能基が存在することが、グラフェン間隔 ( $d_{002}$ ; X 線回折によって決定される) を増加させる役割を果たし、それにより、通常であれば c 軸方向に沿ってグラフェン面を一体に保持するファンデルワールス力を大幅に減少させる。GIC 又

50

はGOは、硫酸、硝酸（酸化剤）及び別の酸化剤（例えば、過マンガン酸カリウム又は過塩素酸ナトリウム）の混合物中に天然黒鉛粉末を浸漬することによって生成されることが最も多い。インターカレーション手順中に酸化剤が存在する場合、得られるGICは、実際には、ある種の酸化黒鉛（GO）粒子である。次いで、このGIC又はGOを繰り返し洗浄し、水中ですすいで余剰の酸を除去すると、酸化黒鉛懸濁液又は分散液が得られ、これは、水中に分散された、離散した視覚的に区別可能な酸化黒鉛粒子を含む。グラフェン材料を製造するために、このすすぎステップ後に2つの処理ルート的一方をたどることができ、以下に簡単に説明する。

#### 【0089】

ルート1は、本質的に乾燥GIC又は乾燥酸化黒鉛粒子の塊である「膨張黒鉛」を得るために懸濁液から水を除去することを含む。膨張黒鉛を典型的には800～1,050の範囲内の温度に約30秒～2分間曝すと、GICは、30～300倍に急速に体積膨張して、「黒鉛ワーム」を形成する。黒鉛ワーム（104）はそれぞれ、剥離されてはいるがほとんど分離されておらず、相互接続されたままの黒鉛フレークの集合である。

#### 【0090】

ルート1Aでは、これらの黒鉛ワーム（剥離された黒鉛又は「相互接続された／分離されていない黒鉛フレークのネットワーク」）を再び圧縮して、典型的には0.1mm（100μm）～0.5mm（500μm）の範囲内の厚さを有する可撓性黒鉛シート又は箔を得ることができる。代替として、100nmよりも厚い（したがって定義によりナノ材料ではない）黒鉛フレーク又はプレートレットを主として含むいわゆる「膨張黒鉛フレーク」を製造する目的で、低強度エアミル又はせん断機を使用して黒鉛ワームを単に破碎することを選択することもできる。

#### 【0091】

ルート1Bでは、同一出願人の米国特許出願公開第20050271574号明細書（2005年9月8日）に開示されているように、剥離された黒鉛は、（例えば、超音波装置、高せん断ミキサ、高強度エアジェットミル又は高エネルギーボールミルを使用した）高強度の機械的せん断を受けて、分離された単層及び多層グラフェンシート（総称してNGPと呼ぶ）を形成する。単層グラフェンが0.34nmの薄さであり得る一方、多層グラフェンは、最大100nm、しかし、より典型的には10nm未満の厚さを有し得る（一般に数層グラフェンと呼ばれる）。複数のグラフェンシート又はプレートレットが、製紙法を使用して1枚のNGP紙として形成され得る。このNGP紙は、本発明による方法で利用される多孔質グラフェン構造層の一例である。

#### 【0092】

ルート2は、個々の酸化グラフェンシートを酸化黒鉛粒子から分離／単離する目的で、酸化黒鉛懸濁液（例えば、水中に分散された酸化黒鉛粒子）を超音波処理することを含む。これは、グラフェン面の離間距離が天然黒鉛での0.3354nmから高度に酸化された酸化黒鉛での0.6～1.1nmに増加されており、隣接する面を一体に保持するファンデルワールス力を大幅に弱めるという見解に基づいている。超音波出力は、完全に分離された、単離された又は離散した酸化グラフェン（GO）シートを形成するために、グラフェン面シートをさらに分離するのに十分なものであり得る。次いで、これらの酸化グラフェンシートを化学的又は熱的に還元して、「還元酸化グラフェン」（RGO）を得ることができ、これは、典型的には、0.001重量％～10重量％、より典型的には0.01重量％～5重量％の酸素含有量を有し、最も典型的には且つ好ましくは2重量％未満の酸素を含む。

#### 【0093】

本出願の特許請求の範囲を定義する目的で、NGP又はグラフェン材料は、単層及び多層（典型的には10層未満）の純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン（RGO）、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、化学官能化グラフェン、ドーブされた（例えば、B又はNをドーブされた）グラフェンの離散シート／プレートレットを含む。純粋なグラ

フェンは、本質的に0%の酸素を有する。RGOは、典型的には0.001重量%~5重量%の酸素含有量を有する。酸化グラフェン(RGOを含む)は、0.001重量%~50重量%の酸素を有することができる。純粋なグラフェンを除き、全てのグラフェン材料が、非炭素元素(例えば、O、H、N、B、F、Cl、Br、Iなど)を0.001重量%~50重量%含む。本明細書では、これらの材料を不純グラフェン材料と呼ぶ。

#### 【0094】

純粋なグラフェンは、より小さい離散グラフェンシート(典型的には $0.3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ )として、黒鉛粒子の直接超音波処理(液相剥離又は生成としても知られている)又は超臨界流体剥離によって製造することができる。これらの方法は、当技術分野でよく知られている。

#### 【0095】

酸化グラフェン(GO)は、反応容器内で、ある期間(出発材料の性質及び使用される酸化剤のタイプに応じて典型的には0.5~96時間)にわたって所望の温度で、出発黒鉛材料の粉末又はフィラメント(例えば、天然黒鉛粉末)を酸化性液体媒体(例えば、硫酸、硝酸及び過マンガン酸カリウムの混合物)中に浸漬することによって得ることができる。上述したように、次いで、得られた酸化黒鉛粒子に熱剥離又は超音波誘発剥離を施して、単離GOシートを生成することができる。次いで、これらのGOシートは、OH基を他の化学基(例えば、Br、 $\text{NH}_2$ など)で置換することによって様々なグラフェン材料に変換することができる。

#### 【0096】

本明細書では、ハロゲン化グラフェン材料群の一例として、フッ素化グラフェン又はフッ化グラフェンが使用される。フッ素化グラフェンを生成するために採用されている2つの異なる手法がある。(1)予め合成されたグラフェンのフッ素化:この手法は、機械的剥離又はCVD成長によって用意されたグラフェンを $\text{XeF}_2$ 又はFベースのプラズマなどのフッ素化剤で処理することを必要とする。(2)多層フッ化黒鉛の剥離:フッ化黒鉛の機械的剥離と液相剥離との両方を容易に達成することができる。

#### 【0097】

低温で黒鉛インターカレーション化合物( $\text{GIC})\text{C}_x\text{F}$ ( $2 \leq x \leq 24$ )が生成されるのに対し、高温での $\text{F}_2$ と黒鉛との相互作用は、共有結合性フッ化黒鉛( $\text{CF})_n$ 又は( $\text{C}_2\text{F})_n$ をもたらす。( $\text{CF})_n$ では、炭素原子は $\text{sp}^3$ 混成であり、したがって、フルオロカーボン層は波形であり、トランスリンクされたシクロヘキサンのいす型立体配座からなる。( $\text{C}_2\text{F})_n$ では、C原子の半分のみがフッ素化され、隣接する炭素シートの対はどれもC-C共有結合により結合される。フッ素化反応に関する系統的研究から、得られたF/C比が、フッ素化温度、フッ素化ガス中のフッ素の分圧並びに黒鉛前駆体の物理的特性、例えば黒鉛化度、粒度及び比表面積に大きく依存することが示された。フッ素( $\text{F}_2$ )に加え、他のフッ素化剤も使用することができるが、入手できる文献のほとんどは、時としてフッ化物の存在下で、 $\text{F}_2$ ガスによるフッ素化を含む。

#### 【0098】

層状の前駆体材料を個々の層又は数層の状態に剥離するために、隣接する層間の引力を克服すること、及び層をさらに安定させることが必要である。これは、官能基によるグラフェン表面の共有結合修飾により、又は特定の溶媒、界面活性剤、ポリマー若しくはドナー-アクセプタ芳香族分子を使用する非共有結合修飾により実現され得る。液相剥離のプロセスは、液体媒体中のフッ化黒鉛の超音波処理を含む。

#### 【0099】

グラフェンの窒素化は、酸化グラフェンなどのグラフェン材料を高温( $200 \sim 400$ )でアンモニアに曝すことによって行うことができる。窒素化グラフェンは、水熱法により、より低温で生成することもできる。これは、例えば、オートクレーブ内にGO及びアンモニアを封止し、次いで温度を $150 \sim 250$ に上昇させることによって行われる。窒素ドーパされたグラフェンを合成する他の方法は、グラフェンに対する窒素プラズマ処理、アンモニアの存在下での黒鉛電極間のアーク放電、CVD条件下での酸化グラフェ

10

20

30

40

50



ンのアンモノリシス及び様々な温度での酸化グラフェン及び尿素の水熱処理を含む。

#### 【0100】

本発明を実施する際に使用することができるアノード活物質の種類に制限はない。好ましくは、本発明のリチウム硫黄セルにおいて、アノード活物質は、電池が充電されるとき、 $Li/Li^+$ よりも（すなわち標準ポテンシャルとしての $Li/Li^+ + e^-$ に対して）1.0ボルト未満（好ましくは0.7ボルト未満）高い電気化学ポテンシャルでリチウムイオンを吸収する。1つの好ましい実施形態では、リチウム電池のアノード活物質は、（a）リチウム金属又はリチウム金属合金の粒子と、（b）天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素粒子（ソフトカーボン及びハードカーボンを含む）、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、（c）シリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、チタン（Ti）、鉄（Fe）及びカドミウム（Cd）と、（d）Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al又はCdと他の元素との合金又は金属間化合物であって、化学量論的又は非化学量論的である合金又は金属間化合物と、（e）Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ni、Co、Ti、Mn又はCd及びそれらの混合物又は複合物の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物及びテルル化物と、（f）それらのプレリチウム化されたバージョンと、（g）プレリチウム化されたグラフェンシートと、それらの組合せとからなる群から選択される。

