

(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2017-507451

(P2017-507451A)

(43) 公表日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-540664 (P2016-540664)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014.12.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月2日 (2016.8.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/053715
 (87) 国際公開番号 W02015/092380
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 (31) 優先権主張番号 13197806.6
 (32) 優先日 平成25年12月17日 (2013.12.17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 315014590
 オキシス エナジー リミテッド
 イギリス国 オックスフォード 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 イー1
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100165696
 弁理士 川原 敬祐
 (74) 代理人 100179903
 弁理士 福井 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池の電解質

(57) 【要約】

少なくとも1つのリチウム塩および少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有し、電解質中の界面活性剤の濃度が0.5～3重量%であることを特徴とするリチウム硫黄電池の電解質。

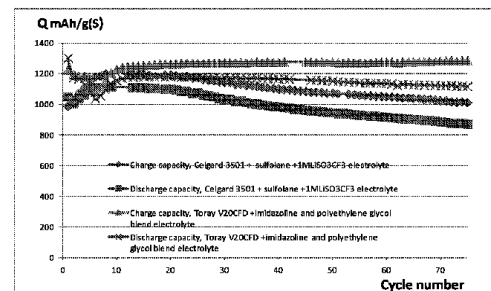


Figure 1 Charge and discharge capacities of two lithium-sulphur cells over a number of cycles

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのリチウム塩および少なくとも 1 つの有機溶剤と、
界面活性剤とを有し、
電解質中の界面活性剤の濃度が 0 . 5 ~ 3 重量 % であることを特徴とするリチウム硫黄電池の電解質。

【請求項 2】

前記溶剤がテトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、ジグリム (2 - メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N, N - テトラエチルスルファミド、およびスルホン、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の電解質。

10

【請求項 3】

前記界面活性剤が非イオン性界面活性剤である、請求項 1 または 2 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記界面活性剤が第 2 級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコングリコール、イミダゾリン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレンノニル - フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される、請求項 3 に記載の電解質。

20

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのリチウム塩がヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、およびビス (オキサト) ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) から選択される、請求項 4 に記載の電解質。

【請求項 6】

前記電解質中の界面活性剤の濃度が 0 . 75 ~ 3 . 0 重量 % である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解質。

30

【請求項 7】

リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと
電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと
多孔質セパレータと、
少なくとも 1 つのリチウム塩、少なくとも 1 つの有機溶剤および界面活性剤を有する電解質と、
を備えるリチウム - 硫黄電池。

【請求項 8】

前記セパレータがポリマー材料で形成されるメッシュを有する、請求項 7 に記載の電池。

40

【請求項 9】

前記ポリマー材料がポリプロピレン、ナイロンおよびポリエチレンまたはこれらの組み合わせから選択される、請求項 8 に記載の電池。

【請求項 10】

前記セパレータの多孔性が 40 ~ 60 % である、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 11】

前記セパレータの透過性が 300 ガーリー未満である、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項

50

に記載の電池。

【請求項 1 2】

前記界面活性剤がセパレータの重量に対して 3 ~ 35 重量 % の量で存在する、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 1 3】

前記電解質が請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電解質である、請求項 7 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 1 4】

前記界面活性剤が一般式：

【化 1】



10

を有し、式中、 x は 5 ~ 9 の整数であり、例えば、5、7 または 9 である、第 2 級アルコールエトキシレートであり、前記電解質がスルホンを含む有機溶剤として含む、請求項 13 に記載の電池。

【請求項 1 5】

前記スルホンがスルホランである、請求項 14 に記載の電池。

【請求項 1 6】

少なくとも 1 つのリチウム塩、少なくとも 1 つの有機溶剤、および界面活性剤を有する電解質を、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータとを備える電池アセンブリ中に組み込むステップ

20

を含む、請求項 7 ~ 15 のいずれかに定義されるリチウム - 硫黄電池の製造方法。

【請求項 1 7】

前記電解質を前記カソード上にコーティングし、前記セパレータを前記コーティングされたカソード上に配置し、前記アノードを前記セパレータ上に配置するステップを含む、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明はリチウム - 硫黄電池の電解質に関する。本発明はまたリチウム - 硫黄電池に関する。本発明はさらにリチウム - 硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

典型的なリチウム - 硫黄電池は、リチウム金属またはリチウム金属合金から形成されるアノード（陰極）、および元素硫黄または他の電気活性硫黄材料から形成されるカソード（陽極）を備える。硫黄または他の電気活性硫黄含有材料は、その導電性を向上させるため、炭素のような導電性材料と混合してもよい。典型的には、炭素および硫黄は粉碎した後、溶剤および結合剤と混合し、スラリーを形成する。スラリーは集電体に塗布した後、乾燥させ、溶剤を除去する。得られる構造物はカレンダー加工して複合構造物を形成し、これを所望の形状に切断してカソードを形成する。セパレータはカソード上に配置され、リチウムアノードはセパレータ上に配置される。電解質は電池中に導入され、カソードおよびセパレータを湿潤させる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

リチウム - 硫黄電池は二次電池であり、外部電流を電池に印加することにより再充電してもよい。このタイプの再充電可能な電池は広範囲の潜在用途を有し、リチウム - 硫黄二次電池を開発する際の 1 つの重要な考慮点は、電池の有用なサイクル寿命を最大化するこ

