

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-522383

(P2003-522383A)

(43) 公表日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 6/16

H 0 1 M 6/16

A 5 H 0 2 4

4/02

4/02

D 5 H 0 2 9

4/06

4/06

W 5 H 0 5 0

4/40

4/40

10/40

10/40

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 77 頁)

(21) 出願番号 特願2001-557101(P2001-557101)

(86) (22) 出願日 平成13年1月29日 (2001.1.29)

(85) 翻訳文提出日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 1 / 0 2 9 0 9

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 5 7 9 4 3

(87) 国際公開日 平成13年8月9日 (2001.8.9)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 9 5 , 6 3 9

(32) 優先日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ポリプラス バッテリー カンパニー
PolyPlus Battery Co
m p a n y

アメリカ合衆国 94710 カリフォルニア
州 パークレー フィフス ストリート
2431 スイート ビー

(72) 発明者 カッツ・ブルース・ディ.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94618
オークランド, クリフトン・ストリー
ト, 225

(74) 代理人 特許業務法人明成国際特許事務所

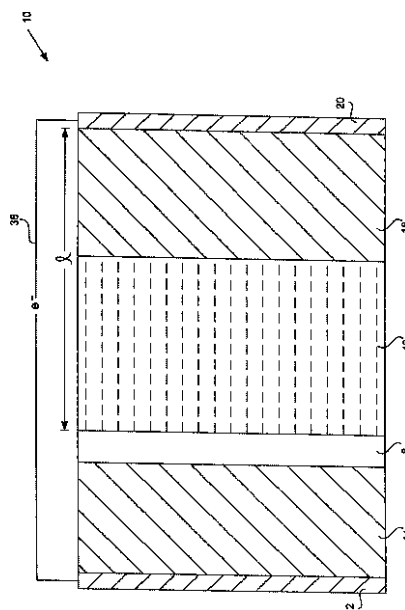
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体電解質のリチウム-硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】 液体電解質のリチウム-硫黄電池

【解決手段】 高性能のリチウム-硫黄電池セルは、以下の特徴を有する。すなわち、(a) 負極は、金属またはその金属のイオンを含み、(b) 正極は、電子伝導性の材料を備え、(c) 液体のカソード液は、溶媒と、金属硫化物または金属多硫化物のうち少なくとも1つの形態をとった硫黄を含んだ溶解された電気化学的に活性の材料と、を含む。このような電池セルは、少なくとも $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の放電率で放電される場合に、ラミネート重量をもとにして算出されるエネルギー密度が少なくとも約 $400 \text{ Wh} / \text{kg}$ 以上であることを、特徴とする。このような基準を満たしたセルは、一次電池として使用される場合が多い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池セルであって、

a) 金属または該金属のイオンを含んだ負極と、

b) 電子伝導性の材料を備えた正極と、

c) 溶媒と、前記金属の硫化物および前記金属の多硫化物のうち少なくとも1つの形態をとった硫黄を含んだ溶解された電気化学的に活性の材料と、を含んだ液体のカソード液と、

を備え、少なくとも $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の放電率で放電される場合に、ラミネート重量をもとにして算出されるエネルギー密度が少なくとも約400ワット時／キログラムであることを特徴とする電池セル。

【請求項2】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記電池セルは一次電池セルである、電池セル。

【請求項3】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記液体のカソード液は、少なくとも約5Mの硫黄濃度を有する、電池セル。

【請求項4】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記液体のカソード液は、少なくとも約7Mの硫黄濃度を有する、電池セル。

【請求項5】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記液体のカソード液は、少なくとも約10Mの硫黄濃度を有する、電池セル

。

【請求項6】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記電池セルは、大気温度において少なくとも約10%の利用率を達成する、電池セル。

【請求項7】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記電池セルは、大気温度において少なくとも約20%の利用率を達成する、電池セル。

【請求項8】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記正極は、少なくとも約40マイクロメートルの平均厚さを有した層を備える、電池セル。

【請求項9】 請求項1に記載の電池セルであって、

前記溶媒はエーテルを備える、電池セル。

【請求項10】 請求項9記載の電池セルであって、
前記エーテルはジメトキシエタンである、電池セル。

【請求項11】 請求項9記載の電池セルであって、
前記溶媒はさらにジオキソレンを備える、電池セル。

【請求項12】 請求項1記載の電池セルであって、
前記溶媒はさらにジオキソレンを備える、電池セル。

【請求項13】 請求項1記載の電池セルであって、
前記電子伝導性の材料は、炭素および電子伝導性ポリマーのうち少なくとも1
つを備える、電池セル。

【請求項14】 請求項1記載の電池セルであって、
前記電子伝導性の材料は相互に接続されたマトリックスを備える、電池セル。

【請求項15】 請求項1記載の電池セルであって、
前記負極はアルカリ金属の電極である、電池セル。

【請求項16】 請求項15記載の電池セルであって、
前記負極はリチウム金属の電極である、電池セル。

【請求項17】 請求項1記載の電池セルであって、
前記負極は、前記金属のイオンに対して伝導性の保護層であって前記電解質に
よる攻撃から前記電極を保護する保護層を含む、電池セル。

【請求項18】 充電式の電池セルであって、
a) 金属または該金属のイオンを含んだ負極と、
b) 電子伝導性の材料の混合物を備えた正極と、
c) 溶媒と、前記金属の硫化物および前記金属の多硫化物のうち少なくとも1
つの形態をとった硫黄を含んだ溶解された電気化学的に活性の材料と、を含んだ
液体のカソード液と

を備え、前記充電式の電池セルは、

i) 前記電池セルは、少なくとも50回のサイクルに渡って少なくとも約10
%の利用率を達成すること、

ii) 前記電池セルは、2回またはそれ以上のサイクルに渡って少なくとも約5

0%の利用率を達成すること

のうち少なくとも1つの基準によって特徴付けられる、電池セル。

【請求項19】 請求項18記載の電池セルであって、

前記電池セルは、少なくとも50回のサイクルに渡って少なくとも約30%の利用率を達成する、電池セル。

【請求項20】 請求項18記載の電池セルであって、

前記電池セルは、少なくとも10回のサイクルに渡って少なくとも約50%の利用率を達成する、電池セル。

【請求項21】 請求項18記載の電池セルであって、

前記電池セルは、少なくとも75回のサイクルに渡って少なくとも約50%の利用率を達成する、電池セル。

【請求項22】 請求項18記載の電池セルであって、

前記金属製の負極は、ナトリウムおよびリチウムのうちの少なくとも1つである、電池セル。

【請求項23】 請求項18記載の電池セルであって、

前記負極はリチウムインターカレーション電極である、電池セル。

【請求項24】 請求項18記載の電池セルであって、

前記正極の前記電子伝導体は、炭素および電子伝導性ポリマーのうちの少なくとも1つである、電池セル。

【請求項25】 請求項18記載の電池セルであって、

前記液体電解質の溶媒はエーテルを含む、電池セル。

【請求項26】 請求項18記載の電池セルであって、

前記電子伝導性の材料は相互に接続されたマトリックスを備える、電池セル。

【請求項27】 請求項18記載の電池セルであって、

前記セルは、基準(i)の場合は少なくとも50回のサイクルに渡って、そして基準(ii)の場合は少なくとも2回のサイクルに渡って、少なくとも約0.5 mA/cm²の平均電流密度で放電する、電池セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属-硫黄電池（例えばリチウム-硫黄電池）に関する。

【0002】

【従来の技術】

国際市場における携帯用電子機器の急激な普及にともなって、高性能の二次電池（すなわち充電式電池）に対する需要が増大してきている。携帯電話やラップトップコンピュータ等に代表される、このようなデバイスの小型化は、比エネルギーの高い（軽量の）充電式電池を、必然的に必要とする。これと同時に、廃棄技術が及ぼす環境影響への懸念の高まりにより、一次電池から充電式システムへの明確なシフトも生じた。

【0003】

また、一部には、有害廃棄物に関する意識の高まりにより、ニッケル-カドミウム電池の有害なカドミウム電極を、より良性のニッケル-金属水素化物電池の水素吸蔵電極で置き換える試みが、なされるようになった。以上のような理由から、環境に優しい二次電池技術に対して強い市場潜在力が存在することがわかる。

【0004】

二次電池は、現代社会に広く普及しており、これは、大量のエネルギーを必要としない用途において特に顕著である。しかしながら、相当な大きさの出力を必要とする用途でも、電池を使用することが望ましいことから、これまでにも、電気自動車や負荷平準化等の高比エネルギーで中出力の用途に適した電池を開発する目的で、数多くの試みがなされてきた。このような電池は、カメラまたは携帯用記録機器等の低出力の用途で使用するのにも、当然ながら適している。高比エネルギーおよび高パワー密度を有した一次電池は、多くの用途において使い道を見出すことができる。

【0005】

比エネルギーが高い電池の開発を成功に導くためには、特に、セル電圧が高いこ

と、そして電極材料が低当量であることが、基本的に必要である。また、電極材料は、導電性およびイオン伝導性が十分に大きいこと、酸化還元反応の可逆性が高いこと、そして熱的および化学的な安定度が優れていることなどの、基本的な電気化学的要件を、特定用途の温度の変動範囲内において満たさなくてはならない。電極材料は、十分に安価であって、容易に入手でき、非爆発性であって、無毒性であって、そして加工しやすいことが重要である。

【0006】

このため、次世代の電池として、より小型で、より軽量で、より安価で、より無毒性の電池が求められている。リチウムは低当量であるので、重量比を高められる電池の電極成分として有望視されている。また、単位体積あたりのリチウムが供給できるエネルギーは、従来から用いられているニッケルやカドミウム等の標準的な電池のそれよりも大きい。

【0007】

また、低当量で且つ低コストであって無毒性である硫黄も、やはり電池の成分として有望視されている。リチウム-有機硫黄電池セルの成功例が知られている (De Jonghe et al.による米国特許第4, 833, 048号および第4, 917, 974号およびVisco et al.による米国特許第5, 162, 175号を参照のこと)。

【0008】

最近では、大気温度での硫黄電極技術の発展によって、採算のとれる充電式のリチウム-硫黄電池を提供できるようになった。これらの発展は、上述した米国特許第5, 582, 623号および第5, 523, 179号 (Chuに対して発行された) に記載されており、Chuおよびその同僚に負うところが大きい。これらの発展は、元素状態の硫黄を、複数回のサイクルに渡り、50%またはそれ以上のレベルで電気化学的に利用することを可能にしている。硫黄の理論的な最大容量は1675 mA h / gであるので (放電時に電極内の全硫黄原子が完全に還元されると想定する)、上記Chu特許に記載されたリチウム-硫黄セルの硫黄利用率は、一般に、800 ミリアンペア時毎グラム (mA h / g) を上回る。Chuは、初め、固体状またはゲル状のイオン伝導体が電極内の硫黄によって固定されて

いる、固体状およびゲル状の電池に着目した。

【0009】

Chuによる研究がなされる以前は、大気温度での充電式リチウム-硫黄電池は、採算がとれないものと考えられていた。この分野でなされた限られた研究は、アノードとカソードとの間のイオン輸送媒体としてだけでなく硫黄電極内でのイオン伝導体としても機能する液体電解質を、ほぼ普遍的に利用している。これらの電極は、サイクルを繰り返すと硫黄電極の利用率が低下するという問題を、例外なく生じる。例えば、充電式であって液体電解質であるリチウム-硫黄電池のうち公表された1つは、120回のサイクルを繰り返したが、その硫黄の利用率は最大でもわずか5%であった。詳しくは、第12回IECEC（エネルギー変換工学会議、1977年）においてRauh, R.D.、Pearson, G.F.、Brummer, S.B.によって発表された「Rechargeability Studies of Ambient Temperature Lithium/Sulfur Batteries（大気温度でのリチウム-硫黄電池の充電可能性に関する研究）」を参照のこと。他の充電式のシステムでは、硫黄利用率は高いものの、サイクル寿命は許容できない低さであった。例えば、ある団体によって報告された電池は、最大で約45%の硫黄利用率を有したが、セルの寿命は50回のサイクルで尽きてしまい、サイクル時の利用率はわずか約25%であった。詳しくは、J. Power Sources（パワーソースジャーナル）26号（1989年）のP269～271に記載された、Peled, E.、Gorenshtein, A.、Segal, M.、Sternberg, Y.による「Rechargeable Lithium-Sulfur Battery（充電式のリチウム-硫黄電池）」（説明付きの抄録（Extended Abstract））」を参照のこと。サイクル性能が良くないため、従来のリチウム電池システムの圧倒的多数は、せいぜい一次電池としてのみ適していると判断されてきた。この場合であっても、これらの電池が機能的なのは、電流密度が非常に小さい場合のみであった。また、何人かの研究者は、液体電解質の硫黄セルの性能には本質的に限界があることを結論付けている。詳しくは、Coleman, J.R.およびBates, M.W.による「The Sulfur Electrode（硫黄電極）」（1968, P289-302）を参照のこと。

【0010】

液体状のリチウム-硫黄電池システムに言及した他の文献として、Yamin et a

1.による「Lithium Sulfur Battery (リチウム-硫黄電池)」(J. Electrochem. Soc., 135(5): 1045 (1988年5月))、YaminおよびPeledによる「Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell (非水系のリチウム-硫黄セルの電気化学)」(J. Power Sources, 9: 281 (1983年))、Peled et al.による「Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes (リチウム-硫黄電池: ジオキソレンベースの電解質の評価)」(J. Electrochem. Soc., 136(6): 1621 (1989年6月))、Bennett et al.による米国特許第4, 469, 761号、FarringtonおよびRothによる米国特許第3, 953, 231号、NoleおよびMossによる米国特許第3, 532, 543号、Lauck, H.による米国特許第3, 915, 743号および第3, 907, 591号、Societe des Accumulateurs Fixes et de Tractionによる「Lithium-sulfur battery (リチウム硫黄電池)」(Chem. Abstracts, 66: Abstract No. 111055d at page 10360 (1967))、ならびにLauck, H.による「Electric storage battery with negative lithium electrode and positive sulfur electrode (リチウム負極および硫黄正極を有した電気蓄電池)」(Chem. Abstracts, 80: Abstract No. 9855 at pages 466-467 (1974))が挙げられる。

【0011】

従来技術によるリチウム-硫黄電池の性能が良くないのは、設計上の様々な欠陥が原因であると考えられる。例えば、セルの多くは、液体電解質を収容する大きなリザーバを利用しており、硫化物および多硫化物である放電生成物がこの中で溶解し、正極から拡散されるので、さらなる電気化学反応に使用することができなくなり、セルの容量が低下する。また、従来技術によるセルは、放電生成物が溶液から不可逆的に沈殿して容量を低下させる条件のもとで動作していたと予想される。

【0012】

さらに、従来技術によるセルが低性能であるのは、カソード液の組成をカソードの構造に合わせて最適化することができないためだと考えられる。従来技術によるカソードの多くは、大表面積の炭素と、拡張金網の中に押し込まれた結合剤と、を含む従来の炭素構造を利用していた。このような設計には、多くの不都合

がともなう。第1の問題は、溶解された硫黄の移送速度が、このようなカソードの孔構造による制約を受けるので、硫化物である放電生成物の沈殿が早まり、正極が詰まってセルが分極することである。第2の問題は、このようなカソードが、開放気孔構造を有していないので、硫黄容量のうちかなりの部分が、電極の活性領域の外側に保持されることである。

【0013】

したがって、充電式硫黄電極の化学的特徴および電気化学的特徴を最大限に生かした、安全で且つ液体電解質の金属-硫黄電池システムが、必要とされていることがわかる。

【0014】

【発明の概要】

本発明は、液体電解質を有した高性能で薄膜状のリチウム-硫黄電池セルを提供する。セルは、以下の特徴を有すること、すなわち（a）負極は、金属またはその金属のイオンを含み、（b）正極は、電子伝導性の材料を含み、（c）液体のカソード液は、溶媒と、金属硫化物または金属多硫化物のうち少なくとも1つの形態をとった硫黄を含む溶解された電気化学的に活性の材料と、を含むことが好ましい。このような電池セルは、少なくとも 0.1 mA/cm^2 の放電率で放電される場合に、ラミネート重量をもとにして算出されるエネルギー密度が少なくとも約400ワット時／キログラムであることを、特徴とする。このような基準を満たしたセルは、一次電池として使用される場合が多い。

【0015】

好ましい1実施形態において、液体のカソード液が有する硫黄の濃度は、少なくとも約6Mであることが好ましく、少なくとも約7Mであることがさらに好ましく、少なくとも約10Mであることがもっとも好ましい。電解質の溶媒は、ジメトキシエタンなどのエーテルを含むことが好ましい。電解質は、ジオキソレンなどの共同溶媒を含んでいて良い。正極の電子伝導性材料は、炭素および電子伝導性ポリマーのうち少なくとも1つを含んで良い。優れた利用率を維持するため、伝導性材料は、相互に接続されたマトリックスを備えることが好ましい。一次電池の正極は、比較的厚めに形成して良く、例えば、少なくとも約40マイクロ

メータの平均厚さを有する（電流コレクタを含まない）ようにして良い。

【0016】

負極は、リチウム金属電極などのアルカリ金属電極である場合が多い。負極は、金属イオンに対して伝導性の保護層であって電解質または硫黄による攻撃から電極を保護する保護層を含むことが好ましい。

