

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-17256

(P2014-17256A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-174859 (P2013-174859)	(71) 出願人	507030472
(22) 出願日	平成25年8月26日 (2013. 8. 26)		オクシス・エナジー・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2007-543904 (P2007-543904) の分割		イギリス国オックスフォードシャー州オー エックス14・3ディービー, アビンドン 、カルハム・サイエンス・センター・ディ ー5, カルハム・イノベーション・セン ター
原出願日	平成17年11月29日 (2005. 11. 29)	(74) 代理人	100099623
(31) 優先権主張番号	2004135236		弁理士 奥山 尚一
(32) 優先日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)	(74) 代理人	100096769
(33) 優先権主張国	ロシア (RU)		弁理士 有原 幸一
(31) 優先権主張番号	0504290. 8	(74) 代理人	100107319
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005. 3. 2)		弁理士 松島 鉄男
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100114591
(31) 優先権主張番号	60/657, 436		弁理士 河村 英文
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005. 3. 2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用電解質及びこれを使用するリチウム硫黄電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】大きな過充電安定性、高いイオン伝導率及び低い溶媒揮発度を備えたサイクル寿命及び安全性を増加させる非水性電解質溶媒を提供する。

【解決手段】少なくとも2つの非プロトン性溶媒を溶媒として少なくとも1つの電解質塩の溶液を含む、リチウム硫黄電池用の電解質。溶液の成分は、溶液が共晶であるか又はほぼ共晶であるように選択される。そのような電解質を含むリチウム硫黄電池も開示される。共晶混合物を使用することにより、電解質及び電池の低温での性能が非常に改良される。前記非プロトン性溶媒がスルホランを包含するスルホン類を含む群より選択される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 2 つの非プロトン性溶媒を溶媒として少なくとも 1 つの電解質塩の溶液を含み、溶液成分の濃度は、溶液がその共晶濃度にあるか又はその共晶濃度の最大限でも $\pm 30\%$ 以内にあるように選択される、リチウム硫黄電池用電解質。

【請求項 2】

前記溶液成分の濃度が、溶液がその共晶濃度の最大限でも $\pm 20\%$ 以内にあるように選択される、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

前記溶液成分の濃度が、溶液がその共晶濃度の最大限でも $\pm 10\%$ 以内にあるように選択される、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記非プロトン性溶媒が、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、ジグライム (2 - メトキシエチルエーテル)、テトラグライム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ - ブチロラクトン、及びスルホランを包含するスルホン類を含む群から選択される、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 5】

前記非プロトン性溶媒が、スルホランを包含するスルホン類を含む群から選択される、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 6】

前記スルホンが、分子量 94 から 150 までを有する、請求項 4 又は 5 に記載の電解質。

【請求項 7】

前記電解質塩が、六フルオロリン酸リチウム (LiPF_6) と、六フルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6) と、過塩素酸リチウム (LiClO_4) と、リチウムスルホニルイミドトリフルオロメタン ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) と、トリフルオロスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) とを含む群から選択される塩又は塩の混合物少なくとも 1 つである、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの電解質塩の濃度は、0.1 M から飽和濃度までである、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 9】

負極表面上への固体電解質界面 (SEI) 相形成に寄与し、かつ負極のサイクリングを改良するための 1 つ以上の有機又は無機添加剤を、添加剤として更に含む、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の電解質。

【請求項 10】

前記添加剤が、S、 Li_2S_n 、 CO_2 、 SO_2 、 N_2O 、 Cl_2 、Br、I、アミン類を含む群から選択される物質又は物質の混合物少なくとも 1 つである、請求項 9 に記載の電解質。

【請求項 11】

添加剤の量が、電解質の総質量の 0.2% ~ 10% である、請求項 9 又は 10 に記載の電解質。

【請求項 12】

リチウム含有材料を含む負極と、硫黄含有材料を含む正極と、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の電解質とを含んでなるリチウム硫黄電池。

【請求項 13】

負極が、金属リチウムと、リチウム含有合金と、不活性硫黄と結合したリチウムと、リチウムイオンを可逆的にインターカレートできる化合物 (金属粉末、リチウム金属 - 炭素

10

20

30

40

50

及びリチウム金属 - グラファイトの層間物質、並びにこれらの混合物を含むが、これらに限定はされない)と、リチウムイオンとの酸化還元プロセスを可逆的に遂行できる化合物とを含むリストから選択される陰性の電気化学的活物質を含む、請求項 1 2 に記載の電池。

【請求項 1 4】

正極が、硫黄元素と、 Li_2S_n 化合物 ($n \geq 1$) と、有機硫黄化合物及び硫黄含有ポリマー類とを含むリストから選択される、硫黄をベースとする材料を少なくとも 1 つ含む陽性の電気化学的活物質を含む、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の電池。

【請求項 1 5】

実質的に本願明細書に記載されているリチウム硫黄電池用の電解質。

10

【請求項 1 6】

実質的に本願明細書に記載されているリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、極めて反応性に富むアルカリ金属を含む負極を組み込んだ化学的電気エネルギー源に使用するための非水性電解質の組成物の分野に関する。更に詳細には、本発明は、電流生成二次電池に使用するのに好適である、非水性電解質溶媒と、塩類、添加物を含む非水性電解質組成物に関する。本発明は、そのような電解質組成物を含む化学的電気エネルギー源にも関する。

20

【背景技術】

【0002】

本出願を通じて、種々の刊行物、特許及び公開済み特許出願が、それを特定して引用することにより参照される。本出願で参照された、刊行物、特許及び公開済み特許明細書の開示は、本発明が属する技術水準を更に十分に説明するために、参照することにより本明細書の一部をなすものとする。

【0003】

電池が急速に進化し続け、特に二次電池、例えば、リチウムイオン及びリチウム金属電池が多様な用途に、より幅広く受け入れられるにつれ、安全で、耐久性の長い (300 サイクルより長期)、広い作動温度範囲を備えた充電式セルの必要性がますます重要となってきた。米国特許第 5 4 6 0 9 0 5 号、第 5 4 6 2 5 6 6 号、第 5 5 8 2 6 2 3 号及び第 5 5 8 7 2 5 3 号には、リチウム二次電池及びその構成要素の基本的要素及び性能要件が開示されている。高エネルギー二次電池の開発における重要な課題は、サイクル寿命、作動温度範囲及び電池の安全性を改良する電解質組成物の選択である。