10

20

#### 【0101】

特定の実施形態では、アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウムイオン硫黄セルであり、及び活物質は、石油コークス、カーボンブラック、非晶質炭素、活性炭、ハードカーボン（黒鉛化が困難な炭素）、ソフトカーボン（容易に黒鉛化できる炭素）、鑄型炭素、中空カーボンナノワイヤ、中空炭素球、チタン酸塩、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2C_8H_4O_4$ 、 $Na_2TP$ 、 $Na_xTiO_2$ （ $x = 0.2 \sim 1.0$ ）、 $Na_2C_8H_4O_4$ 、カルボン酸ベースの材料、 $C_8H_4Na_2O_4$ 、 $C_8H_6O_4$ 、 $C_8H_5NaO_4$ 、 $C_8Na_2F_4O_4$ 、 $C_{10}H_2Na_4O_8$ 、 $C_{14}H_4O_6$ 、 $C_{14}H_4Na_4O_8$ 又はそれらの組合せから選択されるナトリウムインターカレーション化合物を含有するアノード活物質である。

30

#### 【0102】

特定の実施形態では、アルカリ金属 - 硫黄セルは、ナトリウム金属 - 硫黄セル又はナトリウムイオン硫黄セルであり、及び活物質は、（a）ナトリウム金属又はナトリウム金属合金の粒子と、（b）天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素粒子、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、炭素繊維及び黒鉛繊維と、（c）ナトリウムをドーブされたシリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、カドミウム（Cd）及びそれらの混合物と、（d）Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd及びそれらの混合物のナトリウム含有合金又は金属間化合物と、（e）Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd及びそれらの混合物又は複合物のナトリウム含有酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物、テルル化物又はアンチモン化物と、（f）ナトリウム塩と、（g）ナトリウムイオンを予め装填されたグラフェンシートと、それらの組合せとからなる群から選択されるアノード活物質である。

40

#### 【0103】

広範な硫黄ベースのカソード活物質を使用して、本発明のリチウム硫黄又はナトリウム硫黄セルを実施することができる。そのような硫黄含有カソード活物質は、硫黄、金属 - 硫黄化合物（例えば、リチウムポリスルフィド）、硫黄 - 炭素複合物（例えば、ボールミ

50

リングによって調製されたカーボンブラック - S 複合物又は S を含浸させた多孔質炭素粒子)、硫黄 - グラフェン複合物、硫黄 - 黒鉛複合物、有機硫黄化合物、硫黄 - ポリマー複合物又はそれらの組合せから選択され得る。

#### 【0104】

幾つかの実施形態では、カソード活物質は、機能性材料又はナノ構造材料によって支持された又はその材料に結合された硫黄又は硫黄化合物から選択され得る。機能性材料又はナノ構造化材料は、(a) ソフトカーボン、ハードカーボン、高分子炭素又は炭化樹脂、メソフェーズカーボン、コークス、炭化ピッチ、カーボンブラック、活性炭、ナノセル炭素発泡体又は一部黒鉛化された炭素から選択されるナノ構造化又は多孔質無秩序炭素材料と、(b) 単層グラフェンシート又は多層グラフェンプレートレットから選択されるナノグラフェンプレートレットと、(c) 単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブから選択されるカーボンナノチューブと、(d) カーボンナノファイバ、ナノワイヤ、金属酸化物ナノワイヤ若しくは繊維、導電性ポリマーナノファイバ又はそれらの組合せと、(e) カルボニル含有有機又はポリマー分子と、(f) カルボニル基、カルボキシル基又はアミン基を含有する機能性材料と、それらの組合せとからなる群から選択され得る。

10

#### 【0105】

機能性材料又はナノ構造化材料は、ポリ(2, 5 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ベンゾキノン - 3, 6 - メチレン)、 $\text{Na}_x\text{C}_6\text{O}_6$  ( $x = 1 \sim 3$ )、 $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (Na テレフタレート)、 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$  (Na トランス - トランス - ムコン酸塩)、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸 - 二無水物 (PTCDA) 硫化物ポリマー、PTCDA、1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸 - 二無水物 (NTCDA)、ベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - テトラヒドロキシアントラキノン、テトラヒドロキシ - p - ベンゾキノン及びそれらの組合せからなる群から選択され得る。望ましくは、機能性材料又はナノ構造化材料は、 $-\text{COOH}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$  又は  $-\text{COOR}$  から選択される官能基を有し、ここで、R は、炭化水素ラジカルである。

20

#### 【0106】

単層又は少数層 (最大 20 層) の非グラフェン 2D ナノ材料は、以下のような幾つかの方法によって製造することができる。機械的へき開、レーザアブレーション (例えば、レーザパルスを使用して TMD を単層までアブレーションする)、液相剥離、薄膜技法による合成、例えば PVD (例えば、スパッタリングなど)、蒸発、気相エピタキシ、液相エピタキシ、化学気相エピタキシ、分子線エピタキシ (MBE)、原子層エピタキシ (ALE) 及びそれらのプラズマ支援バージョン。

30

#### 【0107】

本発明を実施するために広範な電解質を使用することができる。最も好ましいのは、非水性の有機及び / 又はイオン液体電解質である。本発明において採用することができる非水性電解質は、電解質塩を非水性溶媒に溶解することによって製造することができる。リチウム二次電池のための溶媒として採用されてきた任意の既知の非水性溶媒を採用することができる。主として、炭酸エチレン (EC) と、前記炭酸エチレンよりも融点が低く、ドナー数が 18 以下である少なくとも 1 種の非水性溶媒 (本明細書では以後、第 2 の溶媒と呼ぶ) とを含む混合溶媒からなる非水性溶媒を好ましくは採用することができる。この非水性溶媒は、(a) 黒鉛構造に十分に発達した炭素質材料を含む負極に対して安定であり、(b) 電解質の還元又は酸化分解の抑制に効果的であり、且つ (c) 導電率が高いという点で有利である。炭酸エチレン (EC) のみで構成される非水性電解質は、黒鉛炭素質材料での還元による分解に対して比較的安定であるという点で有利である。しかし、EC の融点は、 $39 \sim 40$  と比較的高く、その粘度も比較的高いため、導電率が低く、したがって、EC のみでは、室温以下で動作させる二次電池の電解質として使用するには不適である。EC との混合物中で使用される第 2 の溶媒は、溶媒混合物の粘度を EC 単独の粘度よりも低くする役割を果たし、それにより混合溶媒のイオン伝導性を促進する。さ

40

50

らに、ドナー数が 18 以下（炭酸エチレンのドナー数が 16.4）である第 2 の溶媒が採用されるとき、上述した炭酸エチレンをリチウムイオンと容易に且つ選択的に溶媒和させることができ、したがって、第 2 の溶媒と、黒鉛化状態に十分に発達した炭素質材料との還元反応が抑制されると想定される。さらに、第 2 の溶媒のドナー数が 18 以下に制御されるとき、リチウム電極への酸化分解電位を 4 V 以上まで容易に高めることができ、したがって高電圧のリチウム二次電池を製造することが可能である。

#### 【0108】

好ましい第 2 の溶媒は、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸メチルエチル（MEC）、炭酸ジエチル（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、炭酸プロピレン（PC）、ガンマ-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）、ギ酸メチル（MF）、トルエン、キシレン及び酢酸メチル（MA）である。これらの第 2 の溶媒は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ採用し得る。より望ましくは、この第 2 の溶媒は、16.5 以下のドナー数を有するものから選択されるべきである。この第 2 の溶媒の粘度は、好ましくは、25 で 28 c p s 以下にすべきである。

10

#### 【0109】

混合溶媒中の上記の炭酸エチレンの混合率は、好ましくは、10～80 体積％にすべきである。炭酸エチレンの混合率がこの範囲外にある場合、溶媒の導電率が低下し得るか、又は溶媒がより分解されやすくなり、それにより充放電効率が低下する。炭酸エチレンのより好ましい混合率は、20～75 体積％である。非水性溶媒中の炭酸エチレンの混合率が 20 体積％以上に増加されるとき、リチウムイオンに対する炭酸エチレンの溶媒和効果が促進され、その溶媒分解阻害効果を向上させることができる。

20

#### 【0110】

好ましい混合溶媒の例は、EC と MEC を含む組成物、EC、PC 及び MEC を含む組成物、EC、MEC 及び DEC を含む組成物、EC、MEC 及び DMC を含む組成物、EC、MEC、PC 及び DEC を含む組成物であり、MEC の体積比は 30～80％の範囲内で制御される。30～80％、より好ましくは 40～70％の範囲から MEC の体積比を選択することにより、溶媒の導電性を改良することができる。溶媒の分解反応を抑制する目的で、二酸化炭素が溶解されている電解質を採用することができ、それにより電池の容量とサイクル寿命との両方を効果的に改善することができる。非水性電解質に取り込まれる電解質塩は、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、ヘキサフルオロヒ化リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）及びビス-トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] などのリチウム塩から選択され得る。それらのうち、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  が好ましい。非水性溶媒中の上記電解質塩の含有量は、好ましくは、0.5～2.0 モル/リットルである。

30

#### 【0111】

ナトリウムセルの場合、電解質（不燃性準固体電解質を含む）は、好ましくは、過塩素酸ナトリウム（ $\text{NaClO}_4$ ）、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム（ $\text{NaPF}_6$ ）、ホウフッ化ナトリウム（ $\text{NaBF}_4$ ）、ヘキサフルオロヒ化ナトリウム、トリフルオロメタスルホン酸ナトリウム（ $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ）、ビス-トリフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム（ $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、イオン液体塩又はそれらの組合せから選択されるナトリウム塩を含有し得る。

40

#### 【0112】

イオン液体は、イオンのみから構成されている。イオン液体は、所望の温度を超えたときには融解状態又は液体状態になる低融解温度の塩である。例えば、塩は、その融点が 100 未満である場合にイオン液体とみなされる。融解温度が室温（25）以下である場合、塩は室温イオン液体（RTIL）と呼ばれる。IL 塩は、大きいカチオンと電荷非局在化アニオンとの組合せによる弱い相互作用によって特徴付けられる。これは、可撓性

50

(アニオン)及び非対称性(カチオン)による結晶化の傾向を低減する。

#### 【0113】

1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI)カチオンとN,N-ビス(トリフルオロメタン)スルホンアミド(TFSI)アニオンとの組合せにより、典型的な且つよく知られたイオン液体が形成される。この組合せにより、最大約300~400で、多くの有機電解質溶液と同等のイオン導電率並びに低い分解性及び低い蒸気圧を有する流体が得られる。これは、一般に低い揮発性及び非引火性、したがって電池に関してははるかに安全な電解質を示唆する。

