

(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2023-511106
(P2023-511106A)

(43)公表日 令和5年3月16日(2023.3.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	10/0567	(2010.01)	H O 1 M	10/0567
H O 1 M	10/0562	(2010.01)	H O 1 M	10/0562

5 H O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21)出願番号	特願2022-543675(P2022-543675)	(71)出願人	521552350
(86)(22)出願日	令和3年1月21日(2021.1.21)		コナミックス インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和4年7月19日(2022.7.19)		アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5
(86)国際出願番号	PCT/US2021/014441		0, イサカ, ブラウン ロード 6 1
(87)国際公開番号	W02021/150772	(74)代理人	100078282
(87)国際公開日	令和3年7月29日(2021.7.29)		弁理士 山本 秀策
(31)優先権主張番号	62/964,599	(74)代理人	100113413
(32)優先日	令和2年1月22日(2020.1.22)		弁理士 森下 夏樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100181674
			弁理士 飯田 貴敏
		(74)代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74)代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次硫黄電池用の塩添加剤

(57)【要約】

本願は、金属ジカチオンを含む電解質を備えた二次リチウム硫黄電池に関する。とりわけ、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を提供し、電池は、電解質対硫黄の比が電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり 5 マイクロリットル以下の電解質であること、及び電解質が金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩添加剤を含むことを特徴とする。本開示はまた、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含むリチウム硫黄電池の性能を改善する方法であって、金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩が電解質に添加される方法を対象とする。

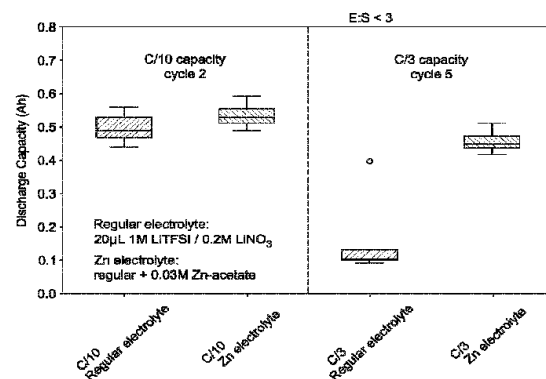


Fig. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池であって、
前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり約 5 マイクロリットル以下の電解質を有すること、及び
前記電解質が金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩添加剤を含むこと、を特徴とする、前記二次リチウム硫黄電池。

【請求項 2】

前記金属ジカチオンは、マンガン (II)、鉄 (II)、コバルト (II)、ニッケル (II)、銅 (II)、亜鉛 (II)、モリブデン (II)、スズ (II)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。 10

【請求項 3】

前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、請求項 1 または 2 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記塩添加剤は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記塩添加剤が酢酸亜鉛である、請求項 3 に記載の二次リチウム硫黄電池。 20

【請求項 6】

前記塩添加剤は、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 7】

前記電解質が液体である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 8】

前記電解質が固体である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二次リチウム硫黄電池。 30

【請求項 9】

前記塩添加剤が 0.01 mM から 0.5 M の濃度で前記電解質に存在する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 10】

前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり約 3.5 マイクロリットル以下の電解質、または電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり約 3.0 マイクロリットル未満の電解質を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 11】

0.25 以上の C レートで測定された場合、前記塩添加剤を含む前記電池が前記金属塩のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約 20 % 大きい放電容量を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。 40

【請求項 12】

前記最初の 100 回の充放電容量に亘り示される放電容量の喪失は、前記塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約 20 % 低くなることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 13】

硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含むリチウム硫黄電池の性能を改善する方法であって、金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩が前記電解質に添加される、前記方法。

【請求項 14】

前記金属ジカチオンは、マンガン（ⅠⅠ）、鉄（ⅠⅠ）、コバルト（ⅠⅠ）、ニッケル（ⅠⅠ）、銅（ⅠⅠ）、亜鉛（ⅠⅠ）、モリブデン（ⅠⅠ）、スズ（ⅠⅠ）、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記塩は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ〔ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 15 に記載の方法。

10

【請求項 17】

前記塩が酢酸亜鉛である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記塩は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ〔ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記電解質が液体である、請求項 13 から 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

前記電解質が固体である、請求項 13 から 18 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 21】

前記塩が 0.01 mM から 0.5 M の濃度で電解質に存在する、請求項 13 から 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり約 3.5 マイクロリットル以下の電解質、または電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり約 3.0 マイクロリットル未満の電解質で配合される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 23】

前記リチウム硫黄電池は、前記 1 つまたは複数の塩を添加することにより、0.25 以上の C レートで少なくとも約 20 % の放電容量の増加を示す、請求項 13 から 22 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 24】

前記リチウム硫黄電池は、前記 1 つまたは複数の塩を添加することにより、100 回の充放電サイクルに亘り少なくとも約 20 % の容量の減少を示す、請求項 13 から 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池であって、前記改善することが、金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩を、前記電解質に添加することを含む、前記二次リチウム硫黄電池。

40

【請求項 26】

前記金属ジカチオンは、マンガン（ⅠⅠ）、鉄（ⅠⅠ）、コバルト（ⅠⅠ）、ニッケル（ⅠⅠ）、銅（ⅠⅠ）、亜鉛（ⅠⅠ）、モリブデン（ⅠⅠ）、スズ（ⅠⅠ）、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 25 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 27】

前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、請求項 25 または 26 に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項 28】

前記塩添加剤は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ〔ビ

50

ス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項27に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項29】

前記塩添加剤が酢酸亜鉛である、請求項27に記載の二次リチウム硫黄電池。

【請求項30】

前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約5マイクロリットル以下の電解質を有する、請求項25から29のいずれか一項に記載の二次リチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2020年1月22日に出願された米国特許仮出願第62/964,599号の優先権及び利益を主張するものであり、その全内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本願は、二次硫黄電池用の電解質溶液に関する。

【背景技術】

【0003】

次世代充電式電池の商業開発における主な目的は、最先端のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度で低コストの電池を供給することである。この目標に対する最も有望な手法の1つが、リチウム金属アノードと組み合わせた硫黄カソードの使用である。硫黄は、安価で、豊富で、かつ現在のリチウムイオンセルで使用されている従来の金属酸化物ベースのインターカレーションカソードより1桁高い理論的なエネルギー容量をもたらす。同様に、金属リチウムベースのアノードは、現在のリチウムイオンセルで使用されているリチウムグラファイトアノードよりはるかに高いエネルギー密度を有する。

【0004】

しかし、実用的なリチウム硫黄電池を製造することは、達成し難い目標であった。硫黄カソードが損なう数多くの難題の中で、最も深刻な問題の1つは、 S_8 から Li_2S への多段階の変換の要件から生じる。硫黄と硫化リチウムはどちらも非常に不溶性であるが、それらの相互変換は、溶解性の高い、中間の多硫化リチウム Li_2S_x を介して進行する。液体電解質（通常はエーテルやスルホンなどの液体有機溶媒からなる）を含む一般的な硫黄電池では、多硫化リチウムの形成と相互変換が液相で行われる。最近まで、硫黄電池に関するほとんどの文献は、大量の電解質の存在下での硫黄カソードの電気化学的性能を報告している（例えば、活性硫黄1mgあたり $>10\mu L$ の電解質）。この過剰な電解質は硫黄の変換の動力学を改善し、したがってそのような電池の充放電速度と硫黄利用に有益である。多くの場合、カソード組成物に、低い面積硫黄の負荷 $-1mg S/cm^2$ 付近の負荷が一般的である—を利用することにより、硫黄の反応速度とアクセス可能性がさらに改善される。

【0005】

多くの文献報告における硫黄の低い面積負荷と高い電解質比の結果として、硫黄の高い理論上のエネルギー容量の利点がひどく損なわれ、結果として生じる硫黄電池の Wh/Kg または Wh/L の容量は、多くの場合、セルレベルで、最先端のリチウムイオン電池より劣っている。

【0006】

高い重量エネルギー密度を示し、同時に電気自動車などの重要な適用に対応するのに十分な放電率とサイクル寿命を実現できる実用的な硫黄電池の製造を可能にするために、これらの問題に対処する必要性が依然としてある。本開示は、これらの課題に対処し、関連する利点をもたらす。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

とりわけ、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を提供し、電池は、電解質対硫黄の比が電気活性硫黄1ミリグラムあたり5マイクロリットル以下の電解質であること、及び電解質が金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含むことを特徴とする。

【0008】

本開示はまた、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含むリチウム硫黄電池の性能を改善する方法であって、金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩が電解質に添加される方法を対象とする。

【0009】

特定の実施形態では、提供される電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり5マイクロリットル以下の電解質を有する。

【0010】

定義

本開示がより容易に理解されるように、特定の用語を最初に以下に定義する。以下の用語及び他の用語の追加の定義は、本明細書全体に記載される。

【0011】

本願では、文脈から別段の明確でない限り、「a」という用語は「少なくとも1つ」を意味すると理解され得る。本願で使用される場合、「または」という用語は、「及び／または」を意味すると理解され得る。本願において、「含む (comprising)」及び「含む (including)」という用語は、それ自体によって、または1つまたは複数の追加の構成要素またはステップと一緒に提示されるかどうかにかかわらず、項目別の構成要素またはステップを包含すると理解され得る。本願で使用される場合、「含む (comprise)」という用語及び「含む (comprising)」及び「含む (comprises)」などの用語の変形は、他の添加剤、構成要素、整数、またはステップを除外することを意図するものではない。