30

【0004】

電解質要素の製造工程で遭遇する多数の問題のうちの 1 つは、電解質要素と電極要素との反応性の故に、特に負極との反応の故に、セルの良好なサイクル効率 (cycling efficiency) と、サイクル寿命、温度安定性、セルの安全性を得るのが難しいことである。このことは、反応性が極めて高いリチウムを含む負極に特に当てはまる。リチウムと電解質との反応は、自己放電及び電池の初期故障を生じるので好ましくない。リチウムと有機電解質溶媒との反応は、また、負極上に表面膜を形成して、その後、負極の効率を減じることもあり、デンドライトを形成し得る不均一な被覆 (plating) を引き起こすこともある。これらの要因により、電解質要素を形成するのに使用できる見込みのある電解質組成物の数が制限されている。

40

【0005】

望ましい電解質要素は、高いサイクル効率、良好なイオン伝導率、良好な熱安定性を持ち、コストがリーズナブルなものである。リチウム電池を再充電できる回数は、セルの各充電・放電サイクルの効率に依存し、サイクル効率 (cycling efficiency) の尺度を提供する。サイクル効率とは、前回のセルの完全放電時に、負極から新たに溶出 (strip) したか又は酸化されたリチウムの量に対する、完全充電時に負極上で再被覆しているか又は

50

還元されるリチウム（又は他の負極材料）のパーセントを意味する。100%からの偏差または逸脱（%）は、セルの充電/放電性能に関する有用な利用の観点から、失われたリチウムを表す。サイクル効率は、主として、電解質組成物の品質の関数である。

【0006】

電解質溶媒の選択に影響する安全性のファクターには、セルの過充電に対する安全マージンが含まれる。過充電の安全マージンは、電極の再充電の達成と電解質の分解と間の電圧差により決定される。例えば、リチウムイオンセルにおいて、負極と正極との電位差は、約4Vである。Tarascon and Guyomard, J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 2864~2868に、EC（炭酸エチレン）：DME（ジメトキシエタン）（50：50）中の1M LiClO₄においては、より高い電位（4.6V vs. Li/Li⁺）で電解質が絶縁破壊されるので、電位走査の上部電圧範囲は、4.5V vs. Li/Li⁺に制限されると記載されている。同様に、例えば、Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L205~L207には、1.2M LiPF₆、炭酸エチレン：炭酸ジメチル（容積で2：3）を含む電解質組成物について、5.1Vでの電解質の酸化の開始が報告されている。ある種のリチウムイオン正極材料は、5V以上まで充電すべきであるという、Zhong et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 205~213の最近の提言により、高い電位で分解しない電解質組成物の必要性が強調されている。

10

【0007】

電解質組成物の選択に影響するもう1つの要因は、インターカレートされた炭素電極を含むセルを参照することにより説明することができる。電解質溶液の組成に通常敏感であるグラファイト電極は、炭酸エチルメチルを含む電解質中で、高い可逆的キャパシティで成功裏にサイクルしうることが、Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L273~277により報告された。リチウムイオンは、炭酸ジエチル溶液中ではグラファイト内にインターカレートされ得ず、また炭酸ジメチル溶液中では不完全にサイクルされるので、これらの結果は興味深い。

20

【0008】

多数の非水性有機溶媒が、リチウム電極を含有する様々なタイプのセルに係する電解質として示唆され、研究されている。米国特許第3185590号、第3578500号、第3778310号、第3877983号、第4163829号、第4118550号、第4252876号、第4499161号、第4740436号及び第5079109号に、多数の可能な電解質要素の組み合わせ及び電解質溶媒、例えばホウ酸塩類、置換及び非置換のエーテル類、環状エーテル類、ポリエーテル類、エステル類、スルホン類、炭酸アルキレン類、有機亜硫酸塩類、有機硫酸塩類、有機亜硝酸塩類、有機ニトロ化合物類が記載されている。

30

【0009】

電気化学セル及び他のデバイス用の電解質要素の成分として注目を集めている有機電解質溶媒の一つは、スルホン類である。スルホンは、2つのタイプ：i) 環状又は芳香族スルホン類と、ii) 脂肪族スルホン類とに分けることができる。スルホン類は、高い化学的かつ熱的な安定性を示す潜在的に魅力的な一群の有機溶媒である。

40

【0010】

電解質溶媒として、環状スルホン類、スルホラン（テトラメチレンスルホン）並びにそのアルキル置換誘導体、3-メチルスルホラン及び2,4-ジメチルスルホランを使用することが研究されている。

【0011】

Mellorsへの米国特許第3907597号に、補助溶媒、好ましくは低粘度溶媒、例えば1,3-ジオキソランといった補助溶媒（co-solvent）と、イオン化塩と併用する、スルホラン又はその液体アルキル置換誘導体から実質的になる液体有機電解質が記載されている。スルホラン及びその液体アルキル置換誘導体、例えば3-メチルスルホランは、良好な非水性溶媒であるが、比較的高い粘度を有するという欠点がある。従って、溶媒のイオン伝導率を改良する目的でこれらの溶媒中に金属塩を溶かすと、溶媒及び塩の粘度は、

50

非水性セル用途用電解質として有効に使用するには高すぎるようになる。例えば、この米国特許第 3 9 0 7 5 9 7 号では、低粘度補助溶媒と併用してスルホランを使用して、粘度問題を解決している。

【 0 0 1 2 】

1 9 9 6 年 1 1 月 1 2 日に公開された日本の特開平 0 8 - 2 9 8 2 2 9 号及び 1 9 9 6 年 1 1 月 1 2 日に公開された日本の特開平 0 8 - 2 9 8 2 3 0 号に、電解質成分の 1 つとしてスルホランを含む、電気二重層コンデンサ用電解質が記載されている。

【 0 0 1 3 】

電気二重層コンデンサへの使用に関して、Morimotoらへの米国特許第 4 7 2 5 9 2 7 号に、スルホラン及びその誘導体、3 - メチルスルホラン及び 2 , 4 - ジメチルスルホラン、の使用が記載されている。しかしながら、スルホラン溶媒は、高い粘度及び比較的高い凝固温度を有することが指摘されている。そのため、電解質溶液に使用すると、そのイオン伝導率は、低くなる傾向がある。

10

【 0 0 1 4 】

Takamiらへの米国特許第 5 0 7 9 1 0 9 号に、充電式リチウム二次電池に使用するための成分の 1 つとして、スルホランを含みうる非水性電解質溶媒ブレンドが記載されている。Wilkinsonらへの米国特許第 5 2 1 9 6 8 4 号には、リチウム含有負極と、 Li_xMnO_2 正極活物質を含む正極とを含む電気化学セル用に、スルホランとグライムとから実質的になる電解質が記載されている。

20

【 0 0 1 5 】

Yenらへの米国特許第 4 5 5 0 0 6 4 号に、相対的に高い誘電率と低い蒸気圧を有するスルホランタイプの溶媒を有する電解質が記載されている。スルホランを含有する電解質は、優れた還元安定性のため、改良された溶出 (stripping) / 被覆 (plating) サイクル効率も示す。しかしながら、極性スルホラン液体と疎水性セパレーターとが不適合であり、また正極の無極性結合剤とも不適合なため、スルホラン溶媒の使用は抑制される。セパレーター及び正極電極の湿潤性を改良する方法が記載されている。