#### 【0114】

イオン液体は、基本的に、多様な成分の調製が容易であることにより、本質的に無制限の数の構造変化を生じる有機イオンから構成される。したがって、様々な種類の塩を使用して、所与の用途に合わせて所望の特性を有するイオン液体を設計することができる。これらは、とりわけ、カチオンとしてのイミダゾリウム、ピロリジニウム及び第四級アンモニウム塩と、アニオンとしてのビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド及びヘキサフルオロホスフェートとを含む。イオン液体は、それらの組成に基づいて、基本的に非プロトン性、プロトン性、双性イオンタイプを含む様々なクラスに分けられ、それぞれが特定の用途に適している。

#### 【0115】

室温イオン液体(RTIL)の一般的なカチオンとしては、限定はしないが、テトラアルキルアンモニウム、ジ-、トリ-及びテトラ-アルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、ジアルキルピロリジニウム、ジアルキルペリジニウム、テトラアルキルホスホニウム並びにトリアルキルスルホニウムが挙げられる。RTILの一般的なアニオンとしては、限定はしないが、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{BF}_3^-$ 、 $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$ 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SeCN}^-$ 、 $\text{CuCl}_2^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_3^-$ などが挙げられる。相対的に言えば、イミダゾリウム又はスルホニウムベースのカチオンと、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NTf}_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 又は $\text{F}(\text{HF})_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_3^-$ などの錯体ハロゲン化物アニオンとの組合せが、良好な動作伝導率を有するRTILをもたらす。

#### 【0116】

RTILは、高い固有のイオン導電率、高い熱安定性、低い揮発性、低い(実質的にゼロの)蒸気圧、非引火性、室温よりも上及び下の広い温度範囲で液体を維持する機能、高い極性、高い粘度及び広い電気化学的窓など、典型的な特性を有することができる。これらの特性は、高粘度を除き、スーパーキャパシタでの電解質成分(塩及び/又は溶媒)としてRTILを使用するときに望ましい属性である。

#### 【0117】

以下では、本発明を実施する最良の形態を示すために、幾つかの異なるタイプのアノード活物質、硫黄ベースのカソード活物質及びイオン導電ポリマーの幾つかの例を提供する。これらの例示的な実施例並びに本明細書及び図面の他の箇所は、個別に又は組み合わせて、当業者が本発明を実施できるようにするのに十分すぎるものである。しかし、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0118】

実施例1:天然黒鉛粉末からの酸化グラフェン(GO)及び還元された酸化グラフェン(RGO)ナノシートの調製

Huadong Graphite Co. (中国、青島)の天然黒鉛を出発材料として使用した。GOは、よく知られているmodified Hummers法に従うことによって得られた。この方法は、2つの酸化段階を含む。典型的な手順において、以下の

条件で第1の酸化を実現した。1100mgの黒鉛を1000mLの沸騰フラスコに入れた。次いで、 $K_2S_2O_8$ 、20gの $P_2O_5$ 及び400mLの濃縮 $H_2SO_4$ 水溶液(96%)をフラスコに加えた。混合物を還流下で6時間加熱し、次いで室温で20時間安置した。酸化黒鉛を濾過し、中性pHになるまで多量の蒸留水ですすいだ。この最初の酸化の終わりに、ウェットケーキ状物質が回収された。

#### 【0119】

第2の酸化プロセスでは、前に収集されたウェットケーキを、69mLの濃縮 $H_2SO_4$ 水溶液(96%)を含む沸騰フラスコに入れた。9gの $KMnO_4$ をゆっくりと加えながら、フラスコを氷浴内で保った。過熱を避けるように注意した。得られた混合物を35で2時間攪拌し(試料の色が暗い緑色に変わった)、続いて140mLの水を加えた。15分後、420mLの水及び15mLの30wt% $H_2O_2$ 水溶液を加えることによって反応を停止させた。この段階での試料の色は、明るい黄色に変わった。金属イオンを除去するために、混合物を濾過し、1:10HCl水溶液ですすいだ。収集した物質を2700gで穏やかに遠心分離し、脱イオン水ですすいだ。最終生成物は、乾燥抽出物から推定されるように、1.4wt%のGOを含むウェットケーキであった。その後、脱イオン水で希釈したウェットケーキ物質を軽く超音波処理することにより、GOプレートレットの液体分散液を得た。

10

#### 【0120】

純水の代わりに界面活性剤水溶液でウェットケーキを希釈することにより、界面活性剤で安定化されたRGO(RGO-BS)を得た。Sigma Aldrichによって提供されているコール酸ナトリウム(50wt%)とデオキシコール酸ナトリウム(50wt%)の塩の市販の混合物を使用した。界面活性剤の重量画分は、0.5wt%であった。全ての試料に関してこの画分を一定に保った。13mmステップディストラクタホーンと、3mmテーパ付きマイクロチップとを備え、20kHzの周波数で動作するBranson Sonifier S-250Aを使用して超音波処理を行った。例えば、0.1wt%のGOを含む水溶液10mLを10分間超音波処理し、その後、2700gで30分間遠心分離して、溶解していない大きい粒子、凝集物及び不純物を除去した。0.1wt%のGO水溶液10mLを50mL沸騰フラスコに入れることを含む方法に従うことにより、RGOを生成するために、上記のようにして得られたGOの化学的還元を行った。次いで、界面活性剤によって安定化させた混合物に、35wt%の $N_2H_4$ (ヒドラジン)水溶液10 $\mu$ L及び28wt%の $NH_4OH$ (アンモニア)水溶液70mLを加えた。溶液を90に加熱し、1時間還流させた。反応後に測定されたpH値は約9だった。還元反応中、試料の色は暗黒色に変わった。

20

30

#### 【0121】

本発明の特定のリチウム-硫黄電池でのアノード及びカソード活物質の一方又は両方の導電性添加剤としてRGOを使用した。選択したリチウム-硫黄セルでは、アノード活物質として、プレリチウム化したRGO(例えば、RGO+リチウム粒子又はリチウムコーティングを予め堆積したRGO)も使用した。

#### 【0122】

比較のために、従来の電極を製造するためにスラリコーティング及び乾燥手順を行った。次いで、1つのアノード及び1つのカソードと、2つの電極間に配設されたセパレータとを組み立てて、Alプラスチックラミネートパッケージング容器に収納し、その後、液体電解質の注入を行って、先行技術のリチウム電池セルを形成した。

40

#### 【0123】

実施例2：純粋なグラフェンシートの調製(本質的に酸素0%)

GOシートでの高い欠陥数が個々のグラフェン面の導電率を低下するように作用する可能性を認識して、本発明者らは、純粋なグラフェンシート(非酸化及び酸素フリー、非ハロゲン化及びハロゲンフリーなど)の使用が、高い導電率及び高い熱伝導率を有する導電性添加剤をもたらすことができるかどうかを調べることに決めた。プレリチウム化された純粋なグラフェンもアノード活物質として使用した。純粋なグラフェンシートは、直接超

50

音波処理又は液相製造プロセスを使用して製造した。

【0124】

典型的な手順では、約  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下のサイズに粉碎された5グラムの黒鉛フレークを1,000mLの脱イオン水(0.1重量%の分散剤、DuPont社のZonyl(登録商標)FSOを含有する)に分散させて懸濁液を得た。85W(Branson S450 Ultrasonicator)の超音波エネルギーレベルを使用して、15分~2時間の期間にわたってグラフェンシートの剥離、分離及びサイズ縮小を行った。得られたグラフェンシートは、酸化されたことのない純粋なグラフェンであり、酸素フリーであり、比較的欠陥がない。純粋なグラフェンにはいかなる非炭素元素も実質的に含まれない。

【0125】

次いで、本発明による発泡体の孔へのスラリー注入手順と従来のスラリーコーティング、乾燥及び積層の手順との両方を使用して、導電性添加剤としての純粋なグラフェンシートをアノード活物質(又はカソードでのカソード活物質)と共に電池に組み込んだ。リチウムイオン硫黄電池とリチウム金属-硫黄電池との両方を調べた。

【0126】

実施例3:リチウムイオン電池のアノード活物質としてのプレリチウム化されたフッ化グラフェンシートの調製

GFを製造するために、本発明者らは、幾つかのプロセスを使用してきたが、ここでは例として1つのプロセスのみを述べる。典型的な手順では、インターカレートされた化合物 $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{ClF}_3$ から高度に剥離された黒鉛(HEG)を調製した。HEGを三フッ化塩素の蒸気によってさらにフッ素化し、フッ素化された高度に剥離された黒鉛(FHEG)を生成した。予冷されたテフロン反応器に20~30mLの液体予冷 $\text{ClF}_3$ を充填し、反応器を閉じて液体窒素温度まで冷却した。次いで、 $\text{ClF}_3$ ガスがアクセスするための穴を有する容器に1g以下のHEGを入れ、反応器内部に配置した。7~10日で近似式 $\text{C}_2\text{F}$ のグレーベージュ色の生成物が形成された。

【0127】

その後、少量のFHEG(約0.5mg)を20~30mLの有機溶媒(個別にメタノール及びエタノール)と混合し、超音波処理(280W)を30分間施し、均質な黄色がかった分散液を生成した。溶媒の除去後、分散液は、茶色がかった粉末になった。フッ化グラフェン粉末を液体電解質中で表面安定化リチウム粉末と混合し、プレリチウム化が生じるようにした。

【0128】

実施例4:準固体ポリマー電解質を形成するための好ましい塩、溶媒、ポリマーの幾つかの例

好ましいナトリウム金属塩として以下のものが挙げられる。過塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_4$ )、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム( $\text{NaPF}_6$ )、ホウフッ化ナトリウム( $\text{NaBF}_4$ )、ヘキサフルオロヒ化ナトリウム、ヘキサフルオロヒ化カリウム、トリフルオロ-メタスルホン酸ナトリウム( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ )及びビス-トリフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム( $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )。以下は、選択される有機又はイオン液体溶媒によく溶解される傾向があるリチウム塩に関する良好な選択肢である。ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロ-メタスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、リチウムビス-トリフルオロメチルスルホニルイミド( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LITFSI}$ )、ビス(オキサト)ホウ酸リチウム( $\text{LiBOB}$ )、オキサリルジフルオロホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )及びビスパーフルオロエチル-スルホニルイミドリチウム( $\text{LiBETI}$ )。Li金属を安定化することを促進する良好な電解質添加剤は、 $\text{LiNO}_3$ である。特に有用なイオン液体ベースのリチウム塩としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド( $\text{LITFSI}$ )が挙げられる。

