

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5425107号
(P5425107)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 2/16 (2006. 01)

H O 1 M 2/16 M

H O 1 M 10/058 (2010. 01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 2/36 (2006. 01)

H O 1 M 2/36 1 O 6 D

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-549784 (P2010-549784)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月2日 (2009. 3. 2)
 (65) 公表番号 特表2011-514638 (P2011-514638A)
 (43) 公表日 平成23年5月6日 (2011. 5. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/035723
 (87) 国際公開番号 W02009/142794
 (87) 国際公開日 平成21年11月26日 (2009. 11. 26)
 審査請求日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)
 (31) 優先権主張番号 61/034, 052
 (32) 優先日 平成20年3月5日 (2008. 3. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510238959
 イーグルピッチャー テクノロジーズ, エ
 ルエルシー
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 64801
 , ジョブリン, シー・アンド・ポーター・
 ストリート (番地なし)
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (74) 代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池およびそのカソード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを含むアノードと、

非水電解質と、

硫黄および金属酸化物を含む組成物を有するカソードと、

を有するリチウム - 硫黄電池であって、

前記金属酸化物は、 Bi_2O_3 および SnO からなる群から選定された少なくとも一つを含むこ
 とを特徴とするリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2】

前記組成物は、20wt % から90wt % の硫黄を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチ
 ウム - 硫黄電池。

【請求項 3】

前記組成物は、0.001から50wt % の金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1または2
 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 4】

前記組成物は、さらに、高分子材料を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一
 つに記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 5】

前記組成物は、0.001から10wt % の高分子材料を含むことを特徴とする請求項4に記載の
 リチウム - 硫黄電池。

10

20

【請求項 6】

前記高分子材料は、ポリアミド材料を含むことを特徴とする請求項4または5に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 7】

さらに、高分子材料および無機フィラーを含むセパレータを有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一つに記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 8】

前記セパレータは、0.001から99%の有機改質粘土を含むことを特徴とする請求項7に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 9】

さらに、前記電解質の少なくとも一部を隔離するバリアを有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一つに記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 10】

さらに、キャピティ、および該キャピティと前記電解質の間に設置されたダイアフラムを有することを特徴とする請求項9に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 11】

さらに、気体発生器を有することを特徴とする請求項9または10に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 12】

リチウム - 硫黄電池に適したカソードであって、
基板と、
該基板の少なくとも一部を覆う層であって、20から90wt%の硫黄、および0.001から50wt%の金属酸化物を有する層と、

を有し、

前記金属酸化物は、 Bi_2O_3 およびSnOからなる群から選定された少なくとも一つを含むことを特徴とするカソード。

【請求項 13】

前記層は、さらに、0.001から10wt%の高分子材料を含むことを特徴とする請求項12に記載のカソード。

【請求項 14】

前記高分子材料は、ポリアミド材料を含むことを特徴とする請求項13に記載のカソード。

【請求項 15】

さらに、無機フィラーを含むセパレータを有することを特徴とする請求項12乃至14のいずれか一つに記載のカソード。

【請求項 16】

リチウムを含むアノードと、
非水電解質と、
硫黄および金属酸化物を含む組成物を有するカソードと、
前記アノードとカソードの間に設置された、無機フィラー材料を含むセパレータと、
を有するリチウム - 硫黄電池であって、
前記金属酸化物は、 Bi_2O_3 およびSnOからなる群から選定された少なくとも一つを含むことを特徴とするリチウム - 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、全般に電池技術に関する。本発明は、特に、リチウム - 硫黄電池およびそのカソード、ならびにその電池を形成し使用する方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

軽量小型の機能性が向上した携帯用電子装置が開発されるにつれ、これに対応して、全般に、この装置に給電するための、小型、軽量で、高いエネルギー密度を有する電池に対する要望が高まっている。そのような電池は、携帯式ノートブックやコンピュータ、デジタル携帯電話、携帯情報端末（PDA）等の商業用途に使用され、あるいはハイブリッド自動車、電気自動車、および軍事的もしくは防衛的用途のような高エネルギー用途に使用され得る。

【 0 0 0 3 】

これらのいくつかの関心事に対処するため、リチウム硫黄電池が開発されている。リチウム硫黄電池は、再充電可能である上、ニッケル金属ヒドライド（NiMH）、リチウムイオン、ニッケルカドミウム（Ni - Cd）、および鉛酸電池のような、他のバッテリー技術に比べて、比較的高いエネルギー密度と比出力を有し、比較的軽量で、広い温度範囲にわたって作動可能であり（約 - 50 から約70 ）、比較的安価なカソード材料（硫黄）が使用され、比較的環境的に安全である。