【 0 0 1 6 】

脂肪族スルホンや、ジメチルスルホン、ジプロピルスルホンの使用が、電解質溶媒として研究されている。Gabanoらへの米国特許第 4 6 9 0 8 7 7 号に、1 0 0 ~ 2 0 0 の温度で動作可能なセルに使用するために、少なくとも 1 つの芳香族又は脂肪族線状スルホンを含有する電解質組成物が報告されている。特に好ましいのはジメチルスルホンである。

30

【 0 0 1 7 】

リチウムインターカレーション電池に使用するための、ジメチルスルホン、ジプロピルスルホン及びスルホランを含むスルホン系電解質が、J.Pereira-Ramos et al., J.Power Sources, 1985, 16, 193~204 に記載されている。充電式 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ リチウム電池用電解質として、1 5 0 で融解されたジメチルスルホンが、Bach et al., J.Power Sources, 1993, 4 3~44, 569~575 に記載される。

【 0 0 1 8 】

KlemannとNewmanへの米国特許第 4 0 6 0 6 7 4 号及び 4 1 0 4 4 5 1 号には、溶媒と電子的活性アルカリ金属塩とから実質的になるアルカリ金属可逆電池用電解質組成物が記載されている。使用される有機電解質溶媒は、一般に、不活性に置換されたエーテル及び非置換エーテル、エステル、スルホン、有機亜硫酸塩、有機硫酸塩、有機亜硝酸塩又は有機ニトロ化合物からなる群から選択されるものである。有機溶媒例は、炭酸プロピレン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、フラン、スルホラン、亜硫酸ジメチル、ニトロベンゼン、ニトロメタン等々を含む。好ましい溶媒は、エーテルであり、ジオキソラン含有電解質溶媒が好ましい。

40

【 0 0 1 9 】

1 9 9 7 年 6 月 6 日に公開された日本の特開平 0 9 - 1 4 7 9 1 3 号に、 $\text{R}^1 - \text{SO}_2 - \text{R}^2$ (式中、 R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基であり、 R^1 及び R^2 は異なる) の

50

式で表されるスルホンを含む電解質溶媒が記載されている。好ましくは、負極は、Liインターカレーション炭素質負極である。

【0020】

リチウムイオン電池用に提案された大抵の電解質系は、リチウム硫黄電池では役に立たない。低分子量スルホンは、Li-S電池の電解質系にとり良好な溶媒であるが、これらのスルホンは、高い融点を有し、このことは、低温では使用できないことを意味する。米国特許第6245465は、(Li-S電池用溶媒として)より低い融点を有する、非環状スルホン又はフッ素化非対称非環状スルホンを提案している。この特許は、前記スルホン類と、他の溶媒、例えば炭酸塩類、グライム類、シロキサン類等との混合物の使用も開示している。しかしながら、提案されたスルホンの融点は、所望の低温特性を有する電解質を製造するのに十分なほど低くはない。その上、提案されたスルホンは、非常に高価であり、広く使用できない。

10

【0021】

充電式セルに使用するために多数の電解質溶媒が提案されたにもかかわらず、大幅な追加コスト無しで、セルに容易かつ確実に組み込むことができ、かつ電氣的エネルギーの化学的源の有効寿命の間に有益な効果を提供する、改良された非水性電解質組成物への需要が依然としてある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の実施形態は、充電式セルへの使用に適する改良された非水性電解質組成物を提供することを目的とする。

20

【0023】

本発明の実施形態は、より大きな過充電安定性を有する非水性電解質の内容を提供することをも目的とすることができる。

【0024】

本発明の実施形態は、更に、高いイオン伝導率及び低い溶媒揮発度を備えた非水性電解質溶媒を提供することを目的とすることができる。

【0025】

本発明の実施形態は、更に、アルカリ金属(リチウムを含む)負極を含む化学的電源用の改良された非水性電解質組成物を提供することを目的とすることができる。

30

【0026】

本発明の実施形態は、更に、二次電池セルのための、リチウム金属とリチウムイオンの両方の負極に有用である非水性電解質組成物を提供することを目的とすることができる。

【0027】

本発明の実施形態は、更に、グラファイトへリチウムを可逆的にインターカレートさせる、非水性電解質組成物を提供することを目的とすることができる。

【0028】

本発明の実施形態は、更に、二次電池のサイクル寿命及び安全性を増加させる、非水性電解質組成物を提供することを目的とすることができる。

40

【0029】

本発明の実施形態は、更に、一層良好な温度安定性を与える、非水性電解質組成物を提供することを目的とすることができる。

【0030】

本発明の実施形態は、更に、本発明の電解質を使用するリチウム二次電池を提供することを目的とすることができる。

【課題を解決するための手段】

【0031】

本発明の第一の態様により、リチウム硫黄電池用の電解質が提供されるが、この電解質は、少なくとも2つの非プロトン性溶媒中に少なくとも1つの電解質塩を含む溶液を含み

50

、この溶液の成分の濃度は、溶液がその共晶濃度にあるか又はその共晶濃度の最大限でも (at most) $\pm 30\%$ 以内であるように選択される。

【0032】

好ましくは、溶液成分の濃度は、溶液がその共晶濃度の最大限でも $\pm 20\%$ 以内であるように選択され、更に好ましくは、その共晶濃度の最大限でも $\pm 10\%$ 以内であるように選択される。

【0033】

共晶又はほぼ共晶の組成物の使用は、電解質の低温性能特性を著しく改良する。低温キャパシティ及び電力特性が改良されるので、引き下げられた温度でのリチウム硫黄電池の作業能力の限界は著しく減じる。更に、低温での電池のサイクル寿命を延ばすことができる。

10

【0034】

非プロトン性溶媒は、テトラヒドロフランと、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグライム(2-メトキシエチルエーテル)、テトラグライム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、スルホランを含む群から選択することができる。

【0035】

代替的に、又は、更に、非プロトン性溶媒は、スルホン類であってよく、好ましくは、分子量94から150までのスルホン類であってよい。

20

【0036】

電解質塩は、六フルオロリン酸リチウム(LiPF_6)と、六フルオロヒ酸リチウム(LiAsF_6)と、過塩素酸リチウム(LiClO_4)と、リチウムスルホニルイミドトリフルオロメタン($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)と、トリフルオルスルホン酸リチウム($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)を含む群から選択される塩又は塩混合物少なくとも1つであってよい。