【0129】

水性電解質の場合、ナトリウム塩又はカリウム塩は、好ましくは、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、それらの混合物、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{NaB}$

10

20

30

40

50

r、KBr、NaI、KI又はそれらの混合物から選択される。本研究で使用した塩濃度は、0.3M～3.0M（ほとんどの場合に0.5M～2.0M）であった。

#### 【0130】

好ましい有機液体溶媒としては、以下のものが挙げられる。炭酸エチレン（EC）、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸メチルエチル（MEC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸プロピレン（PC）、アセトニトリル（AN）、炭酸ビニレン（VC）、炭酸アリルエチル（AEC）、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）、ハイドロフルオロエーテル（例えば、TPTP）、スルホン及びスルホラン。

10

#### 【0131】

好ましいイオン液体溶媒は、テトラアルキルアンモニウム、ジ-アルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、ジアルキル-ピロリジニウム又はジアルキルペリジニウムから選択されるカチオンを有する室温イオン液体（RTIL）から選択され得る。対アニオンは、好ましくは、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$ 又は $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ から選択される。特に有用なイオン液体ベースの溶媒としては、以下のものが挙げられる。N-n-ブチル-N-エチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（BEPyTFSI）、N-メチル-N-プロピルペリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（PP<sub>13</sub>TFSI）及びN,N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド。

20

#### 【0132】

好ましいリチウムイオン伝導又はナトリウムイオン伝導ポリマーとしては、以下のものが挙げられる。ポリ（エチレンオキシド）（PEO、 $1 \times 10^6$  g / モル未満の分子量を有する）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリ（アクリロニトリル）（PAN）、ポリ（フッ化ビニリデン）-ヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）及びスルホン化ポリマー。好ましいスルホン化ポリマーとしては、以下のものが挙げられる。ポリ（パーフルオロスルホン酸）、スルホン化ポリテトラフルオロエチレン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトン）（S-PEEK）及びスルホン化ポリフッ化ビニリデン（S-PVDF）。

30

#### 【0133】

実施例5：様々なナトリウム塩分子比での幾つかの溶媒及び対応する準固体電解質の蒸気圧

ホウフッ化ナトリウム（NaBF<sub>4</sub>）、過塩素酸ナトリウム（NaClO<sub>4</sub>）又はビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドナトリウム（NaTFSI）など、広い分子比範囲のナトリウム塩をPEOと共に添加する前及び添加した後の幾つかの溶媒（DOL、DME、PC、AN、イオン液体ベースの共溶媒PP<sub>13</sub>TFSIを含む又は含まない）の蒸気圧を測定した。蒸気圧は、複合の塩/ポリマー濃度が2.3Mを超えると非常に高速で低下し、複合の濃度が3.0Mを超えると最小又は本質的にゼロに急速に近づく。蒸気圧が非常に低いと、電解質の蒸気相は、火炎を発生できないか、又は発生後3秒よりも長く火炎を持続することはできない。

40

#### 【0134】

実施例6：複合のナトリウム又はリチウム塩/ポリマー濃度が3.0Mでの幾つかの溶媒及び対応する準固体ポリマー電解質の引火点及び蒸気圧

Na又はLi塩/ポリマー濃度が3Mでの幾つかの溶媒及びそれらの電解質の引火点及び蒸気圧を以下の表1に表す。OSHA（米国労働安全衛生庁）の分類によれば、38.7 未満の引火点を有する任意の液体は、可燃性であることに留意されたい。しかし、安全性を確保するために、本発明者らは、38.7 よりも大幅に高い（例えば、大きい余裕をもって、少なくとも50 だけ高い、好ましくは150 を超えて高い）引火点を示

50

すように準固体電解質を設計した。表 1 でのデータは、通常、3.0 M の複合のアルカリ金属塩 / ポリマー濃度を添加すれば、これらの基準を満たすのに十分であることを示す（多くの場合、2.3 M で十分である）。本発明者らによる準固体ポリマー電解質は、全て可燃性でない。

表 1: 選択された溶媒及びそれらの電解質の引火点及び蒸気圧

化学物質	引火点 (°C)	濃度3.0Mでの引火点(°C)	20°Cでの蒸気圧 (kPa), 溶質なし	20°C, 3.0Mでの蒸気圧(kPa)
アセトン	-17	-	24kPa (240hPa)	-
エタノール	17	-		-
DOL (1,3-ジオキソラン)	1	84 (PEO+LiBF <sub>4</sub> )	9.33(70Torr)	2.3
DOL	1	182 (PEO+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ); 187 (PEO+ NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	9.33	0.7 (PEO+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ); 0.5 (PEO+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )
DEC (炭酸ジエチル)	33	> 200 (PPO+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	1.33(10Torr)	0.03 (PPO+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )
DMC (炭酸ジメチル)	18	190 (PAN+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	2.40(18Torr)	0.13 (PAN+ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )
EMC (炭酸エチルメチル)	23	198 (PAN+ LiBOB)	3.60(27Torr)	0.1(PAN+LiBOB)
EC (炭酸エチレン)	145	引火点なし (LiBOB+PPO)	< 0.0013 (36.4°Cで 0.02Torr)	< 0.01 (LiBOB+PPO)
PC (炭酸プロピレン)	132	引火点なし (LiBOB+PEO)	0.0173(0.13Torr)	< 0.01 (LiBOB +PEO)
γ-BL (ガンマ-ブチロラクトン)	98	引火点なし (LiBOB+PEO)	0.20(1.5Torr)	< 0.01 (LiBOB +PEO)
AN (アセトニトリル)	6	96 (PEO+LiBF <sub>4</sub> ) 104 (PEONaBF <sub>4</sub> )	9.71(25°Cで 88.8 Torr)	1.1 (LiBF <sub>4</sub> ) 0.75 (NaBF <sub>4</sub> )
EA (酢酸エチル) + DOL	-3	70 (S-PVDF LiBF <sub>4</sub> )	9.73	0.7(S-PVDF LiBF <sub>4</sub> )
DME (1,2-ジメトキシエタン)	-2	68 (PAN+LiPF <sub>6</sub> ) 77 PAN+(NaPF <sub>6</sub> )	6.40(48Torr)	1.6(PAN+LiPF <sub>6</sub> ) 1.1(PAN+LiPF <sub>6</sub> )
VC (炭酸ビニレン)	53.1	188 (S-PEEK+ LiPF <sub>6</sub> )	11.98(89.9Torr)	0.43 (S-PEEK LiPF <sub>6</sub> )
TEGDME (テトラエチレングリコールジメチルエーテル)	141	引火点なし(LiPF <sub>6</sub> )	< 0.0013(< 0.01 Torr)	< 0.001
FEC (フルオロエチレンカーボネート)	122	引火点なし(LiPF <sub>6</sub> )	0.021	< 0.01
IL (1-エチル-3-メチルイマダゾリウムTFSI)	283	引火点なし(NaTFSI)	-	-

\*OSHA(米国労働安全衛生庁)の分類によれば、引火点が38.7°C未満の任意の液体は可燃性である;

\*\* 1標準気圧 = 101,325 Pa = 101.325 kPa = 1,013.25 hPa. 1 Torr = 133.3 Pa = 0.1333 kPa

### 【 0 1 3 5 】

実施例 7 : 幾つかの電解質におけるアルカリ金属イオン輸率

リチウム塩の分子比に関連する幾つかのタイプの電解質（例えば、(EMImTFSI + DME) 溶媒中の (PEO + NaTFSI 塩)）の Na<sup>+</sup> イオン輸率を研究した。代表的な結果を図 3 (A) ~ 図 3 (B) にまとめる。一般に、低い塩濃度の電解質での Na<sup>+</sup> イオン輸率は、濃度が  $x = 0$  から  $x = 0.2 \sim 0.30$  に増加すると共に低下する。しかし、 $x = 0.2 \sim 0.30$  の分子比を超えると、塩濃度の増加と共に輸率が増加し、Na<sup>+</sup> イオン輸送メカニズムの根本的な変化を示す。リチウムイオンについても同様の傾向が観察された。

### 【 0 1 3 6 】

Na<sup>+</sup> イオンは、低い塩濃度の電解質（例えば、 $x < 0.2$ ）中を移動するとき、それと共に複数の溶媒和分子を引きずることができる。溶媒に溶解されたより多くの塩及びポリマーによって流体粘度が増加される場合、帯電種のそのようなクラスタの調整された移

10

20

30

40

50



動は、さらに妨害され得る。対照的に、 $x > 0.2$  の超高濃度のナトリウム塩が存在するとき、 $\text{Na}^+$  イオンは、利用可能な溶媒和分子の数を大幅に上回る可能性がある。そのような溶媒和分子は、通常であればナトリウムイオンをクラスタ化することができ、多イオン錯体種を形成し、 $\text{Na}^+$  イオンの拡散プロセスを減速させる。この高い  $\text{Na}^+$  イオン濃度は、より多くの「遊離  $\text{Na}^+$  イオン」（クラスタ化されない）を有することを可能にし、それにより、より高い  $\text{Na}^+$  の輸率（したがって容易な  $\text{Na}^+$  輸送）を提供する。ナトリウムイオン輸送メカニズムが、マルチイオン錯体支配メカニズム（より大きい全体的な流体力学的半径を有する）から、多数の利用可能な遊離  $\text{Na}^+$  イオンを有する単一イオン支配メカニズム（より小さい流体力学的半径を有する）に変化する。この観察結果は、適切な数の  $\text{Na}^+$  イオンが準固体電解質を通して又は準固体電解質から迅速に移動することができ、カソード（放電中）又はアノード（充電中）との相互作用又は反応に容易に利用可能になり、それによりナトリウム二次セルの良好なレート性能を保証することをさらに主張している。最も重要なことに、これらの高濃度の電解質は、不燃性であり、安全である。したがって、全てのタイプのナトリウム及びリチウム二次電池について、安全性と、容易なナトリウムイオン輸送と、電気化学的性能特性との組合せを得るのは、非常に困難であった。