50

とである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の特定の実施例を記載する前に、本開示が本明細書に開示される特定の電池、方法または材料に限定されないことが理解されるべきである。保護の範囲が特許請求の範囲およびその同等物により定義されるように、本明細書に用いられる用語が特定の実施例について説明するためのみに用いられ、限定することを意図しないことも理解されるべきである。

【0005】

本発明の電池および方法の説明および特許請求の範囲では、次の語が用いられる：単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈に他に明確な指示がない限り、複数形を含む。よって、例えば、「アノード」とはこうした要素の1つ以上を指す。

10

【0006】

本発明の1つの態様によると、少なくとも1つのリチウム塩および少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有し、電解質中の界面活性剤の濃度が0.5～3重量%であることを特徴とするリチウム-硫黄電池の電解質が提供される。

【0007】

本発明の別の態様によると、
リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、
電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、
多孔質セパレータと、
少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤および界面活性剤を有する電解質と、
を備えるリチウム-硫黄電池が提供される。

20

【0008】

本発明のさらなる態様によると、
少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤、および界面活性剤を有する電解質を、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータとを備える電池アセンブリ中に組み込むステップ
を含む、特許請求されるリチウム-硫黄電池の製造方法が提供される。

30

【発明の効果】

【0009】

有利なことに、本発明による電解質はリチウム硫黄電池の充電および放電容量を増加させることが見出された。本発明による電解質中の界面活性剤はセパレータおよびカソード両方の向上した湿潤性をもたらすと考えられる。これは電池容量の増加ならびに、電池の、サイクル寿命のような、向上したレートおよびサイクル特性をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】多数回のサイクルにわたる2つのリチウム-硫黄電池の充電および放電容量を示す図である。

40

【図2】多数回のサイクルにわたるリチウム-硫黄電池の放電容量を示す図である。

【図3】多数回のサイクルにわたるリチウム-硫黄電池の放電容量を示す図である。

【図4】多数回のサイクルにわたるリチウム-硫黄電池の放電容量を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

界面活性剤コーティングを有するセパレータは市販されているが、本発明の電解質の使用は向上したサイクル寿命をもたらす、さまざまなセパレータの使用を可能にするだけでなく、適切な界面活性剤のそれらの最適な条件下での使用を可能にすることが見出された。

50

【 0 0 1 2 】

電解質中に界面活性剤が存在する場合、電解質は有利にカソードにより容易に浸潤し、カソードをより効果的に湿潤させることも見出された。電解質がカソードに浸潤すると、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物中に閉じ込められた空気は除去される。界面活性剤の非存在下では、カソードへの浸透はあまり効果的でない場合があり、結果として、空気のポケットがカソード構造に残る場合があり得る。電解質への界面活性剤の添加は、前記向上した浸透およびカソード湿潤により、例えばリチウム - 硫黄電池の構築中の電解質の漏出を防止または低減することも有利である。

【 0 0 1 3 】

上述したとおり、本発明の 1 つの態様によると、少なくとも 1 つのリチウム塩および少なくとも 1 つの有機溶剤と、界面活性剤とを有し、電解質中の界面活性剤の濃度が 0 . 5 ~ 3 重量 % であることを特徴とするリチウム - 硫黄電気化学電池の電解質が提供される。

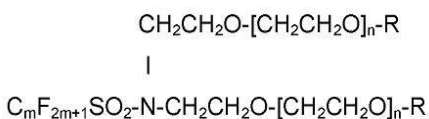
【 0 0 1 4 】

好適には、電解質中の界面活性剤の濃度は 0 . 7 5 ~ 2 . 2 5 重量 %、より好適には 1 . 2 5 ~ 1 . 7 5 重量 %、例えば 1 . 5 重量 % である。

【 0 0 1 5 】

好適には、界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。適切な界面活性剤としては、長鎖アルコール（例えば脂肪アルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコールおよびオレイルアルコール）、アルコールエトキシレート（例えば T e r g i t o l 1 5 - S - 5、- 7 および - 9）、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル（B r i j）、例えばオクタエチレングリコールモノデシルエーテルおよびペンタエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、例えばデシルグルコシド、ラウリルグルコシドおよびオクチルグルコシド、ポリオキシエチレングリコールオクチルフェノールエーテル、例えば T r i t o n X - 1 0 0、ポリオキシエチレングリコールアルキルフェノールエーテル、例えばノンオキシノール - 9、グリセロールアルキルエステル、例えば、ラウリン酸グリセリル、ポリオキシエチレングリコールソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ココミド M E A、ココミド D E A、ドデシルジメチルアミノオキシド、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのブロックコポリマー（ポロキサマー）ならびにポリエトキシ牛脂アミン（P O E A）が挙げられる。好適には、界面活性剤はフッ素を含まない。好適には、界面活性剤は式：

【 化 1 】



であって、R が水素、アセチル基、メチル基、またはベンゾイル基であり、m および n が 2 ~ 2 0 の整数である、式

により表されるフッ素ベースの界面活性剤ではない。

【 0 0 1 6 】

好適には、界面活性剤は第 2 級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコングリコール、イミダゾリン、モノバルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレンノニル - フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される。1 つの実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテル（例えばポリエチレングリコールドデシルエーテル）またはポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンオレイルエーテルまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル）である。