【0037】

少なくとも1つの電解質塩の濃度は、好ましくは、0.1Mから飽和濃度までである。

【0038】

電解質は、負極(カソード)表面上への固体電解質界面(SEI)相形成に寄与し、かつ負極のサイクリングを改良するための、有機又は無機添加剤1つ以上を更に含んでよい。

30

【0039】

添加剤は、Sと、 Li_2S_n 、 CO_2 、 SO_2 、 N_2O 、 Cl_2 、Br、I、アミン類を含む群から選択される、物質又は物質の混合物少なくとも1つであってよい。

【0040】

添加剤の量は、好ましくは、電解質の総質量の0.2%~10%である。

【0041】

本発明の第二の態様により、リチウム含有材料を含む負極と、硫黄含有材料を含む正極と、第一態様の電解質とを含んでなるリチウム硫黄電池が提供される。

40

【0042】

負極は、金属リチウムと、リチウム含有合金と、不活性硫黄と結合したリチウムと、リチウムイオンを可逆的にインターカレートできる化合物(例えば、金属粉末、リチウム金属-炭素、リチウム金属-グラファイト層間物質、並びにこれらの混合物)と、リチウムイオンとの酸化還元プロセスを可逆的に遂行できる化合物とを含むリストから選択される、陰性の電気化学的活物質を含んでよい。

【0043】

正極は、硫黄元素と、 Li_2S_n 化合物($n \geq 1$)と、有機硫黄化合物と、硫黄含有ポリマーとを含むリストから選択される硫黄をベースとする材料少なくとも1つを含む陽性

50

の電気化学的活物質を含んでよい。

【 0 0 4 4 】

本発明をよりよく理解し、どのように実施し得るかを示すために、一例として添付図面を参照する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 5 】

【図 1】スルホラン - メチルプロピルスルホン系の状態図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 6 】

[実施例]

10

例 1

低分子量スルホン類を合成した。その特性を研究し、結果を表に示す。

【表 1】

名称	分子量	密度 10 ³ kg/m ³	粘度 N ^o s /m ² , 10 ³	モル容積 m ³ /mole*10 ⁶	凝固温度 ℃	屈折率 n _D	誘電率 ε
メチレンスルホン*	108.2	1.1638*	4.75*	93.0*	34.5	1.4453	57.5
メチルプロピルスルホン	122.2	1.1081	5.22	110.3	32.5	1.4472	40.2
メチルブチルスルホン	136.2	1.0686	6.58	127.5	30.3	1.4485	35.1
スルホラン	120.2	1.2594	9.04	95.4	28.4	1.4820	42.9
2,4-ジメチルスルホラン	148.2	1.1263	6.74	131.6	-18.0	1.4708	30.0

20

【 0 0 4 7 】

例 2

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5）0.8 ml とスルホラン（融点 28.4）0.2 ml から調製した。混合物の融点は + 21 であった。

【 0 0 4 8 】

30

例 3

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5）0.6 ml とスルホラン（融点 28.4）0.4 ml から調製した。混合物の融点は + 6 であった。

【 0 0 4 9 】

例 4

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5）0.4 ml とスルホラン（融点 28.4）0.6 ml から調製した。混合物の融点は - 8.5 であった。

【 0 0 5 0 】

例 5

組成物を、メチルプロピルスルホン（融点 32.5）0.2 ml とスルホラン（融点 28.4）0.8 ml から調製した。混合物の融点は + 0.5 であった。

40

【 0 0 5 1 】

図 1 の状態図は、純粋スルホランの融点と純粋メチルプロピルスルホンの融点を示し、その混合物の融点も示す。外挿法により、共晶混合物の組成及びその融点が提供される。得られたデータは、共晶混合物の融点が約 - 17 であり、最初のスルホン成分の融点より約 47 低いことを示す。

【 0 0 5 2 】

例 6

金属リチウムホイル製の負極と、Celgard（登録商標）セパレーターと、減極剤としての硫黄元素（70 重量%）、導電性炭素添加剤（Ketjenblack EC -

50

600JD、10重量%)及び結合剤(分子量4000000のポリエチレンオキシド、20重量%)を含有する硫黄正極とを含んでなるリチウム硫黄電池を製造した。正極の比エネルギーは、 2mAh/cm^2 であることが測定された。組み立てられた電池に、スルホランを溶媒とする LiClO_4 の1M溶液の形態の電解質を充填した。電池は、25で、電流密度 0.3mA/cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.45mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、72.5%であった。

【0053】

例7

リチウム硫黄電池を参考例1に記載のようにして製造した。電池は、0で、電流密度 0.3mA/cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.42mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、21%であった。

10

【0054】

例8

リチウム硫黄電池を参考例1に記載のようにして製造した。電池は、-10で、電流密度 0.3mA/cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.02mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、1%であった。

【0055】

例9

電解質として、代わりに、スルホラン(2M)及びエチルブチルスルホン(1M)の共晶混合物を溶媒とする LiClO_4 の1M溶液を使用したほかは参考例1に記載のようにしてリチウム硫黄電池を製造した。電池は、25で、電流密度 0.3mA/cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.53mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、76.5%であった。

20

【0056】

例10

電解質として、代わりに、スルホラン(2M)及びエチルブチルスルホン(1M)の共晶混合物を溶媒とする LiClO_4 の1M溶液を使用したほかは参考例1に記載のようにしてリチウム硫黄電池を製造した。電池は、-10で、電流密度 0.3mA/cm^2 を用いてサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 1.01mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、50.5%であった。

30

【0057】

例11

電解質として、代わりに、2,4-ジメチルスルホランを溶媒とする LiClO_4 の1M溶液を使用したほかは参考例1に記載のようにしてリチウム硫黄電池を製造した。電池は、-10で、電流密度 0.3mA/cm^2 でサイクルを行った。最初のサイクルでの放電容量は、 0.13mAh/cm^2 であった。硫黄利用度は、6.5%であった。

【0058】

上に記載の実施例は、スルホンの共晶混合物を溶媒とする電解質塩の溶液から製造された電解質を有する電池の利点を示す。引き下げられた温度(0~10)で、放電容量及び硫黄利用度は、非共晶電解質溶液に関するものよりも、それぞれ、2.5及び6倍高い。

40

【0059】

本発明の好ましい特徴は、本発明の全ての態様に当てはまり、あらゆる組み合わせで適用することができる。

【0060】

本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、用語「含む」及び「含有する」並びにこれらの用語の変形、例えば「含んでいる」は、「含むが、限定はしない」を意味し、他の成分、整数、部分、添加物又はステップを除外することは意図しない(かつ除外しない)。

【0061】

50

本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、文脈に別に定めがない場合、単数は、複数を包含する。特に、不定冠詞が使用される場合、文脈に別に定めがないならば、明細書は、単数と同様に複数も意図すると解釈すべきである。