10

【 0 0 0 4 】

リチウム硫黄電池は、通常、リチウムアノード、電解質、多孔質セパレータ、および硫黄カソードを有する。電池の放電作動時には、リチウムアノードが酸化されてリチウムイオンが形成されるのに対して、硫黄カソードは、還元されて多硫化物が形成される。この多硫化物は、水溶性の生成物である。充電作動の際には、多硫化物が酸化され、固体の硫黄が形成される。

20

【 0 0 0 5 】

残念ながら、従来のリチウム - 硫黄電池では、硫黄カソード放電生成物である多硫化物は、セパレータを通して泳動し、アノードの表面上で反応し、これにより、特性および容量のさらなる劣化が生じる。

【 0 0 0 6 】

従来のリチウム - 硫黄電池に関するこれらの問題に対処するため、各種試みがなされている。ある技術は、電気化学的反応に、追加の硫黄を提供する目的で、電解質を改質する方法を含む。別の技術は、アノードの周囲に保護シースを提供する方法を含む。いずれの対応でも、完全な効果を得ることはできない。改質電解質による対策では、多硫化物の溶解度を完全に制御することができない。保護性リチウムアノード層は、電池の電気化学的特性に、他の好ましくない影響を及ぼす。従って、改良されたりチウム - 硫黄電池およびその部材が望まれている。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明では、改良されたりチウム - 硫黄電池、リチウム - 硫黄電池用のカソード、ならびにこのカソードおよび電池を形成する方法が提供される。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

以下、従来のバッテリーの問題に対処した本発明の方法を、詳しく説明する。全般に、本発明の電池は、従来のリチウム - 硫黄電池に比べて、高いエネルギー密度および比エネルギーを示す。また、本電池は、他のバッテリー技術に比べて、比較的安全であり、安価である。

40

【 0 0 0 9 】

本発明の各種実施例では、電池は、リチウムを含むアノードと、硫黄および金属酸化物を含むカソードと、セパレータと、電解質とを有する。以下に詳しく説明するように、金属酸化物は、多硫化物をカソード構造内に保持することにより、電池の特性を改善するように機能する。その結果、カソード放電効率が向上し、リチウム - 硫黄電池に、より長い耐用年数が得られる。また、そうでない場合に、アノードの方に泳動してアノードを不動態化させ得る多硫化物の量は、この場合、有意に抑制されることが予想される。通常、金

50

属酸化物は、通常のバッテリーの製造に典型的に使用される材料と適合する材料から選定される。これらの実施例の各種態様では、金属酸化物の金属は、I族およびII族の金属から選定され、例えば金属は、+2または+3の価数状態を有する。金属酸化物の適当な一例は、 CuO 、 Bi_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、および Mn_2O_3 を含む。これらの実施例の追加の態様では、さらに、カソードは、多硫化物のアノードへの拡散をさらに抑制する高分子材料を有する。カソード添加物として金属酸化物および/または高分子を使用することにより、リチウム - 硫黄電池の放電特性が改善される。これらの実施例の追加の態様では、さらに、リチウム - 硫黄電池は、多硫化物がリチウムアノードの方に泳動することをさらに軽減または抑制する手段として、無機添加材を含むセパレータを有する。セパレータは、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデン - 共 - ヘキサフルオロプロピレン (PVDF - HFP)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、または同等の高分子のような高分子と、例えば、粘土もしくは有機改質粘土 (例えば陽イオンの、陰イオンの、もしくは化学的に改質された表面官能基を有する粘土) のような無機添加物とで構成される。

【0010】

本発明の追加の実施例では、電池は、リチウムを含むアノードと、硫黄を含むカソードと、電解質と、セパレータとを有し、該セパレータは、高分子、および粘土もしくは有機改質粘土のような無機添加物を有する。これらの実施例の各種態様では、カソードは、金属酸化物を有し、この金属酸化物は、通常、バッテリーの製造に典型的に使用される材料と適合する材料から選定され、例えば、+2または+3の価数状態を有する金属のような、I族およびII族の金属を含む。金属酸化物の適当な一例は、 CuO 、 Bi_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、および Mn_2O_3 を含む。これらの実施例の追加の態様では、さらに、カソードは、多硫化物のアノードへの拡散をさらに抑制する高分子材料を有する。