【0017】

本発明によるもう1つの態様は、以下の特徴によって特徴付けられる、すなわち（a）負極は、金属またはその金属のイオンを含み、（b）正極は、電子伝導性材料の混合物を含み、（c）液体のカソード液は、溶媒と、金属硫化物または金属多硫化物のうち少なくとも1つの形態をとった硫黄を含む溶解された電気化学的に活性の材料と、を含む、充電式の電池セルを提供する。このようなセルは、さらに、以下に挙げる基準すなわち（i）電池セルは、少なくとも50回のサイクルに渡って少なくとも約10%の利用率を達成すること、そして（ii）電池セルは、2回またはそれ以上のサイクルに渡って少なくとも約50%の利用率を達成すること、のうち少なくとも1つの基準によって特徴付けられる。より厳しい基準としては、（iii）電池セルは、少なくとも50回のサイクルに渡って少なくとも約30%の利用率を達成すること、または（iv）電池セルは、少なくとも10回のサイクルに渡って少なくとも約50%の利用率を達成すること、または（v）電池セルは、少なくとも75回のサイクルに渡って少なくとも約50%の利用率を達成すること、が挙げられる。放電率に関しては、セルは、基準（i）の場合は少なくとも50回のサイクルに渡って、そして基準（ii）の場合は少なくとも2回のサイクルに渡って、少なくとも約 0.5 mA/cm^2 の平均電流密度で放電することが好ましい。本発明のもう1つの態様では、正極と負極と電解質とが上記した基準を満たすことが好ましい。

【0018】

添付の図面および以下の詳細な説明をもとにして、本発明の特徴を詳しく説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】

導入

本発明は、低当量で高セル電圧であり、このため高比エネルギーでもある、そして多数回のサイクルに渡って高い硫黄利用率で動作する、金属-硫黄電池を提供する。電池は、電流密度が拡散限界に達しないように、薄膜状に構成されることが好ましい。本発明は、また、高い比エネルギーを有した金属-硫黄一次電池を提供する。

【0020】

1実施形態において、本発明による電池セルは、1種類またはそれ以上のエーテルを含んだ液体電解質の溶媒を含む。主要な電解質溶媒は、グリムまたは関連の化合物を含むことが好ましい。特に好ましい1実施形態における電解質は、ジメトキシエタン（DME）およびジオキソレンを含む。

【0021】

本発明による電池で利用される正極は、比較的低当量の硫黄ベースの材料を含む。複合物であって良い電極は、理論的に完全に充電された状態のとき硫黄および電子伝導性の材料を含有する。いくらか放電された状態のとき、正極は、負極に存在する1つまたはそれ以上の金属の、1つまたはそれ以上の硫化物あるいは多硫化物を含有する。いくつかの実施形態では、完全に充電された状態の電極にも、このような硫化物および／または多硫化物がいくらか含まれていて良い。

【0022】

正極に含まれる硫黄ベースの電気活性材料は、一般に、「活性硫黄」と称されることがある。ここで言う活性硫黄とは、元素状態の硫黄である電気活性材料か、あるいは論理的に完全に充電された状態のときに元素状態に戻る硫黄の放電生成物を意味する。

【0023】

正極の硫黄は、放電の際に、負極の金属と反応して金属硫化物または金属多硫化物を形成する。例えば、Mが負極の金属であるときは、セル全体の反応を次式で表すことができる。

【0024】



【0025】

ここで、Mは、硫黄が正極の活性成分である電池セルにおいて、負極の活性成分として機能することができる任意の金属であり、 $x = 0 \sim 2$ 、 $z =$ 金属の原子価、Sは硫黄である。

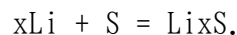
【0026】

Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属のうちの少なくとも1つであることが好ましい。Mとしては、アルカリ金属を選択することがより好ましく、リチウムまたはナトリウムを選択することがいっそう好ましい。Mは、リチウムであることが最も好ましい。

【0027】

負極にリチウムが含まれた本発明の好ましい1実施形態では、 $z = 1$ の場合のセル全体の反応を次式で表すことができる。

【0028】



【0029】

$x = 2$ であるときは、システムの理論的な比エネルギーが100%放出されたことになる。正極に含まれる元素状態の硫黄が全て完全に反応する（したがって全ての硫黄が Li_2S に属する）場合は、電極の硫黄が100%利用されるので、放電の際には1675mAh/gの硫黄が全て抽出される。

【0030】

以上から、正極が、放電の際に硫黄と金属硫化物と金属多硫化物とを組み合わせたものになること、そして、これらの硫黄含有成分の割合が、放電の際に充電の状態にしたがって変化することが、明らかになる。正極における充電／放電のプロセスは、可逆性である。同様に、再充電の際における硫黄含有成分の割合も、やはりプロセスの最中に変化する。

【0031】

正極は、硫黄と電子伝導性材料との間で電子が容易に移動できるように、そして、電解質と硫黄との間でイオンが移動できるように、作成される。このため、多数回のサイクルを経た後でもなお、高い硫黄利用率を実現することができる。

【0032】

本発明では、（１）全ての活性硫黄が電解質溶液に溶解している（単相の正極）セル設計と、（２）活性硫黄が固相（沈殿している場合もある）と液相との間に配分されているセル設計と、を検討する。各設計は、それぞれ利点を有する。第１の設計（全ての硫黄が電解質に溶解している設計）は、活性硫黄の沈殿物を生成することなく動作することができる。したがって、使用不能な電気活性成分の沈殿物が原因でセルの容量が低下する危険性が少なくなる。第２の設計は、固相の活性硫黄に含まれる電気活性材料が高密度であるため、大きい比エネルギーを有する。第２の設計は、活性硫黄の沈殿物と、電気活性成分が失われる可能性とに対処する必要があるので、この損失の可能性を緩和できるように、特定の設計基準を設けることが可能である。例えば、沈殿を最小限に抑える条件のもとで、セルを構成するまたはセルを動作させることができる。

【0033】

二相設計では、理論的に完全に充電された状態のときに、このような電極に含まれる硫黄の割合が、電解質を除いて重量にして約１０％～９０％であることが好ましい（３０％～８０％であることがさらに好ましい）。硫黄ベースの電極複合物は、構成粒子が均一に分散されるように、そして、この構成粒子の分離および／または塊状集積が回避されるように、処理することが好ましい。

【0034】

硫黄ベースの正極を有した本発明による金属-硫黄電池システムでは、（１サイクル中の）硫黄可用度が少なくとも約１０％であることが好ましく、少なくとも約３０％であることがより好ましく、少なくとも約５０％であることが最も好ましい。この可用度は、正極に含まれる硫黄が最低でも１６８mAh/gである（より好ましくは５０４mAh/gであり、最も好ましくは８３８mAh/gである）ことに対応している。これは、上述したように、１００％の可用度に対応する理論値が１６７５mAh/gであることに基づいている。

【0035】

電池の設計

セル成分およびセルを望ましい形で組み立てるものとして知られている、様々

な技術にしたがって、適切な電池を構成して良く、本発明を利用して、任意のセル構成を作成して良い。具体的な構造は、主としてその電池装置の使用目的に依存する。例として、多孔性のセパレータを含んだ薄膜、薄膜状のポリマーラミネート、ジェリーロール（すなわち渦巻き状）、プリズム状、コインセルなどが挙げられる。

【0036】

負極は、硫黄の正極から離れて設けられ、これらの電極は、ともに電解質のセパレータに材料接触している。電流コレクタは、従来の形で正極および負極の両方に接しており、外部の回路から電流を引き込むことを可能にする。代表的なセルは、電流コレクタだけがはみ出した状態で、例えばプラスチックなどの適切なケーシングの中に、全ての成分が設けられている。したがって、ナトリウムまたはリチウムなどの負極の反応成分はもちろん、他のセル要素も同様に保護される。

【0037】

当該分野では、従来技術によるセル設計が複数知られており、以下でその詳細を検討する。様々な設計構成を利用した硫黄セルの例が、以下に挙げる文献に記載されており、これらを引用として本明細書に組み込むものとする。つまり、（1）R.D. Rauh、F.S. Shuker、J.M. MarstonおよびS.B. Brummerによる「Formation of Lithium Polysulfides in Aprotic Media（非プロトン性媒体におけるリチウム多硫化物の形成）」（J. Inorg. Nuc. Chem., 39, 1761（1977））、（2）R.D. Rauh、K.M. Abraham、G.F. Pearson、J.K. SuprenantおよびS.B. Brummerによる「A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte（有機電解質を有したリチウム-溶解硫黄電池）」（J. Electrochem. Soc., 126, 523（1979））、（3）H. Yamin、A. Gorenshtein、J. Penciner、Y. SterbergおよびE. Peledによる「Lithium Sulfur Battery（リチウム-硫黄電池）」（J. Electrochem. Soc., 135, 1045（1988））、（4）H. YaminおよびE. Peledによる「Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell（非水系リチウム／硫黄電池の電気化学）」（J. Power Sources, 9, 281（1983））、ならびに（5）E. Peled、Y. Sterberg、A. GorenshteinおよびY. Laviによる「Lithium-

Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolyte (リチウム-硫黄電池：ジオキソレンベースの電解質の評価)」(J. Electrochem. Soc., 136, 1621 (1989))である。

【0038】

図1には、本発明の好ましい1実施形態にしたがって、セル10を示してある。セル10は、電子伝導性の材料で形成された負の電流コレクタ12を含む。この電流コレクタは、セルの端子(未図示)と、電流コレクタ12を固定された負極14(リチウムなど)と、の間に電子を伝導させるように機能する。負極14が、リチウムまたはリチウムと同様に反応性の他の材料から形成される場合は、負極14は、電流コレクタ12の反対側に保護層8を設けられることが好ましい。電解質領域16の液体電解質に接触するのは、負極14または保護層8(もし存在するならば)のいずれかである。

【0039】

領域16は、正極と負極の電子接触を阻止するセパレータの境界によって規定して良い。正極18は、セパレータ層16のうち、負極14の反対側に位置する側面と境を接する。電解質領域16は電子絶縁体であってイオン伝導体であるので、正極18は、負極14に対してイオンの結合されてはいるが、電子的には絶縁されている。最後に、正極18のうち、電解質領域16の反対側に位置する側面は、正の電流コレクタ20に固定されている。電流コレクタ20によって、セルの正端子(未図示)と正極18との電子接続が提供される。

【0040】

正極および負極への電流接続を提供する電流コレクタ12, 20は、セルの電気化学的環境のもとでも劣化せず、充放電の最中にも実質的に変化しない必要がある。1実施形態において、電流コレクタは、アルミニウム、銅、ステンレス鋼などの導電材料からなるシートの形態をとる。正極は、電流コレクタの上に直接形成するか、あるいは前もって形成された電極を電流コレクタの上にプレスすることによって、電流コレクタに取り付けて良い。電流コレクタの上に直接形成される正極混合物は、優れた接着力を有することが好ましい。また、正極の膜を鋳造またはプレスし、拡大された金属シートの上に正極の膜を形成することもでき

る。あるいは、圧着工程、金属溶射、スパッタリング、または当業者に知られたその他の技術によって、金属導線を正極に取り付けることもできる。硫黄ベースの正極は、電極間に挟まれた電解質セパレータとともにプレスすることができる。正極と金属容器との間に優れた電気伝導率を提供するため、例えば、炭素、アルミニウム粉、繊維、または金属メッシュなどからなる電子伝導性のマトリックスを使用して良い。

【0041】

硫黄が、完全に電解質中の溶解成分として提供される場合、正極18は、結合剤または他の接着剤とともに、炭素繊維マトリックスなどの電子伝導体を主として含んで良い。固相および液（溶解）相の両方に硫黄が提供される場合は、正極18は、電子伝導体および何らかの可能な添加物とともに、いくらかの活性硫黄を含む。

【0042】

セパレータは、電解質コンパートメント16の全部または一部を占めて良い。セパレータは、フェルト、紙、または微小孔性プラスチック膜などの、多孔性／透過性が高い材料であることが好ましい。また、セル内で生じる電位のもとで、電解質または他のセル成分による攻撃に抵抗できる必要がある。適切なセパレータの例としては、当該分野で知られたもののなかでも、ガラス、プラスチック、セラミック、およびこれらの材料からなる多孔膜などが挙げられる。具体的な1実施形態では、セパレータとして、テキサス州ダラス所在のHoechst CelaneseによるCelgard 2300（商標）またはCelgard 2400（商標）を使用する。

【0043】

セパレータは、液体電解質を混入させる多孔性または微小孔性の網状構造を有した「ポリマー」セパレータ膜と称されるタイプのものであっても良い。このようなセパレータに関しては、例えば、W. R. Grace & Co.に譲渡された米国特許第3,351,495号およびBellcoreに譲渡された米国特許第5,460,904号、第5,540,741号、第5,607,485号に記載されている。これらの特許を、引用として本明細書に組み込むものとする。

【0044】

好ましい1実施形態では、金属-硫黄セルの正極および負極が比較的厚めである。このように厚めのセルは、一部の二次電池にも適してはいるが、一次電池において使用する場合に特に好都合である。電極に追加の材料を加えることによって、容量が割増しされて、寿命が伸びる。1具体例では、一次電池の正極の平均厚さは少なくとも約40マイクロメートルであり、二次電池の正極の平均厚さは最大で約8マイクロメートルである。これらの厚さを適用できるのは、全ての硫黄がカソード液によって供給された電極と、少なくとも一部の硫黄が固相に供給され電極に局在された電極である。このような厚さは、一般に必要な最低限度を表したものであり、非常に高濃度のカソード液（例えば硫黄が15モルまたはひいては25モル）に適している。より代表的な実施形態での正極の厚さは、一次電池に関して約40～130マイクロメートルであり、二次電池に関して約8～30マイクロメートルである。硫黄は、懸濁液（例えばコロイド）としてカソード液に供給することが可能であり、それが適当である。また、正極は、一般に多孔度が高いことが望ましく、可能ならば95%またはそれ以上の多孔度を有することが望まれる。電極の多孔度が高いと、一般に、電子伝導体をあまり必要としないので、ラミネートエネルギー密度の高いセルを作成することが可能になる。電極の多孔度、容量、および厚さは、当然ながら互いに関連しているので、これらのパラメータのうちの2つを設定すれば、残りの1つが決定される。

【0045】

液体電解質のリチウム-硫黄電池の電気化学的および化学的なメカニズム

再び図1を参照し、関連の反応メカニズムを明らかにしつつ、リチウム-硫黄セル10の説明を行う。通常の充電の際には、正極18から電子が抽出され、電気接続38を通して負極14へと移動する。電子の除去は、正極18中の成分を酸化させる。この反応によって、正極中のリチウム硫化物および／またはリチウム多硫化物からリチウムイオンが遊離される。正極に残っている成分は、一般式： Li_2S_x で表される。このとき、 x は1またはそれ以上である。充電反応によって生成される多硫化物の硫黄鎖は、時間の経過とともにどんどん長さを増してゆく。例えば、通常の充電反応では、多硫化物の x の値が12またはそれ以上で

あることが知られている。また、多硫化物のなかには、さらに酸化されて元素状態の硫黄になるものもある。

【0046】

負極では、電解質16中のリチウムイオンが保護層8を通して移動し、電気コンジット38を通る電子の移動にともなって還元されて、リチウム金属となる。

【0047】

上述した電極反応は、放電の際には逆方向に進行する。つまり、活性金属の電気化学的な還元によって、電子は、導線38から電流コレクタ20を通して正極18へと引き寄せられる。こうして、存在する元素状態の硫黄が還元され、リチウム多硫化物およびリチウム硫化物を含むリチウム成分が形成される。また、酸化の程度が大きい多硫化物が還元され、酸化の程度が小さい多硫化物およびリチウム硫化物が形成される。これと同時に、電解質を通して負極14からリチウムイオンが供給される。リチウムイオンは、負極14から（電流コレクタ12を通して）導線38に至る電子の流れにともなって生成される。

【0048】

一般に、高分子量の多硫化物（含まれる硫黄原子が多いもの）は、低分子量の相対物と比べて可溶性が高い。これらの高分子量の成分は、放電の際に電解質に溶解し、セルを通して移動する。溶解された成分のなかには、リチウム金属からなる負極に移動して、化学的に還元され、リチウム硫化物などの低可溶度の低分子量化合物を形成するものもある。このリチウム硫化物のなかには、リチウム金属電極の保護層として有利に機能するものもある。しかしながら、都合の良い量を超えて形成されたりリチウム硫化物は、溶液から沈殿し、セルの中で有利な役割を果たせなくなってくる。実際、このリチウム硫化物の沈殿物（および／または低可溶性で低分子量の多硫化物）は、電気化学反応に直ちに使用することができないリチウムおよび硫黄を表している。したがって、これらの化合物の沈殿は、電池容量を低下させる。

【0049】

硫化物または多硫化物の沈殿物は、これらの成分の局所的な溶解濃度がその溶解限度を超えた場合にも形成される。これは、これらの成分が拡散できるよりも

速く生成された場合に生じる、すなわち、局所的な電流密度が質量移送の速度と比べて大きすぎる条件のもとで生じる。つまり、溶液相の濃度勾配は、反応生成物が溶解限度まで蓄積される前にそれらを除去できるように、十分な大きさの質量フラックスを維持しなければならない。本発明では、少なくとも2通りの方法によってこの問題に対処している。先ず第1に、放電成分の可溶性および移動性が高いような電解質溶媒を提供し、沈殿が生じる可能性を下げる。第2に、質量フラックスが十分に大きいので可溶性成分が溶解限度を超えないようなカソード構造を提供する。

【0050】

何らかの沈殿が生じ、セル中に固相の硫黄、硫化物、および／または多硫化物が存在していると仮定すると、これら電気活性成分からなる沈殿物を、電荷キャリアおよびイオン電荷キャリアが使用できるように、セルを設計することが重要になる。これは、セルの中で活性硫黄を高い利用率で利用することを可能にする。この目的を達成するためには、正極の電子伝導体に、相互に接続されたマトリックスを形成させることによって、正の電流コレクタから電子伝導体内の任意の位置に至る電流路を常に存在させる必要がある。電子伝導体で形成された相互に接続されたマトリックスは、また、電気活性成分の沈殿物をその上に堆積させられるように、十分に「開口性」である必要がある。最後に、正極で利用されるどの結合剤も、電子伝導体と電気活性成分の接触を妨げてはならない。例えば、硫黄粒子の沈殿物および／または電流コレクタが完全に湿ってしまい、電子を交換することができなくなならないように、結合剤は、あまり湿気を提供しないものである必要がある。