【0012】

「約」及び「およそ」：本願で使用される場合、用語「約」及び「およそ」は、等価であるものとして使用される。特に明記しない限り、「約」及び「およそ」という用語は、当業者によって理解されるであろう標準的な変化を可能にするように理解され得る。範囲が本明細書において提示されている場合、エンドポイントが含まれる。約／ほぼを伴ってまたは伴わずに本願で用いる任意の数字は、当業者であれば理解する任意の正常変動をカバーすることが意図されている。特定の実施形態では、用語「ほぼ」または「約」は、特に明記しない限りまたは文脈から特に明らかでない限り、提示した基準値の両方向（よりも大きいまたはよりも小さい）において、25%、20%、19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、またはそれ以下に含まれる値の範囲を指す（このような数が、可能な値の100%を超える場合を除く）。

【0013】

電気活性硫黄：本明細書で使用される場合、「電気活性硫黄」という用語は、電気化学反応の電荷移動ステップにおいて、その酸化状態を変化させるか、または化学結合の形成または切断に参与する硫黄を指す。

【0014】

ポリマー：本明細書で使用される場合、「ポリマー」という用語は、一般に、プラスチックや樹脂として使用される合成有機材料など、主にまたは完全に結合された繰り返しサブユニットからなる分子構造を有する物質を指す。

【0015】

実質的：本明細書で使用する場合、「実質的に」という用語は、完全、または完全に近い

10

20

30

40

50

程度または度合の関心対象の特徴または特性を示す質的狀態を指す。

【0016】

図面では、似ている参照文字は、概して、様々な図面全部で同じ部分を言及している。また、図面は必ずしも原寸に比例しておらず、むしろ、開示された組成物及び方法の原理を説明することに概して重点が置かれており、限定することを意図していない。明確にするために、あらゆる構成要素をあらゆる図面で分類することはない。以下の説明では、以下の図面を参照しながら様々な実施形態が説明される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本開示の1つ以上の実施形態による電気化学セルの断面の絵での表現である。

10

【0018】

【図2】本発明の概念を具体化する円筒形電池の絵での表現である。

【0019】

【図3】本開示の1つまたは複数の実施形態によるリチウム硫黄電池の放電容量を示すグラフ表示である。

【0020】

【図4】本開示の1つまたは複数の実施形態によるリチウム硫黄電池の容量－電圧プロファイルを示すグラフ表示である。

【0021】

【図5】本開示の1つまたは複数の実施形態による、多様な電解質：硫黄の比である、亜鉛添加剤の存在下及び非存在下でのリチウム硫黄電池の容量－電圧プロファイルを示すグラフ表示である。

20

【0022】

【図6】本開示の1つ以上の実施形態によるコインセルアセンブリの絵での表現である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

一般に、本開示は、新規の二次リチウム硫黄電池を目的とし、またこうしたデバイスを製造及び使用するための関連する方法に関する。いくつかの実施形態では、本開示は、電解質が金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含む、そのようなリチウム硫黄電池を提供する。このような金属ジカチオン添加剤は、より高い電流密度での電気化学的サイクリング特性の改善とサイクル寿命の改善につながる。リチウム硫黄電池の従来からの傾向は、硫黄に対する電解質の比率が高いものであり（例えば、活性硫黄1mgあたり $>10\mu\text{L}$ の電解質）、それにより特定の速度論的利点が得られる。このような背景から、電解質の電気活性硫黄に対する比率が低いと（例えば、 $3.5\mu\text{L}/\text{mg S}$ 以下）、電池の性能に対する金属ジカチオンの影響が大幅に向上することが、予期せず見出された。したがって、本開示は、リチウム硫黄電池への金属ジカチオンの添加が、特に電解質対活性硫黄の比が5：1以下（例えば、5、4.5、4.0、3.5、または $3\mu\text{L}/\text{mg S}$ 以下）で電池の性能の改善をもたらすという認識を包含する。特定の理論に拘束されることを望まないが、提示されているリチウム硫黄電池のカソードで発生する電気化学は、先行して観察されていない可能性がある。

30

40

【0024】

一態様では、本開示は、本明細書に記載の電解質を含むリチウム硫黄電池を提供する。例えば、特定の実施形態では、そのような電池は、本明細書に記載の電解質によって硫黄含有カソード組成物に結合されたリチウム含有アノード組成物を含む。いくつかの実施形態では、そのような電池はまた、アノードとカソードとの間のセパレータ、アノード及びカソード集電体、セルを外部負荷に結合することができる端子、及び可撓性ポーチまたは剛性金属容器などのパッケージングなどの追加の構成要素を含む。さらに、リチウム硫黄電池に関する本開示は、ナトリウム硫黄電池での使用に適合させることができ、そのような電池はまた、本開示の範囲内であると見なされることが企図されている。

【0025】

50

図1は、本開示の例示的な実施形態による電気化学セル800の断面を示す。電気化学セル800は、負電極802、正電極804、負電極802と正電極804との間に介在するセパレータ806、容器810、及び負電極802と正電極804と接触する流体電解質812を含む。そのようなセルは、任意選択で、電極及びセパレータ802a、802b、804a、804b、806a、及び806bの追加の層を含む。

【0026】

負電極802（本明細書ではアノードとも呼ばれる）は、陽イオンを受け入れることができる負電極活物質を含む。リチウムベースの電気化学セル用の負電極活物質の非限定的な例には、Li金属、Li合金、例えばSi、Sn、Bi、In、及び／またはAl合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ハードカーボン、グラファイトカーボン、金属カルコゲナイド、及び／またはアモルファスカーボンが含まれる。本開示の一部の実施形態によれば、アノード活性材料のうちのほとんど（例えば、90重量%）は、電気化学セル800が最初に作製された時、当初は放電された正電極804（本明細書では、時としてカソードとも呼ばれる）に含まれている可能性があり、これにより電極活性材料は、電気化学セル800の最初の充電の間に第一の電極802の一部を形成する。

【0027】

電気活性材料を負電極802の一部分の上に堆積させるための技法は、米国特許公開第2016/0172660号、及び類似して米国特許公開第2016/0172661号に記載され、これらの各々の内容は、こうした内容が本開示と矛盾しない範囲で、参照により本明細書に組み込まれる。

【0028】

負電極802及び正電極804は、本明細書に記載されているように、1つ以上の導電性添加物をさらに含むことができる。本開示の一部の実施形態によると、負電極802及び／または正電極804は、後述のように、1つ以上のポリマーバインダーをさらに含む。

【0029】

図2は、下で説明する様々な実施形態による電池の例を示している。円筒形電池が、例示の目的でここに示されているが、角形電池またはポーチ（ラミネートタイプ）電池を含む他のタイプの配置も、所望により使用されてもよい。例示的なリチウム電池901は、負のアノード902、正のカソード904、アノード902とカソード904との間に挿入されたセパレータ906、セパレータ906を含浸させる電解質（図示せず）、電池ケース905、及び電池ケース905をシーリングするシーリング部材906を含む。当然のことながら、例示的な電池901は、様々な設計において、本開示の複数の態様を同時に具現化し得る。

【0030】

本開示のリチウム硫黄電池は、リチウムアノード、硫黄ベースのカソード、及びアノードとカソードとの間のリチウムイオン輸送を可能にする電解質を含む。本明細書に記載される特定の実施形態では、電池のアノード部分は、アノードと、それが接触している電解質の部分とを含む。同様に、本明細書に記載される特定の実施形態では、電池のカソード部分は、カソードと、それが接触している電解質の部分とを含む。特定の実施形態では、電池は、アノード部分とカソード部分との間の境界を画定するリチウムイオン透過性セパレータを含む。特定の実施形態では、電池は、アノード部分とカソード部分の両方を囲むケースを含む。特定の実施形態では、電池ケースは、外部回路を介した充電及び放電を容易にするため、アノードと電気通信する導電性アノードエンドカバーと、カソードと電気通信する導電性カソードエンドカバーとを備える。

【0031】

A. アノード

特定の実施形態では、リチウム硫黄電池は、リチウムアノードを含む。リチウム硫黄セルでの使用に適した任意のリチウムアノードを使用することができる。特定の実施形態では、リチウム硫黄電池のアノードは、リチウムインターカレーションが可逆的に発生する材料、リチウムイオンと反応してリチウム含有化合物を形成する材料、金属リチウム、リチ

ウム合金、及びそれらの組み合わせから選択される負の活物質を含む。特定の実施形態では、アノードは金属リチウムを含む。特定の実施形態では、リチウム含有アノード組成物は、炭素ベースの化合物を含む。特定の実施形態では、炭素ベースの化合物は、結晶性炭素、無定形炭素、グラファイト、及びそれらの混合物からなる群から選択される。特定の実施形態では、リチウムイオンと反応してリチウム含有化合物を形成する材料は、酸化スズ (SnO_2)、硝酸チタン、及びシリコンからなる群から選択される。特定の実施形態では、リチウム合金は、リチウムと別のアルカリ金属 (例えば、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、またはセシウム) との合金を含む。特定の実施形態では、リチウム合金は、リチウムと遷移金属との合金を含む。特定の実施形態では、リチウム合金には、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al、Sn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される金属との合金が含まれる。特定の実施形態では、リチウム合金は、リチウムとインジウムとの合金を含む。特定の実施形態では、アノードはリチウム-シリコン合金を含む。適切なリチウム-シリコン合金の例には、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、及び $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ / $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ が含まれる。特定の実施形態では、リチウム金属またはリチウム合金は、別の材料との複合材料として存在する。特定の実施形態では、こうした複合材料は、グラファイト、グラフェン、金属硫化物もしくは酸化物、または伝導性ポリマーなどの材料を含む。