10

#### 【0137】

実施例 8：リチウム硫黄電池のカソードのための硫黄 / カーボンブラック（S / CB）複合物粒子の調製

硫黄粉末と CB 粒子とを混合し（70 / 30 の比）、2 時間ボールミルで粉砕して S / CB 粒子を得た。この実施例では、カソード活物質としての S / CB 粒子と電解質（有機溶媒に溶解されたリチウム塩及びポリマーを含有する）とを含む電極に導電性フィラメントとしてグラフェンシート（RGO）とカーボンナノファイバ（CNF）を別々に含めた。この実施例で使用したリチウム塩は、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）を含み、有機溶媒は、PC、DOL、DEC 及びそれらの混合物である。この研究には、0.1% ~ 30% の広範囲の伝導フィラメント体積分率を含めた。電極層の形成は、以下の一連のステップを使用することによって達成された。

20

#### 【0138】

順序 1（S1）：最初に、PC と DOL との混合物に  $\text{LiBF}_4$  塩及び PEO を溶解して、それぞれ 1.0 M、2.5 M 及び 3.5 M の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成した（2.3 M 以上の濃度では、得られた電解質は、もはや液体電解質ではなかった。実際には、より固体のように振る舞い、したがって用語「準固体」を使用する）。次いで、RGO 又は CNT フィラメントを電解質に分散させて、フィラメント - 電解質懸濁液を形成した。均一な分散の生成を促進するために機械的せん断を使用した（このフィラメント - 電解質懸濁液は、1.0 M の低い塩濃度でもかなりの粘性があった）。次いで、カソード活物質である S / CB 粒子をフィラメント - 電解質懸濁液に分散させて、準固体ポリマー電極材料を形成した。

30

#### 【0139】

順序 2（S2）：最初に、PC と DOL との混合物に  $\text{LiBF}_4$  塩及び PEO を溶解して、それぞれ 1.0 M、2.5 M 及び 3.5 M の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成した。次いで、カソード活物質である S / CB 粒子を電解質に分散させて、活性粒子 - 電解質懸濁液を形成した。均一な分散の生成を促進するために機械的せん断を使用した（この活性粒子 - 電解質懸濁液は、1.0 M の低い塩濃度でもかなりの粘性があった）。次いで、RGO 又は CNT フィラメントを活性粒子 - 電解質懸濁液に分散させて、準固体ポリマー電極材料を形成した。

40

#### 【0140】

順序 3（S3）：最初に、溶解されたリチウム塩又はポリマーを含有していない液体溶媒混合物（PC + DOL）中に所望の量の RGO 又は CNT フィラメントを分散させた。溶媒中の伝導フィラメントの均一な懸濁液の形成を促進するために機械的せん断を使用した。次いで、 $\text{LiBF}_4$  塩、PEO 及び S / CB 粒子を懸濁液に添加し、 $\text{LiBF}_4$  塩及

50

び P E O を懸濁液の溶媒混合物中に溶解させて、それぞれ 1 . 0 M、2 . 5 M 及び 3 . 5 M の複合の塩 / ポリマー濃度を有する電解質を形成した。同時に又はその後、S / C B 粒子を電解質中に分散させて、変形可能な準固体電極材料を形成した。この準固体電極材料は、準固体ポリマー電解質（液体電解質でも固体電解質でもない）中に分散された活物質粒子及び伝導フィラメントから構成される。この準固体電極材料では、伝導フィラメントがパーコレーションして、電子伝導経路の 3 D ネットワークを形成する。この 3 D 伝導ネットワークは、電極材料が電池の電極に成形されるときに維持される。

#### 【 0 1 4 1 】

電極の導電率は、4 点プローブ法を使用して測定した。結果を図 5 ( A ) 及び 5 ( B ) に要約する。これらのデータが示すように、典型的には、電子伝導経路の 3 D ネットワークを形成するための導電性フィラメント（C N F 又は R G O ）のパーコレーションは、以下の順序 3 ( S 3 ) によって形成される電極を除き、導電性フィラメントの体積分率が 1 0 ~ 1 2 % を超えるまで起こらない。換言すれば、導電性フィラメントを液体溶媒に分散させるステップは、リチウム塩、ナトリウム塩又はイオン伝導ポリマーが液体溶媒に溶解される前及び活物質粒子が溶媒に分散される前に行わなければならない。また、そのような順序により、パーコレーションの閾値を 0 . 3 % ~ 2 . 0 % まで低くすることができ、最小量の導電性添加剤、したがってより高い比率の活物質（及びより高いエネルギー密度）を使用することによって導電性電極を製造することを可能にする。また、これらの観察結果は、これまでに調べた活物質粒子、導電性フィラメント及び電解質を含有する全てのタイプの電極に当てはまることが判明した。これは、高エネルギー密度と高出力密度との両方を備えた高性能アルカリ金属電池を調製するための非常に重要であり予想外のプロセス要件である。

#### 【 0 1 4 2 】

次いで、準固体カソードと、多孔質セパレータと、準固体アノードと（同様に調製されるが、アノード活物質として人造黒鉛粒子を有する）を一体に組み立ててユニットセルを形成し、次いでユニットセルを、突き出ている 2 つの端子を有する保護筐体（ラミネートアルミプラスチックポーチ）内に収納して、電池を形成した。液体又はポリマーゲル電解質（1 M）及び準固体ポリマー電解質（2 . 5 M 及び 3 . 5 M）を含有する電池を製造して試験した。

#### 【 0 1 4 3 】

比較のために、スラリーコーティング及び乾燥手順を実施して、従来の電極を製造した。次いで、1 つのアノード及び 1 つのカソードと、2 つの電極間に配設されたセパレータとを組み立てて、A 1 プラスチックラミネートパッケージング容器に収納し、その後、液体電解質の注入を行って、先行技術のリチウム電池セルを形成した。電池の試験結果は、実施例 1 8 に要約する。

#### 【 0 1 4 4 】

実施例 9 : L i - S 及び N a - S 電池のための様々なウェブ又は紙構造上への S の電気化学的堆積

電気化学的堆積は、カソード活物質がアルカリ金属 - 硫黄電池セル（L i - S 又は N a - S セル）に組み込まれる前に行うことができる。この手法では、アノード、電解質及び一緒に凝集したグラフェンシートの層（カソード層としての役割を果たす）を電気化学的堆積チャンバ内に位置決めする。必要とされる装置は、当技術分野でよく知られている電気めっきシステムと同様である。

#### 【 0 1 4 5 】

典型的な手順では、金属ポリ硫化物（ $M_x S_y$ ）を溶媒（例えば、1 : 3 ~ 3 : 1 の体積比での D O L / D M E の混合物）に溶解して電解質溶液を生成する。任意選択で、ある量のリチウム塩を添加し得るが、これは、外部電気化学的堆積に必要なではない。この目的のために広範な溶媒を利用することができ、どのような種類の溶媒を用いることができるかについての理論上の制限はない。この所望の溶媒への金属ポリ硫化物のいくつかの可溶性があれば、任意の溶媒を使用することができる。より大きい可溶性は、より多量の硫黄

を電解液から導出することができることを意味する。

【0146】

次に、電解液を、乾燥した制御雰囲気下（例えば、He又は窒素ガス）のチャンバ又は反応器に注入する。アノードとして金属箔を使用し、カソードとして多孔質グラフェン構造の層を使用することができる。何れも電解液に浸漬されている。この構成は、電気化学的堆積システムを成す。グラフェンシートの表面上にナノスケールの硫黄粒子又はコーティングを電気化学的に堆積するステップは、多孔質グラフェン構造の層重量に基づいて好ましくは  $1 \text{ mA/g} \sim 10 \text{ A/g}$  の範囲内の電流密度で行われる。

【0147】

この反応器内で起こる化学反応は、式： $M_x S_y \rightarrow M_x S_{y-z} + z S$ （典型的には、 $z = 1 \sim 4$ ）で表すことができる。かなり驚くべきことに、沈殿したSは優先的に核生成され、巨大なグラフェン表面上で成長して、ナノスケールのコーティング又はナノ粒子を形成する。Sコーティング/粒子のコーティングの厚さ又は粒径及び量は、比表面積、電気化学的反応電流密度、温度及び時間によって制御することができる。一般に、より低い電流密度及びより低い反応温度は、Sのより均一な分散をもたらし、反応の制御するのがより容易である。より長い反応時間は、グラフェン表面に堆積されるSの量をより多くし、硫黄源が消費されたとき、又は所望量のSが堆積したときに反応が停止される。次いで、これらSコートティングされた紙又はウェブ構造を粉末化して、 $Li-S$ 又は $Na-S$ セルのカソード活物質として使用するための微粒子にした。

【0148】

実施例10：カソード層の用意の前の、単離されたグラフェンシート上への硫黄粒子の化学反応誘起堆積

単離された酸化グラフェンシートからS-グラフェン複合体を用意するために、従来技術の化学気相成長法を利用する（すなわちこれらのGOシートを、GOシートの表面上へのSの化学的堆積前に多孔質グラフェンの一体構造に詰めなかった）。この手順は、25 mlの蒸留水で満たされたフラスコに0.58 gの $Na_2 S$ を加えて $Na_2 S$ 溶液を生成することから始めた。次いで、S元素0.72 gを $Na_2 S$ 溶液中に懸濁させ、室温で約2時間、マグネチックスターラで攪拌した。硫黄が溶解するにつれて、溶液の色はゆっくりとオレンジ-黄色に変化した。硫黄の溶解後、ポリ硫化ナトリウム（ $Na_2 S_x$ ）溶液が得られた（ $x = 4 \sim 10$ ）。

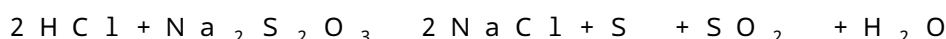
【0149】

その後、水溶液中での化学気相成長法により、酸化グラフェン-硫黄（GO-S）複合体を作製した。まず、180 mgの酸化黒鉛を180 mlの超純水に懸濁させ、次いで50 で5時間超音波処理して安定した酸化グラフェン（GO）分散液を生成した。その後、上記のように調製したGO分散液に、5重量%の界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）の存在下で $Na_2 S_x$ 溶液を添加し、調製後のGO/ $Na_2 S_x$ 混合溶液をさらに2時間超音波処理し、次いで2 mol/L  $HCOOH$ 溶液100 mlを30～40滴/分の割合で滴定し、2時間攪拌した。最後に、沈殿物を濾過し、アセトン及び蒸留水で数回洗浄して塩及び不純物を除去した。濾過後、沈殿物を乾燥オーブンにおいて50 で48時間乾燥させた。この反応は、反応： $S_x^{2-} + 2 H^+ \rightarrow (x-1) S + H_2 S$ で表すことができる。