【 0 0 1 7 】

好適な実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレート、例えば、第 2 級ア

10

20

30

40

50

ルコールエトキシレートである。例えば、第 2 級アルコールエトキシレートは一般式：

【化 2】

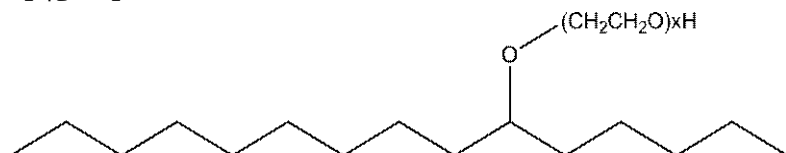


を有してもよく、式中、 x は 5 ~ 9 の整数であり、例えば、5、7 または 9 である。

【0018】

1 つの実施形態において、界面活性剤は式：

【化 3】



10

を有し、式中、 x は 5 ~ 9 の整数、例えば、5、7 または 9、好適には 5 である。こうした界面活性剤の適切な例としては、商標 Tergitol 15 - S、例えば、Tergitol 15 - S - 5、Tergitol 15 - S - 7 および Tergitol 15 - S - 9 で販売されるものが挙げられる。

【0019】

いずれの理論にも縛られることを望むことなく、アルコールエトキシレート（例えば上述した第 2 級アルコールエトキシレート）は、リチウム - 硫黄電池の放電容量および / またはサイクリング効率を向上させるために用いることができる。こうした界面活性剤を含有する電解質は、例えば、ポリプロピレンおよび / またはポリエチレンの、形成されたセパレータをより効果的に湿潤させることができることが見出された。これはひいては電池の電気化学性能を向上させることができる。いくつかの実施形態において、その効果は、電解質がスルホン溶剤、例えば、スルホランを含む場合とくに顕著である。スルホランは典型的には粘性であり、電池のセパレータを効果的には湿潤させない場合があり得る。しかしながら、アルコールエトキシレートをスルホン（例えばスルホラン）溶剤中に分散させる場合、溶剤の湿潤能力は顕著に向上され得る。

20

【0020】

適切なリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム ($LiAsF_6$)、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド ($LiN(CF_3SO_2)_2$)、ホウフッ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (CF_3SO_3Li)、およびビス(オキサレート)ホウ酸リチウム ($LiB(C_2O_4)_2$) の少なくとも 1 つが挙げられる。好適にはリチウム塩はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

30

【0021】

電解質に用いるのに適した有機溶剤は、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、ジグリム (2 - メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N, N - テトラエチルスルファミド、およびスルホン、ならびにそれらの混合物である。好適には、有機溶剤はスルホンまたはスルホンの混合物である。スルホンの例は、ジメチルスルホンおよびスルホランである。スルホランは、単独の溶剤としてまたは、例えば、他のスルホンと組み合わせて用いてもよい。

40

【0022】

電解質に用いられる有機溶剤は、例えば、電池の放電中に電気活性硫黄材料が還元される場合に形成される、 $n = 2 \sim 12$ として、式 S_n^{2-} の、多硫化物種を溶解することが

50

できなければならない。

【0023】

1つの実施形態において、電解質は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよびスルホランを有する。

【0024】

電解質中のリチウム塩の濃度は、好適には0.1～5M、より好適には0.5～3M、例えば、1Mである。リチウム塩は、好適には飽和の少なくとも70%、好適には少なくとも80%、より好適には少なくとも90%、例えば、95～99%である濃度で存在する。

【0025】

10

上述したとおり、本発明の別の態様によると、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータと、少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤および界面活性剤を有する電解質とを備えることを特徴とするリチウム-硫黄電気化学電池が提供される。

【0026】

本発明の電気化学電池は、いずれかの適切なリチウム-硫黄電池であってもよい。電池はアノードと、カソードと、電解質と、アノードとカソードとの間に有利に配置され得る多孔質セパレータとを備える。アノードはリチウム金属またはリチウム金属合金で形成される。好適には、アノードはリチウム箔電極のような金属箔電極である。リチウム箔は、

20

【0027】

電気化学電池のカソードは、電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物を含む。この混合物は電気活性層を形成し、これは集電体と接触して配置され得る。

【0028】

電気活性硫黄材料は元素硫黄、硫黄ベースの有機化合物、硫黄ベースの無機化合物および硫黄含有ポリマーを有してもよい。好適には、元素硫黄が用いられる。

【0029】

固体導電性材料は、任意の適切な導電性材料とすることができる。好適には、この固体導電性材料は炭素で形成してもよい。例としては、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラフェンおよびカーボンナノチューブが挙げられる。他の適切な材料は、金属（例えば薄片、充填材および粉末）および導電性ポリマーを含む。好適には、カーボンブラックが用いられる。

30

【0030】

電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物は、集電体に溶剤（例えば水または有機溶剤）中のスラリーの形態で塗布してもよい。溶剤はその後除去してもよく、得られる構造物はカレンダー加工して複合構造物を形成してもよく、これは所望の形状に切断してカソードを形成してもよい。セパレータをカソード上に配置し、リチウムアノードをセパレータ上に配置してもよい。電解質を次に組み立てた電池中に組み込み、カソードおよびセパレータを湿潤させてもよい。

40

【0031】

あるいは、カソードの形成後、電解質をカソード上にコーティングしてもよい。セパレータを次にコーティングされたカソード上に配置し、アノードをセパレータ上に配置してもよい。

【0032】

上述したとおり、電池は電解質を備える。電解質は電極間に存在し、または堆積され、アノードとカソードとの間の電荷の移動を可能にする。好適には、電解質はカソードの細孔およびセパレータの細孔を湿潤させる。