10

【0032】

アノードは、例えば、化学的不動態化または重合によってアノードの表面に保護層を作成することによって、当技術分野で報告されている方法論のいずれかによって、レドックスシャトル反応及び危険な暴走的な反応から保護することができる。例えば、特定の実施形態では、アノードは、リチウム金属の表面上に、無機保護層、有機保護層、またはそれらの混合物を含む。特定の実施形態では、無機保護層は、Mg、Al、B、Sn、Pb、Cd、Si、In、Ga、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、lithium phosphoronitride、ケイ酸硫化リチウム、ホウ硫化リチウム、アルミノ硫化リチウム、lithium phosphosulfide、フッ化リチウムまたはそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態において、有機保護層は、ポリ (p-フェニレン)、ポリアセチレン、ポリ (p-フェニレンビニレン)、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリ (2, 5-エチレンビニレン)、アセチレン、ポリ (ペリナフタレン)、ポリアセン、及びポリ (ナフタレン-2, 6-ジ-yl)、またはそれらの組み合わせから選択される伝導性モノマー、オリゴマー、またはポリマーを含む。

20

30

【0033】

さらに、特定の実施形態では、リチウム硫黄電池の充電及び放電中に、カソードの電気活性硫黄材料から生成された不活性硫黄材料が、アノード表面に付着する。本明細書で使用される「不活性硫黄」という用語は、繰り返される電気化学及び化学反応に対して活性を持たず、その結果、カソードの電気化学反応に関与することができない硫黄を指す。特定の実施形態では、アノード表面上の不活性硫黄は、そのような電極上の保護層として機能する。特定の実施形態では、不活性硫黄は硫化リチウムである。

40

【0034】

本開示は、ナトリウム硫黄電池での使用に適合させることができることがさらに企図される。このようなナトリウム硫黄電池は、ナトリウムベースのアノードを含み、本開示の範囲内に含まれる。

【0035】

B. カソード

特定の実施形態では、リチウム硫黄電池は、硫黄ベースのカソードを含む。特定の実施形態では、リチウム硫黄電池のカソードは、正の活物質及び伝導性材料を含む。特定の実施形態では、リチウム硫黄電池のカソードは、正の活物質、伝導性材料、及びバインダーを含む。特定の実施形態では、正の活物質は電気活性硫黄である。特定の実施形態において、電気活性硫黄は、硫黄元素 (S_8)、硫黄ベースの化合物、硫黄含有ポリマー、または

50

それらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態において、硫黄ベースの化合物は、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物、及び炭素硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ 、式中 $x = 2.5$ から 50 、かつ $n \geq 2$) からなる群から選択される。特定の実施形態では、リチウム硫黄電池中の電気活性硫黄は、硫黄元素を含む。特定の実施形態では、リチウム硫黄電池中の電気活性硫黄は、硫黄含有ポリマーを含む。

【0036】

特定の実施形態では、伝導性材料は、カソード内の電子の移動を促進する導電性材料を含む。例えば、特定の実施形態では、伝導性材料は、炭素ベースの材料、グラファイトベースの材料、伝導性ポリマー、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態では、伝導性材料は、炭素ベースの材料を含む。特定の実施形態では、伝導性材料は、グラファイトベースの材料を含む。例えば、特定の実施形態では、導電性材料は、伝導性炭素粉末、例えば、カーボンブラック、Super P (登録商標)、C-NERGY (商標) Super C65、Ensaco (登録商標) ブラック、Ketjenblack (登録商標)、アセチレンブラック、合成グラファイト、例えばTimrex (登録商標) SFG-6、Timrex (登録商標) SFG-15、Timrex (登録商標) SFG-44、Timrex (登録商標) KS-6、Timrex (登録商標) KS-15、Timrex (登録商標) KS-44、天然鱗片状黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン、ハードカーボン、またはメソカーボンマイクロビーズなどからなる群から選択される。特定の実施形態では、伝導性材料は、1つまたは複数の伝導性ポリマーを含む。例えば、特定の実施形態では、伝導性ポリマーは、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどからなる群から選択される。特定の実施形態では、伝導性材料が単独で使用される。他の実施形態では、伝導性材料は、上記の2つ以上の伝導性材料の混合物として使用される。

【0037】

特定の実施形態では、バインダーは、集電体上の正の活物質に付着している。典型的なバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロペン) (PVDF/HFP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、Kynar Flex (登録商標) 2801、Kynar (登録商標) Powerflex LBG、Kynar (登録商標) HSV900、Teflon (登録商標)、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロリド、ポリアクリロニトリル、ポリカプロラクタム、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエン、ポリイソプレンもしくはポリアクリル酸、またはこれらのいずれかの誘導体、混合物、もしくはコポリマーが挙げられる。一部の実施形態では、バインダーは、アルギン酸ナトリウムまたはカルボキシメチルセルロースなどの水溶性バインダーである。一般に、バインダーは活物質と一緒に保持し、集電体(例えば、アルミ箔または銅箔)と接触させる。特定の実施形態において、バインダーは、ポリ(酢酸ビニル)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋ポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン及びポリフッ化ビニリデンのコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、ならびにそれらの誘導体、混合物、及びコポリマーからなる群から選択される。

【0038】

特定の実施形態では、カソードは、コーティング層をさらに含む。例えば、特定の実施形態では、コーティング層は、ポリマー、無機材料、またはそれらの混合物を含む。特定のような実施形態において、ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール-*c o*-ビニルアルコール-*c o*-ビニルアセテート)、ポリ(メチルメタクリレー

10

20

30

40

50

ト-*c o o*-エチルアクリレート)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル-*c o o*-ビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ(1-ビニルピロリドン-*c o o*-ビニルアセテート)、セルロースアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン、スルホン化スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックコポリマー、ポリエチレンオキシド、及びそれらの誘導体、混合物、及びコポリマーからなる群から選択される。特定のそのような実施形態において、無機材料は、例えば、コロイド状シリカ、アモルファスシリカ、表面処理シリカ、コロイド状アルミナ、アモルファスアルミナ、酸化スズ、酸化チタン、硫化チタン(TiS_2)、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化鉄、硫化鉄(FeS)、チタン酸鉄($FeTiO_3$)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、及びそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、有機材料は伝導性炭素を含む。特定の実施形態では、有機材料は、グラフェン、酸化グラフェンを含む。

10

【0039】

特定の実施形態では、提供される混合物は、バインダーなしで処方配合することができ、バインダーは、電極の製造中に追加することができる(例えば、提供される混合物からスラリーを形成するために使用される溶媒中に溶解される)。提供される混合物にバインダーが含まれる実施形態では、電極を製造するためにスラリーにされたときにバインダーを活性化することができる。

【0040】

カソード混合物で使用するのに適した材料は、2016年6月1日に出版されたCathode Materials for Lithium Sulfur Batteries: Design, Synthesis, and Electrochemical Performance, Lianfeng, et al., <http://engine.scichina.com/publisher/SCTS/journal/SCTS/60/2?slug=browse&journalBaseId=31e4c25db0a94f69acddle315a149a5b> Interchopen.com、及びThe Strategies of Advanced Cathode Composites for Lithium-Sulfur Batteries, Zhou et al., SCIENCE CHINA Technological Sciences, Volume 60, Issue 2: 175-185 (2017)に開示されているものを含む。これらの各々の開示全体が、参照により本明細書に組み込まれる。

20

30

【0041】

C. 電極の作製

リチウム硫黄電池で使用する電極を製造するのに、様々な方法がある。「湿式プロセス」などの1つのプロセスは、正の活物質、バインダー、及び伝導性材料(すなわち、カソード混合物)を液体に添加して、スラリー組成物を作製することを含む。これらのスラリーは、通常、下流のコーティング操作を容易にするために配合された粘性液体の形態である。スラリーの完全な混合は、電極の性能と質に影響を与えるコーティングと乾燥操作にとって重要になり得る。適切な混合装置には、ボールミル、マグネチックスターラー、超音波処理、遊星式攪拌機、高速ミキサー、ホモジナイザー、ユニバーサルタイプミキサー、及び静的ミキサーが含まれる。スラリーを作るために使用される液体は、正の活物質、バインダー、伝導性材料、及び任意の添加剤を均一に分散させ、容易に蒸発するものであり得る。適切なスラリー液には、例えば、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコール、ジメチルピロリドンなどが含まれる。

40

【0042】

いくつかの実施形態では、作製された組成物は、集電体にコーティングされ、乾燥されて電極を形成する。具体的には、スラリーを使用して電導体をコーティングし、スラリーを

50

導体に均一に広げることによって電極を形成し、次に、特定の実施形態では、当技術分野で知られているようにロールプレス（例えば、カレンダー）及び加熱される。一般に、正の活物質と伝導性材料のマトリックスは、バインダーによって導体に一緒に保持される。特定の実施形態では、マトリックスは、リチウム伝導性ポリマーバインダー、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ（フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロペン）（PVDF/HFP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、Kynar Flex（登録商標）2801、Kynar（登録商標）Powerflex LBG、^Kynar（登録商標）HSV900、Teflon（登録商標）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリエチレンオキシド（PEO）、またはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む。特定の実施形態では、追加のカーボン粒子、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブが、導電性を改善するためにマトリックスに分散される。あるいは、またはさらに、特定の実施形態では、リチウムイオンは、リチウム伝導性を改善するためにマトリックスに分散される。

10

【0043】

特定の実施形態では、集電体は、アルミ箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、ジルコニウム箔、モリブデン箔、ニッケル発泡体、銅発泡体、カーボン紙もしくは繊維シート、伝導性金属でコーティングされたポリマー基材、及び／またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0044】

PCT公開番号WO2015/003184号、WO2014/074150号、及びWO2013/040067号（その開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる）、電極及び電気化学セルを製造する様々な方法を記載する。