【0011】

本発明の別の一実施例では、電池は、リチウムを含むアノードと、硫黄を含むカソードと、バリアによって両電極から物理的に分離された電解質とを有する。バリアは、電池の使用前に変形され、あるいは破損され、これにより電解質は、両電極と接触することが可能となる。そのようなバリアを使用することにより、電池の保管寿命が延伸する。これらの実施例の各種態様では、さらに、カソードは、前述のような金属酸化物を有する。追加の態様では、カソードは、ポリアミド材料のような高分子材料を有する。また、さらに別の態様では、さらに、電池は、粘土または有機改質粘土のような無機フィラーを有するセパレータを有する。

【0012】

本発明のさらに追加の実施例では、リチウム - 硫黄電池に使用されるカソードは、硫黄および金属酸化物を含む。これらの実施例の各種態様では、カソードは、通常、バッテリーの製造に典型的に使用される適合する材料から選定された金属酸化物を有し、例えば、+2または+3の価数状態を有する金属のような、I族およびII族の金属を含む。金属酸化物の適当な一例は、 CuO 、 Bi_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、および Mn_2O_3 を含む。これらの実施例の追加の態様では、さらに、カソードは、ポリアミド材料のような高分子を有し、多硫化物のアノードへの拡散がさらに抑制される。本実施例の別の態様では、カソードは、セパレータを有し、このセパレータは、粘土または有機改質粘土のような無機フィラーを有する。

【0013】

本発明のさらに追加の実施例では、リチウム - 硫黄電池に使用されるカソードは、硫黄と、セパレータとを有し、該セパレータは、例えば粘土または有機改質粘土のような無機添加物を含む。これらの実施例の各種態様では、さらに、カソードは、通常、バッテリーの製造に使用される典型的な材料と適合する材料から選定された金属酸化物を有し、この金属酸化物は、例えば、+2または+3の価数状態を有する金属のような、I族およびII族の金属を有する。金属酸化物の適当な一例は、 CuO 、 Bi_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、および Mn_2O_3 を含む。これらの実施例の追加の態様では、さらに、カソードは、ポリアミド材料のような高分子材料を有し、多硫化物のアノードに向かう拡散がさらに抑制される。

【0014】

本願に示した各種実施例では、さらに、カソードは、バインダを含んでも良く、これは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）もしくはポリフッ化ビニリデン（PVDF）のような高分子バインダである。また、カソード内の導電性フィラーとして、カーボンブラック、ならびに膨脹グラファイト、グラファイトナノシート、グラファイトナノプレート、グラフェンシート、非合成グラファイト（天然グラファイトおよびコークを含む）、およびグラファイト化カーボンナノファイバを含む合成グラファイトのような、炭素材料を使用しても良い。

【0015】

本発明のさらに追加の実施例では、カソードを形成する方法は、基板を提供するステップ；溶媒、バインダ、硫黄、導電性炭素、および金属酸化物を含む混合物を準備して、スラリーを形成するステップ；基板上にスラリーをコーティングするステップ；ならびに溶媒を揮発させるステップを有する。実施例の別の態様では、コーティングステップの前に、スラリーに高分子材料が添加される。さらに別の態様では、カソードに、セパレータが取り付けられる。

【0016】

本発明のさらに追加の実施例では、カソードを形成する方法は、基板を提供するステップ；溶媒、バインダ、硫黄、および導電性炭素を含む混合物を準備し、スラリーを形成するステップ；基板上にスラリーをコーティングするステップ；溶媒を揮発させるステップ；ならびにカソードの少なくとも一部に、無機フィラーを含むセパレータを形成するステップを有する。実施例の別の態様では、コーティングステップの前に、スラリーに高分子材料および／または金属酸化物が添加される。

【0017】

本発明のさらに追加の実施例では、電池を形成する方法は、アノードを提供し、基板を提供することにより、カソードを準備するステップ；溶媒、バインダ、硫黄、および導電性炭素を含む混合物を準備し、スラリーを形成するステップ；基板上にスラリーをコーティングするステップ；ならびに溶媒を揮発させるステップを有する。実施例の別の態様では、基板にコーティングするステップの前に、スラリーに金属酸化物および／または高分子材料が添加される。追加の態様では、さらに、電池を形成する方法は、セパレータを形成するステップを有し、このセパレータは、アノードとカソードの間に設置された、粘土または有機改質粘土のような無機添加物を含む。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の各種実施例によるリチウム - 硫黄電池である。