【0033】

電解質は少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤および界面活性剤を

50

有する。適切なりチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ホウフッ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、およびビス(オキサト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) の少なくとも1つが挙げられる。好適にはリチウム塩はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

【0034】

電解質に用いるのに適した有機溶剤は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグリム(2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N,N,N,N-テトラエチルスルファミド、およびスルホン、ならびにそれらの混合物である。好適には、有機溶剤はスルホンまたはスルホンの混合物である。スルホンの例はジメチルスルホンおよびスルホランである。スルホランは単独の溶剤としてまたは、例えば、他のスルホンと組み合わせて用いてもよい。

10

【0035】

電解質に用いられる有機溶剤は、例えば、電池の放電中に電気活性硫黄材料が還元される場合に形成される、 $n = 2 \sim 12$ として、式 S_n^{2-} の、多硫化物種を溶解することができなければならない。

20

【0036】

1つの実施形態において、電解質はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよびスルホランを有する。

【0037】

電解質中のリチウム塩の濃度は好適には0.1~5M、より好適には0.5~3M、例えば、1Mである。リチウム塩は好適には飽和の少なくとも70%、好適には少なくとも80%、より好適には少なくとも90%、例えば、95~99%である濃度で存在する。

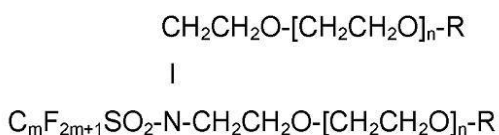
【0038】

好適には、界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。適切な界面活性剤としては、長鎖アルコール(例えば脂肪アルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコールおよびオレイルアルコール)、アルコールエトキシレート(例えばTeragitol 15-S-5、-7および-9)、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル(Brij)、例えばオクタエチレングリコールモノデシルエーテルおよびペンタエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、例えばデシルグルコシド、ラウリルグルコシドおよびオクチルグルコシド、ポリオキシエチレングリコールオクチルフェノールエーテル、例えばTrition X-100、ポリオキシエチレングリコールアルキルフェノールエーテル、例えばノンオキシノール-9、グリセロールアルキルエステル、例えば、ラウリン酸グリセリル、ポリオキシエチレングリコールソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ココミドMEA、ココミドDEA、ドデシルジメチルアミノオキシド、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのブロックコポリマー(ポロキサマー)ならびにポリエトキシ牛脂アミン(POEA)が挙げられる。好適には、界面活性剤はフッ素を含まない。好適には、界面活性剤は式：

30

40

【化4】



50

であって、R が水素、アセチル基、メチル基、またはベンゾイル基であり、m および n が 2 ～ 20 の整数である、式
により表されるフッ素ベースの界面活性剤ではない。

【0039】

好適には、界面活性剤は第2級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコングリコール、イミダゾリン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレンノニル・フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される。1つの実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテル（例えばポリエチレングリコールドデシルエーテル）またはポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンオ

10

【0040】

好適な実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレート、例えば、第2級アルコールエトキシレートである。例えば、第2級アルコールエトキシレートは一般式：

【化5】



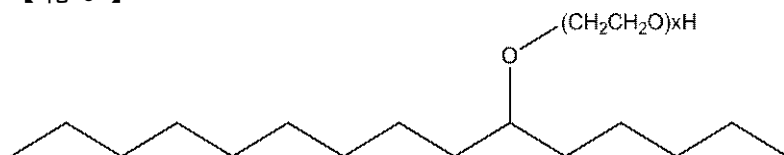
を有してもよく、式中、x は 5 ～ 9 の整数であり、例えば、5、7 または 9 である。

【0041】

20

1つの実施形態において、界面活性剤は式：

【化6】



を有し、式中、x は 5 ～ 9 の整数、例えば、5、7 または 9、好適には 5 である。こうした界面活性剤の適切な例としては、商標 Tergitol 15 - S、例えば、Tergitol 15 - S - 5、Tergitol 15 - S - 7 および Tergitol 15 - S - 9 で販売されるものが挙げられる。

30

【0042】

いずれの理論にも縛られることを望むことなく、アルコールエトキシレート（例えば上述した第2級アルコールエトキシレート）は、リチウム・硫黄電池の放電容量および／またはサイクリング効率を向上させるために用いることができる。こうした界面活性剤を含有する電解質は、例えば、ポリプロピレンおよび／またはポリエチレンの、形成されたセパレータをより効果的に湿潤させることができることが見出された。これはひいては電池の電気化学性能を向上させ得る。いくつかの実施形態において、その効果は、電解質がスルホン溶剤、例えば、スルホラン有する場合とくに顕著である。スルホランは典型的には粘性であり、電池のセパレータを効果的には湿潤させない場合があり得る。しかしながら、アルコールエトキシレートをスルホン（例えばスルホラン）溶剤中に分散させる場合、溶剤の湿潤能力を顕著に向上させることができる。

40

【0043】

好適には、電解質中の界面活性剤の濃度は 0.5 ～ 3 重量%、より好適には 1.25 ～ 2.25 重量%、例えば 1.75 重量% である。1つの実施形態において、電解質中の界面活性剤の濃度は 0.75 重量% である。

【0044】

好適には、界面活性剤はセパレータの重量に対して 3 ～ 35 重量%、より好適には 5 ～ 20 %、例えば 10 ～ 15 % の量で存在する。

【0045】

50

1つの実施形態において、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩および少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有し、電解質中の界面活性剤の濃度は0.5～3重量%である。