【図 1】

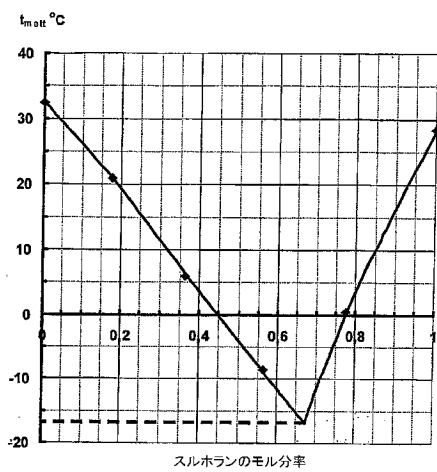


Figure 1

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月25日(2013.9.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2つの非プロトン性溶媒を溶媒として少なくとも1つの電解質塩の溶液を含み、溶液成分の濃度は、溶液がその共晶濃度にあるか又はその共晶濃度の最大限でも $\pm 30\%$ 以内にあるように選択される、リチウム硫黄電池用電解質。

フロントページの続き

(74)代理人 100154298

弁理士 角田 恭子

(72)発明者 コロスニーツィン, ウラディーミル

ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 2, アクサコワ・ストリート 6 2 - 3 7

(72)発明者 カラセーワ, エレーナ

ロシア国, ウファ 4 5 0 0 5 4, オクチャブリヤ・プロスペクト 4 9 / 1 - 4 0

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AK01 AK05 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 HJ01 HJ11

5H050 AA07 AA09 AA12 AA15 BA17 CA11 CB12 DA18 HA02

【外国語明細書】

ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULPHUR BATTERIES AND LITHIUM-SULPHUR BATTERIES USING THE SAME

TECHNICAL FIELD

5

The present invention pertains generally to the field of non-aqueous electrolyte compositions for use in chemical sources of electric energy incorporating negative electrodes comprising highly reactive alkali metals. More particularly, the present invention pertains to non-aqueous electrolyte compositions which comprise a non-
10 aqueous electrolyte solvents, salts and additives and which are suitable for use in secondary electric current producing cells. The present invention also pertains to chemical sources of electric energy comprising such electrolyte compositions.

BACKGROUND

15

Throughout this application, various publications, patents, and published patent applications are referred to by an identifying citation. The disclosures of the publications, patents, and published patent specifications referenced in this application are hereby incorporated by reference into the present disclosure to more
20 fully describe the state of the art to which the invention pertains.

As the rapid evolution of batteries continues, and in particular as secondary electric batteries such as lithium-ion and lithium metal batteries become more widely accepted for a variety of uses, the need for safe, long lasting (greater than 300 cycles)
25 rechargeable cells with a wide temperature working range becomes increasingly important. US patents nos 5,460,905, 5,462,566, 5,582,623 and 5,587,253 describe the basic elements and performance requirements of secondary lithium batteries and their components. A key issue in the development of high energy secondary batteries is the choice of the electrolyte composition to improve the cycle life, temperature
30 working range and safety of the battery.

One of the many problems encountered in the process of producing electrolyte elements is that there is a difficulty in obtaining good cycling efficiency, cycle life, temperature stability, and safety of the cells due to the reactivity of the electrolyte element with the electrode elements, particularly due to reactions with the anode.

5 This is especially true with anodes comprising lithium, which is highly reactive. Reactions of lithium with the electrolyte are undesirable as they lead to self discharge and early battery failure. The reaction of lithium with organic electrolyte solvents may also result in the formation of a surface film on the anode, which subsequently reduces the efficiency of the anode, and may cause uneven plating that can lead to

10 dendrite formation. These factors limit the number of potential electrolyte compositions that may be used to form the electrolyte element.

Desirable electrolyte elements provide high cycling efficiency, good ionic conductivity, good thermal stability, and reasonable cost. The number of times a

15 lithium battery can be recharged is dependent on the efficiency of each charge and discharge cycle of the cell and provides a measure of the cycling efficiency. By cycling efficiency is meant the percent of the lithium (or other anode material) which is replated or reduced onto the anode upon full charging compared to the amount of lithium freshly stripped or oxidized from the anode on the previous full discharging

20 of the cell. Any deviation in this percentage from 100 percent represents lithium which has been lost in terms of useful availability for the charge/discharge performance of the cell. Cycling efficiency is primarily a function of the electrolyte composition quality.

25 Safety factors affecting the choice of electrolyte solvents include the safety margin against overcharge of the cell. The overcharge safety margin is determined by the voltage difference between completion of recharge of the electrodes and the decomposition of the electrolyte. For instance, in lithium-ion cells, the difference in potential of the anode and cathode is about 4V. Tarascon and Guyomard, J.

30 Electrochem. Soc., 1991, 138, 2864-2868, describe the upper voltage range of a potential scan being limited to 4.5V vs. Li/Li^+ because of breakdown of the

electrolyte at higher potentials (4.6V vs. Li/Li^+) in a 1M LiClO_4 50:50 EC (ethylene carbonate):DME (dimethoxyethane) electrolyte. Also, for example, Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L205-L207, report the onset of electrolyte oxidation at 5.1V for an electrolyte composition comprising 1.2M LiPF_6 ethylene carbonate:dimethyl carbonate (2:3 by volume). The need for electrolyte compositions which do not decompose at high potentials is emphasized by the recent recommendation of Zhong et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 205-213, that certain lithium-ion cathode materials should be charged to above 5V.

- 10 Further factors affecting the choice of electrolyte compositions can be illustrated by reference to cells comprising intercalated carbon electrodes. Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L273-277, reported that graphite electrodes, which are usually sensitive to the composition of the electrolyte solution, can be successfully cycled at high reversible capacities in electrolytes comprising ethylmethyl carbonate.
- 15 These results are interesting because lithium ions cannot intercalate into graphite in diethyl carbonate solutions and cycle poorly in dimethyl carbonate solutions.

A large number of non-aqueous organic solvents have been suggested and investigated as electrolytes in connection with various types of cells containing lithium electrodes. US patent nos. 3,185,590, 3,578,500, 3,778,310, 3,877,983, 4,163,829, 4,118,550, 4,252,876, 4,499,161, 4,740,436 and 5,079,109 describe many possible electrolyte element combinations and electrolyte solvents, such as borates, substituted and unsubstituted ethers, cyclic ethers, polyethers, esters, sulfones, alkylene carbonates, organic sulfitates, organic sulfates, organic nitrites and organic

25 nitro compounds.

One class of organic electrolyte solvents that has received attention as a component of electrolyte elements for electrochemical cells and other devices are the sulfones. Sulfones can be divided into two types: i) cyclic or aromatic sulfones, and ii)

30 aliphatic sulfones. Sulfones form a potentially attractive group of organic solvents which present a high chemical and thermal stability.