【図2】本発明の一実施例によるリチウム - 硫黄電池の放電特性である。

【図3】本発明の一実施例によるリチウム - 硫黄電池の放電特性である。

【図4】本発明の一実施例によるリチウム - 硫黄電池の放電特性である。

【図5】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図6】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図7】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図8】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図9】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図10a】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【図10b】本発明の追加実施例による電解質バリアを有する各種電池を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明をより良く理解するため、図面とともに、詳細な説明および特許請求の範囲が参照される。図において、同様の参照符号は、同様の素子を表す。

【0020】

単純化および明確化のため、図の素子において、必ずしもスケールは示されていないこ

10

20

30

40

50

とは、当業者には明らかである。例えば、本発明の実施例の理解が助長されるように、図において、いくつかの素子の寸法は、他の素子に対して誇張して示されている。

【0021】

本発明では、従来のリチウム - 硫黄電池に比べて、改良された特性を有するリチウム - 硫黄電池が提供される。本発明のリチウム - 硫黄電池およびその部材は、車両、輸送手段、個人的安全および安全保障、遠隔監視、法律の施行、ユーティリティおよび測定器、ならびに軍事および宇宙用途のような、一次または二次電池が使用される各種用途に使用することができる。以下により詳しく示すように、本発明の電池は、従来のリチウム - 硫黄電池に比べて、高い比エネルギー、高いエネルギー密度を有し、良好な放電特性を有し、長い保管寿命を有する。

10

【0022】

図1には、本発明の各種実施例による一例としての電池100の断面を示す。通常、電池100は、アノード102、カソード104、イオン伝導体（図示されていない）、および1または2以上の電解質セパレータ106を有する。本願において、「アノード」および「カソード」という用語は、放電時の各電極、または電池の動作に使用される各電極を説明するために使用される。また、本発明の各種実施例による電池は、図示されていない電流コレクタ、端子、およびケーシングを有する。

【0023】

アノード102は、リチウム金属、リチウムイオン、ならびに/またはリチウムアルミニウム合金、リチウム珪素合金、およびリチウムスズ合金のような、1もしくは2以上のリチウム合金を含む。アノード102に適した追加の材料は、リチウム炭素、 $\text{Li} - \text{Sn}_2\text{O}_3$ 、および $\text{Li} - \text{SnO}_2$ 系材料を含む。材料は、箔または圧縮粉末シートのような、各種形態であっても良い。また、アノードは、図示されていない埋設された電流コレクタを有しても良い。

20

【0024】

一例としてのアノード102は、リチウムまたはリチウム合金を含む。特定の例では、アノード102は、リチウム金属箔を有する。アノード102は、必要に応じて、保護層（例えばセパレータ）を有しても良く、これにより、リチウムイオンは、電池の放電時および充電時に、それぞれ、アノード102からイオン伝導体106の方に泳動し、および再度アノード102に戻ることが可能となる。

【0025】

本発明の各種実施例では、カソード104は、硫黄、金属酸化物、バインダ、ならびにカーボンブラックおよびグラファイトのような導電性添加物を有する。カソードは、必要な場合、基板（例えばアルミニウム基板）を有し、硫黄、金属酸化物、バインダ、および導電性添加物は、基板上に層またはコーティングを形成しても良い。本実施例の各種態様では、金属酸化物の金属は、価数状態が+2または+3の金属のような、I族およびII族の金属から選定される。適当な金属酸化物の一例は、 CuO 、 Bi_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、および Mn_2O_3 を含む。カソードとの使用に適したバインダの一例は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）またはポリフッ化ビニリデン（PVDF）のような高分子バインダを有し、導電性材料の一例は、カーボンブラック、ならびに膨脹グラファイト、グラファイトナノシート、グラファイトナノプレート、グラフェンシート、非合成グラファイト（天然グラファイトおよびコークを含む）、およびグラファイト化カーボンナノファイバを含む合成グラファイトを含む。

30

40

【0026】

以下の表1には、カソード104での使用に適した金属酸化物の各種例、これらの対応する特性、および硫黄とリチウムアノードとの全反応を示す。

【0027】

【表 1】

金属 酸化物	反応	E^0 V	ΔG Kcal/mole	比容量 Ah/g ($M_xO_y + S$)	密度 g/cc
CuO	$4 Li + CuO + S = Li_2O + Cu + Li_2S$	2.22	-205	0.962	3.85
Bi ₂ O ₃	$12 Li + Bi_2O_3 + 3 S = 3 Li_2O + 2 Bi + 3 Li_2S$	2.12	-587	0.572	5.82
SnO	$4 Li + SnO + S = Li_2O + Sn + Li_2S$	1.89	-174	0.643	4.48
ZnO	$4 Li + ZnO + S = Li_2O + Zn + Li_2S$	1.73	-159	0.946	3.67
Mn ₂ O ₃	$10 Li + Mn_2O_3 + 2 S = 3 Li_2O + 2 Mn + 2 Li_2S$	1.70	-392	1.208	3.45