【0150】

実施例11：カソード層調製前の、レドックス化学反応による、分離されたグラフェンシート上への硫黄粒子及び活性炭（AC）粒子の堆積

化学反応に基づくこの堆積プロセスでは、硫黄源としてチオ硫酸ナトリウム（ $Na_2 S_2 O_3$ ）を使用し、反応物としてHClを使用した。GO-水又は活性炭素-水懸濁液を調製し、次いで2つの反応物（HCl及び $Na_2 S_2 O_3$ ）をこの懸濁液に注いだ。反応を25～75 で1～3時間進行させ、GOシートの表面上又はAC粒子の細孔内に堆積したS粒子の沈殿物を得た。この反応は、以下の反応によって表すことができる：



10

20

30

40

50

## 【0151】

実施例12：溶液堆積によるS/GOナノコンポジットの調製

GOシートとSとを混合し、溶媒( $\text{CS}_2$ )中に分散させて、懸濁液を生成した。入念に攪拌した後、溶媒を蒸発させて固体ナノコンポジットを得て、次いでこれを粉碎してナノコンポジット粉末を得た。これらのナノコンポジット粒子中の一次硫黄粒子は、約40～50nmの平均直径を有する。

## 【0152】

実施例13：アノードのための支持層としての電気紡糸PAAフィブリルからのフィラメントの導電性ウェブ

紡糸のためのポリ(アミド酸)(PAA)前駆体を、テトラヒドロフラン/メタノール(THF/MeOH、重量比8/2)の混合溶媒中でのピロメリット酸二無水物(Aldrich)と4,4'-オキシジアニリン(Aldrich)との共重合によって調製した。静電紡糸装置を使用して、PAA溶液を繊維ウェブに紡糸した。装置は、ポリマー溶液が押し出される正に帯電したキャピラリと、繊維を収集するための負に帯電したドラムとを備えた15kV直流電源からなるものとした。同時に、PAAからの溶媒除去とイミド化を、気流下での段階的な熱処理によって40で12時間、100で1時間、250で2時間、350で1時間行った。熱硬化したポリイミド(PI)ウェブサンプルを1,000で炭化して、平均フィブリル直径が67nmの炭化ナノファイバを得た。そのようなウェブは、アノード活物質のための導電性基材として使用することができる。本発明者らは、Li-Sセルのアノードでの導電性ナノフィラメントのネットワークの実装が、内部短絡につながる可能性のあるリチウム樹状突起の開始及び成長を効果的に抑制できることを観察している。

## 【0153】

実施例14：ナトリウム硫黄電池のアノード活物質としてのプレナトリウム化されたフッ化グラフェンシートの調製

フッ化グラフェン(GF)を製造するために、本発明者らは、幾つかのプロセスを使用してきたが、ここでは例として1つのプロセスのみを述べる。典型的な手順では、インターカレートされた化合物 $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{ClF}_3$ から高度に剥離された黒鉛(HEG)を調製した。HEGを三フッ化塩素の蒸気によってさらにフッ素化し、フッ素化された高度に剥離された黒鉛(FHEG)を生成した。予冷されたテフロン反応器に20～30mLの液体予冷 $\text{ClF}_3$ を充填し、反応器を閉じて液体窒素温度まで冷却した。次いで、 $\text{ClF}_3$ ガスがアクセスするための穴を有する容器に1g以下のHEGを入れ、反応器内部に配置した。7～10日で近似式 $\text{C}_2\text{F}$ のグレーベージュ色の生成物が形成された。

## 【0154】

その後、少量のFHEG(約0.5mg)を20～30mLの有機溶媒(個別にメタノール及びエタノール)と混合し、超音波処理(280W)を30分間施し、均質な黄色がかった分散液を生成した。溶媒の除去後、分散液は、茶色がかった粉末になった。フッ化グラフェン粉末を液体電解質中でリチウムチップと混合し、アノード集電体の孔への注入前又は後にプレリチウム化が生じるようにした。

## 【0155】

実施例15：リチウムイオン硫黄電池のアノード活物質としてのグラフェン強化ナノシリコン

グラフェンで包まれたSi粒子をAngstrom Energy Co.(米国オハイオ州デイトン)から入手できた。純粋なグラフェンシート(導電性フィラメントとして)をPC-DOL(50/50比)混合物中に分散させ、その後、グラフェンで包まれたSi粒子(アノード活物質)を分散させ、60で混合溶媒中に3.5Mのヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を溶解することにより、準固体アノード電極を調製した。次いで、DOLを除去して、PC中に約5.0Mの $\text{LiPF}_6$ を含有する準固体電解質を得た。PC中での $\text{LiPF}_6$ の最大溶解度は、室温で3.0M未満であることが知られているため、これにより $\text{LiPF}_6$ が過飽和状態になる。

## 【0156】

## 実施例16：アノード活物質としてのグラフェン強化酸化スズ微粒子

以下の手順を使用して、制御下で $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $\text{NaOH}$ で加水分解することにより、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )ナノ粒子を得た。 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.95g、2.7mmol)及び $\text{NaOH}$ (0.212g、5.3mmol)をそれぞれ50mLの蒸留水に溶解した。激しく攪拌しながら、 $\text{NaOH}$ 溶液を塩化スズ溶液に1mL/分の速度で滴下して添加した。この溶液を超音波処理によって5分間均質化した。その後、得られたヒドロゾルをGO分散液と3時間反応させた。この混合溶液に0.1Mの $\text{H}_2\text{SO}_4$ を数滴添加して、生成物を凝集させた。沈殿した固体を遠心分離によって収集し、水及びエタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。乾燥させた生成物を $\text{Ar}$ 雰囲気下において400℃で2時間熱処理し、アノード活物質として使用した。

10

## 【0157】

## 実施例17：様々な電池セルの用意及び電気化学試験

研究したアノード及びカソード活物質のほとんどについて、本発明による方法と従来の方法との両方を使用してリチウムイオンセル又はリチウム金属セルを調製した。

## 【0158】

従来の方法では、典型的なアノード組成物は、85重量%の活物質(例えば、 $\text{Si}$ コーティングされたグラフェンシート)と、7重量%のアセチレンブラック( $\text{Super-P}$ )と、 $N$ -メチル-2-ピロリジノン( $\text{NMP}$ )に溶解された8重量%のポリフッ化ビニリデン粘結剤( $\text{PVDF}$ 、5重量%の固体含有量)とを含む。 $\text{Cu}$ 箔上にスラリをコーティングした後、電極を120℃で2時間真空乾燥して、溶媒を除去した。本方法では、典型的には、バインダ樹脂が不要であるか又は使用されず、重量を8%削減する(非活物質の量の削減)。カソード層を、従来のスラリコーティング及び乾燥手順を使用して、(カソード集電体として $\text{Al}$ 箔を使用して)同様に作成する。次いで、アノード層、セパレータ層(例えば、 $\text{Celgard 2400}$ メンブレン)及びカソード層を一体にラミネートし、プラスチック $\text{Al}$ エンベロープに収納する。例として、次いで、炭酸エチレン( $\text{EC}$ )と炭酸ジエチル( $\text{DEC}$ )との混合物( $\text{EC-DEC}$ 、1:1v/v)に溶解された1mL  $\text{LiPF}_6$ 電解質溶液をセルに注入する。幾つかのセルでは、液体電解質としてイオン液体を使用した。アルゴンを充填したグローブボックス内にセルアセンブリを形成した。

20

30

## 【0159】

本発明のプロセスでは、好ましくは、準固体ポリマーアノード、多孔質セパレータ及び準固体ポリマーカソードを保護筐体内に組み立てる。次いで、ポーチを封止した。

## 【0160】

$\text{Arbin}$ 電気化学ワークステーションを使用して、1mV/sの典型的な走査速度でサイクリックボルタンメトリ( $\text{CV}$ )測定を行った。さらにまた、定電流充電/放電サイクルにより、様々なセルの電気化学的性能を50mA/g~10A/gの電流密度で評価した。長期のサイクル試験には、 $\text{LAND}$ 製のマルチチャネル電池テストを使用した。

## 【0161】

## 実施例18：典型的な試験結果

試料毎に、電気化学的応答を決定するために幾つかの電流密度(充電/放電速度を表す)を課し、 $\text{Ragone}$ プロット(電力密度対エネルギー密度)の構築に必要なエネルギー密度及び電力密度値の計算を可能にした。図6(a)に、アノード活物質として $\text{Li}$ 箔を含み、カソード活物質としてカーボンブラック-硫黄複合体粒子を含むリチウム-硫黄セルの $\text{Ragone}$ プロット(重量電力密度対エネルギー密度)が示されている。4つのデータ曲線の3つは、(それぞれ順序S1、S2及びS3を用いて)本発明の実施形態に従って調製したセルに関するものであり、残りの1つは、電極の従来のスラリコーティング(ロールコーティング)によるものである。これらのデータから幾つかの重要な観察を行うことができる。

40

## 【0162】

50

本発明による方法によって調製したリチウムイオン電池セルの重量エネルギー密度及び出力密度は、従来のロールコーティング法によって調製した対応物（「従来」と表記する）のものよりも大幅に高い。150  $\mu\text{m}$ のカソード厚さ（平坦な固体Al箔上にコーティングされた）から、準固体ポリマー電解質を有する530  $\mu\text{m}$ の厚さへの変化により、325 Wh/kgからそれぞれ413 Wh/kg（S1）、425 Wh/kg（S2）及び526 Wh/kg（S3）への重量エネルギー密度の増加が生じる。また、驚くべきことに、（導電性フィラメントのパーコレーションによる）電子伝導経路の3Dネットワークを有する本発明による準固体電極を含む電池は、かなり高いエネルギー密度（図6（A））及びより安定なサイクル挙動（図6（B））を提供する。