The use of the cyclic sulfones, sulfolane (tetramethylenesulfone) along with its alkyl-substituted derivatives, 3-methylsulfolane and 2,4-dimethylsulfolane, as electrolyte solvents has been investigated.

5

US patent no. 3,907,597 to Mellors describes a liquid organic electrolyte consisting essentially of sulfolane or its liquid alkyl-substituted derivatives in combination with a co-solvent, preferably a low viscosity solvent such as 1,3-dioxolane, and an ionizable salt. Sulfolane and its liquid alkyl-substituted derivatives, such as 3-methyl
10 sulfolane, are good non-aqueous solvents but have the disadvantage in that they have a relatively high viscosity. Thus, when metal salts are dissolved in these solvents for the purpose of improving the ionic conductivity of the solvents, the viscosity of the solvent and the salt becomes too high for its efficient use as an electrolyte for non-aqueous cell applications. For example, in the '597 patent, sulfolane is used in
15 combination with a low viscosity co-solvent to overcome the viscosity problem.

Japanese patent publications numbers JP 08-298229, published 12th November 1996 and JP 08-298230, published 12th November 1996, describe electrolytes for electric double layer capacitors which comprise sulfolane as one of the electrolyte
20 components.

US patent no. 4,725,927 to Morimoto et al. describes the use of sulfolane and its derivatives, 3-methylsulfolane and 2,4-dimethylsulfolane, for use in electric double layer capacitors. However they note that a sulfolane solvent has a high viscosity and
25 a relatively high solidification temperature. Therefore, when it is used for an electrolyte solution, the ionic conductivity tends to be low.

US patent no. 5,079,109 to Takami et al. describes a non-aqueous electrolyte solvent blend that may comprise sulfolane as one of the components for use in rechargeable
30 lithium secondary batteries. US patent no. 5,219,684 to Wilkinson et al. describes an electrolyte consisting essentially of sulfolane and a glyme for an electrochemical cell

comprising a lithium containing anode and a cathode, including Li_xMnO_2 cathode active material.

5 US patent no. 4,550,064 to Yen et al. describes electrolytes with sulfolane type solvents which have relatively high dielectric constants and low vapor pressure. Electrolytes containing sulfolane also exhibit improved stripping/plating cycling efficiency because of the excellent reduction stability. However, the use of sulfolane solvents is inhibited by incompatibility of the polar sulfolane liquid with the hydrophobic separator and with the non-polar binder of the cathode. Methods to
10 improve the wettability of the separator and the cathode electrode are described.

The use of the aliphatic sulfones, dimethylsulfone and dipropylsulfone, has been investigated as electrolyte solvents. US patent no. 4,690,877 to Gabano et al. reports electrolyte compositions containing at least one aromatic or aliphatic linear sulfone
15 for use in cells operable at temperatures between 100°C and 200°C. Particularly preferred was dimethylsulfone.

Sulfone-based electrolytes comprising dimethylsulfone, dipropylsulfone, and sulfolane have been described by J. Pereira-Ramos et al., J. Power Sources, 1985, 16,
20 193-204 for use in lithium intercalation batteries. Molten dimethylsulfone at 150°C as an electrolyte for a rechargeable $\gamma\text{-MnO}_2$ lithium battery is described by Bach et al., J. Power Sources, 1993, 43-44, 569-575.

US patents nos. 4,060,674 and 4,104,451 to Klemann and Newman describe
25 electrolyte compositions for reversible alkali metal cells which consist essentially of a solvent and an electronically active alkali metal salt. Organic electrolyte solvents employed are generally ones selected from the group consisting of inertly substituted and unsubstituted ethers, esters, sulfones, organic sulfites, organic sulfates, organic nitrites or organic nitro compounds. Examples of organic solvents include propylene
30 carbonate, tetrahydrofuran, dioxolane, furan, sulfolane, dimethyl sulphite,

nitrobenzene, nitromethane and the like. The preferred solvents are ethers, and preferred is an electrolyte solvent containing dioxolane.

JP patent publication number JP 09-147913, published 6th June 1997, describes
5 electrolyte solvents containing sulfones of the formula $R^1-SO_2-R^2$ where R^1 and R^2
are C_{1-4} alkyl groups, and R^1 and R^2 are different. Preferably the anodes are Li
interaction carbonaceous anodes.

Most electrolyte systems proposed for lithium-ion batteries are not useful in lithium-
10 sulphur batteries. Low molecular weight sulfones are good solvents for the
electrolyte systems of Li-S batteries, but these sulfones have high melting
temperatures, which means that they cannot be used at low temperatures. US patent
no. 6,245,465 proposes (as solvents for Li-S batteries) non-cyclic sulfones or
fluorinated non-symmetrical non-cyclic sulfones, which possess lower melting
15 temperatures. This patent also discloses the use of mixtures of the aforementioned
sulfones with other solvents such as carbonates, glymes, siloxanes and others.
However, the melting temperatures of the proposed sulfones are not low enough for
producing electrolytes with the desirable low-temperature properties. Besides, the
proposed sulfones are very expensive, and this restricts their wide use.

20
Despite the numerous electrolyte solvents proposed for use in rechargeable cells,
there remains a need for improved non-aqueous electrolyte compositions that provide
beneficial effects during the useful life of the chemical sources of electric energy, and
which can be incorporated easily and reliably into the cell without significant extra
25 cost.

Embodiments of the present invention seek to provide an improved non-aqueous
electrolyte composition which is suitable for use in rechargeable cells.

30 Embodiments of the present invention may also seek to provide a non-aqueous
electrolyte contents which have greater overcharge stability

Embodiments of the present invention may further seek to provide a non-aqueous electrolyte solvent with high ionic conductivity and low solvent volatility.

- 5 Embodiments of the present invention may further seek to provide an improved non-aqueous electrolyte composition for chemical sources of electric energy which comprise alkali metal (including lithium) negative electrodes.

- Embodiments of the present invention may further seek to provide non-aqueous
10 electrolyte compositions that are useful with both lithium metal and lithium-ion anodes for secondary battery cells.

- Embodiments of the present invention may further seek to provide non-aqueous electrolyte compositions that provide for reversible intercalation of lithium into
15 graphite.

Embodiments of the present invention may further seek to provide non-aqueous electrolyte compositions that increase the cycle life and safety of secondary cells.