10

表1

金属酸化物の添加は、電池の電位を変化させるため、カソード104に使用される特定の金属酸化物は、目的用途に基づいて選定される。また、カソード104における金属酸化物の量は、所望の電池特性により選定される。本発明の各種実施例では、カソードは、約20%から約90%、約30%から約80%、または約50%から約70%の硫黄と、約0.001%から約50%、約10%から約35%、または約20%から約25%の金属酸化物とを含む。特定の例では、金属酸化物が亜鉛酸化物を含む場合、カソードは、約20%から約25%の酸化亜鉛と、約45%から約75%の硫黄とを含む。また、カソードがCuOを含む場合、CuOは、約20%から約25%の量で存在し、硫黄は、約45%から約75%の量で存在する。例えばカソード基板上的コーティングにおける、前述の百分率は、硫黄/金属酸化物材料の重量%単位である。本願の全ての百分率は、特に記載がない限り、重量%である。

20

【0028】

カソード104の金属酸化物は、硫黄または硫黄放電生成物である多硫化物と反応し、不溶性金属硫化物または金属多硫化物を形成すると思われる。例えば、多硫化物は、金属酸化物の表面に、物理的または化学的に吸着しても良い。金属酸化物の表面での不溶性金属硫化物の形成、または金属多硫化物の吸着は、可溶性硫黄種の量を低減させる。そうでなければ、可溶性硫黄種は、アノードに向かって泳動する。添加物としての金属酸化物の使用により、多硫化物がカソード内に保持され、この結果、バッテリーまたはセルの耐用年数が向上する。また、リチウムアノードの表面での多硫化物の不動態化は、ほとんど生じなくなることが予想される。従って、リチウム-硫黄電池の高い特性が維持される。

30

【0029】

本発明の追加の実施例では、カソード104は、高分子材料を含む。高分子材料は、硫黄放電生成物と反応して、均一な難溶性錯体を形成することが好ましい。一例としての高分子材料は、窒素系化合物を含み、この化合物は、可溶性硫黄種と親和性を有し、硫黄放電生成物の少なくとも一つを結合拘束する。そのような高分子材料に適した化合物の一群は、ポリアミドを含む。一例としての高分子材料は、Thixatrol（登録商標）Maxの下、Elementis Specialitiesにより市販されている。高分子材料の量は、特定の用途に応じて変えても良い。例えば、高分子材料は、硫黄-金属酸化物組成もしくは層の約0.001%から約10%、約0.25%から約6%、または約1%から約2%の量で存在しても良い。

40

【0030】

電解質は、リチウム-硫黄電池の動作に適した、いかなる材料を含んでも良い。本発明の各種実施例では、電解質は、非水溶液である。一例としての電解質は、非水電解質を含み、この電解質は、溶媒系と、該溶媒系に少なくとも部分的に溶解する塩とを有する。溶媒は、ポリカーボネート、エーテル、またはその混合物のような、有機溶媒を含んでも良い。ある実施例では、溶媒系は、重量比で1:1の、ジエチレングリコールメチルエーテルと、1,3ジオクサレイン（dioxalane）との混合物のような、非プロトン性溶媒混合物中

50

に溶解した、1Mの $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を有する。本発明の各種実施例の使用に適した一例としての塩は、これに限られるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ のようなリチウム塩を含む。別のアノード材料と使用される追加の一例としての電解質塩は、アノード金属と同じカチオンを有し、このカチオンは、本願に示したようなアニオンと組み合わせられる。

【0031】

本発明の各種実施例では、セパレータ106は、リチウムアノードに向かう多硫化物の泳動を軽減または抑制する手段として、無機添加物を含む。セパレータは、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデン - 共 - ヘキサフルオロプロピレン (PVDF - HFP)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、または同等の高分子のような高 10
分子と、例えば、粘土もしくは有機改質粘土 (例えば陽イオンの、陰イオンの、もしくは化学的に改質された表面官能基を有する粘土) のような無機添加物とで構成される。以下により詳しく示すように、本発明の各種実施例による電池は、セパレータ内に粘土のような無機材料を含み、従来のセパレータを有するリチウム - 硫黄電池に比べて、長い耐用年数を示す。セパレータ内の粘土添加物上の表面官能基は、静電相互作用を介した多硫化物の拡散を軽減または停止すると思われる。一例としてのセパレータ106は、約1%から約99%、約20%から約95%、または約50%から約95%の高分子と、約0.001%から約99%、約1%から約80%、または約5%から約50%の無機フィラーとを有する。