20

【0045】

D. セパレータ

特定の実施形態では、リチウム硫黄電池は、アノードとカソードを分割するセパレータを含む。特定の実施形態では、セパレータは、電解質に対して実質的にまたは完全に不浸透性の、不浸透性材料である。特定の実施形態では、セパレータは、電解質に溶解した多硫化物イオンに対して不浸透性である。特定の実施形態において、セパレータは、全体として、電解質に対して不浸透性であり、その結果、電解質可溶性硫化物が通ることが遮断される。いくつかの実施形態では、例えばそのようなセパレータの開口を介して、セパレータを横切る程度のイオン伝導性がもたらされる。特定のそのような実施形態では、セパレータは、全体として、その不浸透性の結果として、電池のアノード部分とカソード部分との間の電解質可溶性硫化物の通過を阻害または制限する。特定の実施形態では、不浸透性材料のセパレータは、セルの充電及び放電中に電池のアノードとカソードとの間のリチウムイオン輸送を可能にするように構成される。いくつかのそのような実施形態では、セパレータは、アノードとカソードを互いに完全には分離しない。電池のアノード部分とカソード部分の間に十分なリチウムイオンフラックスを可能にするために、セパレータの不浸透性面をバイパスするか、または開口を貫通する1つまたは複数の電解質浸透性チャンネルを設ける必要がある。セパレータ自体が完全に不浸透性であるいくつかの実施形態では、チャンネルは、セパレータの周囲と電池ケースの壁との間の環を通して設けられる。

30

40

【0046】

当業者は、セパレータの最適な寸法が、十分なリチウムイオンフラックスを可能にしながら、多硫化物の移動に対して最大のインピーダンスにするという、競合する必須事項のバランスをとらなければならないことを理解する。この考慮事項は別として、セパレータの形状と向きは特に制限されておらず、電池の構成に一部依存する。例えば、セパレータは、コイン型セルでは実質的に円形であり得、ポーチ型のセルでは実質的に長方形であり得る。本明細書で説明するように、セパレータの表面は開口を欠いている可能性があり、その結果、リチウムイオンフラックスは、不浸透性シートの縁の周りでのみ発生する。しかし、必要なリチウムイオンフラックスの一部またはすべてがセパレータの開口を通して設けられる特定の実施形態も企図されている。いくつかの実施形態では、セパレータは実質

50

的に平坦である。ただし、湾曲した構成または他の非平面の構成を使用できることを排除するものではない。

【0047】

セパレータは、任意の適切な厚さであり得る。電池のエネルギー密度を最大化するために、セパレータは可能な限り薄くて軽いことが一般的に好ましい。ただし、セパレータは、十分な機械的堅牢性を設け、適切な不浸透性を確保するために十分な厚さである必要がある。特定の実施形態では、セパレータは、約1ミクロンから約200ミクロン、好ましくは約5ミクロンから約100ミクロン、より好ましくは約10ミクロンから約30ミクロンの厚さを有する。

【0048】

E. 電解質

特定の実施形態では、リチウム硫黄電池は、電解質を含む電解質を含む。電解質の例には、例えば、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフレート、過塩素酸リチウム、 LiPF_6 、 LiBF_4 、テトラアルキルアンモニウム塩（例えば、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、 TBAF_4 ）、室温での液体状態塩（例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミド、EMI-Bet iなどのイミダゾリウム塩）などが含まれる。

【0049】

特定の実施形態では、電解質は、1つまたは複数のアルカリ金属塩を含む。特定の実施形態では、そのような塩は、リチウム塩、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiNO_3 、 LiPF_6 、及び LiTFSI 、またはそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、電解質は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-TFSI、N-ブチル-N-メチルピペリジニウム-TFSI、N-メチル-n-ブチルピロリジニウム-TFSI、及びN-メチル-N-プロピルピペリジニウム-TFSI、またはそれらの組み合わせなどのイオン液を含む。特定の実施形態では、電解質は、硫化物、酸化物、及びリン酸塩、例えば、五硫化リン、またはそれらの組み合わせなどの超イオン伝導体を含む。

【0050】

特定の実施形態では、電解質は液体である。例えば、特定の実施形態では、電解質は有機溶媒を含む。特定の実施形態では、電解質は1つだけ有機溶媒を含む。いくつかの実施形態では、電解質は、2つ以上の有機溶媒の混合物を含む。特定の実施形態では、有機溶媒の混合物は、弱極性溶媒基、強極性溶媒基、及びリチウム保護溶媒から選択される少なくとも2つの基からの有機溶媒を含む。

【0051】

本明細書で使用される「弱極性溶媒」という用語は、硫黄元素を溶解することができ、誘電係数が15未満である溶媒として定義される。いくつかの実施形態において、弱極性溶媒は、アリール化合物、二環式エーテル、及び非環式炭酸化合物から選択される。弱極性溶媒の非限定的な例には、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグリム、テトラグライムなどが含まれる。本明細書で使用される「強極性溶媒」という用語は、多硫化リチウムを溶解することができ、誘電係数が15超である溶媒として定義される。いくつかの実施形態において、強極性溶媒は、二環式炭酸塩化合物、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸塩化合物、及び亜硫酸塩化合物から選択される。強極性溶媒の非限定的な例には、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、硫酸ジメチル、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト、エチレングリコールサルファイトなどが含まれる。本明細書で使用される「リチウム保護溶媒」という用語は、リチウム表面に良好な保護層、すなわち安定な固体電解質界面（SEI）層を形成し、少なくとも50%の循環効率を示す溶媒として定義される。いくつかの実施形態において、リチウム保護溶媒は

10

20

30

40

50

、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、及びN、O、及び／またはSからなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む複素環式化合物から選択される。リチウム保護溶媒の非限定的な例は、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、3, 5-ジメチルイソキサゾール、2, 5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1, 4-オキサン、4-メチルジオキソランなどが含まれる。

【0052】

特定の実施形態では、有機溶媒はエーテルを含む。特定の実施形態において、有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態において、有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン及びジメトキシエタンの混合物を含む。特定の実施形態において、有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン及びジメトキシエタンの1 : 1 v/vの混合物を含む。特定の実施形態において、有機溶媒は、ジグリム、トリグリム、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態において、電解質は、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、またはメチルエチルスルホンを含む。いくつかの実施形態において、電解質は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートを含む。

【0053】

特定の実施形態では、電解質は液体（例えば有機溶媒）を含む。いくつかの実施形態において、液体は、有機炭酸塩、エーテル、スルホン、水、アルコール、フルオロカーボン、またはこれらのいずれかの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態では、電解質はエーテルの溶媒を含む。特定の実施形態において、電解質は、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、またはメチルエチルスルホンからなる群から選択される液体を含む。いくつかの実施形態において、電解質は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びメチルエチルカーボネートからなる群から選択される液体を含む。

【0054】

特定の実施形態では、電解質は固体である。特定の実施形態では、固体電解質はポリマーを含む。特定の実施形態では、固体電解質は、ガラス、セラミック、無機複合材料、またはそれらの組み合わせを含む。

【0055】

特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含む電解質を含む。特定の実施形態において、金属ジカチオンは、マンガン（II）、鉄（II）、コバルト（II）、ニッケル（II）、銅（II）、亜鉛（II）、モリブデン（II）、スズ（II）、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態において、金属ジカチオンは、鉄（II）、コバルト（II）、ニッケル（II）、亜鉛（II）、スズ（II）、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態では、金属ジカチオンはマンガン（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンは鉄（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンはコバルト（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンはニッケル（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンは銅（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンは亜鉛（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンはモリブデン（II）を含む。特定の実施形態では、金属ジカチオンはスズ（II）を含む。

【0056】

特定の実施形態において、塩添加剤は、アセテート、硝酸塩、トリフルオロメタンスルホネート、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリフルオロアセテート、アクリレート、メチルアクリレート、ジメチルジチオカルバメート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるアニオンを含む。

【0057】

特定の実施形態において、塩添加剤は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホ

ン酸亜鉛、亜鉛ジ〔ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される塩を含む。特定の実施形態では、塩添加剤は酢酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤は酢酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤は、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤は亜鉛ジ〔ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕を含む。特定の実施形態では、塩添加剤はトリフルオロ酢酸亜鉛水和物酢酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤はアクリル酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤はメタクリル酸亜鉛を含む。特定の実施形態では、塩添加剤はジメチルジチオカルバミン酸亜鉛を含む。

【0058】

特定の実施形態において、塩添加剤は、約1 mM未満または約0.1 mM未満の濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約1 mM未満の濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約0.1 mM未満の濃度で電解質に存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、約1 mMから約10 mM、約10 mMから約50 mM、約40 mMから約100 mM、約100 mMから約250 mM、約200 mMから約500 mM、約400 から約800 mM、または約500 mMから約0.1 Mの濃度で電解質中に存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、電解質に約1 mMから約10 mMの濃度で存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約10 mMから約50 mMの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約40 mMから約100 mMの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約100 mMから約250 mMの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約200 mMから約500 mMの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態において、塩添加剤は、約400 mMから約800 mMの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、電解質中に約500 mMから約1.0 Mの濃度で存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、電解質中に約0.1 Mから約0.5 M、約0.1 から約0.2 M、約0.2 から約0.3 M、約0.25 から約0.5 M、または約0.3 から約0.5 Mの濃度で存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、約0.1 Mから約0.5 Mの濃度の電解質で存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、約0.1 Mから約0.2 Mの濃度で電解質に存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、電解質中に約0.2 Mから約0.3 Mの濃度で存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、電解質中に約0.25 Mから約0.5 Mの濃度で存在する。特定の実施形態では、塩添加剤は、約0.3 Mから約0.5 Mの濃度で、電解質に存在する。

【0059】

F. リチウム硫黄電池

一態様において、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を対象とする。特定の実施形態では、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を対象とし、電池は、電解質対硫黄の比が電気活性硫黄1ミリグラムあたり5マイクロリットル以下の電解質であることを特徴とする。特定の実施形態では、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を対象とし、電解質は、金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含むことを特徴とする。特定の実施形態では、本開示は、硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及びアノードとカソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池を対象とし、電池は、電解質対硫黄の比が電気活性硫黄1ミリグラムあたり5マイクロリットル以下の電解質であること、及び電解質が金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含むことを特徴とする。