- 20 Embodiments of the present invention may further seek to provide non-aqueous electrolyte compositions that provide better temperature stability

- Embodiments of the present invention may further seek to provide secondary lithium cells employing the electrolytes of the present invention.
25

- According to a first aspect of the present invention, there is provided an electrolyte for a lithium-sulphur battery, the electrolyte comprising a solution of at least one electrolyte salt in at least two aprotic solvents, wherein the concentrations of the components of the solution are selected so that the solution is at its eutectic
30 concentration or within at most $\pm 30\%$ of its eutectic concentration.

Preferably, the concentrations of the components of the solution are selected so that the solution is within at most $\pm 20\%$ of its eutectic concentration, and even more preferably within at most $\pm 10\%$ of its eutectic concentration.

- 5 The use of eutectic or near-eutectic compositions dramatically improves low temperature performance properties of the electrolyte. A significant reduction of the limit of capacity for work of lithium-sulphur batteries at reduced temperatures is obtained, as is an improvement in low temperature capacity and power characteristics. Moreover, the battery cycle life at low temperatures can be extended.

10

The aprotic solvents may be selected from a group comprising: tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dimethylcarbonate, ethylmethylcarbonate, diethylcarbonate, methylpropylcarbonate, methylpropionate, ethylpropionate, methylacetate, ethylacetate, propylacetate, dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, diglyme (2-methoxyethylic ether), tetraglyme, ethylene carbonate, propylene carbonate, γ -butyrolactone and sulfolane.

15

Alternatively or in addition, the aprotic solvents may be sulfones, preferably with a molecular weight of 94 to 150.

20

The electrolyte salt may be at least one salt or a mixture of salts selected from a group comprising: lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6), lithium perchlorate (LiClO_4), lithium sulfonylimide trifluoromethane ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) and lithium trifluorosulfonate ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$).

25

The concentration of the at least one electrolyte salt is preferably between 0.1M and a saturation concentration.

30

The electrolyte may further include one or more organic or non-organic additives for contributing to a solid electrolyte interface (SEI) phase formation on a surface of a negative electrode (anode) and for improving a cycling of the negative electrode.

The additive may be at least one substance or a mixture of substances selected from a group comprising: S, Li_2S_n , CO_2 , SO_2 , N_2O , Cl_2 , Br, I, and amines.

- 5 The amount of additive is preferably between 0.2% and 10% of the total mass of the electrolyte.

According to a second aspect of the present invention, there is provided a lithium-sulphur battery comprising a negative electrode including a lithium-containing
10 material, a positive electrode including a sulphur-containing material and an electrolyte of the first aspect.

The negative electrode may include a negative electrochemically active material selected from a list comprising: metallic lithium, lithium-containing alloy, lithium
15 combined with non-active sulphur, a compound that can reversibly intercalate lithium ions (such as metal powders, lithium metal-carbon and lithium metal-graphite intercalates and mixtures thereof), and compounds that can reversibly go through a reduction-oxidation process with lithium ions.

20 The positive electrode may include a positive electrochemically active material comprising at least one sulphur-based material selected from a list comprising: elemental sulphur, Li_2S_n compounds (with $n \geq 1$), organic sulphur compounds, and sulphur-containing polymers.

25 For a better understanding of the present invention and to show how it may be carried into effect, reference shall now be made by way of example to the accompanying drawing, in which:

FIGURE 1 is a constitution diagram of a sulfolane-methylpropylsulfone system.

EXAMPLE 1

Low-molecular weight sulfones were synthesized. Their properties were studied and results are displayed in the table.

Name	Molecular mass	Density 10^3 kg/m^3	viscosity $\text{N}\cdot\text{s/m}^2, 10^3$	Molar Volume, $\text{m}^3/\text{mole} \cdot 10^6$	Congelation Temperature $^{\circ}\text{C}$	Refractive index n_D	Permittivity ϵ
Methylenesulfone *	108.2	1.1638*	4.75*	93.0*	34.5	1.4453	57.5
Methylpropylsulfone	122.2	1.1081	5.22	110.3	32.5	1.4472	40.2
Methylbutylsulfone	136.2	1.0686	6.58	127.5	30.3	1.4485	35.1
Sulfolane	120.2	1.2594	9.04	95.4	28.4	1.4820	42.9
2,4-Dimethylsulfolane	148.2	1.1263	6.74	131.6	-18.0	1.4708	30.0

5

• $t = 40^{\circ}\text{C}$ **EXAMPLE 2**

A composition was prepared from 0.8ml of methylpropylsulfone (melting temperature 32.5°C) and 0.2ml of sulfolane (melting temperature 28.4°C). The melting temperature of the mixture was $+21^{\circ}\text{C}$.

EXAMPLE 3

15 A composition was prepared from 0.6ml of methylpropylsulfone (melting temperature 32.5°C) and 0.4ml of sulfolane (melting temperature 28.4°C). The melting temperature of the mixture was $+6^{\circ}\text{C}$.

EXAMPLE 4

A composition was prepared from 0.4ml of methylpropylsulfone (melting temperature 32.5°C) and 0.6ml of sulfolane (melting temperature 28.4°C). The
5 melting temperature of the mixture was -8.5°C.

EXAMPLE 5

A composition was prepared from 0.2ml of methylpropylsulfone (melting
10 temperature 32.5°C) and 0.8ml of sulfolane (melting temperature 28.4°C). The
melting temperature of the mixture was +0.5°C.

The constitution diagram of Figure 1 shows the melting temperatures of pure sulfolane and pure methylpropylsulfone, and also the melting temperatures of
15 mixtures thereof. Extrapolation provides the composition of the eutectic mixture and
its melting temperature. The data obtained indicate that the melting temperature of
the eutectic mixture is about -17°C, which is about 47°C lower than that of the initial
sulfone components.

EXAMPLE 6

A lithium-sulphur battery was produced, the battery comprising an anode made of metal lithium foil, a Celgard® separator and a sulphur cathode containing elemental sulphur (70% by weight) as a depolarizer, carbon-conducting additive (Ketjenblack
25 EC-600JD, 10% by weight) and a binder (polyethylene oxide with molecular mass
4000000, 20 % by weight). The specific energy of the cathode was measured to be
2mAh/cm². The assembled battery was filled with an electrolyte in the form of a 1M
solution of LiClO₄ in sulfolane. The battery was cycled with a current density of
0.3mA/cm² at 25°C. The discharge capacity at the first cycle was 1.45mAh/cm².
30 The degree of sulphur utilization was 72.5%.

EXAMPLE 7

A lithium-sulphur battery was produced as described in Example 6. The battery was cycled with a current density of $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ at 0°C . The discharge capacity at the first cycle was $0.42\text{mAh}/\text{cm}^2$. The degree of sulphur utilization was 21%.

EXAMPLE 8

A lithium-sulphur battery was produced as described in Example 6. The battery was cycled with a current density of $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ at -10°C . The discharge capacity at the first cycle was $0.02\text{mAh}/\text{cm}^2$. The degree of sulphur utilization was 1%.