【0032】

電池100の放電動作の間、リチウムアノード102は、酸化されてリチウムイオンが形成され、一方、硫黄カソードは、還元されて、多硫化物が形成される。この硫化物は、可溶性生成物である。充電動作の間、多硫化物は、酸化され、固体硫黄が形成され、一方、リチウムイオンは、アノードの方に戻って析出する。 20

【0033】

図2には、電池100の5mAでの放電プロファイルを示す。この電池は、約23.06%の ZnO 、約54.42%のS、約5.03%のグラファイト (例えば、Timcalより販売されているKS4)、約10.87%のカーボンブラック (例えば、Timcalより販売されているSuperP)、約6.62%のバインダを含むカソードを有する。また、図には、金属酸化物を有さない、同様のバッテリーの放電プロファイルを示す。図に示すように、カソード中に ZnO を含むセルは、より良好な特性、およびより長い寿命を有する。 30

【0034】

前述のように、カソード104は、さらに、追加高分子添加物を含んでも良く、この追加高分子添加物は、硫黄部を結合拘束し、あるいは硫黄部と錯体を形成する。図3には、電池100の放電特性を示す。この電池は、約22.62%の ZnO 、約53.38%のS、約5.02%のグラファイト (例えば、KS4)、約10.86%のカーボンブラック (例えば、SuperP)、約6.62%のバインダ、および高分子添加物として、約1.5%のポリアミド (例えばThixatrol (登録商標) Max) を含むカソードを有する。また、図には、高分子添加物を有さない同様のバッテリーの放電プロファイルを示す。示されたケースでは、電池は、5mA、2.2Vで放電され、72時間中断の後、約1.5Vまで放電されている。図に示すように、カソードへの高分子材料の添加により、電池の部分放電特性が改善されている。ポリアミド添加物を含むカソード 40
を有するセルの間欠特性および連続的特性は、同等であるのに対して、高分子添加物を含まないセルの間欠特性は、約17%低下している。

【0035】

前述のように、電池100は、セパレータを有し、該セパレータは、アノードへの多硫化物の拡散を軽減または停止する手段として、粘土のような無機材料を含む。図4には、電池100の5mAでの放電プロファイルを示す。この電池は、約23.06%の ZnO 、約54.42%のS、約5.03%のグラファイト (例えば、KS4)、約10.87%のカーボンブラック (例えば、SuperP)、約6.62%のバインダを含むカソードと、微細分散された粘土粒子を含むセパレータ106とを有する。この例の場合、粘土は、ナノ粘土であり、特に、Nanomer / 34TCNという商品名で、Aldrich化学社から市販されている、25 - 30 w t %のメチルジヒドロキエチ 50

ル水素化獣脂アンモニウムで表面改質されたモンモリロナイト粘土である。粒子は、有機溶媒中に分散され、この場合、アイスバス中で15分間、プローブソニケーション (sonication) 処理 (または剪断混合処理もしくはボールミル処理) を行い、アセトン中に分散される。PVDF - HFPは、別のピーカーでアセトン中に溶解される。これらの2つの溶液を混合し、30分間 (アイスバス中で)、超音波分解処理 (または剪断混合処理もしくはボールミル処理) をし、高分子溶液中に粘土粒子を分散させる。この複合溶液は、型内で成形され、室温で5時間乾燥され、その後、60 の真空下で4時間乾燥される。セパレータ薄膜の厚さは、約20~100ミクロンである。図4には、リチウム - 硫黄電池100の5mAでの放電プロファイルを示す。この電池は、PVDF - HFP内に約25%の粘土を有するセパレータ106薄膜を備える。図4に示すように、電池は、約1200mAh / gmで、2.2Vの平均容量を示す。

10

【0036】

次に、図5乃至図10(b)を参照すると、これらの図には、本発明の追加の一実施例によるリザーブ電池500乃至1000が示されている。リザーブ電池500乃至1000は、電池100と同様の電池であるが、電池500 - 1000は、バリア (例えばバリア502) を有する。以下に詳細に示すように、電池は、電解質と、アノードおよびカソードの少なくとも一つとの間に、仕切りを提供し、これにより、電池の安定性および耐用年数が向上する。