【0051】

液体電解質

リチウム硫化物および比較的低分子量の多硫化物の溶解度を高めるように設計された電解質組成を利用することによって、リチウム-硫黄電池の性能を向上させることがわかっている。実際、本発明による新しい電解質は、よりたくさんの硫黄放電生成物を溶液中に保持し、それらを電気化学反応に使用できるように、設計されている。一般に、本発明による電解質組成は、リチウムと強く結合する

1種またはそれ以上の溶媒を含む。これらの溶媒は、リチウムイオンの「イオノホア」である。代表的なイオノホアは、Anne-Marie SapseおよびPaul Von Rague Schleyerらによる論説「Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview (リチウム化学、論理的および実験的な概観)」(Eds. John Wiley & Sons, New York (1995))の第10章に記載された、ポダンド、コロナンド、およびクリプタンドであり、本文献を、引用として本明細書に組み込むものとする。第10章は、Bartsch et al.によって著されたものである。ポダンドは、非環式の多座配位子である。一般例として、グリムおよびポリエチレングリコールが挙げられる。コロナンドは、単環式の多座配位子である。一般例として、クラウンエーテルおよび置換クラウンエーテルが挙げられる。クリプタンドは、多環式の多座配位子である。

【0052】

好ましい1実施形態において、本発明による電解質溶媒は、エタンジエーテル結合を有した1つまたはそれ以上の化合物を含む。本発明による電解質溶媒は、 n が1～10であって、 R_1 および R_2 が同一または異なるアルキル基またはアルコキシル基（置換アルキル基またはアルコキシル基を含む）である場合に、一般式： $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ で表される。あるいは、 R_1 および R_2 は、合わせて閉リングを構成して、例えばクラウンエーテルを形成しても良い。線形溶媒の例には、グリム： $(CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3)$ および p が約1～50の範囲である場合に式： $(CH_2CH_2O)_n(CH_2O)_p$ で表される関連の酸化物が含まれる。このようなエトキシ繰返し単位化合物は、リチウムイオン配位溶媒として機能する。好ましい1実施形態では、 n が1～6の範囲にあるグリムが主な溶媒である。特に好ましい1実施形態では、グリムがジメトキシエタン： $(CH_3O(CH_2CH_2O)CH_3)$ である。

【0053】

本発明による電池は、室温で動作することができる。しかしながら、本発明は、大気温度よりわずかに外れた温度で動作するシステムにも関する。動作温度範囲の選択は、本発明による電池にとって好ましい電解質の選択に、明らかに影響を及ぼすことができる。例えば、動作温度が比較的低い場合は、低分子量の電解

質が好まれるので、上述したエタンジエーテル化合物の「 n 」は、1～10の範囲のうち下端の値をとる。高温である場合は、逆が成立する。

【0054】

本発明による電解質の主成分は、上述した電解質溶媒であるが、1つまたはそれ以上の共同溶媒をさらに含ませても良い。このような共同溶媒を利用する場合は、共同溶媒として、リチウムのカチオンまたは硫化物／多硫化物のアニオンの溶解度を高めるものが選択される。特定の好ましい実施形態では、共同溶媒として、クラウンエーテルおよび／またはクリプタンドを提供する。他の好ましい実施形態では、ドナー（電子供与性）共同溶媒またはアクセプタ（電子受容性）共同溶媒を利用して良い。特に好ましい1実施形態では、共同溶媒としてジオキソレンを使用する。好ましいジオキソレン含有電解質が、1999年2月5日付で出願されたNimon et al.による米国特許第09/245,167「DIOXOLANE AS A COSOLVENT IN Li/Li₂S_x BATTERIES (Li/Li₂S_x電池の共同溶媒としてのジオキソレン)」において、さらに説明されている。この文献を、引用として本明細書に組み込むものとする。

【0055】

クラウンエーテルは、エトキシ基および／またはプロポキシ基を繰り返された大環状ポリエーテルである。酸素原子が3～20のクラウンエーテルが合成された。これらは、以下で示すように、結合されたエトキシ単位： $(CH_2CH_2O)_n$ からなるのが通常である。一般には、 n が環の大きさと m が環内の酸素原子の数である場合に $n-C-m$ で略記される。

【0056】

本発明に適用される市販のクラウンエーテルには、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、およびジベンゾ-18-クラウン-6などの変性クラウンが含まれる。クラウンエーテルは、無極性溶媒の中でのアルカリ金属カチオンの溶解度を高める錯化剤として知られている。12-クラウン-4は、リチウムカチオンに対して特に有効であることが知られている。

【0057】

置換クラウンエーテルでは、1つまたはそれ以上の水素原子が、線状、枝分れ

、または芳香族の炭化水素基で置換されている。これらの炭化水素基は、さらに、ハロゲン (F, Cl, Br, I)、ニトリル (CN)、ニトロ (NO₂)、ヒドロキシ (OH)、および他の一般的な置換基で置換しても良い。この例は、上述した論説「Lithium Chemistry (リチウム化学)」の第10章で挙げられている。具体例には、ジベンゾ-14-クラウン-4、テトラメチル-12-クラウン-4、およびベンゾ-15-クラウン-5が含まれる。クラウンエーテルを (-COCH₂CH₂OCH₃) などのポダンド基で置換し、ポダノコロナンドすなわち「ラリアートエーテル」を形成しても良い。

【0058】

代替の1実施形態では、クリプタンドが主要な溶媒である。クリプタンドは、また、アルカリ金属カチオンと強く配位結合することが知られている。これらは、構造的にはクラウンエーテルに類似しているが、新たな環を形成する (-XCH₂CH₂) ブリッジを余分に保持している。Xは、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子であって良い。Xは窒素である場合が多く、これに対応するクリプタンドは、3つの (CH₂CH₂O)_n ブリッジによって結合された2つの窒素原子を含有するものとして表される。これらの化合物は、一般に、3つのブリッジのそれぞれに含まれる酸素原子の数によって識別される。したがって、2つのブリッジで n = 2 (2つの酸素原子) であって第3のブリッジで n = 1 (1つの酸素原子) であるクリプタンドは、[2. 2. 1]-クリプタンドとして識別される。

【0059】

共同溶媒の一般例としては、カチオンの溶解度を高める傾向にあるドナー溶媒と、アニオンの溶解度を高める傾向にあるアクセプタ溶媒とが挙げられる。ドナー溶媒は、ドナー数DNが高いことによって特徴付けられる。本発明で使用されるドナー共同溶媒およびアクセプタ共同溶媒は、ともに、誘電率εが高いことが望ましい。このような溶媒は、一般に、イオン溶質または接触イオン対の解離を促進する。

【0060】

一般に、ドナー溶媒とは、ルイス塩基 (非プロトン性溶媒であって良い) とし

て特徴付けられる溶媒を指す。これらの溶媒は、一般に、リチウムイオンなどのカチオンを溶媒和する点で優れている。ドナー溶媒は、共有結合化合物のイオン化を促進して接触イオン対を形成する。溶媒のドナー数の概念に関しては、SawyerおよびRoberts, Jr.による「Experimental Electrochemistry for Chemists (化学者のための実験電気化学)」(John Wiley & Sons, New York (1995))に詳述されている。この文献を、引用として本明細書に組み込むものとする。

【0061】

適切なドナー共同溶媒としては、ヘキサメチルリン酸アミド、ピリジン、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N、N、N'、N'-テトラエチルスルホアミド、テトラエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、およびペンタメチルジエチレントリアミンが挙げられる。これらは、リチウムイオンの溶媒和を促進させる。

【0062】

適切なアクセプタ溶媒は、硫化物および多硫化物のアニオンの溶媒和を促進させる。アクセプタ溶媒とは、ルイス酸（プロトン性溶媒であってもあるいは非プロトン性溶媒であっても良い）として特徴付けられた溶媒であって、アニオンの溶媒和を促進させられる溶媒を指す。このような例としては、メタノールなどのアルコール、エチレングリコールなどのグリコール、ポリエチレングリコールなどのポリグリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、およびフッ化ホウ素などが挙げられる。

【0063】

本発明による電解質溶媒は、ドナー溶媒およびアクセプタ溶媒として必ずしも分類されない他の共同溶媒を含んでも良い。このような追加の共同溶媒には、スルホラン、ジメチルスルホン、炭酸ジアルキル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキソレン、炭酸プロピレン（PC）、炭酸エチレン（EC）、炭酸ジメチル（DMC）、ブチロラクトン、N-メチルピロリジノン、ジメトキシエタン（DMEまたはグリム）、およびこのような液体の組み合わせが挙げられる。

【0064】

一般に、本発明による液体電解質溶媒は、上述したエタングエーテル化合物のような1種またはそれ以上のポパンドであるのが通常である主要溶媒（塩を除く）を、重量にして約50～100%含む。上で挙げた共同溶媒は、1種またはそれ以上含まれるとバランスが良い。電解質溶媒は、より好ましくは重量にして約50～100%の主要溶媒を含み、最も好ましくは重量にして約70～90%の主要溶媒を含む。上述したように、主要溶媒は、1種またはそれ以上のリチウム結合イオノホア（グリムなどのポパンド、クラウンエーテルなどのコロナンド、またはクリプタンド）である。電解質溶媒は、主要溶媒とは別に、バランスを取る目的で1種またはそれ以上の共同溶媒（上述したもの）を含んで良い。特に好ましい1実施形態において、電解質溶媒は、主要溶媒としてDMEを、共同溶媒としてジオキソレンをそれぞれ含み、このうちジオキソレンは、体積にして混合物の約5～15%を占める。

【0065】

本発明による電解質溶媒を組み込まれた電池セルで使用される、代表的だが随意的な電解質塩の例としては、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムトリフラート（ LiCF_3SO_3 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、ならびに例えばナトリウム塩など、負極として選択される金属の種類に応じて得られる塩が挙げられる。上述したように、電解質塩は、本発明による電池セルに対して随意的なものである。これは、電池の放電の際には、形成された金属硫化物または金属多硫化物が電解質塩として作用できるためである。電解質塩は、 $x = 0 \sim 2$ で且つ z が金属の価数である場合に例えば $\text{M}_x / z \text{S}$ で表される。

【0066】

硫黄が固相に存在するか否かにかかわらず、本発明によるセルは、電解質の硫黄の濃度が約3～30モルの状態で動作することが好ましく、約5～25モルの状態で動作することがより好ましく、約10～20モルの状態で動作することが最も好ましい。この測定では、電気活性成分中の硫黄原子が使用される。したがって、1モルの Li_2S は1モルの硫黄に対応し、1モルの Li_2S_5 は5モルの

硫黄に、そして1モルの S_8 は8モルの硫黄に対応する。なお、場合によっては、少なくともいくつかの硫黄がカソード液中の沈殿粒子として存在している可能性がある。

【0067】

液体電解質を利用したシステムのなかには、「ポリマー」セパレータ膜を有したシステムとして一般に称されるものがある。本発明では、このようなシステムを液体電解質システムとして捉えている。これらのシステムにおいて利用されるセパレータ膜は、毛管作用によって微細孔内に液体電解質を保持するように機能する。多孔性または微小孔性の網状構造は、基本的に、液体電解質を混入させるための領域を提供するものである。上述したように、このようなセパレータに関しては、例えば、W. R. Grace & Co.に譲渡された米国特許第3,351,495号およびBellcoreに譲渡された米国特許第5,460,904号、第5,540,741号、第5,607,485号に記載されている。

【0068】

正極

正極は、放電の際に負極からの金属イオンと反応して還元されることができる、電気化学的に活性の材料を利用しなくてはならない。本発明で使用される電気化学的に活性な材料は、かなりの割合で「硫黄」を含んでいる。これは、正極がもっぱら硫黄による電気化学エネルギーに依存することを意味するのではないが、実際にはそうである場合が多い。

【0069】

上述したように、正極の電気活性硫黄は「活性硫黄」と称され、元素状態の硫黄あるいは電池が理論的に完全に充電されたときに元素状態になる硫黄を指す。正極の硫黄は、別のかたちで定義することも可能である。すなわち、元素状態の硫黄、負極からの金属硫化物、負極からの金属多硫化物のうちの、少なくとも1つとして定義しても良い。これらの定義は、正極を様々な状態において捉えたものである。例えば、完全に充電された状態のセルが、元素状態の硫黄のみを含んでいたとしても、わずかに放電された状態のセルでは、元素状態の硫黄のうちの一部が還元されて、金属多硫化物または金属硫化物を形成していると考えられる

。さらに、本発明によるセルのなかには、正極全体を全て元素状態の硫黄に変換しなくても理論的に完全に充電された状態になるものもある。正極は、場合によっては、 x が5またはそれ以上である場合に例えば Li_2S_x で表される高酸化状態のリチウム多硫化物であって良い。また、完全に充電された状態の正極は、このような多硫化物の混合物を、元素状態の硫黄および可能であればいくらかの硫化物とともに含んでも良い。なお、充電の際の正極は、均一の組成を有さないのが一般的である。つまり、硫化物と、硫黄と、様々な値の x に対応した多硫化物の取り合わせとが、いくらかずつ含まれている。

【0070】

電解質溶媒には、活性硫黄成分の一部または全部が溶解していて良い。全部の活性硫黄が溶解しているとき、正極の固相構造は、単に、電子伝導体および可能であれば何らかの結合剤または他の添加物を含有している。硫黄は、正極の電子伝導体での反応用に、溶液によって供給される。

【0071】

本発明による固相の硫黄正極は、電気化学的に活性の硫黄と直に接触している電子伝導体を含むことが好ましい。電気化学的に活性の材料は、イオン伝導体とも直に接触していなければならない。上述したChuによる特許では、イオン伝導体は、一般に、別々に添加されて正極内に存在するゲル状または固体状の材料であった。本発明による液体電解質の電池では、イオン伝導体は、正極に浸透して硫黄（元素状態の硫黄、金属多硫化物、および／または金属硫化物）と直に接触した状態を維持する電解質自体であることが好ましい。

【0072】

正極複合物に含まれる代表的な電子伝導性材料としては、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、ならびに例えばポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの電子伝導性ポリマーを含むがこれらに限定されない炭素-炭素共役結合および／または炭素-窒素共役二重結合を有した電子伝導性の化合物、ならびにこのような電子伝導性材料の組み合わせなどが挙げられる。正極の電子伝導性材料は、電極触媒作用を有していても良い。

【0073】

上述したように、正極の電子伝導体は、相互に接続されたマトリックスを形成することによって、正の電流コレクタから電子伝導体内の任意の位置に至る電流路を常に存在させることが好ましい。こうして、電気活性場所の可用度を高め、サイクルを繰り返してもなお荷電キャリアへのアクセス可能性を維持することができる。このような電子伝導体は、フェルトまたは紙のような繊維状物質である場合が多い。適切な材料の例として、ニューハンプシャー州ロチェスター所在のLydall Technical Papers Corporation によるカーボン紙、ニューヨーク州ランカスター所在のElectrosynthesis Companyによる黒鉛フェルト、およびApplied Sciences Inc.による炭素ウイスカなどが挙げられる。炭素ウイスカは、非常に大きいアスペクト比を有する。ウイスカは、直径が100 nmの桁であり、長さが約1 μ mである。ウイスカは、ウイスカ含有スラリをアルミ箔の上に塗装することによって得ても良いし、カーボン紙などの網状構造に含浸させたり噴き付けたりして得ても良い。ウイスカをカーボン紙に噴き付け塗装すると、ウイスカは、炭素繊維表面に接着して高伝導性の多孔構造を形成する。

【0074】

硫黄は、電子伝導性の材料を含んだ複合マトリックスの中で、均一に分散されていることが好ましい。本発明による硫黄ベースの正極での硫黄対電子伝導体の重量比は、完全に充電された状態のときに、最大で約50 : 1であることが好ましく、最大で約10 : 1であることがさらに好ましく、最大で5 : 1であることが最も好ましい。このような重量比で含まれる硫黄には、電解質に溶解された硫黄はもちろんのこと、沈殿した状態の硫黄または固相の状態にある硫黄もともに含まれる。電子伝導体対結合剤の重量比は、少なくとも約1 : 1であることが好ましく、少なくとも約2 : 1であることがさらに好ましい。

【0075】

硫黄ベースの正極複合物は、さらに、結合剤、電気触媒（例えば他の電気触媒のなかでも特にフタロシアニン、メタロセン、ブリリアントイエロー（ウィスコンシン州ミルウォーキー市ウェストセントポールアヴェニュー1001所在のAldrich Chemical Company, Inc.による精製化学製品のアルドリッチカタログハンドブック（Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals）に記載の第3051

-11-4番など)、表面活性剤、分散剤(例えば電極の構成要素の均一性を高めるため)、およびリチウム負極を保護する保護層を形成するための添加物(例えば有機硫黄化合物、リン酸塩、ヨウ化物、ヨウ素、金属硫化物、窒化物、およびフッ化物など)など、性能強化のための添加物を、随意的に含んでも良い。好ましい結合剤は、(1)液体電解質の中で膨張せず、(2)液体電解質によって硫黄を全体的ではなく部分的に湿らすことを可能にする。適切な結合剤の例として、ペンシルバニア州フィラデルフィア所在のElf AtochemによるKynar(商標)や、ポリテトラフルオロエチレン分散剤、ポリエチレンオキシド(例えば分子量が約900kの)などが挙げられる。他の添加物としては、基本骨格に二硫化物の結合を利用した、電気活性的な有機硫黄化合物などが挙げられる。電気化学エネルギーは、化合物の基本骨格にある二硫化物の結合を可逆的に壊すことによって生成される。二硫化物の結合は、充電中に修復される。本発明において使用するのに適した有機硫黄化合物の例が、DeJonghe et al.による米国特許第4,833,048号および第4,917,974号と、Visco et al.による米国特許第5,162,175号とに、記載されている。