【0060】

特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.5マイクロリットル以下の電解質、または電気活性硫黄1ミリグラ

μあたり約3.0マイクロリットル未満の電解質を有する。特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.5マイクロリットル以下の電解質を有する。特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3マイクロリットル以下の電解質を有する。特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、電解質対硫黄の比が約1.8から約3.5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ である。特定の実施形態では、二次リチウム硫黄電池は、約1.8から約2.5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ の電解質対硫黄の比である。

【0061】

特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、0.25以上のCレートで測定された場合、そのような塩添加剤のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約10%大きい放電容量を示すことを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、0.25以上のCレートで測定された場合、そのような塩添加剤のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約15%大きい放電容量を示すことを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、0.25以上のCレートで測定された場合、そのような塩添加剤のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約20%大きい放電容量を示すことを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、0.25以上のCレートで測定された場合、そのような塩添加剤のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約30%大きい放電容量を示すことを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、0.25以上のCレートで測定された場合、そのような塩添加剤のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約50%大きい放電容量を示すことを特徴とする。

【0062】

特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、最初の100回の充放電サイクルで示される放電容量の喪失が、そのような塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約10%低くなることを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、最初の100回の充放電サイクルで示される放電容量の喪失が、そのような塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約15%低くなることを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、最初の100回の充放電サイクルで示される放電容量の喪失が、そのような塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約20%低くなることを特徴とする。特定の実施形態では、本明細書に記載の塩添加剤を含む二次リチウム硫黄電池は、最初の100回の充放電サイクルで示される放電容量の喪失が、そのような塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約25、30、35、または40%低くなることを特徴とする。

【0063】

以下の番号付き実施形態は、非限定的である一方で、本開示のある特定の態様の例示である。

1. 硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池であって、前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約5マイクロリットル以下の電解質を有すること、及び前記電解質が金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩添加剤を含むこと、を特徴とする、前記二次リチウム硫黄電池。

2. 前記金属ジカチオンは、マンガン(II)、鉄(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)、モリブデン(II)、スズ(II)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態1に記載の二次リチウム硫黄電池。

3. 前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、実施形態1または2に記載の二次リチウム硫黄電池。

4. 前記塩添加剤は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態3に記載の二次リチウム硫黄電池。

5. 前記塩添加剤が酢酸亜鉛である、実施形態3に記載の二次リチウム硫黄電池。

6. 前記塩添加剤は、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態3に記載の二次リチウム硫黄電池。

7. 前記電解質が液体である、実施形態1から6のいずれかに記載の二次リチウム硫黄電池。

8. 前記電解質が有機溶媒を含む、実施形態7に記載の二次リチウム硫黄電池。

9. 前記有機溶媒がエーテルを含む、実施形態8に記載の二次リチウム硫黄電池。

10. 前記有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態8に記載の二次リチウム硫黄電池。

11. 前記有機溶媒が1, 3-ジオキソランとジメトキシエタンとの混合物である、実施形態9に記載の二次リチウム硫黄電池。

12. 前記有機溶媒が1, 3-ジオキソランとジメトキシエタンとの1:1 v/vの混合物である、実施形態11に記載の二次リチウム硫黄電池。

13. 前記有機溶媒は、ジグリム、トリグリム、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態8に記載の二次リチウム硫黄電池。

14. 前記電解質が固体である、実施形態1から6のいずれかに記載の二次リチウム硫黄電池。

15. 前記固体電解質がポリマーを含む、実施形態14に記載の二次リチウム硫黄電池。

16. 前記固体電解質がガラス、セラミック、または無機複合材料を含む、実施形態14に記載の二次リチウム硫黄電池。

17. 前記電解質が液体を含む、実施形態1に記載の二次リチウム硫黄電池。

18. 前記塩添加剤が0.01 mMから0.5 Mの濃度で前記電解質に存在する、実施形態1から16のいずれか1つに記載の二次リチウム硫黄電池。

19. 前記塩添加剤が1 mM未満、または0.1 mM未満の濃度で前記電解質に存在する、実施形態18に記載の二次リチウム硫黄電池。

20. 前記塩添加剤が、前記電解質に1 mMから10 mM、10 mMから50 mM、40 mMから100 mM、100 mMから250 mM、または200 mMから500 mMの濃度で存在する、実施形態18に記載の二次リチウム硫黄電池。

21. 前記塩添加剤が400 mMから800 mM、または500 mMから1.0 Mの濃度で前記電解質に存在する、実施形態1から16のいずれか1つに記載の二次リチウム硫黄電池。

22. 前記塩添加剤が、前記電解質に0.1 Mから0.5 M、0.1から0.2 M、0.2から0.3 M、0.25から0.5 M、または0.3から0.5 Mの濃度で存在する、実施形態18に記載の二次リチウム硫黄電池。

23. 前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.5マイクロリットル以下の電解質、または電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.0マイクロリットル未満の電解質を有することを特徴とする、実施形態1に記載の二次リチウム硫黄電池。

24. 前記電解質対電気活性硫黄の比が1.8から3.5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ である、実施形

10

20

30

40

50

態 2 3 に記載の二次リチウム硫黄電池。

2 5. 前記電解質対電気活性硫黄の比が 1. 8 から 2. 5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ である、実施形態 2 4 に記載の二次リチウム硫黄電池。

2 6. 前記電気活性硫黄が硫黄元素を含む、実施形態 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

2 7. 前記電気活性硫黄が硫黄含有ポリマーを含む、実施形態 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

2 8. 0. 2 5 以上の C レートで測定された場合、前記塩添加剤を含む前記電池が前記金属塩のない二次リチウム硫黄電池の放電容量より少なくとも約 2 0 % 大きい放電容量を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

2 9. 前記最初の 1 0 0 回の充放電容量に亘り示される放電容量の喪失は、前記塩添加剤を含まない二次リチウム硫黄電池で示される放電容量の喪失よりも少なくとも約 2 0 % 低くなることを特徴とする、実施形態 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

3 0. 前記アノードは金属リチウムを含む、実施形態 1 に記載の二次リチウム硫黄電池。

3 1. 硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含むリチウム硫黄電池の性能を改善する方法であって、金属ジカチオンを含む 1 つまたは複数の塩が前記電解質に添加される、前記方法。

3 2. 前記金属ジカチオンは、マンガン (II)、鉄 (II)、コバルト (II)、ニッケル (II)、銅 (II)、亜鉛 (II)、モリブデン (II)、スズ (II)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 3 1 に記載の方法。

3 3. 前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、実施形態 3 1 または 3 2 に記載の方法。

3 4. 前記塩は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ [ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 3 3 に記載の方法。

3 5. 前記塩が酢酸亜鉛である、実施形態 3 3 に記載の方法。

3 6. 前記塩は、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ [ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 3 3 に記載の方法。

3 7. 前記電解質が液体である、実施形態 3 1 から 3 6 のいずれかに記載の方法。

3 8. 前記電解質が有機溶媒を含む、実施形態 3 7 に記載の方法。

3 9. 前記有機溶媒が、エーテルを含む、実施形態 3 8 に記載の方法。

4 0. 前記有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 3 8 に記載の方法。

4 1. 前記有機溶媒が 1, 3-ジオキソランとジメトキシエタンとの混合物である、実施形態 4 0 に記載の方法。

4 2. 前記有機溶媒が 1, 3-ジオキソランとジメトキシエタンとの 1 : 1 v / v の混合物である、実施形態 4 1 に記載の方法。

4 3. 前記有機溶媒は、ジグリム、トリグリム、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 3 8 に記載の方法。

4 4. 前記電解質が固体である、実施形態 3 1 から 3 6 のいずれかに記載の方法。

4 5. 前記固体電解質がポリマーを含む、実施形態 4 4 に記載の方法。

4 6. 前記固体電解質がガラス、セラミック、または無機複合材料を含む、実施形態 4 4 に記載の方法。

4 7. 前記電解質が液体を含む、実施形態 3 1 に記載の方法。

4 8. 前記塩が 0. 0 1 mM から 0. 5 M の濃度で前記電解質に存在する、実施形態 3 1 から 4 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

20

30

40

50

49. 前記塩が1 mM未満、または0.1 mM未満の濃度で前記電解質に存在する、実施形態48に記載の方法。

50. 前記塩が、前記電解質に1 mMから10 mM、10 mMから50 mM、40 mMから100 mM、または100 mMから250 mM、200 mMから500 mMの濃度で存在する、実施形態48に記載の方法。

51. 前記塩が400 mMから800 mM、または500 mMから1.0 Mの濃度で前記電解質に存在する、実施形態31から47のいずれか1つに記載の方法。

52. 前記塩が、前記電解質に0.1 Mから0.5 M、0.1から0.2 M、0.2から0.3 M、0.25から0.5 M、または0.3から0.5 Mの濃度で存在する、実施形態48に記載の方法。

53. 前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.5マイクロリットル以下の電解質、または電気活性硫黄1ミリグラムあたり約3.0マイクロリットル未満の電解質で配合される、実施形態31に記載の方法。

54. 前記電解質対電気活性硫黄の比が1.8から3.5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ である、実施形態52に記載の方法。

55. 電解質対電気活性硫黄の比が1.8から2.5 $\mu\text{L}/\text{mg S}$ である、実施形態54に記載の方法。

56. 前記硫黄含有カソードが硫黄元素を含む、実施形態31に記載の方法。

57. 前記硫黄含有カソードが硫黄含有ポリマーを含む、実施形態31に記載の方法。

58. 前記リチウム硫黄電池は、前記1つまたは複数の塩を添加することにより、0.25以上のCレートで少なくとも約20%の放電容量の増加を示す、実施形態31から57のいずれか1つに記載の方法。

59. 前記リチウム硫黄電池は、前記1つまたは複数の塩を添加することにより、100回の充放電サイクルに亘り少なくとも約20%の容量の減少を示す、実施形態31から58のいずれか1つに記載の方法。