EXAMPLE 9

A lithium-sulphur battery was produced as described in Example 6, but using instead as the electrolyte a 1M solution of LiClO_4 in a eutectic mixture of sulfolane (2M) and ethylbutylsulfone (1M). The battery was cycled with a current density of $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ at 25°C . The discharge capacity at the first cycle was $1.53\text{mAh}/\text{cm}^2$. The degree of sulphur utilization was 76.5%.

EXAMPLE 10

A lithium-sulphur battery was produced as described in Example 6, but using instead as the electrolyte a 1M solution of LiClO_4 in a eutectic mixture of sulfolane (2M) and ethylbutylsulfone (1M). The battery was cycled with a current density of $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ at -10°C . The discharge capacity at the first cycle was $1.01\text{mAh}/\text{cm}^2$. The degree of sulphur utilization was 50.5%.

EXAMPLE 11

A lithium-sulphur battery was produced as described in Example 6, but using instead as the electrolyte a 1M solution of LiClO_4 in 2,4-dimethylsulfolane. The battery was
5 cycled with a current density $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ at -10°C . The discharge capacity at the first cycle was $0.13\text{mAh}/\text{cm}^2$. The degree of sulphur utilization was 6.5%.

The examples listed above demonstrate the advantages of batteries with electrolytes made of solutions of electrolyte salts in eutectic mixtures of sulfones. At reduced
10 temperatures (0°C to 10°C) the discharge capacity and degree of sulphur utilization are respectively 2.5 and 6 times higher than for non-eutectic electrolyte solutions.

The preferred features of the invention are applicable to all aspects of the invention and may be used in any possible combination.

15

Throughout the description and claims of this specification, the words "comprise" and "contain" and variations of the words, for example "comprising" and "comprises", mean "including but not limited to", and are not intended to (and do not) exclude other components, integers, moieties, additives or steps.

20

Throughout the description and claims of this specification, the singular encompasses the plural unless the context otherwise requires. In particular, where the indefinite article is used, the specification is to be understood as contemplating plurality as well as singularity, unless the context requires otherwise.

CLAIMS:

1. An electrolyte for a lithium-sulphur battery, the electrolyte comprising a solution of at least one electrolyte salt in at least two aprotic solvents, wherein the concentrations of the components of the solution are selected so that the solution is at its eutectic concentration or within at most $\pm 30\%$ of its eutectic concentration.
2. An electrolyte as claimed in claim 1, wherein the concentrations of the components of the solution are selected so that the solution is within at most $\pm 20\%$ of its eutectic concentration.
3. An electrolyte as claimed in claim 1, wherein the concentrations of the components of the solution are selected so that the solution is within at most $\pm 10\%$ of its eutectic concentration.
4. An electrolyte as claimed in any preceding claim, wherein the aprotic solvents are selected from a group comprising: tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dimethylcarbonate, ethylmethylcarbonate, diethylcarbonate, methylpropylcarbonate, methylpropionate, ethylpropionate, methylacetate, ethylacetate, propylacetate, dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, diglyme (2-methoxyethyl ether), tetraglyme, ethylene carbonate, propylene carbonate, γ -butyrolactone and sulfones including sulfolane.
5. An electrolyte as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the aprotic solvents are selected from a group comprising sulfones including sulfolane.
6. An electrolyte as claimed in claim 4 or 5, wherein the sulfones have a molecular weight of 94 to 150.
7. An electrolyte as claimed in any preceding claim, wherein the electrolyte salt is at least one salt or a mixture of salts selected from a group comprising: lithium

hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6), lithium perchlorate (LiClO_4), lithium sulfonylimide trifluoromethane ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) and lithium trifluorosulfonate ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$).

- 5 8. An electrolyte as claimed in any preceding claim, wherein the concentration of the at least one electrolyte salt is between 0.1M and a saturation concentration.
9. An electrolyte as claimed in any preceding claim, further including as an additive one or more organic or non-organic additives for contributing to a solid
- 10 electrolyte interface (SEI) phase formation on a surface of a negative electrode and for improving a cycling of the negative electrode.
10. An electrolyte as claimed in claim 9, wherein said additive is at least one substance or a mixture of substances selected from a group comprising: S, Li_2S_n ,
- 15 CO_2 , SO_2 , N_2O , Cl_2 , Br, I, and amines. .
11. An electrolyte as claimed in claim 9 or 10, wherein the amount of additive is between 0.2% and 10% of the total mass of the electrolyte.
- 20 12. A lithium-sulphur battery comprising a negative electrode including a lithium-containing material, a positive electrode including a sulphur-containing material and an electrolyte as claimed in any one of claims 1 to 11.
13. A battery as claimed in claim 12, wherein the negative electrode includes a
- 25 negative electrochemically active material selected from a list comprising: metallic lithium, lithium-containing alloy, lithium combined with non-active sulphur, a compound that can reversibly intercalate lithium ions (including but not limited to metal powders, lithium metal-carbon and lithium metal-graphite intercalates and mixtures thereof), and compounds that can reversibly go through a reduction-
- 30 oxidation process with lithium ions.

14. A battery as claimed in claim 12 or 13, wherein the positive electrode includes a positive electrochemically active material comprising at least one sulphur-based material selected from a list comprising: elemental sulphur, Li_2S_n compounds (with $n \geq 1$), organic sulphur compounds, and sulphur-containing polymers.

5

15. An electrolyte for a lithium-sulphur battery, substantially as hereinbefore described.

16. A lithium-sulphur battery, substantially as hereinbefore described.

Abstract

An electrolyte for a lithium-sulphur battery, the electrolyte comprising a solution of at least one electrolyte salt in at least two aprotic solvents. The components of the solution are selected so that the solution is eutectic or close to eutectic. Also disclosed is a lithium-sulphur battery including such an electrolyte. By using a eutectic mixture, the performance of the electrolyte and the battery at low temperatures is much improved.

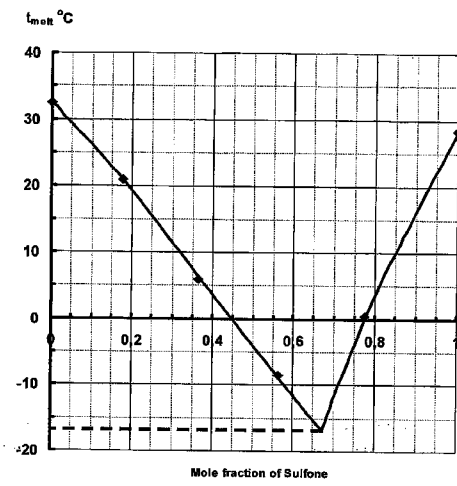


Figure 1