【0076】

正極の作成方法

上述したように、本発明は、電気活性材料(通常は硫黄である)が電子伝導体と直に接触した状態にある電極を提供できるという、重要な特徴を有する。この特徴は、活性材料に対する電子の出入りを促進させ、ほぼ完全な利用率で活性材料を利用することを可能にする。ただし、優れた利用率を達成するためには、硫黄に対してイオンが容易に使用可能である必要がある。この基準は、動作の際に、正極中のあらゆる固体硫黄を液体電解質(必要なイオン伝導性の媒体を提供するものである)と直に接触させることによって満たされる。したがって、正極は、ほぼ全ての硫黄が電解質と接触するように、液体電解質に対して十分に透過性になるように作成する必要がある。硫黄が(カソード液として)溶解された状態でのみ存在する場合は、正極は単なる電子伝導性の材料であり、可能ならばいくらかの結合剤およびその他の添加物を含む。このような正極は、カソード液と上手く接触することによって、固相と液相との間で電荷を素早く移動させられる必

要がある。

【0077】

本発明での使用に適した正極の製造プロセスに関する詳細が、米国特許第5, 582, 623号（引用として本明細書に組み込まれた文献である）に、いくらか記載されている。この出願の記載の大部分は、硫黄および電子伝導体に加えてゲル状または固体状のイオン伝導体を含んだ3部構成からなる正極に、焦点を当てている。本発明で使用される正極は、イオン伝導体としての役割を電解質そのものに依存しているので、イオン伝導体を別個に設ける必要はない。しかしながら、特許第5, 582, 623号に記載された製造の詳細は、本発明で利用する電極に適用することも一般に可能である。

【0078】

本発明での使用に適した硫黄ベースの正極を作成するプロセスの概要を、図2のフローチャートに示した。プロセス300が工程302から開始すると、工程304において、液体および少なくともいくつかの正極成分をもとにしてスラリーが調製される。スラリーの固体成分は、活性硫黄と、電子伝導体と、分散剤と、結合剤とを含んでいて良い。形成されたスラリーは、電流コレクタまたはカーボン紙電子伝導体マトリックスなどの基板の上に塗布される。これは、工程306を参照のこと。この時点で、蒸発を含む任意の数の工程によって、スラリーの液体を除去して良い。次いで、こうして得られた「プリフォームされた正極」を、工程308において加熱などのポスト塗装プロセスにしたがって処理し、様々な固相の電極成分を結合させて良い。工程308が終了したとき、電極の完全体を作成されている。次いで、工程310において電極の完全体を電池セルに組み込み、工程312においてプロセスを完了する。

【0079】

プロセス300の最中には、随意的な工程350, 352, 354によって示したように、様々な段階で正極に硫黄を導入して良い。硫黄は、これらの工程のうち少なくとも1つの工程において導入して良い。工程350では、硫黄は、工程304で調製されたスラリーに対し、固体成分の1つとして随意的に導入される。工程350での硫黄の導入は、「タイプI」のプロセスと称される。工程3

52では、電極の処理工程308の最中に硫黄を導入して良い。これは、本明細書では「タイプII」のプロセスと称され、一般に、元素状態の硫黄と、多硫化物と、硫化物と、これらの組み合わせとからなる濃溶液を、プリフォームされた電極に供給することを含む。最後に、工程354では、「タイプIII」プロセスのセル組み立て（工程310）の最中に硫黄を電極に導入して良い。この場合は、電解質の濃溶液または懸濁液のかたちで、（元素状態の硫黄として、多硫化物として、硫化物として、またはこれらの組み合わせとして）硫黄が供給される。重要なのは、工程350、352、354のうち任意の1つまたはそれ以上の工程で、硫黄を電極に添加して良いことである。

【0080】

工程304のスラリーを調製する手続きでは、固体が分散され、安定化され、非凝集化された均一なスラリーを生成する必要がある。特定のスラリーを調製する詳細は、固体成分の種類および重量パーセントと、利用される液状溶媒の種類および量とに依存する。ただし、スラリーの調製に多用される一般的な手続きも存在する。

【0081】

スラリーは、一般に、液相に分散された且つ／または溶解された固体を含有する。固体のスラリー成分は、電気伝導性の材料と、結合剤と、分散剤と、固体状および／またはゲル状のイオン伝導体と、（もし存在するならば）活性硫黄とを含んで良い。スラリーの固体成分は、一般に液相全体に均一に分散されているが、このうち液相に溶解されている固体は、一部、全部、または皆無である。

【0082】

スラリーを調製する第1の方法では、（もし存在するならば）活性硫黄と、電子伝導性の材料と、分散剤とを、適切な溶媒に入れ、均一なディスパージョンが形成されるまで攪拌・混合する。分散剤によって最終生成物の機能が増すことはなく、単に重量が増えるだけなので、好ましい1実施形態では、スラリーに分散剤を添加しない。固体材料のグラム数に対する溶媒のミリリットル数の比は、所望の組成およびスラリーの構成に依存する。液体および固体の重量パーセントの範囲の一部を、図3の表に示した。ディスパージョンが均一になるまで混合され

たら、引き続き攪拌・混合を続けつつ、段階的に徐々に結合剤を加えていく。デイスパージョンの攪拌・混合を続けつつ徐々に結合剤を加えると、凝集および大きな塊の形成を阻止するのに有用である。少なくとも24時間のあいだ攪拌・混合を続け、続いて3ロールのミルに通すことによって、スラリーは均一になれる。

【0083】

スラリーを調製する第2の方法では、(もし存在するならば)活性硫黄と、電子伝導性の材料と、分散剤とを、適切な溶媒に入れ、均一なデイスパージョンが形成されるまで攪拌・混合する。このデイスパージョンは、デイスパージョン#1として知られる。好ましい1実施形態では、スラリーに分散剤を添加しない。適切な溶媒に結合剤を添加し、デイスパージョン#2として知られる第2のデイスパージョンを形成する。デイスパージョン#2も、均一になるまで攪拌・混合する。次いで、デイスパージョン#1を攪拌・混合しつつ、デイスパージョン#2をデイスパージョン#1にゆっくりと添加する。24時間のあいだ攪拌・混合を続けた後、3ロールのミルに通すことによって、スラリーをより均一にならす。

【0084】

スラリーに使用される代表的な電子伝導性材料としては、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、ウイスカ、ならびにポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、およびポリピロールなどの電子伝導性ポリマーを含むがこれらに限定されない炭素-炭素共役結合および／または炭素-窒素共役二重結合を有した電子伝導性の化合物、ならびにこのような電子伝導性材料の組み合わせが挙げられる。スラリーに含まれる電子伝導性の材料は、正極を通した電子の移動および電子の伝導のためのメカニズムを提供する。スラリー中の固体成分に占める電子伝導性材料の重量パーセントは、一般に15%～85%であるが、もっと高くても100%でも良い。

【0085】

スラリーの一部を構成する代表的な結合材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどのポ

リマー材料、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの電子伝導性ポリマー、およびこのようなポリマー材料の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。結合剤は、スラリー中の固体の分散度を高めること、ならびに／またはスラリー中の固体を安定させて分離、塊状集積、および／もしくは凝集を阻止することを目的として、スラリーに添加して良い。結合剤は、また、正極の機械的完全性を高めること、固相／固相間の境界および／または固相／液相間の境界での機械的接触および電氣的接触を向上させること、正極複合物を通した電子伝導性および／またはイオン伝導性を高めること、そしてさらに、電気化学的なレドックス反応を向上させることを目的として、添加しても良い。スラリー中の固体成分に占める結合剤の重量パーセントは、一般に5%～50%であるが、もっと低くて0%であっても良い。

【0086】

スラリーの一部を構成する代表的な分散剤としては、低分子量のポリエチレングリコールやソーヤレシチンなどが挙げられるが、これらに限定されず、このような分散剤は、当該分野において良く知られている。スラリー中の固体成分に占める分散剤の重量パーセントは、25%のように高くても良いし、0%のように低くても良いが、通常は2～10%である。

【0087】

スラリーに活性硫黄を装填しても良く、このタイプの硫黄装填は、タイプIの硫黄装填として知られている。スラリーに添加される活性硫黄としては、元素状態の硫黄、硫化物、多硫化物、レドックス硫黄ポリマー、およびこのような硫黄含有材料の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

スラリーには、液相が添加されるのが通常であり、これらは、固体成分をより良く分散させる、非凝集化させる、または溶解させる媒介物として機能することができる。代表的な液相としては、アセトニトリル、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、テトラグリム、ジブチルフタレート、およびアセトンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0089】

カソードは、マイヤーロッド法の様々な変形形態、噴き付け塗装、または他の適切な方法を使用し、（工程306において）スラリーを塗装することによって形成して良い。均一でひび割れを生じにくい塗装を形成し、それを電流コレクタに接着した状態で維持するためには、塗装のプロセスにおいて、特別な注意を払わなければならない。これは、平板型の電流コレクタの上に分厚いカソードの塗装を形成したい場合に、特に必要とされる。以下の方法が、条件を満たしている。

【0090】

方法#1：この方法は、アルミニウムまたはステンレス鋼などの金属製電流コレクタの上に、薄膜状の塗装を形成したい場合に使用される。スラリーは、マイヤーロッド法によって金属製電流コレクタの上に直接塗装され、その溶媒は蒸発される。塗装の厚さは、利用されるマイヤーロッドのタイプと、スラリーの粘度と、マイヤーロッドの通過回数とによって制御される。例えば、線径が0.078インチのマイヤーロッドを1回通過させて、厚さが25マイクロメートルの塗装を形成して良い。

【0091】

方法#2：この方法は、アルミニウムまたはステンレス鋼などの金属製電流コレクタの上に、膜状の厚めの塗装を形成したい場合に使用される。方法#2は、方法#1で説明した内容と類似しているが、ロッドと基板との間の間隙が事前に規定されているマイヤーロッドを使用して塗装を形成される点が、方法#1と主に異なっている。好ましい1実施形態では、この間隙は約0～200マイクロメートルである。

【0092】

方法#3：この方法は、カーボン紙の網状構造の中およびカーボンフェルト材料の中に、スラリーを含浸させるために使用される。この方法では、カーボン紙の中にスラリーを真空含浸させる。カーボン紙は、真空板の上に成形されたシルクスクリーンの上面に配置される。そして、カーボン紙の後面に真空圧を印加すると同時に、マイヤーロッドによる塗装法によって、カーボン紙の中にスラリーを含浸させる。真空圧の印加は、カーボン紙へのスラリーの浸透を促進させ、カ

ーボン紙の厚さ全体に渡ってスラリーをより均一に分布させることを可能にする。カーボン紙の中に浸透するスラリーの量は、シルクスクリーンのメッシュサイズと、マイヤーロッド#と、スラリーの粘度と、そして当然ながらマイヤーロッドの通過回数とに依存する。

【0093】

上述したように、タイプIIのプロセスでは、処理工程308の最中に活性硫黄が電極に導入される。平板金属である電流コレクタの上であれ、カーボン紙の網状構造の中であれ、スラリーを塗装して乾燥させたものは、プリフォームカソードであると見なされる。プリフォームカソードは、熱処理や化学処理などの様々な手続きを使用して処理することができる。化学処理としては、添加物および／または活性硫黄をカソードに装填する機能を有したものが可能である。活性硫黄をカソードに添加する方法の1つに、適度に高揮発性の溶媒に元素状態の硫黄を溶解させ、プリフォームカソードの表面の上に硫黄を再結晶させる方法がある。もちろん、活性硫黄が液体電池の溶液内に残留していても良い。

【0094】

この方法を使用してプリフォームカソードに硫黄を装填すると、いくつかの利点を得られる。例えば、電子伝導性の網状構造を、硫黄の溶解中に関連の応力を受けて破壊することがないように形成し、最適化することができる。

【0095】

セルの最終組み立て（工程310）は、様々な方法によって実施して良い。セルの最終組み立ての一部は、カソード構造に電解質を挿入することである。電解質に活性硫黄が溶解されているとき、この工程の最中に装填される硫黄は、タイプIIIの硫黄装填であると見なされる。この場合は、電解質がカソードの中に収まるように注意する必要がある。電池セルの中に含まれる液体が多すぎると、活性硫黄がカーボン電極から流出される問題を生じる可能性がある。一方では、十分な量の電解質をカソードに添加することによって、溶解された硫黄元素を流出させてさらにカソード内のレドックスサイトに戻す連続的な経路を存在させなければならない。さらには、カソードおよびセパレータを通してアノードの表面に至る適切なイオン経路を存在させるようにも、注意を払わなければならない。カ

ソードの中に電解質を挿入するために使用されるこの方法は、カソードの孔構造と液体電解質の揮発性とに強く依存する。一般に、電解質の揮発性が低いほど、カソードへの電解質の挿入が容易になる。一方で、揮発性の溶媒は粘度が小さいのが通常なので、より効果的にカソードの孔構造に浸透することができる。以下の手順にしたがって、カソード液を正極に真空含浸させて良い。先ず、電極の上にカソード液を配置する。次いで、電極の下を数分間のあいだ真空にする。最後に、真空を解除する。

【0096】

以上では、バッチ式の工程の観点からプロセスの説明を行ったが、当業者ならば、このプロセスの工程の多くが、上記米国特許第5,582,623号で説明した連続的な形で実施しても良いことがわかる。

【0097】

負極

負極は、本発明による硫黄ベースの正極複合物と組み合わせた場合に負極として機能することができる、任意の金属、任意の金属混合物、ガラス、炭素、または金属／炭素材料を、最も一般的に備えることができる。したがって、本発明による正極および電解質と組み合わせて使用される、例えば任意のアルカリ金属またはアルカリ土類金属または遷移金属を備えた負極（ Zn^{++} などの二価イオンを移動させるものとしてポリエーテル電解質が知られている）も、本発明の範囲に含まれ、特に、リチウムおよび／またはナトリウムを含有した合金がそれである。

【0098】

つまり、本発明による電池で利用される負極は、例えばカーボンインターカレーション電極またはガラスマトリックス電極などで使用されるように、（元素状態または合金の形態をとった）金属またはその金属のイオンを含んで良い。上述したように、負極からの金属イオンは、電池の放電の際に、元素状態の硫黄または多硫化物と結合して硫化物および多硫化物を生成する。こうして得られる金属硫化物および金属多硫化物のなかには、正極付近に局在した状態で残るものがある。しかしながら、これらの放電生成物のなかには、電解質の溶媒に溶解し、セ

ルの液体含有領域を自由に通って移動するものもある。上述したように、溶解されたこれらの放電生成物のなかには、溶液から実際に沈殿してさらなる電気化学反応に使用できなくなり、セルの容量を低下させる恐れのあるものもある。本発明は、この問題に対処している。

【0099】

好ましい1実施形態において、負極の材料は、リチウムもしくはナトリウムなどの金属またはこれらのいずれかの合金に、1つもしくはそれ以上のアルカリ金属および／もしくはアルカリ土類金属を加えたものである。好ましい合金には、リチウムアルミニウム合金、リチウムシリコン合金、リチウム錫合金、およびナトリウム鉛合金（例えば Na_4Pb ）などが挙げられる。その他の金属電極としては、マグネシウムおよびその合金などのアルカリ土類電極や、アルミニウム、亜鉛、鉛、およびこれらの合金などの遷移金属電極が挙げられる。

【0100】

このような金属負極の表面は、電解質側に保護層を含むように変更することができる。この保護層は、リチウムイオンに対して伝導性である必要があり、サイクルの繰り返しにともなってリチウムの樹枝状突起またはコケ状堆積物が形成されるのを阻止するのに役立つ。この保護層は、有機硫黄化合物、リン酸塩、ヨウ化物、窒化物、およびフッ化物を含む添加物の作用によって、形成することができる。保護層は、また、負極からの金属イオンに対して伝導性の不活性な物的障壁をもとにしてプリフォームしても良い。このようなプリフォーム保護層の例として、リン酸リチウム、ケイ酸塩ガラス、ポリマー、またはこれらの組み合わせが挙げられる。特に好ましい1実施形態において、保護層はポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）（「PTMSP」）である。保護された負極は電解質セパレータを必要としないので、本発明による薄膜セルをさらに薄くすることが可能になる。

【0101】

好ましい保護層の形態および材料が、以下に挙げる米国特許出願に記載されており、これらの文献を、引用として本明細書に組み込むものとする。すなわち、Visco et al.を発明者として1998年5月29日付けで出願された米国特許出

願第09/086, 665号「PROTECTIVE COATINGS FOR NEGATIVE ELECTRODES (負極の保護被覆)」、Chu et al.を発明者として1998年8月25日付けで出願された米国特許出願第09/139, 603号「PLATING METAL NEGATIVE ELECTRODES UNDER PROTECTIVE COATINGS (金属負極を保護被覆の下に鍍金する)」、Visco et al.を発明者として1998年8月25日付けで出願された米国特許出願第09/139, 601号「METHOD FOR FORMING ENCAPSULATED LITHIUM ELECTRODES HAVING GLASS PROTECTIVE LAYERS (ガラス保護層を有した密閉型リチウム電極を形成する方法)」、およびChu et al.を発明者として1999年1月1日付けで出願された米国特許出願第09/431, 190号「ENCAPSULATED LITHIUM ALLOY ELECTRODES HAVING BARRIER LAYERS (電池層を有した密閉型のリチウム合金電極)」である。