60. 前記アノードは金属リチウムを含む、実施形態31に記載の方法。

61. 硫黄含有カソード、リチウム含有アノード、及び前記アノードと前記カソードをイオン結合する電解質を含む二次リチウム硫黄電池であって、前記改善することが、金属ジカチオンを含む1つまたは複数の塩を、前記電解質に添加することを含む、前記二次リチウム硫黄電池。

62. 前記金属ジカチオンは、マンガン(II)、鉄(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)、モリブデン(II)、スズ(II)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態61に記載の二次リチウム硫黄電池。

63. 前記金属ジカチオンが亜鉛を含む、実施形態61または62に記載の二次リチウム硫黄電池。

64. 前記塩添加剤は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]、トリフルオロ酢酸亜鉛水和物、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態63に記載の二次リチウム硫黄電池。

65. 前記塩添加剤が酢酸亜鉛である、実施形態63に記載の二次リチウム硫黄電池。

66. 前記電池は、電解質対硫黄の比が、電気活性硫黄1ミリグラムあたり約5マイクロリットル以下の電解質を有する、実施形態61から65のいずれか1つに記載の二次リチウム硫黄電池。

【実施例】

【0064】

以下の実施例は、本開示の特定の組成物及び方法を具現化し、かつ本明細書の特定の実施形態によるリチウム硫黄電池の製造を実証する。さらに、以下の実施例は、開示された組成物及び方法の原理を実証するために含まれており、限定することを意図するものではない。

10

20

30

40

50

【0065】

本開示の塩添加剤がリチウム硫黄二次電池の性能に及ぼす影響を評価するために、コイン電池を組み立てた。カソード複合材料は、75 wt %の活物質の混合物（約80 wt %の硫黄元素と約20 wt %のポリアニリンの混合物）、14 wt %のC65（登録商標）伝導性炭素添加剤、及び11 wt %のPVDFバインダーから作製された。これらの成分を最小限のNMPで混合し、ロータリーFlaktekブランドのスピードミキサーを使用して混合し、均質なスラリーを形成した。得られたスラリーをドクターブレードを使用してカーボンコーティングされたAl箔に塗布し、使用前に一晩（0.9 atm、60°C）乾燥させた。カソードフィルムから直径1.27 cmのディスクを打ち抜いた。各カソードへの最終的な硫黄の負荷は、 3.2 mg cm^{-2} から 3.5 mg cm^{-2} の間であった。

10

CR2032コイン電池は、カソードパンチを次の構成要素と組み合わせて使用して組み立てられた。

アノード：直径9/16インチの厚さ0.2 mmのLi金属ディスク

セパレータ：Celgard-0325

電解質

評価される電解質は、セルを所望のE:S比にするのに十分な量で各コインセルに加えられた。

E:Sが約5の場合、各コイン電池に20 μL の電解質を使用した。

E:Sが約3の場合、各コイン電池に13 μL の電解質を使用した。

20

コイン電池アセンブリは、図6に示されている通りであった。

電気化学的試験は、Maccor 4000電池テスターを使用して室温で実施された。使用したサイクリングプロトコルは、次の手順で構成されている。

1. 3時間の最初の休息期間
2. C/20レートでの初期放電—サイクル0と表示
3. C/20レートでの充放電サイクル—サイクル1と表示
4. C/10レートでの充放電サイクル—サイクル2と表示
5. C/3レートで9回の充放電サイクル
6. C/10レートでの充放電サイクル
7. ステップ4と5を30回反復（合計300サイクル）

30

各充電及び放電サイクルの終了後、10分間の休止期間が適用された。

上限の電圧カットオフは2.8 V対Li⁺/Liであった。

下限の電圧カットオフは1.7 V対Li⁺/Liであった。

【0066】

例1：リチウム硫黄電池の電気化学的試験

標準電解質溶液は、体積でDME:DOLの1:1混合物に1 MのLiTFSIと0.2 MのLiNO₃を入れて作製した。2番目の電解質溶液は、標準溶液と同じ組成だが、0.03 Mの酢酸亜鉛を添加して作製した。電気化学セルは、3マイクロリットルの電解質と数ミリグラムの電気活性硫黄の電解質：硫黄（E:S）の比で配合された。

40

【0067】

標準電解質を含む電気化学セルの放電容量は、上記のサイクリングプロトコルを使用して測定された。亜鉛含有電解質溶液を含む電気化学セルの放電容量は、標準電解質を含むセルと同じ条件下で試験された。図3に示されるように、C/10の電流速度（例えば、プロトコルのサイクル2の間に測定される）では、電解質の中に亜鉛塩を欠くセルと比較して、亜鉛含有電解質が認められるセルの放電容量にほとんど差がない。ただし、C/3のより高い放電速度（プロトコルのサイクル5）では、セル間で放電容量に大きな違いが見られる。例えば、亜鉛添加剤を含む電気化学セルは、亜鉛添加剤を含まないセルよりもC/3で約3.5倍の放電容量を示した。これらの測定の結果は、図3にグラフで示されている。

50

【表 1】

表 1. Li-S 電池の試験条件

セル	セル 1	セル 2	セル 3	セル 4
電解質	1 M の LiTFSI 0.2 M の LiNO ₃	1 M の LiTFSI 0.2 M の LiNO ₃	1 M の LiTFSI 0.2 M の LiNO ₃ 0.03 M の酢酸亜鉛	1 M の LiTFSI 0.2 M の LiNO ₃ 0.03 M の 酢酸亜鉛
電解質：硫黄	3	3	3	3
電圧の範囲	1.6～2.4 V	1.6～2.4 V	1.6～2.4 V	1.6～2.4 V
電流レート	C/10	C/3	C/10	C/3

【0068】

図 4 は、上記の電気化学セルの放電プロファイル（電流対電圧）を示している。左のパネルは亜鉛添加剤を含まない例示的な電気化学セルのプロファイルを示しているが、右のパネルは亜鉛添加剤を含む対応する電気化学セルのプロファイルを示している。破線のトレースは、C/10 の電流レートで実行される放電サイクル（例えば、上記の試験プロトコルのステップ 4 のサイクル）を示し、実線のトレースは、C/3 の電流レート（例えば、試験プロトコルのステップ 5 のサイクル）に対応する。約 2.3 V での初期放電電流は、硫黄元素から長鎖多硫化物（例えば、S₈から Li₂S₈）への変換に対応し、約 2.0 V でのより長い 2 番目の放電プラトーは短鎖多硫化物への変換と固体硫化リチウムの堆積を表す—特定のいずれかの理論に拘束されることを望まないが、電解質に Zn が存在することは、より高い電圧で電解質に存在する長鎖多硫化物からの Li₂S の堆積を触媒でき、それにより、図 4 に示される、より高い放電率で第 2 のプラトーで得られる増強された容量に至る。

【0069】

例 2：様々な電解質：硫黄（E：S）の比でのリチウム硫黄電池の電気化学的試験
電気化学セルの容量—電圧プロファイルが、亜鉛添加剤の存在下と非存在下で異なる E：S 比で配合されたセルについて測定された。例示的な容量—電圧プロファイルが図 5 に示されている。これらのプロファイルの重要なパラメータは、グラフが x 軸に向かって急激に低下する値であり、この値は、電池の放電中に得られた硫黄の電気化学的利用を表す（カソードに存在している硫黄 1 グラムあたりの 1 時間のアンペア）。電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり 5 マイクロリットルの電解質の E：S 比では、標準電解質と亜鉛含有配合物の容量—電圧プロファイルにほとんど違いは見られない。ただし、E：S 比を電気活性硫黄 1 ミリグラムあたり 3 マイクロリットルの電解質に下げると、値は、亜鉛がない場合の 0.2 Ah/g から、亜鉛添加剤がある場合の 0.9 Ah/g という値に、予想外に増加する。