#### 【0163】

これらの大きい相違は、電極の厚さ及び質量装填量の増加に単純に帰することができない。これらの相違は、本発明によるセルに関連するかなり高い活物質質量装填量（単なる質量装填量でなく）及びより高い導電率、活物質重量/体積に対するオーバーヘッド（非活性）成分の比率の減少並びに電極活物質の驚くほど良好な利用率（導電率がより高いこと及び特に高充電/放電率条件下において電極内にドライポケット又は非効果的なスポットがないことにより、全てではないにせよほとんどのSがリチウムイオン貯蔵容量に寄与する）に起因する可能性が高い。

#### 【0164】

図7（a）は、両方ともカソード活物質としてグラフェン担持S粒子を含む2つのセルのRagoneプロット（重量エネルギー密度に対する重量電力密度）を示す。実験データは、本発明による方法によって用意されたLi-S電池セルと、電極の従来のスラリーコーティングによって用意された電池セルとから得られた。

#### 【0165】

これらのデータは、本発明による方法によって用意された電池セルの重量エネルギー密度及び電力密度が、従来の方法によって用意された相当物よりもかなり高いことを示している。ここでも相違は大きい。従来式に作製されたセルは、433 Wh/kgの重量エネルギー密度を示すが、本発明によるセルは、603 Wh/kg（S3）のエネルギー密度を提供する。1,887 W/kgという高い出力密度もリチウム硫黄電池に関して前例のないものである。また、本発明によるセルは、図7（B）に示されるように、はるかに安定した充電/放電サイクル挙動も実現する。

#### 【0166】

これらのエネルギー密度及び出力密度の相違は、主に、本発明によるセルに関連する高い活物質質量装填量（アノードでは25 mg/cm<sup>2</sup>超、カソードでは45 mg/cm<sup>2</sup>超）及び高い電極導電率、活物質重量/体積に対するオーバーヘッド（非活性）成分の比率の減少並びに活物質粒子をより良く利用できる本発明の方法の性能（全ての粒子が液体電解質に到達可能であること、並びに高速のイオン及び電子運動力学）によるものである。

#### 【0167】

多くの研究者が行っているようなRagoneプロット上での活物質のみの重量当たりのエネルギー及び電力密度の報告は、組み立てられたスーパーキャパシタセルの性能の現実的な状況を示さないことがあることを指摘しておくことは重要であろう。他のデバイス構成要素の重量も考慮に入れなければならない。集電体、電解質、セパレータ、粘結剤、コネクタ及びパッケージングを含むこれらのオーバーヘッド構成要素は、非活物質であり、電荷蓄積量に寄与しない。これらの構成要素は、デバイスに重量及び体積を追加するのみである。したがって、オーバーヘッド構成要素の重量の相対比を減少し、活物質の割合を増加させることが望ましい。しかしながら、従来の電池製造法を使用してこの目的を達成することは可能でなかった。本発明は、リチウム電池の技術分野におけるこの長年にわたる最も重大な問題を克服する。

#### 【0168】

100~200  $\mu\text{m}$ の電極厚さを有する市販のリチウムイオン電池では、リチウムイオ

10

20

30

40

50

ン電池におけるアノード活物質（例えば、黒鉛又は炭素）の重量比は、典型的には 12 ~ 17 % であるか、カソード活物質の重量比（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  など無機材料に関して）は、22 % ~ 41 % であるか、又は有機又はポリマー材料に関して 10 % ~ 15 % である。したがって、活物質重量のみに基づく特性からデバイス（セル）のエネルギー密度又は出力密度を外挿するために 3 ~ 4 の係数が使用されることが多い。大抵の科学論文では、報告されている特性は、典型的には活物質重量のみに基づいており、電極は典型的には非常に薄い（ $< 100 \mu\text{m}$  及び大抵は  $< 50 \mu\text{m}$ ）。活物質重量は、典型的には総デバイス重量の 5 % ~ 10 % であり、これは、対応する活物質重量ベース値を係数 10 ~ 20 で割ることによって実際のセル（デバイス）エネルギー又は電力密度を得ることができることを示唆する。この係数が考慮された後では、これらの論文で報告されている特性は、商用電池の特性よりもよいものとは思えない。したがって、科学論文及び特許出願で報告されている電池の性能データを読んで解釈するに当たっては非常に慎重でなければならない。

10

【図 1 A - 1 B】

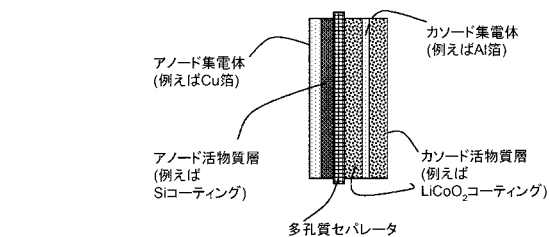


図 1(A) 先行技術

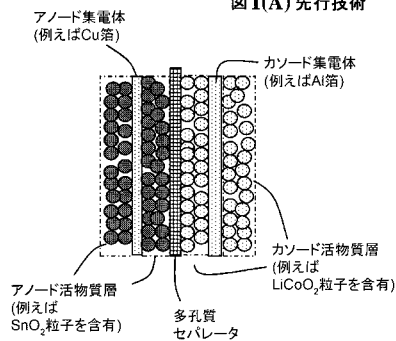


図 1(B) 先行技術

【図 1 C】

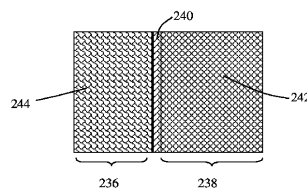


FIG. 1(C)

【図1D】

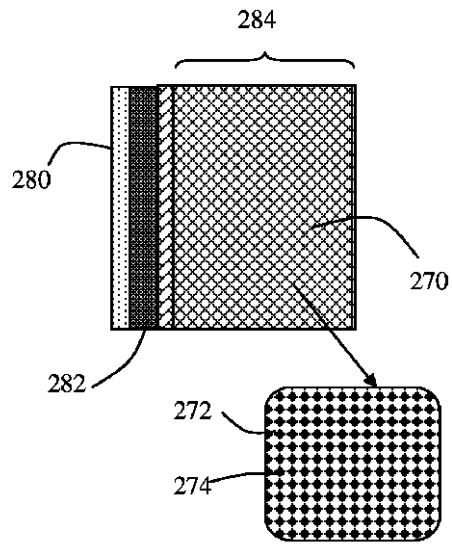


FIG. 1(D)

【図2(A)】

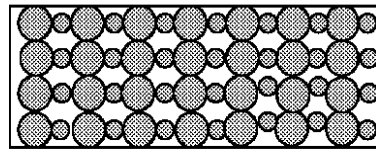


FIG. 2(A)

【図2(B)】

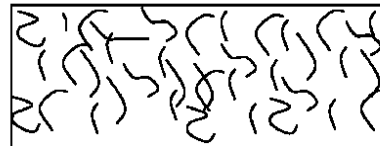


FIG. 2(B)

【図2(C)】

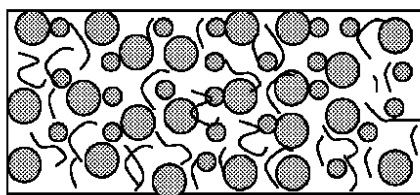


FIG. 2(C)

【図3A - 3B】

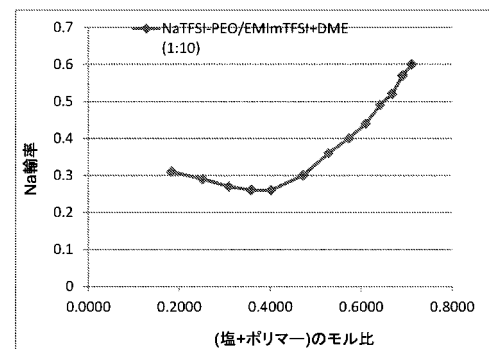


図3(A)

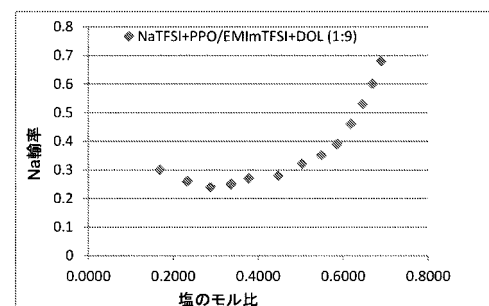


図3(B)



【図4】

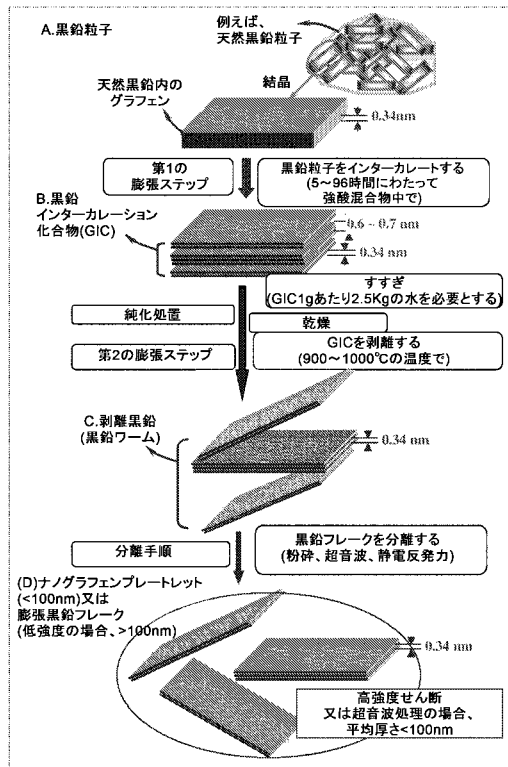


図4

【図5B】

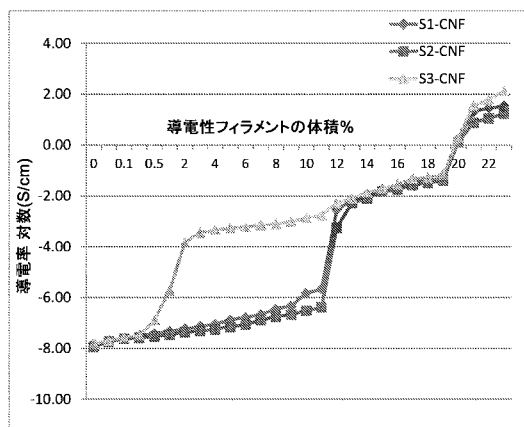


図5(B)