【0102】

代替の1実施形態において、負極は、炭素ベースのリチウムイオン電極などのインターカレーション電極であって良い。このような電極は、日本のソニーから市販されているリチウムイオン電池において使用することが可能ある。これらの材料に関しては、G. Pistoriaによって編集されElsevierによって出版された(1994年)「Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives (リチウム電池、新材料、開発および展望)」の第1章に、Jeffrey Dahnによって記述されており、この文献を引用として本明細書に組み込むものとする。このような電極は、一般に式： Li_yC_6 ($y=0.3\sim 2$)で表される。これらの材料の多くに対して、完全に充電された状態の電極は式： LiC_6 を有する。インターカレーション電極のマトリックスは、黒鉛、石油コークス、不規則性の高い炭素に挿入された炭素などを含んで良い。挿入された炭素には、ホウ素、リン、または他の適切なドーパントをドーピングしても良い。1実施例では、水素またはケイ素またはこれらの両方が炭素生成物内にいくらか保持されるように、炭素含有ポリマーまたは炭素・ケイ素含有ポリマーの低温熱分解(約750度)によって炭素を調製して良い。(Liをポリ-p-フェニレンベースの炭素に挿入された好ましい負極によって得られる非常に優れた結果に関して記載している、Sato et al.による「A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons

(不規則な炭素にリチウムを保持するメカニズム)」 (Science, 264: 556、1994年4月22日)を参照のこと。)

【0103】

本発明による電池では、 $\text{Li} / \text{Sn}_2\text{O}_3$ および Li / SiO_2 などのガラスマトリックスの負極を利用しても良い。これらの電極は、リチウムイオンが充電時に挿入され放電時に除去されるという点で、上述した炭素ベースのインターカレーション電極と類似している。このようなガラスマトリックス電極は、Tahara et al.による欧州特許出願第93111938. 2 (1993年)、Idota et al.によるカナダ特許出願第21134053号 (1994年)、およびI. Courtney et al.による「1996年10月6～11日にテキサス州サンアントニオで開催された秋季電気化学学会の合意書」(第96-2号の要約#66、P88)を含む様々な文献に記載されており、これらをそれぞれ引用として本明細書に組み込むものとする。

【0104】

利用率および性能

本発明による電池セルは、充電式電池または二次電池である場合が多い。一度しか放電されない一次電池と異なり、本発明による二次電池は、充電と放電のサイクルを少なくとも2回以上繰り返す。本発明による二次電池は、硫黄の利用率(サイクルが放電段階にあるときの硫黄の出力を、 $1675 \text{ mA h} / \text{g}$ の分数として測定した値)が少なくとも約10%であるようなサイクルを、少なくとも50回繰り返す。より好ましくは、硫黄の利用率が最低でも約20%であるサイクルを(最も好ましくは、硫黄の利用率が少なくとも約30%であるサイクルを)、少なくとも50回繰り返す。あるいは、本発明による二次電池は、正極での硫黄の利用率が少なくとも50%であるサイクルを、少なくとも2回繰り返しても良い。

【0105】

ここで言う「利用率」は、電極に含まれる元素状態の硫黄が全て利用されると $1675 \text{ mA h} / \text{g}$ の硫黄が生成されることを想定した場合のものである。つまり、100%の利用率は、セル内の硫黄が $1675 \text{ mA h} / \text{g}$ である場合に対応

し、10%の利用率は、セル内の硫黄が167.5 mA h/gである場合に対応する。

【0106】

以下の実施例で示すように、本明細書で開示される技術は、従来の技術では達成できなかったレベルで金属-硫黄セルを実施させることを可能にする。本発明によるセルは、上述した高い利用率および長いサイクル寿命以外にも、非常に高いエネルギー密度およびパワー密度を実現することができる。高いエネルギー密度は、採算のとれる高い率での放電と同時に実現できることが好ましい。好ましい1実施形態において、金属-硫黄セルは、放電率が少なくとも0.1 mA/cm²である場合に少なくとも約400ワット時/キログラムのラミネートエネルギー密度を有する。金属-硫黄セルは、より好ましくは、放電率が少なくとも0.1 mA/cm²である場合に少なくとも約450ワット時/キログラムのラミネートエネルギー密度を有する。本発明による教示内容にしたがえば、上述したような高いラミネートエネルギー密度と、500ワット/キログラムまたはそれ以上のラミネートパワー密度とを、ともに有したセルを作成することが可能である。このようなセルは、一次電池として使用される場合が多い。

【0107】

なお、「ラミネート」エネルギー密度は、1サイクル中にセルから得られるエネルギーの合計を、アノードとカソードと電解質とセパレータとの重量の合計で割ることによって算出される。セルケーシングおよびあらゆる電流コレクタの重量は、ラミネートエネルギー密度を計算するにあたって考慮されない。「ラミネートパワー密度」は、1サイクル中にセルから得られる出力の合計を、アノードとカソードと電解質とセパレータとの重量の合計で割ることによって算出される。ここでも、セルケーシングおよびあらゆる電流コレクタの重量は考慮されない。セルのパワー密度は、放電率によって制御することができる。放電率が高いと、一般に、高いパワー密度が得られる。

【0108】

さらに好ましい1実施形態において、金属-硫黄セルは、少なくとも約40ワット時/キログラムのラミネートエネルギー密度を維持しつつ、少なくとも約20

0ワット／キログラムのラミネートパワー密度を有する。繰り返すが、このようなセルは、一次電池として使用される場合が多い。

【0109】

本発明による金属-硫黄二次電池に関しては、少なくとも約10ワット／キログラムのラミネートパワー密度および少なくとも約20ワット時／キログラムのラミネートエネルギー密度を、10回またはそれ以上のサイクルに渡って維持することが好ましい。これらのラミネートパワーおよびラミネートエネルギーは、少なくとも約100回のサイクルに渡って維持されることがより好ましい。以下の実施例は、本発明による金属-硫黄電池が、約40ワット／キログラムのラミネートパワー密度および少なくとも約50ワット時／キログラムのラミネートエネルギー密度を10回またはそれ以上のサイクルに渡って維持できることを示している。

【0110】

上述したように、本発明による電解質をリチウム-硫黄セルに使用することによって得られる利点の1つは、比較的不溶性の硫化物および多硫化物である放電生成物を「循環」状態に維持できることである。本発明によるカソード構成も、同じ目的に適っている。こうして、サイクルを繰り返した後もセルの容量を高く維持することが可能になる。

【0111】

硫黄放電生成物の可溶度を大きく高められる本発明による電解質を使用する場合は、「自己放電」を考慮に入れなければならない。つまり、正極の放電生成物は、本発明による電解質に対して極めて可溶性であるので、正極から自動的に溶け出して負極に移動し、電気エネルギーを生成することなしに化学的に還元されることができる。このような自己放電のメカニズムは、もちろん回避しなくてはならない。この効果を緩和する方法の1つは、負極の上に保護層を設け、溶解されたこれらの放電生成物が負極に達して負極と反応するのを阻止することである。上述したように、このような保護層は、一般に、金属イオンは伝導するがそれ以外の大部分は負極に到達させない。繰り返すが、保護層の例として、リン酸リチウム、ケイ酸塩ガラス、ポリマー、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0112】

実施例

ここで取り上げる最初の29の実施例は、一次および二次の2タイプに分けられる。一次に関する実施例が19、二次に関する実施例が10である。一次に関する実施例は、高い率(HR)の実施例と高いエネルギー密度(HED)の実施例とに区別される。高い率に関する実施例が3つ(HR#1, HR#2, HR#3)、高いエネルギー密度に関する実施例(HED#1, HED#2など)が16である。二次に関する実施例は、サイクルの「Cyc」で示される。二次に関しては、10の実施例がある(Cyc#1, Cyc#2など)。

【0113】

各実施例は、カソード(CAT-TY#)、カソード液(C-LYTE-TY#)、およびセル(CELL-TY#)の具体的なタイプに対応している。さらに、各カソードのタイプは、具体的なスラリーのタイプ(SLY-TY#)に対応している。以下では、各タイプに関して詳細に説明する。

【0114】

スラリー

SLY-TY1: 固体には、~70wt%のカーボンプラックと、~25wt%のPEO(ポリエチレンオキシド: Mw=900K)と、~5wt%のBr i j 35とが含まれる。溶媒は、アセトニトリルである。固体成分は、重量にしてスラリー総量の約6%を占める。

【0115】

第1の2リットル容器に、45グラムのカーボンプラックと、3.25グラムのBr i j 35と、800mlのアセトニトリルを入れ、せん断ブレードを使用し、均一なディスパージョンが形成されるまで攪拌・混合した。第2の容器には、500mlのアセトニトリルを入れ、16.25グラムのPEOを溶解させた。第1の容器をせん断ブレードで混合しつつ、第2の容器の中身であるアセトニトリルに溶解されたPEOを、第1の容器に徐々に加えた。次いで、スラリーを約4時間のあいだ攪拌・混合し、均一化させた。その後、3ロールのミルを使用し、スラリーをさらに均質化させた。

【0116】

S L Y-T Y 2 : 固体には、～70 w t %のカーボンブラックと、～30 w t %のP V d F (ポリフッ化ビニリデン : M w ~ 250, 000) とが含まれる。溶媒は、ジメチルホルムアミド (DMF) である。固体成分は、重量にしてスラリー総量の約2%を占める。

【0117】

せん断ブレードを使用し、800 m l のガラス容器に入った600 m l のDMFを、3.5グラムのP V d Fが完全にDMFに溶解するまで攪拌・混合した。次いで、8.2グラムのカーボンブラックを加え、スラリーが十分に混合され均一化されるまで、約1.5時間のあいだスラリーを攪拌し続けた。その後、市販のワーリングブレンダーを使用し、スラリーをさらに均質化させた。

【0118】

S L Y-T Y 3 : 固体には、～50%の硫黄と、～28 w t %のカーボンブラックと、～20 w t %のP E O (ポリエチレンオキシド : M w = 900 K) と、～2 w t %のB r i j 35とが含まれる。溶媒は、アセトニトリルである。固体成分は、重量にしてスラリー総量の約11%を占める。

【0119】

第1の2リットル容器に、42.67グラムの昇華硫黄と、23.90グラムのカーボンブラックと、400 m l のアセトニトリルとを入れ、せん断ブレードを使用し、均一なディスパーションが形成されるまで攪拌・混合した。第2の容器には、400 m l のアセトニトリルを入れ、1.71グラムのB r i j 35と17.07グラムのP E Oとを溶解させた。第1の容器をせん断ブレードで混合しつつ、第2の容器の中身であるアセトニトリルに溶解されたP E OおよびB r i j 35を、第1の容器に徐々に加えた。次いで、スラリーを約4時間のあいだ攪拌・混合し、均一化させた。その後は、3ロールのミルを使用して、スラリーをさらに均質化させた。

【0120】

S L Y-T Y 4 : 固体には、～70 w t %のカーボンブラックと、～25 w t %のP E O (ポリエチレンオキシド : M w = 900 K) と、～5 w t %のB r i

j 3 5 とが含まれる。溶媒は、脱イオン水である。固体成分は、重量にしてスラリー総量の約 6 % を占める。

【0 1 2 1】

この調製のプロセスは、コロイドミルを使用してスラリーを製粉することを除き、S L Y-T Y 1 で説明したものと類似である。

【0 1 2 2】

S L Y-T Y 5 : 固定成分の材料は、 $\sim 70 \text{ wt } \%$ の炭素ウイスカと、 $\sim 25 \text{ wt } \%$ の P V d F (ポリフッ化ビニリデン: $M_w \sim 250,000$) と、 $\sim 5 \text{ wt } \%$ の B r i j 3 5 とである。溶媒は、ジメチルホルムアミド (DMF) である。固体成分は、重量にしてスラリー総量の約 7 % を占める。

【0 1 2 3】

第 1 の容器では、1.4 グラムの B r i j 3 5 と 350 ml の DMF とを、せん断ブレードを使用して攪拌・混合した。次いで、第 1 の容器に 19.5 グラムの炭素ウイスカを加えた。第 1 の容器の中身を約 20 分間のあいだ攪拌・混合し、次いで、ウイスカが湿ったペースト状になるまで 15 分間のあいだブレンダーに入れた。そして、第 1 の容器の中身を、3 ロールのミルに通した。50 ml の DMF に 7 グラムの P V D F を溶解させた第 2 の容器を、第 1 の容器に加え、3 時間のあいだ攪拌・混合した。そして、スラリーを 3 ロールのミルに通した。

【0 1 2 4】

カソードの塗装方法

方法 # 1 ドクターブレードによる塗装法

この方法では、ワイヤレスのマイヤーロッドをドクターブレードとして使用し、厚さが $25 \mu\text{m}$ のアルミ箔基板の上にスラリーを直接塗装した。塗装の厚さは、ワイヤレスマイヤーロッドとアルミ箔基板との間に事前に規定された間隙によって制御した。

【0 1 2 5】

方法 # 2 空気噴射

エアブラシを使用して、噴き付け塗装を実施した。カーボン紙やアルミ箔からなる基板などの網状構造の基板を、噴き付け塗装によって塗装した。

【0126】

方法#3真空含浸

カーボン紙の基板を塗装するために、真空含浸法を使用した。真空板の上に成形されたシルクスクリーンの上面に、カーボン紙を配置した。そして、カーボン紙の後面に真空圧を加えると同時に、マイヤーロッドによる塗装法によってスラリーをカーボン紙の中に含浸させた。カーボン紙の中に浸透するスラリーの量は、シルクスクリーンのメッシュサイズと、マイヤーロッドのサイズ数と、スラリーの粘度と、マイヤーロッドの通過回数と、に依存する。

【0127】

カソードの説明

CAT-TY1: CAT-TY1は、炭素質のスラリーを装填されたカーボン紙タイプのカソードである。これは、塗装方法#3によって、スラリーSLY-TY1を使用して調製した。塗装は、厚さが約210 μm で重量が3.4 mg/cm^2 であった。

【0128】

CAT-TY2: CAT-TY2は、炭素質のスラリーを装填されたカーボン紙タイプのカソードである。これは、塗装方法#2によって、スラリーSLY-TY2を使用して調製した。塗装の厚さは、スラリーの重量に依存する。表2を参照のこと。

【0129】

【表2】

スラリーの重量 (mg/cm^2)	カソードの重量 (mg/cm^2)	カソードの厚さ (μm)
0.3	1.56	250
0.6	1.86	250
1.4	2.66	300

【0130】

CAT-TY3 : CAT-TY3は、炭素質の硫黄スラリーを装填されたカーボン紙タイプのカソードである。これは、塗装方法#3によって、スラリーSLY-TY3を使用して調製した。塗装の厚さおよび硫黄の装填量は、スラリーの重量に依存する。表3を参照のこと。

【0131】

【表3】

スラリーの重量 (mg/cm ²)	カソードの重量 (mg/cm ²)	カソードの厚さ (μm)	理論上のmAh/cm ²
10.6	11.86	340	9
14.0	15.26	390	12
17.7	18.96	500	15

【0132】

CAT-TY4 : CAT-TY4は、アルミ箔の上に塗装された炭素質のカソードである。これは、塗装方法#1によって、スラリーSLY-TY4を使用して調製した。厚さの異なる3種類の塗装を調整した。表4を参照のこと。

【0133】

【表4】

スラリーの重量 (mg/cm ²)	カソードの重量 (mg/cm ²)	カソードの厚さ (μm)
0.5	7.06	32
1.2	7.76	44
1.9	8.46	54

【0134】

CAT-TY 5 : このカソードは、利用したカーボン紙が厚いという点を除き、CAT-TY 3に類似している。カソードの重量は、一般に 7.9 mg/cm^2 であった。カソードの厚さは、約 $350 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0135】

CAT-TY 6 : CAT-TY 6は、アルミ箔の上に塗装されたフィブリル状の炭素質のカソードである。これは、塗装方法# 2によって、スラリーSLY-TY 5を使用して調製した。カソードの重量は、一般に 13 mg/cm^2 であった。カソードの厚さは、約 $250 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0136】

セルの説明

CELL-TY 1 : CELL-TY 1は、単一のアノード層と単一のセパレータ層と単一のカソード層とを有したセルラミネートを含む、実験室用のセルである。アノードは、Cypress Foote Mineral Companyによる厚さ $125 \text{ }\mu\text{m}$ のリチウムであり、カソードは、タイプCAT-TY 1, CAT-TY 2, CAT-TY 3, CAT-TY 4であり、セパレータは、Hoechst Celanese CompanyによるCelgard 2400であった。セルラミネートを、ステンレス鋼からなる2つの電流コレクタの間に挟んだ。アルゴンで満たされたドライボックスの中に、電解質またはカソード液とともにセルを入れ、アルゴンで満たされたこのドライボックスの中で、セルのシーリングを含むセルの最終組立てを実施した。そして、シーリングと、Maccorモデルシリーズ4000のMaccor電池テストによるテストングとを実施した後に、セルをドライボックスから取り出した。

【0137】

CELL-TY 2 : CELL-TY 2は、フルパッケージの電池であり、PE/Al箔/PEなどのポリマーラミネート材料によって電池が密封されたポーチセル構成を有する。セルの中身は、セルラミネートの層を積層させ且つ/または折り畳んだものであり、セルラミネートには、アノードおよびカソードと、ときには追加でカソード電流コレクタおよびアノード電流コレクタとが含まれる。アノードは、Cypress Foote Mineral Companyによる厚さ $125 \text{ }\mu\text{m}$ の

リチウム箔であり、カソードは、タイプCAT-TY1, CAT-TY2, CAT-TY3, CAT-TY5であり、セパレータは、Celgard CompanyによるCelgard 2400であった。バッテリーポーチの外に突き出したセルタブを、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、および／またはニッケルをもとにして形成した。乾燥したセルを、ドライルームの中で組み立てた。アルゴンで満たされたドライボックスの中で、電解質および／またはカソード液をセルに充填した。電解質またはカソード液の装填後は、セルを真空封入した。セルの容量は、積層されたまたは折り畳まれた層の数と、カソードおよびカソード液の組成とに依存する。