10

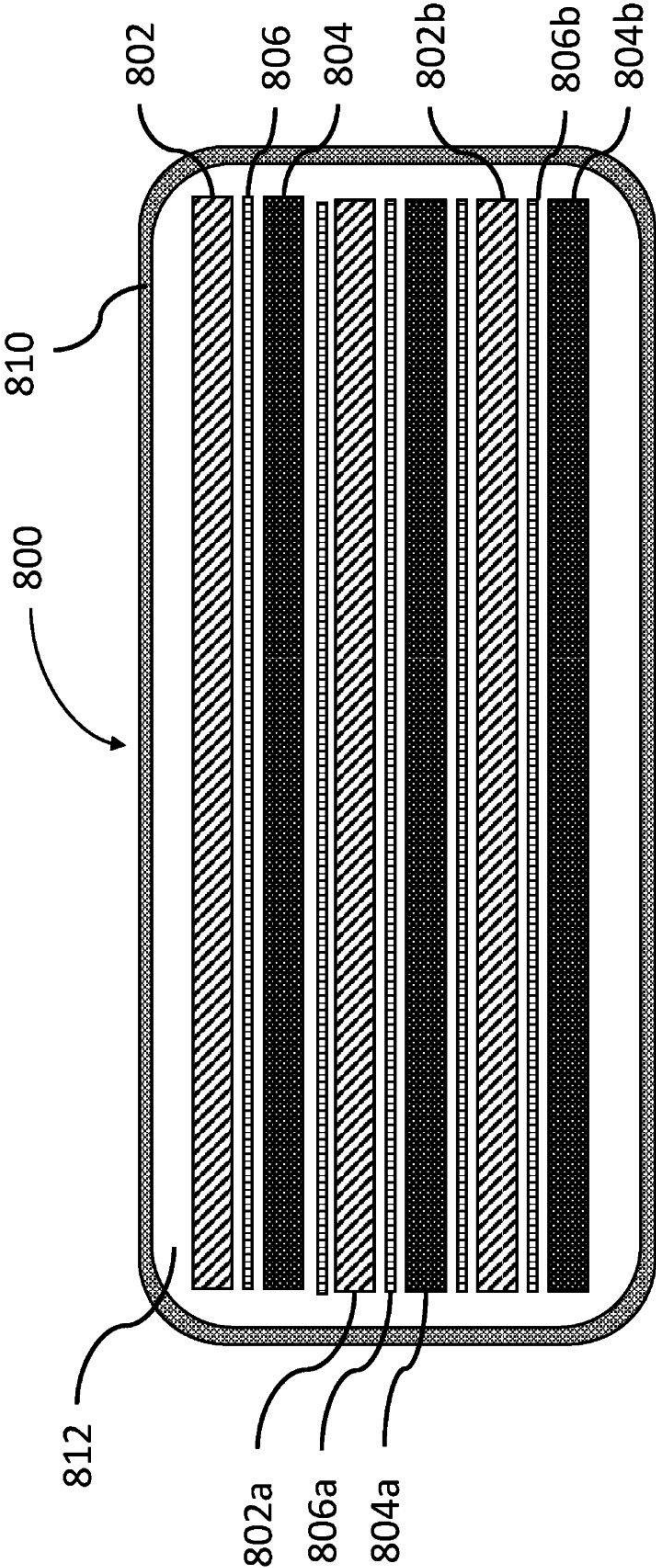
20

30

40

50

【図 1】



10

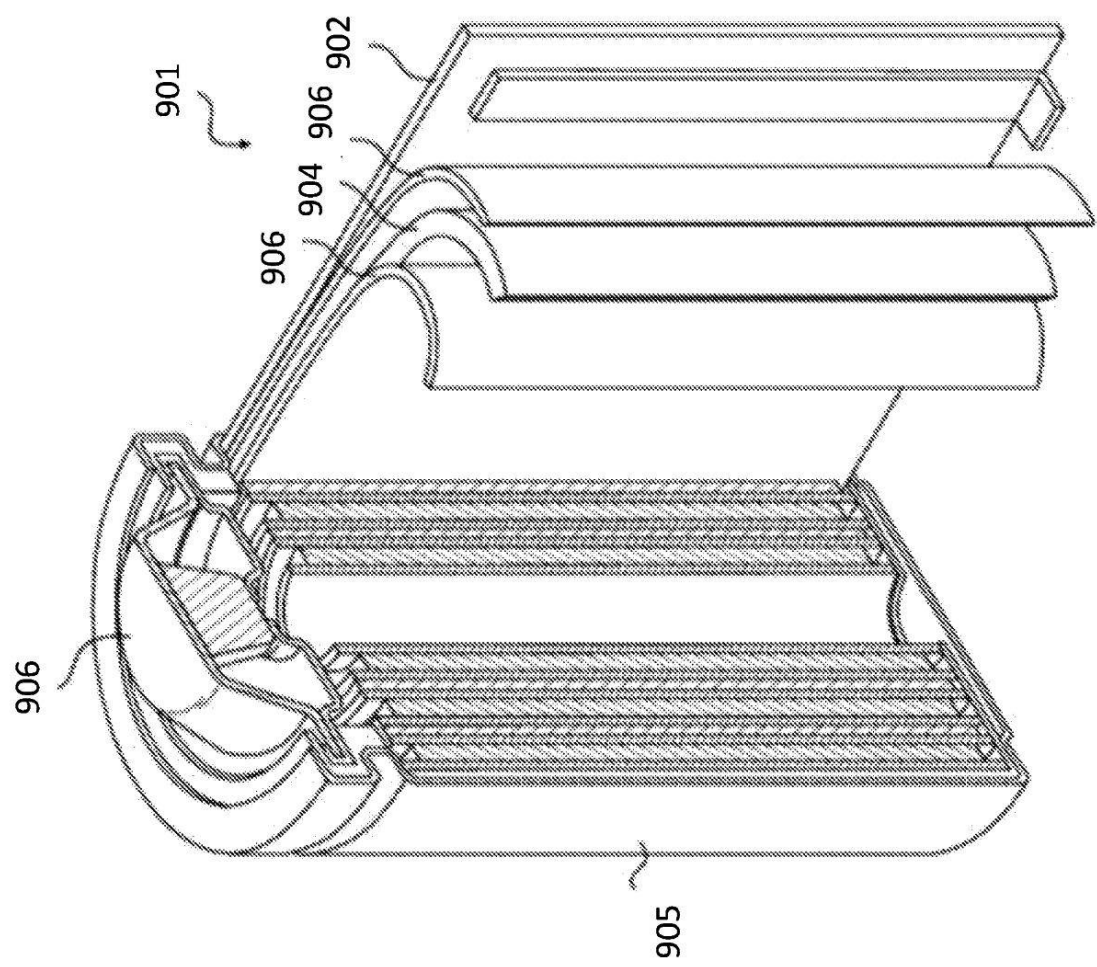
20

30

40

50

【図 2】



10

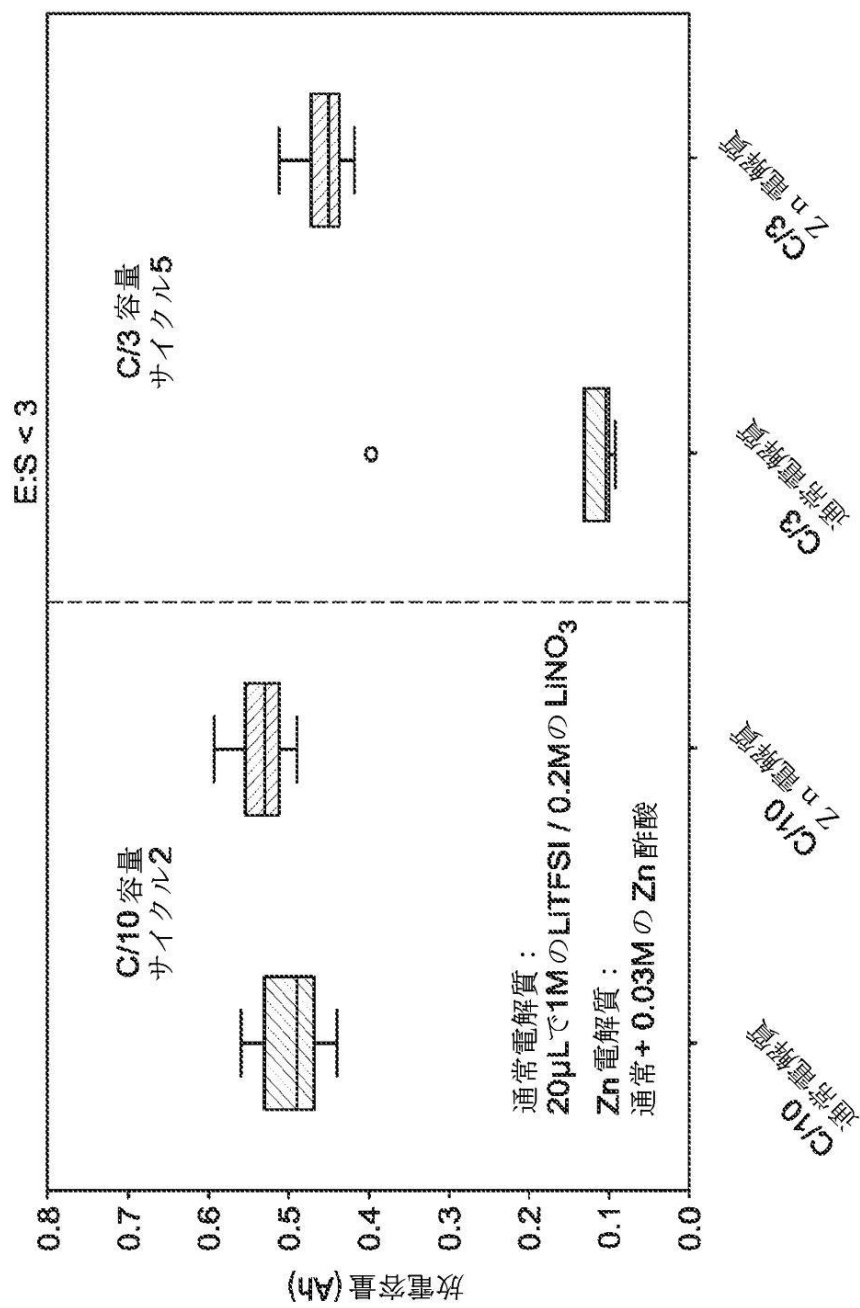
20

30

40

50

【図 3】



10

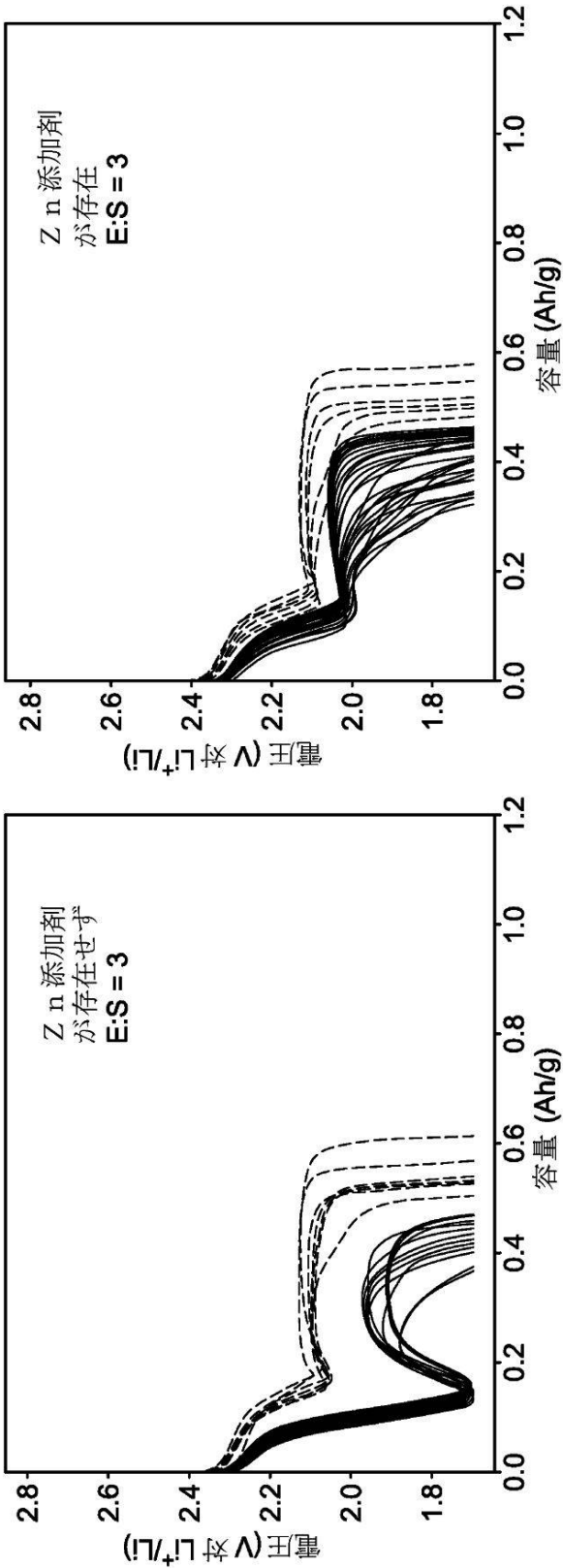
20

30

40

50

【図 4】



10

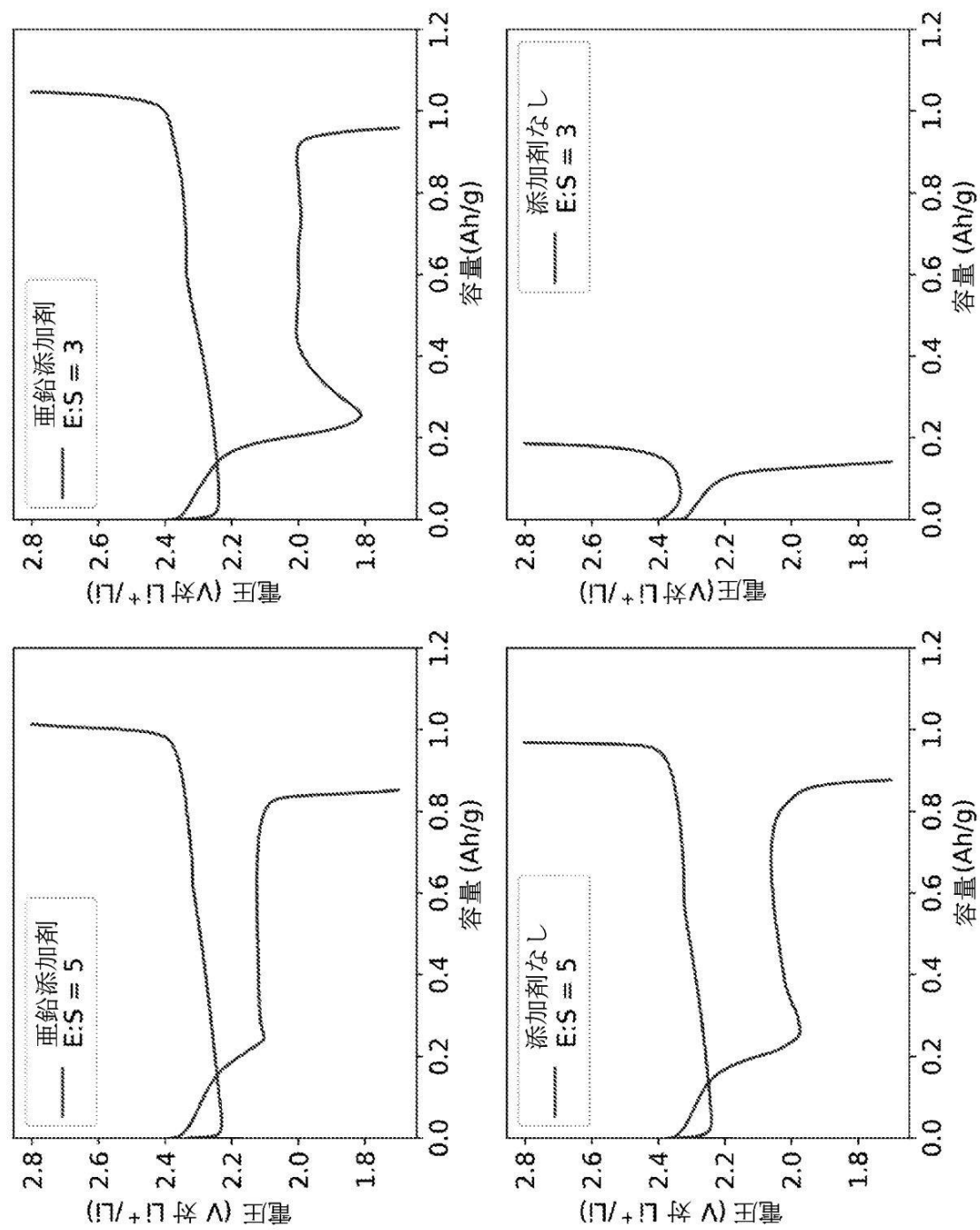
20

30

40

50

【図 5】



10

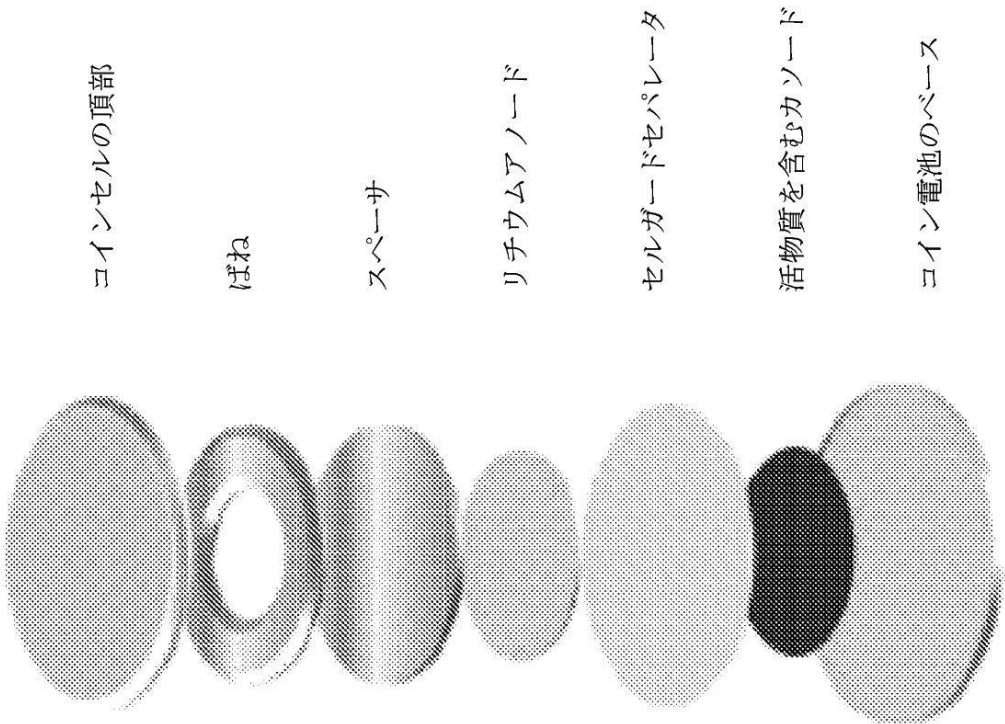
20

30

40

50

【図6】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2021/014441
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. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	10
2. <input type="checkbox"/>	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. <input checked="" type="checkbox"/>	Claims Nos.: 7-9, 19-21, 23, 24, 30 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	20
		30
		40

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2021/014441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/66(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: sulfur, electrolyte, additive, bivalent ion		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0006923 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) 21 January 2019 (2019-01-21) abstract; claims 6, 7; paragraphs [0045]-[0047], [0054]-[0056]	1-6,10-18,22,25-29
A	JP 2016-033929 A (SONY CORP.) 10 March 2016 (2016-03-10) the entire document	1-6,10-18,22,25-29
A	US 10439219 B2 (UCHICAGO ARGONNE, LLC.) 08 October 2019 (2019-10-08) the entire document	1-6,10-18,22,25-29
A	CN 110148787 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 20 August 2019 (2019-08-20) the entire document	1-6,10-18,22,25-29
A	CN 109616698 A (SHENZHEN KAI EAST ENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY LIMITED COMPANY) 12 April 2019 (2019-04-12) the entire document	1-6,10-18,22,25-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" 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 17 May 2021		Date of mailing of the international search report 17 May 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea		Authorized officer MIN, In Gyou
Facsimile No. +82-42-481-8578		Telephone No. +82-42-481-3326

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2021/014441

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0006923	A	21 January 2019	KR	10-2138693	B1	28 July 2020
				US	2020-0194834	A1	18 June 2020
JP	2016-033929	A	10 March 2016	None			
US	10439219	B2	08 October 2019	US	2016-308209	A1	20 October 2016
CN	110148787	A	20 August 2019	None			
CN	109616698	A	12 April 2019	CN	109616698	B	18 February 2020

フロントページの続き

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ボミヤー, クレメント

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ブラウン ロード 61, コナミックス インコーポレイテッド 気付

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK05 AK16 AL02 AL04 AL06 AL07 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM12 HJ01 HJ07 HJ10 HJ17 HJ19