【0046】

セパレータは電池の電極間のイオンの移動を可能にするいずれかの適切な多孔質基板を備えてもよい。セパレータは電極間の直接接触を防止するように電極間に配置されるべきである。基板の多孔性は少なくとも30%、好適には少なくとも50%、例えば、60%超でなければならない。好適には、セパレータの多孔性は40～60%、より好適には45～55%、例えば50%である。適切なセパレータはポリマー材料で形成されるメッシュを含む。適切なポリマーはポリプロピレン、ナイロンおよびポリエチレンを含む。不織布ポリプロピレンがとくに好ましい。多層セパレータを用いることが可能である。

10

【0047】

好適には、セパレータは不織布ポリプロピレンおよびポリエチレンから選択される。

【0048】

好適には、セパレータの透過性は300ガーリー未満、より好適には250ガーリー未満、例えば200ガーリーである。

【0049】

セパレータは好適には界面活性剤含有コーティングを有さない。例えば、セパレータは第2級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコーングリコール、イミダゾリン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレンノニル-フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤を含有するコーティングを有さない場合があり得る。

20

【0050】

上述したとおり、本発明の1つの態様によると、少なくとも1つのリチウム塩と、少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有する電解質を、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータとを備える電池アセンブリ中に組み込むステップを含む、本明細書において定義されるリチウム-硫黄電池の製造方法が提供される。

【0051】

本発明の好適な実施形態において、電解質は、電解質をカソード上にコーティングし、セパレータをコーティングされたカソード上に配置し、アノードをセパレータ上に配置することにより、電池アセンブリ中に組み込まれる。コーティングはいずれかの適切な方法、例えば電解質を活性硫黄材料上へスプレーする、押し出す、流し込む、および/または塗り広げることにより行ってもよい。

30

【0052】

あるいは、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータとを備える電池アセンブリを製造し、少なくとも1つのリチウム塩と、少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有する電解質をその後電池アセンブリ中に導入してもよい。

【0053】

電解質が電池アセンブリ中に組み込まれた後、電池は、例えば、容器中に封入してもよい。容器は防水および/または気密であり得る。適切な容器としてはパウチが挙げられる。

40

【0054】

好適には、アノードはリチウム箔電極のような金属箔電極である。

【0055】

電気化学電池のカソードは電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物を含む。この混合物は電気活性層を形成し、これは集電体と接触して配置され得る。

【0056】

電気活性硫黄材料は元素硫黄、硫黄ベースの有機化合物、硫黄ベースの無機化合物およ

50

び硫黄含有ポリマーを有することができる。好適には、元素硫黄が用いられる。

【0057】

固体導電性材料はいずれかの適切な導電性材料であってもよい。好適には、この固体導電性材料は炭素で形成してもよい。例としてはカーボンブラック、カーボンファイバー、グラフェンおよびカーボンナノチューブが挙げられる。他の適切な材料は金属（例えば薄片、充填材および粉末）および導電性ポリマーを含む。好適には、カーボンブラックが用いられる。

【0058】

電解質は少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤および界面活性剤を有する。適切なリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ホウフッ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、およびビス(オキサト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) の少なくとも1つが挙げられる。好適にはリチウム塩はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

【0059】

電解質に用いるのに適した有機溶剤は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグリム(2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N,N,N,N-テトラエチルスルファミド、およびスルホン、ならびにそれらの混合物である。好適には、有機溶剤はスルホンまたはスルホンの混合物である。スルホンの例はジメチルスルホンおよびスルホランである。スルホランは単独の溶剤としてまたは、例えば、他のスルホンと組み合わせて用いてもよい。

【0060】

電解質に用いられる有機溶剤は、例えば、電池の放電中に電気活性硫黄材料が還元される場合に形成される、 $n = 2 \sim 12$ として、式 S_n^{2-} の、多硫化物種を溶解することができる。

【0061】

1つの実施形態において、電解質は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよびスルホランを有する。

【0062】

電解質中のリチウム塩の濃度は、好適には0.1~5M、より好適には0.5~3M、例えば、1Mである。リチウム塩は、好適には飽和の少なくとも70%、好適には少なくとも80%、より好適には少なくとも90%、例えば、95~99%である濃度で存在する。

【0063】

好適には、界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。適切な界面活性剤としては、長鎖アルコール（例えば脂肪アルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコールおよびオレイルアルコール）、アルコールエトキシレート（例えばTergitol 15-S-5、-7および-9）、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル（Brij）、例えばオクタエチレングリコールモノデシルエーテルおよびペンタエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、例えばデシルグルコシド、ラウリルグルコシドおよびオクチルグルコシド、ポリオキシエチレングリコールオクチルフェノールエーテル、例えばTriton X-100、ポリオキシエチレングリコールアルキルフェノールエーテル、例えばノンオキシノール-9、グリセロールアルキルエステル、例えば、ラウリン酸グリセリル、ポリオキシエチレングリコールソルビタンアルキルエステル、ソ

10

20

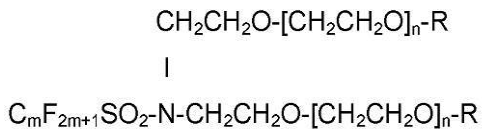
30

40

50

ルピタンアルキルエステル、コカミドMEA、コカミドDEA、ドデシルジメチルアミノオキシド、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのブロックコポリマー（ポロキサマー）ならびにポリエトキシ牛脂アミン（POEA）が挙げられる。好適には、界面活性剤はフッ素を含まない。好適には、界面活性剤は式：