【0138】

カソード液／電解質の説明

電解質には、有機溶媒と支持塩とが含まれる。カソード液には、有機溶媒および活性硫黄と、特定の配合を有した支持塩とが含まれる。

【0139】

【表5】

カテゴリ	硫黄のモル濃度	L i D T F のモル濃度	溶媒
C-LYTE-TY1	2.5	0.25	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY2	3.4	0.34	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY3	5.7	0.38	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY4	7.5	0.5	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY5	8	0	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY6	10	0	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY7	12	0	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE-TY8	3	0.5	テトラグリム
C-LYTE-TY9	3	0.5	テトラグリム/D ME (50/50 vol%)
E-LYTE	0	0.5	DME/DIOX (90/10 vol%)
C-LYTE TY10	13.5	0	DME/DIOX (90/10 vol%)

【0140】

これらの実施例において使用されるカーボンプラック（100%の圧縮アセチレンブラック）は、Chevron Chemical Co.によって製造されたものである。カーボンウイスカは、Applied Sciences, Inc.によって製造されたものである。カソードの網状マトリックス：CP-035およびCP-050は、Lydall Tech. P

apersによって製造されたものである。CP-035は、繊維の直径が10マイクロメータ、重量が 1.26 mg/cm^2 、厚さが210マイクロメータ、そして開口容積が97%であった。CP-050は、繊維の直径が10マイクロメータ、重量が 1.80 mg/cm^2 、厚さが320マイクロメータ、そして開口容積が97%であった。

【0141】

カソードの成分に関し、昇華硫黄、 Li_2S 、およびLiDTFは、全てAldrich Corporationによって製造されたものである。アノードにおいて使用されたりチウムは、厚さが125マイクロメータであり、Cypress Foote Mineral Companyによって製造されたものである。

【0142】

溶媒に関し、脱イオン水はVWRによって製造され、アセトニトリルはSpectrumによって製造され、DMF、DME、1,3-ジオキソレン、およびテトラグリムは、全てAldrichによって製造されたものである。

【0143】

結合剤に関し、PVDFは、Elf Atochemによって製造されたKynar 741であって、240,000~275,000の分子量を有し、PEOは、Aldrichによって製造され、900,000の分子量を有する。ポリエチレングリコールデシルエーテルの分散材料は、Flukaによって製造されたものである。

【0144】

その他のセルの成分としては、Hoechst CelaneseによるCelgard 2400であるセパレータと、オハイオ州ブルックリンハイツ所在のAll Foilsによる厚さ25マイクロメータの1100合金であるアルミニウム電流コレクタ（カソード）とが含まれる。ステンレス鋼321も、同様に、All Foilsによって製造されたものである。

【0145】

図4および図5は、上述した成分およびプロセスによって構築された様々なセルに関し、ラミネートエネルギー密度およびラミネートパワー密度を示した図である。上述したように、ラミネートエネルギー密度およびラミネートパワー密度は、

1 サイクル中にセルから得られるエネルギーまたは出力の合計を、アノードとカソードと電解質とセパレータとのみの重量の合計で割ることによって算出される。図4および図5では、英数字による識別子を後ろに付すことによって、様々なセルを識別している。

【0146】

室温の一次電池

HR #1

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY1のカソード液を3.6mlとを、室温および10mA/cm²でテストした結果、電池に関して33Wh/kg、ラミネートに関して55Wh/kg、そして電池に関して386W/kg、ラミネートに関して655W/kgを得た。

【0147】

HR #2

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY1のカソード液を3.6mlとを、室温および20mA/cm²でテストした結果、電池に関して26Wh/kg、ラミネートに関して47Wh/kg、そして電池に関して747W/kg、ラミネートに関して1320W/kgを得た。

【0148】

HR #3

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY1のカソード液を3.6mlとを、室温および30mA/cm²でテストした結果、電池に関して26Wh/kg、ラミネートに関して49Wh/kg、そして電池に関して1056W/kg、ラミネートに関して1849W/kgを得た。

【0149】

HED #1

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY5のカソードと、タイ

プC-LYTE-TY9のカソード液を4.8mlとを、室温および0.1mA/cm²でテストした結果、バッテリーに関して400Wh/kg、ラミネートに関して540Wh/kgを得た。

【0150】

HED #2

タイプCELL-TY2のセルと、重量が1.86mg/cm²のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY5のカソード液を4.4mlとを、室温および1.0mA/cm²でテストした結果、バッテリーに関して300Wh/kg、ラミネートに関して476Wh/kgを得た。

【0151】

HED #3

タイプCELL-TY1のセルと、重量が1.56mg/cm²のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY4のカソード液を0.3mlとを、室温および1.0mA/cm²でテストした結果、ラミネートに関して373Wh/kgを得た。

【0152】

HED #4

タイプCELL-TY1のセルと、重量が1.56mg/cm²のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY6のカソード液を0.3mlとを、室温および1.0mA/cm²でテストした結果、ラミネートに関して445Wh/kgを得た。

【0153】

HED #5

タイプCELL-TY1のセルと、重量が1.56mg/cm²のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY7のカソード液を0.3mlとを、室温および1.0mA/cm²でテストした結果、ラミネートに関して384Wh/kgを得た。

【0154】

HED #6

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 1.56 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY4のカソード液を 0.3 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 373 Wh/kg を得た。

【0155】

HED #7

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 1.56 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY6のカソード液を 0.3 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 445 Wh/kg を得た。

【0156】

HED #8

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 1.56 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY7のカソード液を 0.3 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 384 Wh/kg を得た。

【0157】

HED #9

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 11.86 mg/cm^2 のタイプCAT-TY3のカソードと、タイプE-LYTEの電解質を 0.25 ml とを、室温および 1.0 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 281 Wh/kg を得た。

【0158】

HED #10

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 15.26 mg/cm^2 のタイプCAT-TY3のカソードと、タイプE-LYTEの電解質を 0.25 ml とを、室温および 1.0 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 169 Wh/kg を得た。

【0159】

HED #11

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 18.96 mg/cm^2 のタイプCAT-TY3のカソードと、タイプE-LYTEの電解質を 0.25 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 136 Wh/kg を得た。

【0160】

HED #12

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 2.66 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY10のカソード液を 0.35 ml とを、室温および 0.2 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 517 Wh/kg を得た。

【0161】

HED #13

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 1.86 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY6のカソード液を 0.3 ml とを、室温および 2.0 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 320 Wh/kg を得た。

【0162】

HED #14

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 1.86 mg/cm^2 のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY6のカソード液を 0.3 ml とを、室温および 3.0 mA/cm^2 でテストした結果、ラミネートに関して 237 Wh/kg を得た。

【0163】

HED #15

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY3のカソード液を 3.2 ml とを、室温および 5.0 mA/cm^2 でそれぞれテストした結果、電池に関して 77 Wh/kg 、ラミネートに関して 131 Wh/kg 、そして電池に関して 204 W/kg 、ラミネートに

関して343Wh/kgを得た。

【0164】

HED #16

タイプCELL-TY1のセルと、タイプCAT-TY6のカソードと、タイプC-LYTE-TY4のカソード液を0.37mlとを、室温および1.0mA/cm²でテストした結果、ラミネートに関して295Wh/kgを得た。

【0165】

室温の二次電池

Cyc #1

タイプCELL-TY1のセルと、重量が7.06mg/cm²のタイプCAT-TY4のカソードと、タイプC-LYTE-TY8のカソード液を0.035mlとを、室温および0.1mA/cm²の放電と0.1mA/cm²の充電とでサイクルさせると、ラミネートに関して27Wh/kgで500回のサイクルを得られる。

【0166】

Cyc #2

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY4のカソード液を8.4mlとを、室温および1.0mA/cm²の放電と0.5mA/cm²の充電とでサイクルさせると、電池に関して155Wh/kgで且つラミネートに関して203Wh/kgで30回のサイクルを得られる。

【0167】

Cyc #3

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY4のカソード液を3.2mlとを、室温および1.0mA/cm²の放電と0.5mA/cm²の充電とでサイクルさせると、電池に関して133Wh/kgで且つラミネートに関して222Wh/kgで20回のサイクルを得られる。

【0168】

C y c # 4

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY2のカソード液を3.6 ml とを、室温および1.0 mA / cm²の放電と0.5 mA / cm²の充電とでサイクルさせると、電池に関して76 Wh / kg で且つラミネートに関して130 Wh / kg で100回のサイクルを得られる。

【0169】

C y c # 5

タイプCELL-TY2のセルと、タイプCAT-TY1のカソードと、タイプC-LYTE-TY2のカソード液を3.6 ml とを、室温および0.75 mA / cm²の放電と0.25 mA / cm²の充電と0.74 mA / cm²の放電容量のカットオフとでサイクルさせると、電池に関して37 Wh / kg で且つラミネートに関して64 Wh / kg で430回のサイクルを得られる。

【0170】

C y c # 6

タイプCELL-TY2のセルと、重量が2.66 mg / cm²のタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY3のカソード液を4.4 ml とを、室温および1.0 mA / cm²の放電と0.5 mA / cm²の充電と2.84 mA / cm²の放電容量のカットオフとでサイクルさせると、電池に関して90 Wh / kg で且つラミネートに関して156 Wh / kg で60回のサイクルを得られる。

【0171】

C y c # 7

タイプCELL-TY2のセルと、重量が2.66 mg / cm²であるタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY3のカソード液を4.4 ml とを、室温および1.0 mA / cm²の放電と0.5 mA / cm²の充電と20%の容量カットオフとでサイクルさせると、電池に関して61 Wh / kg で且つラミネートに関して104 Wh / kg で150回のサイクルを得られる。

【0172】

C y c # 8

タイプCELL-TY2のセルと、重量が 2.66 mg/cm^2 であるタイプCAT-TY2のカソードと、タイプC-LYTE-TY3のカソード液を4.4 ml とを、室温および 1.0 mA/cm^2 の放電と 0.5 mA/cm^2 の充電とでサイクルさせると、電池に関して 170 Wh/kg で且つラミネートに関して 297 Wh/kg で4回のサイクルを得られる。

【0173】

C y c # 9

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 7.76 mg/cm^2 のタイプCAT-TY4のカソードと、タイプC-LYTE-TY8のカソード液を0.045 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 の放電と 0.1 mA/cm^2 の充電とでサイクルさせると、ラミネートに関して 43 Wh/kg で300回のサイクルを得られる。

【0174】

C y c # 10

タイプCELL-TY1のセルと、重量が 8.46 mg/cm^2 のタイプCAT-TY4のカソードと、タイプC-LYTE-TY8のカソード液を0.06 ml とを、室温および 0.1 mA/cm^2 の放電と 0.1 mA/cm^2 の充電とでサイクルさせると、ラミネートに関して 56 Wh/kg で100回のサイクルを得られる。

【0175】

図4に示すように、低い～普通程度の放電率で（比較的低いパワー密度で）放電される本発明による一次電池は、非常に大きいラミネートエネルギー密度を有する。図に示すように、本発明によるセルは、高出力の用途では（高ラミネートパワー密度に関連した）高い率で放電して良い。このようなセルは、一般に、いくらか低めのラミネートエネルギー密度を有する。

【0176】

図5に示すように、本発明による二次電池は、多数回のサイクルを繰り返した後でも優れたラミネートエネルギー密度およびラミネートパワー密度を有する。多

くのセルは、多数回の充放電サイクルを経ると性能が劣化するが、本発明にしたがって構築されたセルの多くは、図5に示すように、数百回のサイクルに渡って非常に優れた性能を維持することができる。

【0177】

本発明の様々な態様によって提供される性能上の利点を明らかにするために、他の実験を行った。このような実験結果の一部を表6に示した。ここで説明する実験は、発明者によってまたは発明者の指示のもとでリチウム-硫黄液体システムに対して行われた全実験のうちの小標本のみを示したものである。これらの実験は、ここで示される指針にしたがって得られる高レベルの性能を示すことを主な目的とする。

【0178】

実施例1

50 (wt) %の元素状態の硫黄と、24 %のカーボンブラックと、18 %のポリエチレンオキシド：Mw=900k (PEO) と、2 %のBr i j と、6 %のリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドとを、アセトニトリルの溶液（溶媒対個体の比は重量にして20：1である）に入れ、混合することによって、カソード膜を形成した。スラリーが十分に混合され均一化されるまで、これらの成分を約2日間のあいだ攪拌・混合した。ステンレス鋼の電流コレクタの上に、薄いカソード膜を直接成形し、大気温度で溶媒が蒸発できるようにした。こうして得られたカソード膜は、重量にして約0.0015 gm/cm²であった。

【0179】

セパレータとしては、呼び厚さが1ミルである微孔性のポリマーシート (Hoechst CelaneseによるCelgard 2400) を使用した。カソード膜および微孔性のセパレータを夜通し真空乾燥させ、セルの最終組み立て用にアルゴングローブボックスに移す前に湿気を取り除いた。

【0180】

テトラグリムにリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド（ノースカロライナ州シャーロット所在の3M Companyによる）を溶解させた0.5モル液である65マイクロリットルの電解質をカソード膜の上に設け、続いてそのカソードの

上に微孔性のセパレータを設けた。次いで、さらに90マイクロリットルの電解質を微孔性セパレータの上に設けた。次いで、厚さが5ミル（125ミクロン）の高純度リチウムアノード膜（ノースカロライナ州ガストニア所在のFMC/Lithcoによる）を、微孔性セパレータシートのもう片方の面上に設けた。

【0181】

そして、オクラホマ州タルサ所在のMaccor Inc.によるシリーズ4000の電池テストシステムを使用し、25度の温度でセルの評価を行った。180 mA h / g mの硫黄をセルに送り込むことに対応する一定の容量、すなわち11%の硫黄利用率で、このセルをサイクルさせた。ここでは、カットオフ電圧がそれぞれ1.8 Vおよび3.2 Vの放電率：90 μ A / c m²および充電率：40 μ A / c m²を使用した。図7は、各再充電サイクル後における、このセルの放電電圧の終わりを示した図である。このグラフから明らかなように、セルの性能は非常に一貫しており、600回を超えるサイクルを繰り返すことができた。

【0182】

実施例2

実施例1で説明したものと同一のスラリーを、炭素繊維紙（ニューヨーク州ロチェスター所在のLydall Technical Papersによる）に含浸させて、カソード膜を形成した後、溶媒が、大気温度で蒸発できるようにした（このカソードはスラリーを含浸されたカーボン紙であり、硫黄の装填はタイプIであった（「方法」の部分参照のこと））。こうして得られたカソード膜は、重量にして約0.0029 g m / c m²であった。このカソード膜は、セルの最終組み立て用にアルゴングローブボックスに移す前に、夜通しで真空乾燥された。

【0183】

テトラグリムにリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドを溶解させた0.5モル液である135マイクロリットルの電解質を、カソード膜の上に設け、続いて、そのカソードの上に微孔性のセパレータを設けた。セパレータは、実施例1で説明したのと同じのものを使用した。次いで、さらに45マイクロリットルの電解質を、微孔性セパレータのもう片方の面上に設けた。次いで、厚さが5ミル（125ミクロン）のリチウムアノード膜（ノースカロライナ州ガストニア

所在のFMC/Lithcoによる)を、微孔性セパレータシートの上に設けた。セルが組み立てられたら、今度は2 p s i でセルを圧縮した。

【0184】

実施例1で説明したものに類似した条件のもとで、セルのテストを行った。放電および再充電の率として、 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を使用した。図8は、各再充電サイクル後における、このセルの硫黄利用率を示した図である。このグラフから明らかなように、セルの性能は非常に一貫しており、約40%の硫黄利用率で、70回を超える再充電サイクルを繰り返すことができた。

【0185】

実施例3

70 (w t) %のカーボンブラックと、25%のポリエチレンオキシド (PEO : Mw = 900 k) と、5%のB r i j とを含んだスラリー組成を使用し、実施例2で説明したものと類似のカソード膜を作成した。こうして得られたカソード膜は、重量にして約 $0.0037\text{gm}/\text{cm}^2$ であった。このカソード膜は、セルの最終組み立て用にアルゴングローブボックスに移す前に、夜通しで真空乾燥された (このカソードはスラリーを含浸されたカーボン紙カソードであり、硫黄の装填はタイプIIIであった)。

【0186】

0.5モルのリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドと約3モルの硫黄とが溶解されたテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液を200マイクロリットル加えることによって、カソードに硫黄を添加した。溶解された状態の硫黄をカソードに加えた後、そのカソードの上に微孔性セパレータ (実施例1で説明したものと同一である) を設けた。次いで、微孔性セパレータの上に、硫黄が溶解された上述した溶液をさらに20マイクロリットル加えた。次いで、厚さが5ミル (125ミクロン) のリチウムアノード膜 (ノースカロライナ州ガストニア所在のFMC/Lithcoによる) を、微孔性セパレータシートの上に設けた。セルが組み立てられたら、今度は2 p s i でセルを圧縮した。

【0187】

実施例1で説明したものに類似した条件のもとで、セルのテストを行った。こ

ここでは、カットオフ電圧が1.5 Vの放電率： $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と、再充電率： $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とを使用した。図9は、各再充電サイクル後における、このセルの硫黄利用率を示した図である。このグラフから明らかなように、セルの性能は非常に一貫しており、約40%の硫黄利用率で、70回を超える再充電サイクルを繰り返すことができた。

【0188】

実施例4

実施例1で説明したものに類似した条件のもと、 $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放電率で、実施例3と同一のセルをテストした。図10は、このセルの硫黄利用率が、35回を超える再充電サイクルに渡って約60%に維持されることを示している。

【0189】

実施例5

実施例3で説明したものに類似しているが、カソードの重量が $0.00197 \text{ g}/\text{cm}^2$ であって、230マイクロリットルの硫黄溶液（実施例3で説明したものと同一の硫黄溶液）がカソードに含浸されているセルを、実施例1で説明したものに類似した条件のもとでテストした。ここでは、カットオフ電圧が1.5 Vの放電率： $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と、再充電率： $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とを使用した。セルに添加されたカソード液の全体積は、250マイクロリットルであった。図11から明らかなように、セルの性能は非常に一貫しており、約30%の硫黄利用率で、30回を超える再充電サイクルを繰り返すことができた。