【図5A】

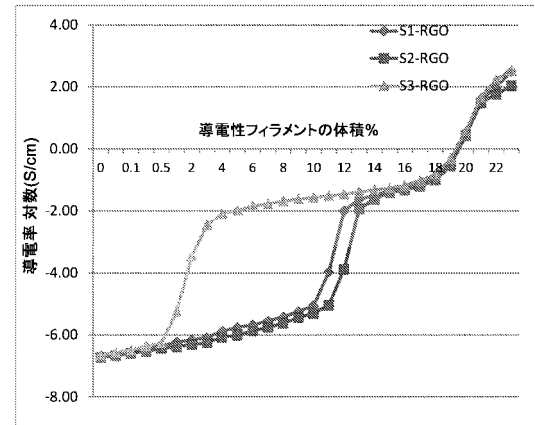


図5(A)

【図6A - 6B】

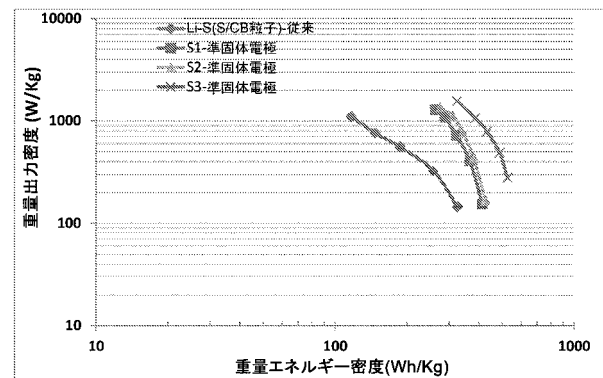


図6(A)

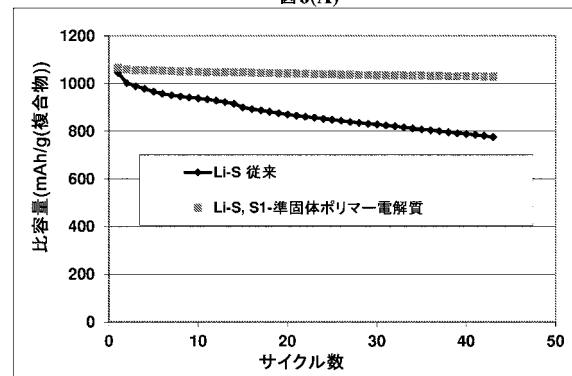


図6(B)

【図 7 A - 7 B】

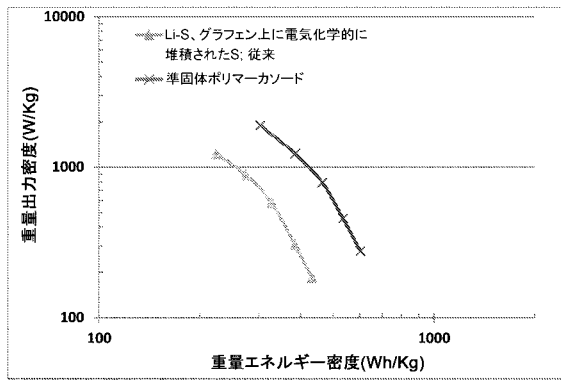


図 7(A)

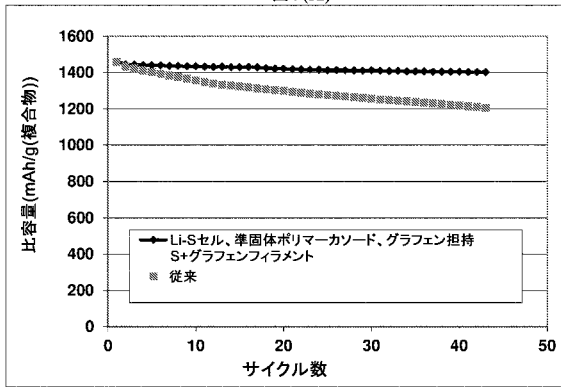


図 7(B)

【図 8】

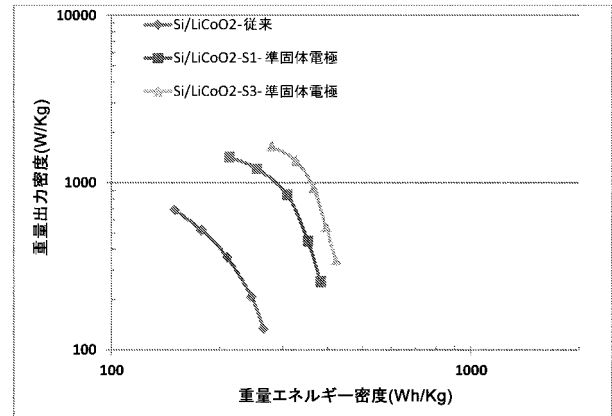


図 8

【図 9】

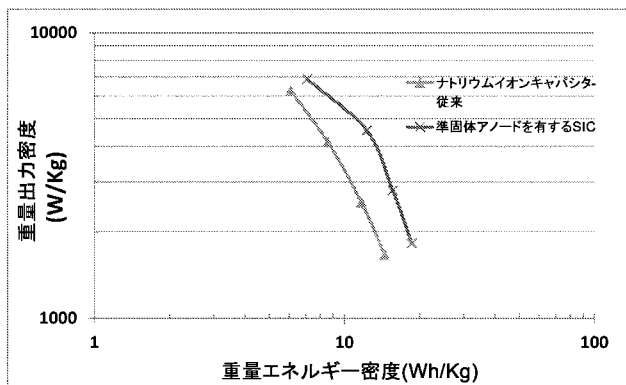


図 9

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US18/31524

**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 sheet.

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.:  
1-33

**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/US18/31524

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC - H01M 2/16, 4/04, 10/05; C25D 9/06, 9/08, 7/06 (2018.01) CPC - H01M 2/1686, 4/0421, 10/05; C25D 9/06, 9/08, 7/065		
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 See Search History document		
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 2016/0344010 A1 (Zhamu, A. et al.) November 24, 2016; paragraphs [0024, 0031-0034, 0060, 0098]; claims 1 & 11	1-33
A	US 2009/0169725 A1 (ZHAMU, A. et al.) July 2, 2009; paragraph [0093]	1-33
A	US 2015/0024248 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC.) January 22, 2015; paragraphs [0022, 0024]	1-33
<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 30 June 2018 (30.06.2018)		Date of mailing of the international search report <b>30 AUG 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US18/31524

.\*\*\*-Continued from Box III-\*\*\*.

The 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 fee must be paid.

Group I: Claims 1-33 are directed towards an alkali metal-sulfur cell comprising: an ion-conducting membrane or porous separator.

Group II: Claims 34-57 are directed towards a method of producing an alkali metal-sulfur cell having a quasi-solid electrode, the method comprising: a deformable and electrically conductive electrode material.

The inventions listed as Groups I and II 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. Group I has at least an ion-conducting membrane or porous separator that Group II does not have. Group II has at least a deformable and electrically conductive electrode material; and forming the electrode material into a quasi-solid electrode, wherein said forming includes deforming the electrode material into an electrode shape without interrupting said 3D network of electron-conducting pathways such that the electrode maintains an electrical conductivity no less than  $10^{-6}$  S/cm that Group I does not have.

The common technical features of Groups I and II are an alkali metal cell having a quasi-solid electrode; a quantity of an active material, a quantity of an electrolyte, and a conductive additive; conductive filaments; and a 3D network of electron-conducting pathways and said electrolyte contains an alkali salt and an ion-conducting polymer dissolved or dispersed in a solvent.

These common features are disclosed by US 2009/0169725 A1 to ZHAMU, A. et al. (hereinafter "Zhamu") which discloses an alkali metal cell having a quasi-solid electrode (lithium battery electrode comprising silicon and able to undergo strain; paragraphs [0048-0050, 0063-0064]); a quantity of an active material, a quantity of an electrolyte, and a conductive additive (quantity of electro-active, electrolyte and conductive filament materials; paragraphs [0048-0050]); conductive filaments (conductive filaments; paragraph [0049]); and a 3D network of electron-conducting pathways and said electrolyte contains an alkali salt and an ion-conducting polymer dissolved or dispersed in a solvent (conductive network of electron-conducting paths having polymer gel electrolyte therein dissolved in solvent; paragraphs [0056, 0085, 0087, 0092]).

Since the common technical features are previously disclosed by the Zhamu reference, these common features are not special and so Groups I and II lack unity.

## 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 4/134 (2010.01)		H 0 1 M 4/134		
H 0 1 M 4/40 (2006.01)		H 0 1 M 4/40		
H 0 1 M 4/38 (2006.01)		H 0 1 M 4/38	Z	
H 0 1 M 4/42 (2006.01)		H 0 1 M 4/42		
H 0 1 M 4/46 (2006.01)		H 0 1 M 4/46		
H 0 1 M 4/48 (2010.01)		H 0 1 M 4/48		
H 0 1 M 4/525 (2010.01)		H 0 1 M 4/525		
H 0 1 M 4/505 (2010.01)		H 0 1 M 4/505		
H 0 1 M 4/485 (2010.01)		H 0 1 M 4/485		
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58		
H 0 1 M 4/62 (2006.01)		H 0 1 M 4/62	Z	
H 0 1 M 4/60 (2006.01)		H 0 1 M 4/60		
H 0 1 M 4/583 (2010.01)		H 0 1 M 4/583		

(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

( 特許庁注 : 以下のものは登録商標 )

1 . テフロン

(72)発明者 チャン , ボア ゼット .

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 5 4 5 8 , センターヴィル , イーストソーシャルロード 2  
3 0 1

F ターム ( 参考 ) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ12 AK05 AK06 AK08 AK15 AK16 AL01  
AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AL13 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM09 AM16 DJ09 EJ12 HJ02 HJ07 HJ11 HJ20  
5H050 AA07 AA08 AA12 AA15 BA15 BA16 BA18 CA11 CA14 CA16  
CA19 CA20 CB01 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 CB13  
CB14 CB15 DA13 EA23 EA24 EA28 FA02 HA02 HA07 HA11  
HA17