【化7】



10

であって、Rが水素、アセチル基、メチル基、またはベンゾイル基であり、mおよびnが2～20の整数である、式

により表されるフッ素ベースの界面活性剤ではない。

【0064】

好適には、界面活性剤は第2級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコングリコール、イミダゾリン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルピタンおよびポリオキシエチレンノニル・フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される。1つの実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテル（例えばポリエチレングリコールドデシルエーテル）またはポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンオ

20

【0065】

好適な実施形態において、界面活性剤はアルコールエトキシレートである。例としては2-ドデシルエタノール（Brig-30）がある。他の例としては第2級アルコールエトキシレートがある。例えば、第2級アルコールエトキシレートは一般式：

【化8】



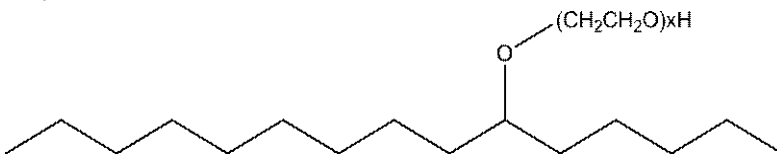
を有してもよく、式中、xは5～9の整数であり、例えば、5、7または9である。

30

【0066】

1つの実施形態において、界面活性剤は式：

【化9】



を有し、式中、xは5～9の整数、例えば、5、7または9、好適には5である。こうした界面活性剤の適切な例としては、商標Tergitol 15-S、例えば、Tergitol 15-S-5（x=5）、Tergitol 15-S-7（x=7）およびTergitol 15-S-9（x=9）で販売されるものが挙げられる。

40

いずれの理論にも縛られることを望むことなく、アルコールエトキシレート（例えば上述した第2級アルコールエトキシレート）は、リチウム・硫黄電池の放電容量および/またはサイクリング効率を向上させるために用いることができる。こうした界面活性剤を含有する電解質は、例えば、ポリプロピレンおよび/またはポリエチレンの、形成されたセパレータをより効果的に湿潤させることができることが見出された。これはひいては電池の電気化学性能を向上させることができる。いくつかの実施形態において、その効果は、電解質がスルホン溶剤、例えば、スルホランを有する場合とくに顕著である。スルホランは典型的には粘性であり、電池のセパレータを効果的には湿潤させない場合があり得る。

50

しかしながら、アルコールエトキシレートのスルホン（例えばスルホラン）溶剤中に分散させる場合、溶剤の湿潤能力を顕著に向上させることができる。

【0067】

好適には、電解質中の界面活性剤の濃度は0.75～3重量%、より好適には1.25～2.25重量%、例えば1.75重量%である。

【0068】

好適には、界面活性剤はセパレータの重量に対して3～35重量%、より好適には5～20%、例えば10～15%の量で存在する。

【0069】

1つの実施形態において、電解質は、少なくとも1つのリチウム塩および少なくとも1つの有機溶剤と、界面活性剤とを有し、電解質中の界面活性剤の濃度は0.5～3重量%である。

【0070】

セパレータは電池の電極間のイオンの移動を可能にするいずれかの適切な多孔質基板を備えてもよい。セパレータは電極間の直接接触を防止するように電極間に配置されるべきである。基板の多孔性は少なくとも30%、好適には少なくとも50%、例えば、60%超でなければならない。好適には、セパレータの多孔性は40～60%、より好適には45～55%、例えば50%である。適切なセパレータはポリマー材料で形成されるメッシュを含む。適切なポリマーはポリプロピレン、ナイロンおよびポリエチレンを含む。不織布ポリプロピレンがとくに好ましい。多層セパレータを用いることが可能である。

【0071】

好適には、セパレータは不織布ポリプロピレンおよびポリエチレンから選択される。

【0072】

好適には、セパレータの透過性は300ガーリー未満、より好適には250ガーリー未満、例えば200ガーリーである。

【0073】

セパレータは好適には界面活性剤含有コーティングを有さない。例えば、セパレータは第2級アルコールエトキシレート、テトラエチレングリコールドデシルエーテル、シリコングリコール、イミダゾリン、モノバルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレンノニル・フェニルエーテルならびにこれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤を含有するコーティングを有さない場合があり得る。

【実施例】

【0074】

（実施例1）

この実施例では、2つのリチウム・硫黄電池の充電および放電容量を多数回のサイクルにわたり測定した。電池はリチウムアノードならびに70%の硫黄、10%のカーボンブラックおよび20%のポリエチレンオキッド（PEO）を備える正極を用いて組み立てた。各電池はそれぞれ下記も含有していた。すなわち、

（i）Celgard 3501セパレータ（界面活性剤でのコーティングあり）およびスルホラン中1Mのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（トリフレート）で構成される（追加の界面活性剤を含まない）電解質。

（ii）Toray V20CFDセパレータ（界面活性剤でのコーティングなし）および追加の界面活性剤を含む上記（i）の電解質。追加の界面活性剤はイミダゾリンおよびポリエチレングリコールであった。

【0075】

図1からわかるように、電池（i）の充電および放電容量両方の低下率は電池（ii）のそれらより大きかった。後者は追加の界面活性剤を含む電解質を含有した。

【0076】

（実施例2）

この実施例では、本発明による各種リチウム・硫黄電池の放電容量を多数回のサイクル

10

20

30

40

50

にわたり測定した。電池はそれぞれ下記を含有していた。すなわち、

(i) Celgard 2500 セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および Tergitol 15 - S - 5 が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの電解質。