【0190】

実施例6

カーボンブラックが80 (wt) %であり、テフロンディスパーション（ディラウェア州ウィルミントン所在のDuPont Companyによる）の固形分が重量にして20%を占めるようなスラリー組成を使用し、実施例3で説明したものに類似したカソード膜が形成された。（本実施例によるカソードは、カソードの成分が活性硫黄とテフロン結合剤とカーボンブラックである点、そして固体状またはゲル状のイオン伝導体が存在しない点を除き、実施例3のものに類似している。硫黄の装填は、タイプIIIである。）こうして得られたカソード膜は、重量にして約

0.0039 g m/c m²であった。このカソード膜は、セルの最終組み立て用にアルゴングローブボックスに移す前に、夜通しで真空乾燥された。セルの性能を図12に示した。

【0191】

他の実施形態

以上では、本発明および現時点において好ましい幾つかの実施形態を取り上げて説明した。しかしながら、当業者ならば、本発明に関して様々な変更形態および変形形態を考え付くことができると予想される。例えば、1996年7月26日付けで発行された米国特許出願第08/686,609号「RECHARGEABLE POSITIVE ELECTRODES（充電式の正電極）」と、1997年3月19日付けで発行された米国特許出願第08/782,245号「OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES（充電式電池の過放電に対する保護システム）」に記載されるような、過充電に対する保護を、本発明によって提供しても良い。このような変更形態および変形形態も、添付した特許請求の範囲の範囲内に包括される。

【0192】

本明細書で取り上げた全ての文献を、引用として本明細書に組み込むものとする。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるリチウム-液体電解質-硫黄セルを示したブロック図である。

【図2】

本発明で利用される正極を作成するための、好ましい1方法を示したフローチャートである。

【図3】

本発明によるセルで使用される硫黄電極の作成で利用される、様々なスラリーの組成を示した表である。

【図4】

本発明にしたがって構築された様々な一次電池に関し、ラミネートパワー密度

とラミネートエネルギー密度との関係を示したグラフである。

【図5】

本発明にしたがって構築された様々な二次電池に関し、ラミネートパワー密度とラミネートエネルギー密度との関係を示したグラフである。

【図6】

本発明にしたがって実施された様々な実験の結果を示した表である。

【図7】

実施例1で説明したセルに関して、各再充電サイクル後の放電電圧の終わりを示したグラフである。

【図8】

実施例2で説明したセルに関して、各再充電サイクル後の硫黄利用率を示したグラフである。

【図9】

実施例3で説明したセルに関して、硫黄利用率とサイクル回数との関係を示したグラフである。

【図10】

実施例4で説明したセルに関して、硫黄利用率と再充電サイクルの回数との関係を示したグラフである。

【図11】

実施例5で説明したセルに関して、硫黄利用率と再充電サイクルの回数との関係を示したグラフである。

【図12】

実施例6で説明したセルに関して、硫黄利用率と再充電サイクルの回数との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

8…保護層

10…リチウム-硫黄セル

12…負の電流コレクタ

14…負極

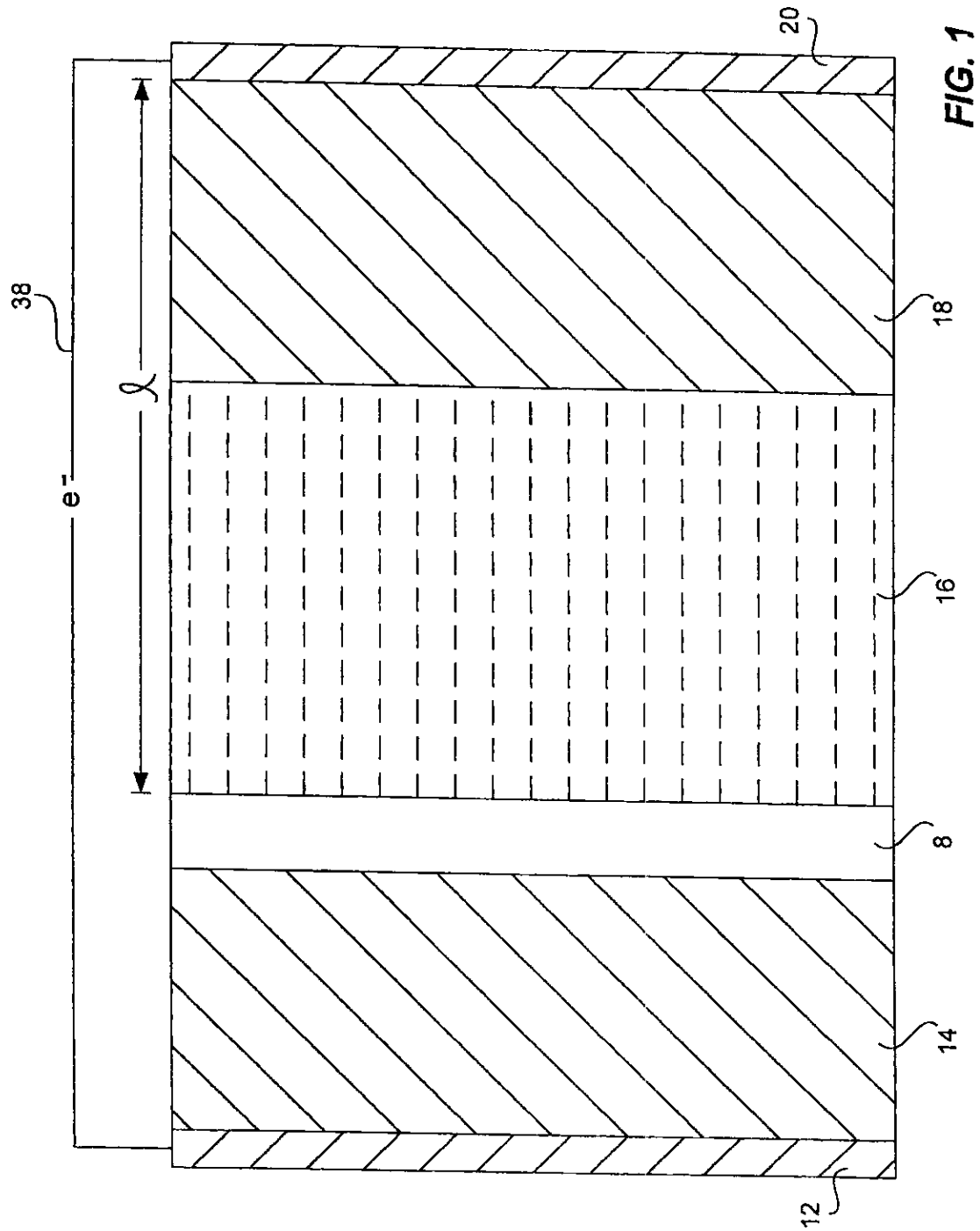
1 6…電解質領域

1 8…正極

2 0…正の電流コレクタ

3 8…電気接続

【図1】



【図2】

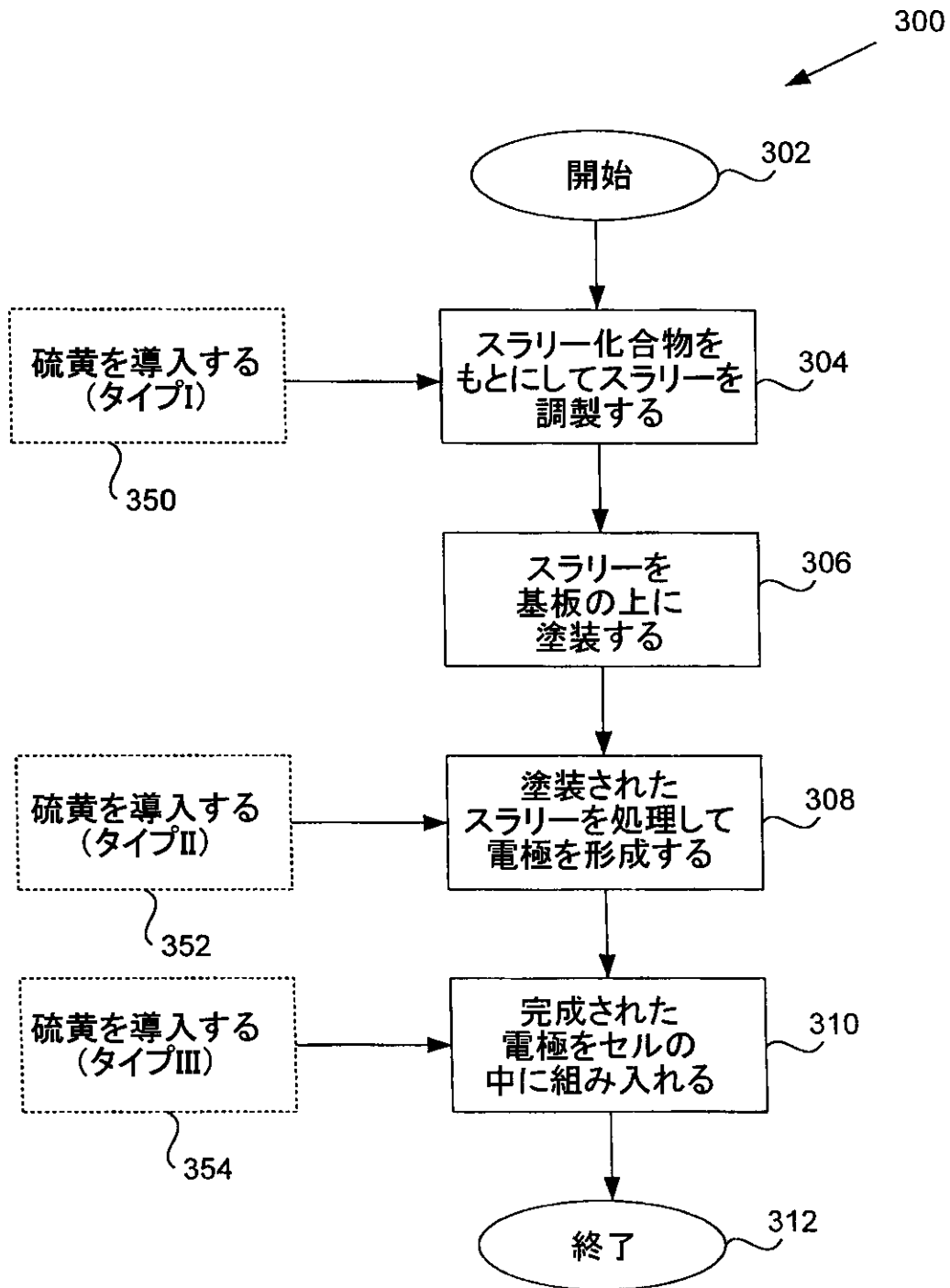


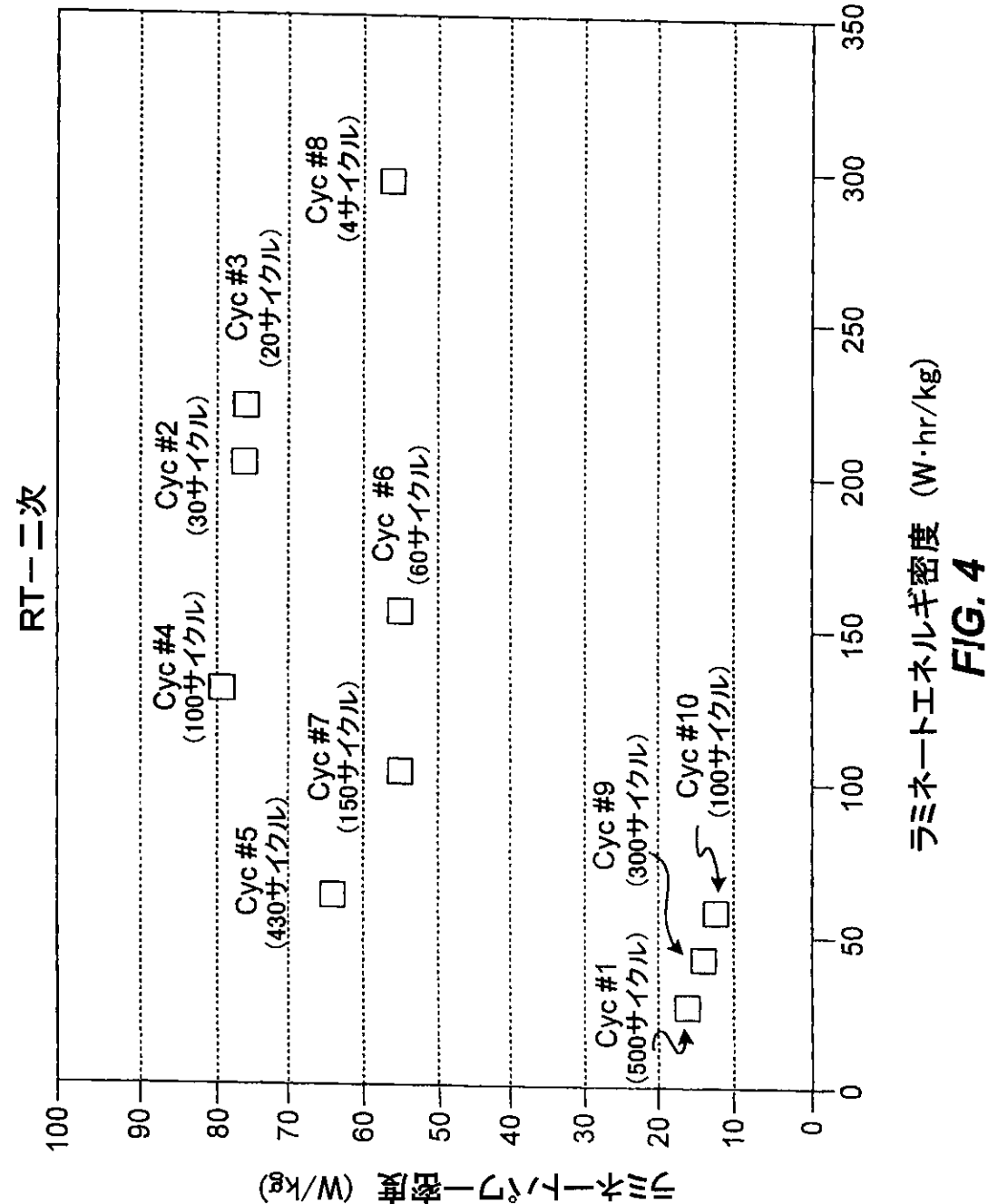
FIG. 2

【図3】

	電子伝導性の材料	wt %	結合剤	wt %	分散剤	wt %	活性硫黄	wt %	電解質塩	wt %	液体の溶媒	液体対固体の重量比
スラリー #1	アセチレン ブラック (Chevron)	24%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij35 (Aldrich)	2%	元素状態 (Aldrich)を 昇華させて 得られる	50%	リチウムトリ フルオロメタ ンスルホン酸イミド (HQ-115、 3M Company)	4%	アセト ニトリル	50:1
スラリー #2	アセチレン ブラック (Chevron)	10%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij35 (Aldrich)	5%	元素状態 (Aldrich)を 昇華させて 得られる	65%	なし	NA	アセト ニトリル	20:1
スラリー #3	アセチレン ブラック (Chevron)	28%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij35 (Aldrich)	2%	元素状態 (Aldrich)を 昇華させて 得られる	50%	なし	NA	アセト ニトリル	20:1
スラリー #4	アセチレン ブラック (Chevron)	70%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	アセト ニトリル	20:1
スラリー #5	片状黒鉛 (Asbury Graphite)	70%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	アセト ニトリル	20:1
スラリー #6	XC-72 (Cabot)	70%	PEO、 Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	アセト ニトリル	20:1
スラリー #7	アセチレン ブラック (Chevron)	80%	Teflon (登録商標) (Dupont Company)	20%	なし	NA	なし	NA	なし	NA	インプロ ピル アルコール	30:1