【0037】

リチウム - 硫黄電池に適した電解質溶媒と塩の比較的良好な性質のため、電解質バリアとして、多くの構造および材料が利用可能である。通常、バリア材料は、変形可能であり、金属および / もしくはプラスチックのような材料を含んでも良い。以下の例では、リザーブ電池での使用に適した各種構成を示す。

20

【0038】

本発明のある実施例では、図5に示すように、電池500は、電解質バリアとして機能するベローズ502、カップ504、ケーシング506、ポート508、電解質510、キャビティ512、およびキャビティ512と電解質510の間の変形可能なダイアフラム514を有する。示された実施例では、ベローズ502は、アコーディオン形状であり、セル容器506に取り付けられたカップ504に包まれている。ポート508は、変形可能なダイアフラム514を用いてシールされ、このダイアフラムは、ある圧力で破損するように設計される。作動の際には、カップ504およびベローズ502が手動で圧縮され、ダイアフラム514が変形し、ポート508を介して、電解質510がセルキャビティ512の方に押し出される。カップ504は、必要な場合、セル容器506に対して機械的にロックされ、これにより、電解質がベローズ502の方に戻って流れることが抑制され、または軽減される。

30

【0039】

図6および7には、本発明の追加の実施例による追加のセル600、700を示す。セル600および700は、ベローズ602、702、カップ604、ケーシング606、ポート608、イオン伝導体610、および真空キャビティ612を有する。セル600および700は、セル500と同様であるが、セル700は、ドーム状ベローズ702を有するとともに、セル600、700は、機械的に誘発、活性化される真空支援活性化システムを用いて、活性化される。

【0040】

図8には、本発明の各種実施例による別のセル800を示す。セル800は、ベローズ802、気体発生器804、ダイアフラム806、電解質808、およびキャビティ810を有する。火炎気体発生器 (pyrotechnical gas generator) のような気体発生器804を用いて、ダイアフラム806が破損され、これにより電解質808がキャビティ810に分配されても良い。

40

【0041】

図9には、さらに別の電池セル900を示す。このセルは、電解質904を取り囲むベローズ902、ダイアフラム906、およびリベット908を有する。作動の際には、セル900は、ダイアフラム906の破損を介して、リベットに力を加えることにより活性化され、これにより、電解質904が電池の電極と接するようになる。

【0042】

図10(a)および10(b)には、それぞれ、本発明のさらに追加の一実施例による、電池の活

50

性化前および後の、マルチセル電池1000を示す。電池1000は、各々がキャビティ1014 - 1024を有するセル1002 - 1012、電極1026 - 1036、および電解質1038 - 1048を有する。電解質1050 - 1060は、電池の底部トレイの破損により、各キャビティ1014 - 1024に流入することができる。

【0043】

本発明の各種実施例によるカソードは、アルミニウム、または炭素のような導電性材料がコーティングされたアルミニウム等の基板を提供することにより形成される。硫黄、金属酸化物、バインダ、溶媒、および導電性炭素を含むスラリーが形成され、このスラリーは、溶媒が揮発すると、厚さが約40 μm から約50 μm の、硫黄や金属酸化物を含む層が、基板上に残るように、基板に設置される。これらの実施例の各種態様では、スラリーを基板に設置する前に、約0.001%から約10%の、ポリアミド材料のような高分子材料が、粒子の形態でスラリーに追加される。

10

【0044】

本発明の電池は、リザーブ設計および非リザーブ設計のいずれであっても、多くの用途において、有益な特性を有する。電池は、特に、軍用に有益であっても良く、現在使用されているリチウム合金/鉄二硫化物の熱バッテリーと置換されるのに十分な電力密度を有し、現在使用されているリチウム/二酸化硫黄一次電池と置換されるのに十分なエネルギーを有しても良い。

【0045】

添付図面を参照して、本発明について説明したが、本発明は、示された特定の形態に限定されないことは明らかである。例えば、本発明は、特定の金属酸化物、高分子材料、および無機フィラーを含むセパレータに関して好適に示されているが、本発明は、これに限定されない。また、リザーブ電池は、特定の構造に関して示されているが、本発明は、示された例に限定されない。特許請求の範囲に記載された本発明の思想および範囲から逸脱しないで、本願に示した方法ならびに機器の構成および配置の各種変更、改変、および増強を行っても良い。