(ii) Toray V20CFD セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および Tergitol 15 - S - 5 が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの電解質。

(iii) Celgard EM2000 セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および Tergitol 15 - S - 5 が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの電解質。

【0077】

Celgard 3501 セパレータ (界面活性剤でのコーティングあり) およびスルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの (界面活性剤を含まない) 電解質を含む電池の放電容量も多数回のサイクルにわたり測定した。各電池のそれぞれの電解質中の界面活性剤の濃度は約 2 重量%であった。

【0078】

結果を図 2 に示す。図 2 からわかるように、電池 (i) ~ (iii) の放電容量の低下率は、Celgard 3501 セパレータを備える電池のそれと比較して低い。

【0079】

(実施例 3)

この実施例では、スルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの電解質中の異なる界面活性剤 (Tergitol 15 - S - 5) 濃度を有する多数のリチウム硫黄電池に、組み立てから約 24 時間の (標準的な条件下でそれらの容量がその完全な値になるまで) プレサイクルを行った。プレサイクル後、第 1 放電容量を測定した。Celgard 3501 セパレータ (界面活性剤コーティングあり) と、スルホラン中 1 M のリチウムトリフレータの電解質とを備える参照電池の第 1 放電容量もプレサイクル後に測定した。

【0080】

表 1 からわかるように、0.5 重量%未満の界面活性剤では、プレサイクル後の抵抗は高すぎ、放電容量は非常に低い。

【0081】

【表 1】

電池番号	電解質中の 界面活性剤濃度	プレサイクリングデータ (組み立てから~24 時間)		第 1 放電容量 (mAh/g)
		R _p (Ω)	C _p (μF)	
1	2.23%	0.659	136	1175
2	1.75%	0.610	132	1146
3	1.25%	0.652	114	1186
4	0.75%	0.731	93	1251
5	0.25%	4.488	3.8	161
6	0.50%	0.754	51	1168
参照電池	n/a	0.456	122	1165

【0082】

(実施例 4)

この実施例では、本発明による各種リチウム - 硫黄電池の放電容量を多数回のサイクルにわたり測定した。電池はそれぞれ下記を含有していた。すなわち、

10

20

30

40

50

(i) T o r a y V 2 0 C F D セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および T e r g i t o l 1 5 - S - 5 が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。

(i i) T o r a y V 2 0 C F D セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および 4 - n - p - p グリコール (4 - ノニルフェニル - ポリエチレングリコール) が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。

【 0 0 8 3 】

各電池のそれぞれの電解質中の界面活性剤の濃度は約 2 重量 % であった。

【 0 0 8 4 】

放電容量は上記電池 (i) で最も高い。

10

【 0 0 8 5 】

(実施例 5)

この実施例では、各種リチウム - 硫黄電池の放電容量を多数回のサイクルにわたり測定した。電池はそれぞれ下記を含有していた。すなわち、

(i) C e l g a r d 2 5 0 0 セパレータ (界面活性剤でのコーティングあり) およびスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。

(i i) T o r a y V 2 0 C F D セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および T e r g i t o l 1 5 - S - 5 が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。電解質中の界面活性剤の濃度は 2 . 2 3 重量 % であった。

(i i i) T o r a y V 2 0 C F D セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および B r i j 3 0 (2 - ドデシルエタノール) が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。電解質中の界面活性剤の濃度は 2 . 2 3 重量 % であった。

20

(i v) T o r a y V 2 0 C F D セパレータ (界面活性剤でのコーティングなし) および T w e e n 4 0 (モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン) が界面活性剤として添加されるスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットの電解質。電解質中の界面活性剤の濃度は 2 . 2 3 重量 % であった。

【 0 0 8 6 】

結果を図 3 に示す。図 3 からわかるように、アルコールエトキシレート界面活性剤として含む電池 (i i) および (i i i) の放電容量の低下率はより低い。

30

【 0 0 8 7 】

(実施例 6)

この実施例では、各種リチウム - 硫黄電池の放電容量を多数回のサイクルにわたり測定した。電池はそれぞれ下記を含有していた。すなわち、

(i) スルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットを有する電解質。

(i i) T e r g i t o l 1 5 - S - 5 を界面活性剤として添加したスルホラン中 1 M のリチウムトリフレーットを有する電解質。電解質中の界面活性剤の濃度は 1 . 5 重量 % であった。

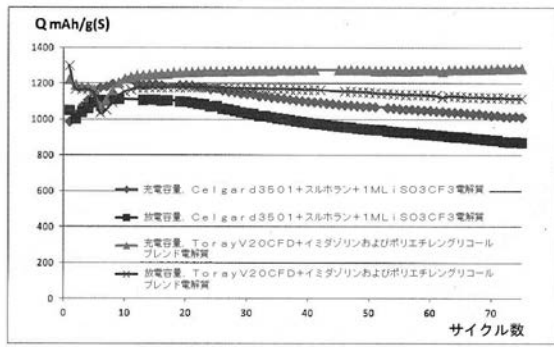
(i i i) T e r g i t o l 1 5 - S - 5 を界面活性剤として添加したメチルグルタロニトリル (M G N) 中 1 M のリチウムトリフレーットを有する電解質。電解質中の界面活性剤の濃度は 1 . 5 重量 % であった。

40

【 0 0 8 8 】

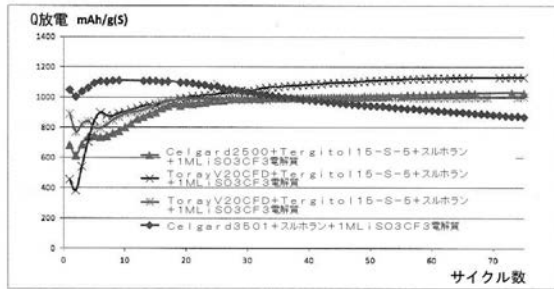
上記電池 (i) はサイクルしなかった。電池 (i i) および (i i i) はサイクルした。しかしながら、図 4 からわかるように、電池 (i i) の放電特性は電池 (i i i) の放電特性より優れている。これはアルコールエトキシレート界面活性剤とスルホランとの間の相乗効果のためであると考えられる。

【図 1】



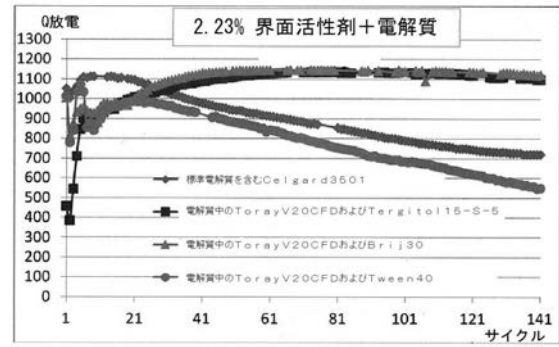
多数回のサイクルにわたる2つのリチウム-硫黄電池の充電および放電容量

【図 2】

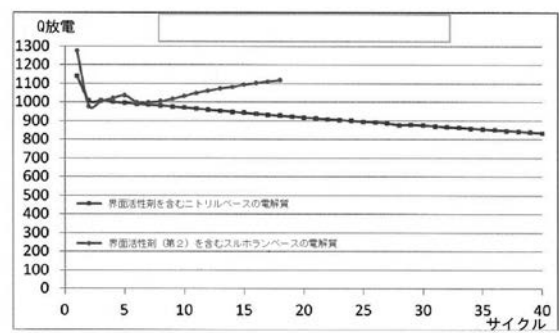


多数回のサイクルにわたるリチウム-硫黄電池の放電容量

【図 3】



【図 4】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2014/053715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/38 H01M4/58 H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0569 ADD. H01M10/0568 H01M2/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2006/204856 A1 (RYU YOUNG-GYUON [KR] ET AL) 14 September 2006 (2006-09-14) paragraphs [0031] - [0065]; examples 1-3 -----	1-13,16, 17 14,15
X A	US 2009/111029 A1 (LEE SEOK-SOO [KR] ET AL) 30 April 2009 (2009-04-30) paragraphs [0011] - [0063]; figure 4; examples 1,2 -----	1-13,16, 17 14,15
X	US 2003/190530 A1 (YANG LI [JP] ET AL) 9 October 2003 (2003-10-09) examples 24-28; table 10 paragraphs [0044] - [0054], [0119] - [0126]; tables 1-3 ----- -/-	1-6
<input checked="" 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 "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 20 February 2015		Date of mailing of the international search report 27/02/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Panitz, J

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2014/053715

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09 027328 A (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28 January 1997 (1997-01-28) paragraphs [0010] - [0031]; examples 1,3-5,7,8 -----	1-3,5,6
A	WO 2006/059085 A1 (OXIS ENERGY LTD [GB]; KOLOSNITSYN VLADIMIR [RU]; KARASEVA ELENA [RU]) 8 June 2006 (2006-06-08) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2014/053715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006204856 A1	14-09-2006	CN 1822425 A JP 4593495 B2 JP 2006228741 A KR 20060093009 A US 2006204856 A1 US 2011081581 A1	23-08-2006 08-12-2010 31-08-2006 23-08-2006 14-09-2006 07-04-2011
US 2009111029 A1	30-04-2009	JP 5288989 B2 JP 2009110957 A KR 20090042593 A US 2009111029 A1	11-09-2013 21-05-2009 30-04-2009 30-04-2009
US 2003190530 A1	09-10-2003	CA 2374724 A1 EP 1202374 A1 US 2003190530 A1 WO 0173884 A1	04-10-2001 02-05-2002 09-10-2003 04-10-2001
JP 09027328 A	28-01-1997		
WO 2006059085 A1	08-06-2006	EP 1815546 A1 KR 20070085575 A WO 2006059085 A1	08-08-2007 27-08-2007 08-06-2006

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 2/16 (2006.01)	H 0 1 M	2/16		P		
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62		Z		
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		

(81)指定国 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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 アガー タ ビー スウィアテク

イギリス国 オックスフォードシャー オーエックス 1 4 3 ディービー アビンドン カルハム
サイエンス センター イー 1 オキシス エナジー リミテッド内

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB17 CC02 EE04 EE07 HH02 HH10
5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM02 AM05 AM07 BJ04 BJ12 CJ08
CJ13 CJ22 CJ23 CJ28 DJ02 DJ04 DJ08 DJ09 EJ04 EJ11
HJ01 HJ02 HJ12
5H050 AA07 AA08 BA16 CA11 CB12 DA10 DA13 DA19 EA08 EA23
FA02 FA13 GA13 GA22 GA27 HA01 HA02 HA09 HA10