20

【図 1】

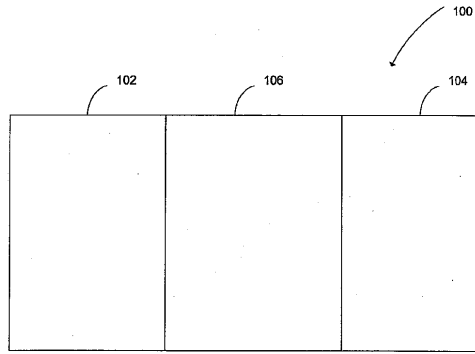
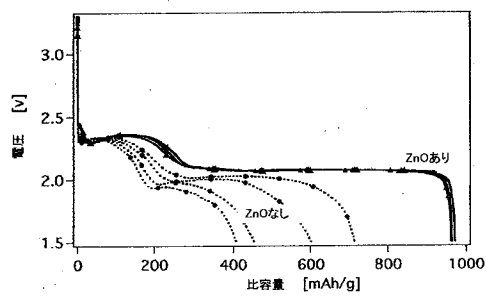
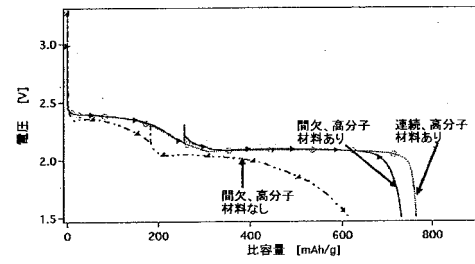


Fig. 1

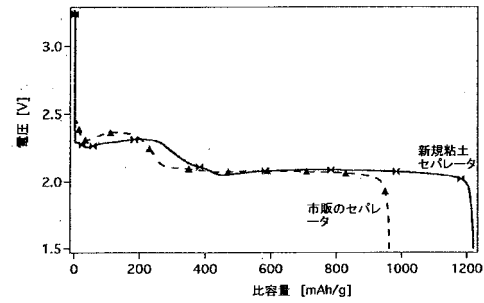
【図 2】



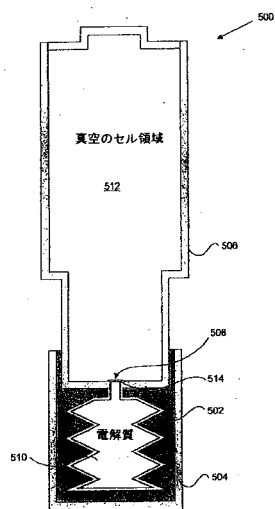
【図 3】



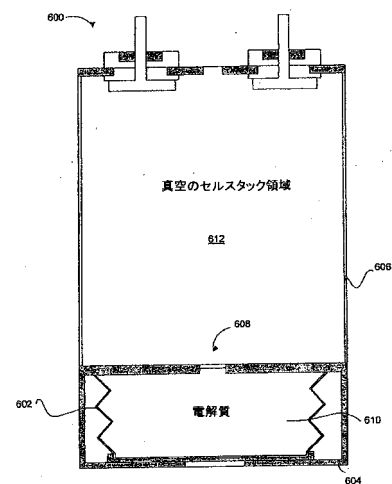
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヴュ, ヴィエット
アメリカ合衆国 ミズーリ州 64834, カールジャンクション, コパー・オーク 506
- (72)発明者 シライヤン, ラマナサン
アメリカ合衆国 ミズーリ州 64870, ウェブシティ, エス・エリス 1502, アパートメント 74
- (72)発明者 サヤラス, メイ
アメリカ合衆国 ミズーリ州 64870, ウェブシティ, エス・エリス 1502, アパートメント 58
- (72)発明者 ヌゼベット, アーネスト
アメリカ合衆国 ミズーリ州 64802, ジョプリン, ピーオー・ボックス 266
- (72)発明者 ヴィスアナサン, ウママヘスワリ
アメリカ合衆国 ミズーリ州 64870, ウェブシティ, エス・エリス 1502, アパートメント 60

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開2005-251469(JP, A)
特表2001-527276(JP, A)
特開2004-179160(JP, A)
特表2000-511342(JP, A)
特開2003-132890(JP, A)
特開2004-119367(JP, A)
特表2003-515892(JP, A)
特開2005-079096(JP, A)
特開2003-223897(JP, A)
特開2005-071999(JP, A)
実開昭56-174459(JP, U)
特開平01-134853(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 ~ 4/62
H01M 10/05 ~ 10/0587