FIG. 3

【図4】



【図5】

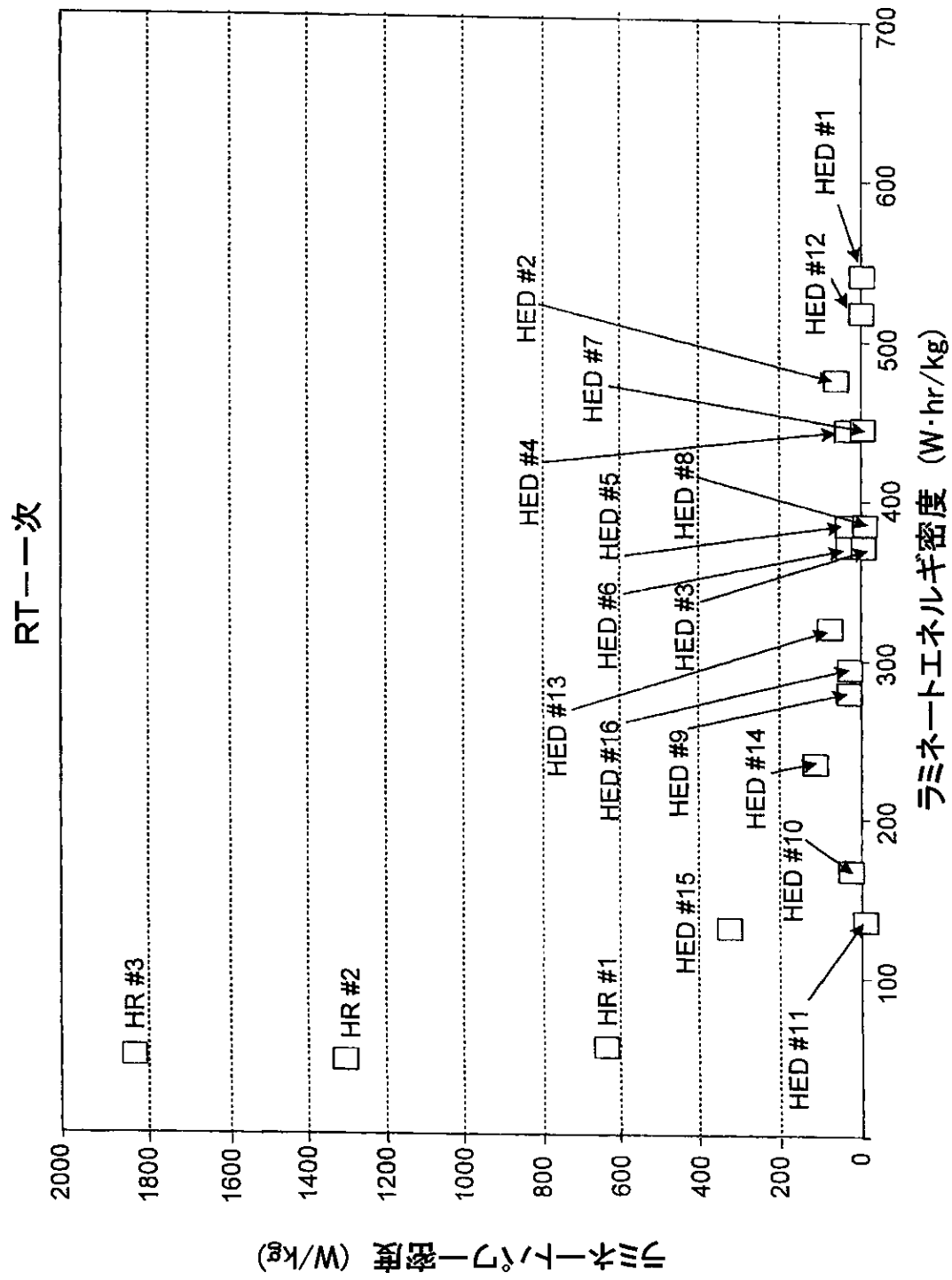


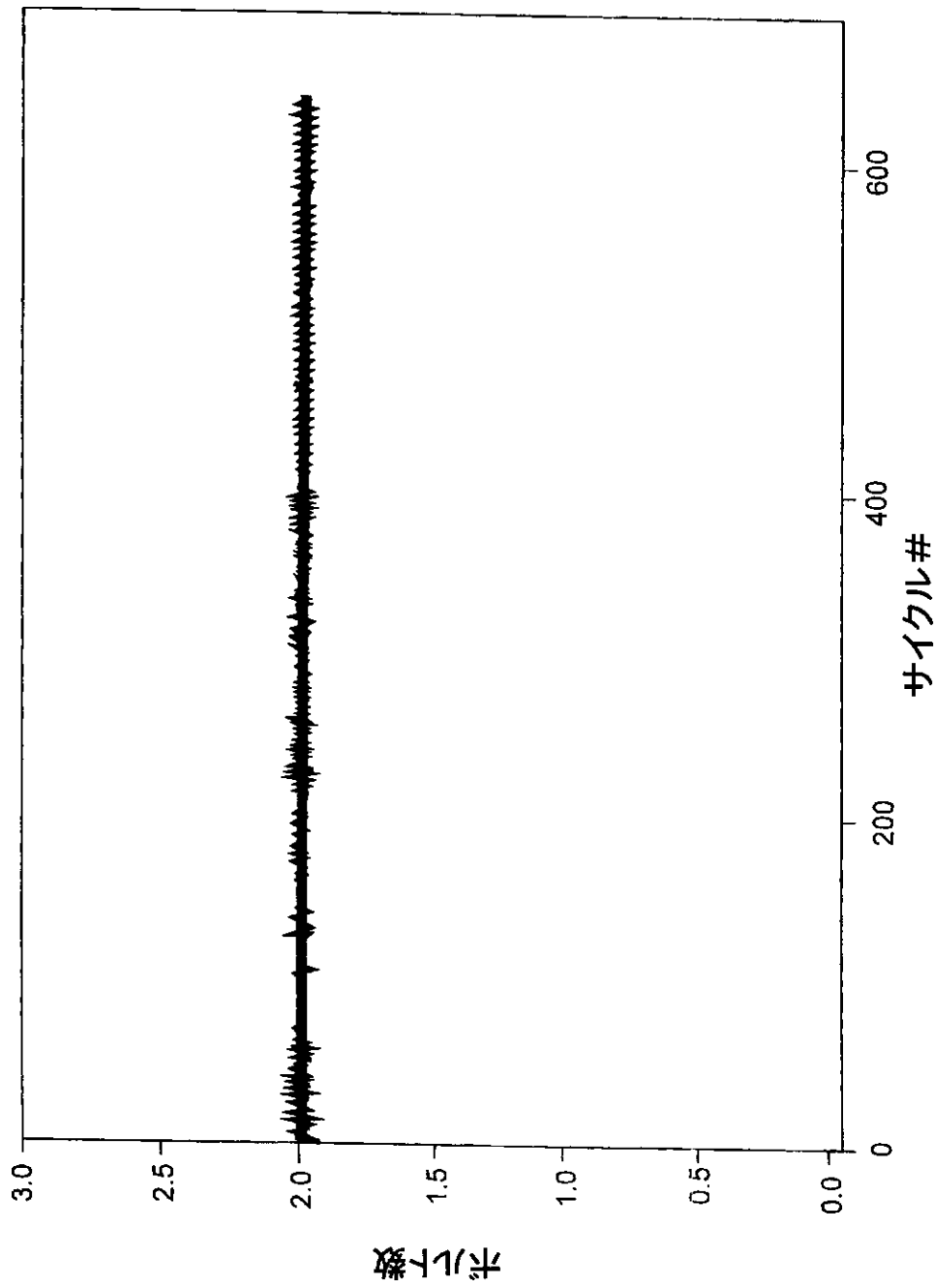
FIG. 5

【図 6】

実施例	最大の 利用率 (%)	サイクル中の 利用率 (%)	サイクルの 回数	放電率 (mA/cm ²)
1	11%	11%	600+	~0.1
2	~55%	~40%	70+	~0.1
3	~50%	~40%	70+	0.5
4	65%	~60%	35+	~0.1
5	~35%	~30%	30+	1.0
6	50%	~40%	50+	0.5

FIG. 6

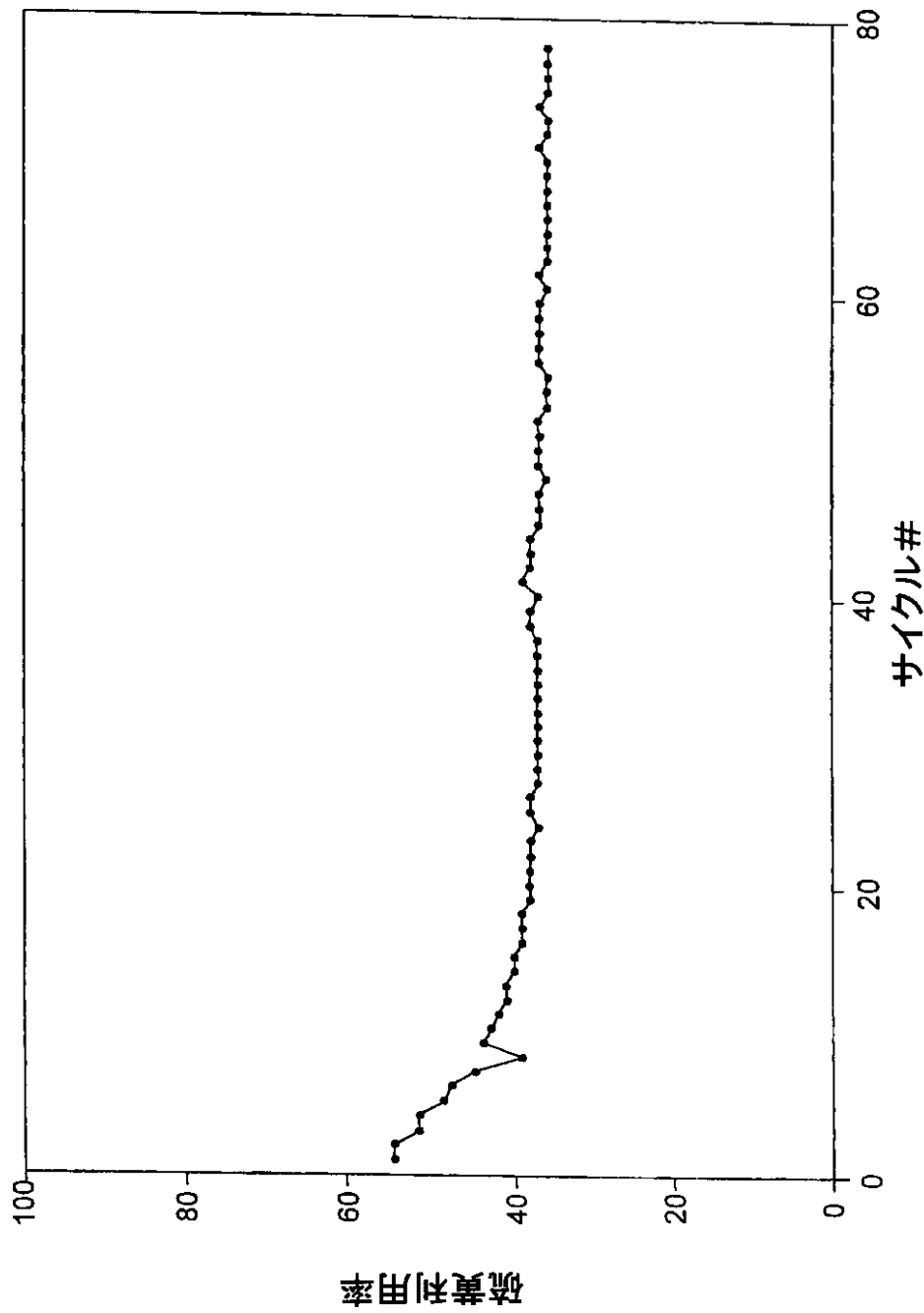
【図7】



放電電圧の終わり方vs再充電サイクルの回数(11%の硫黄利用率、25度)

FIG. 7

【図8】



硫黄利用率vs再充電サイクルの回数(25度)

FIG. 8

【図9】

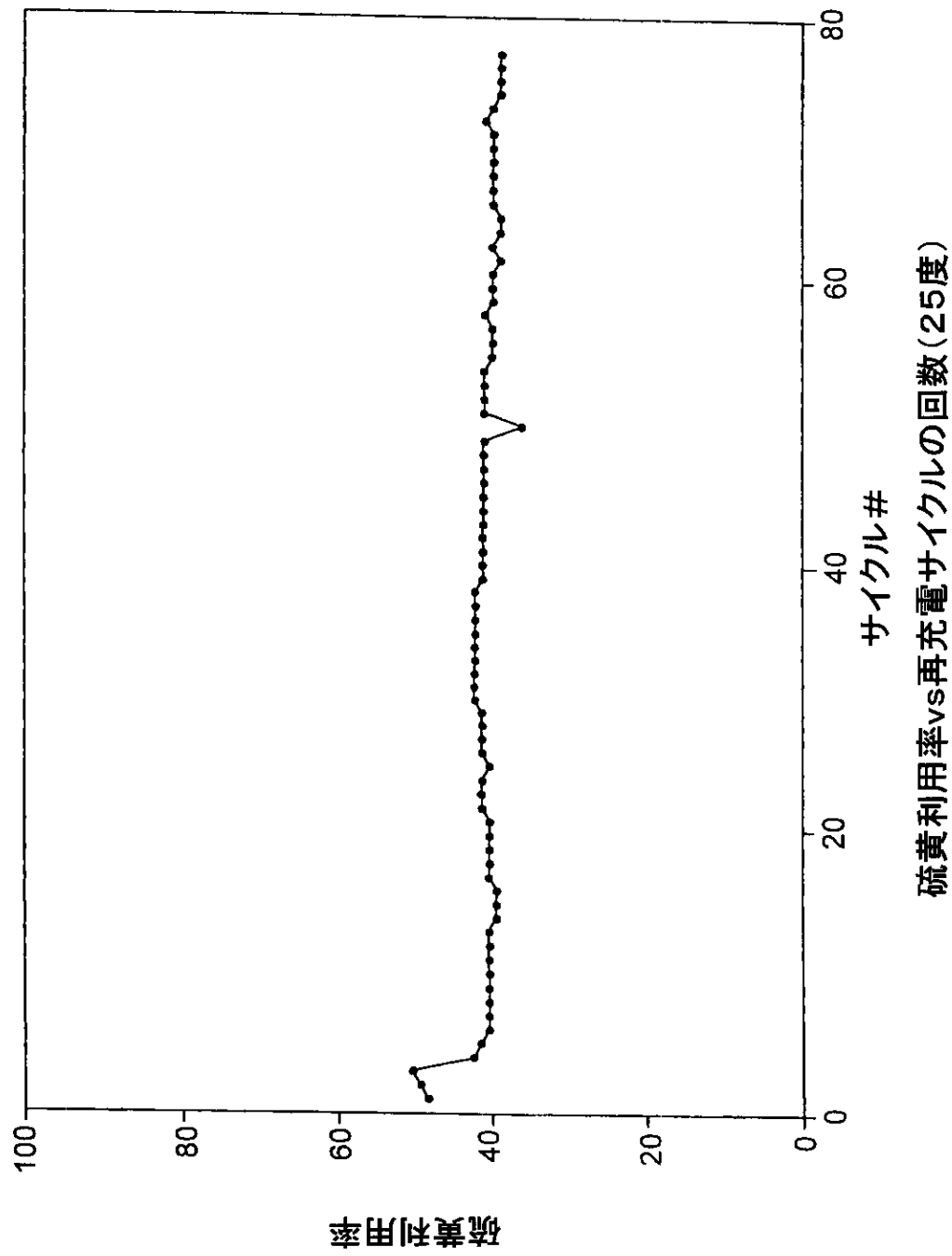
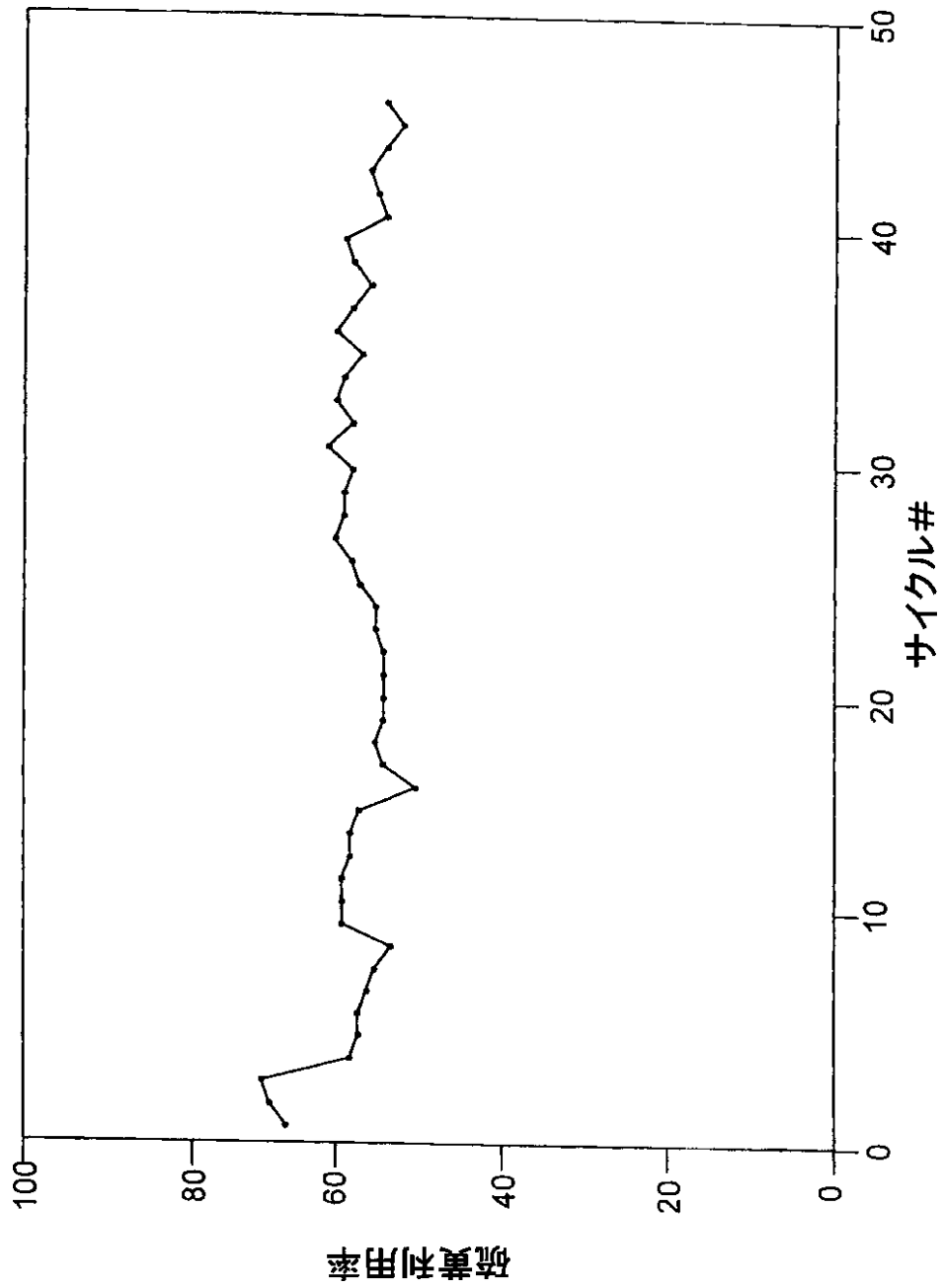


FIG. 9

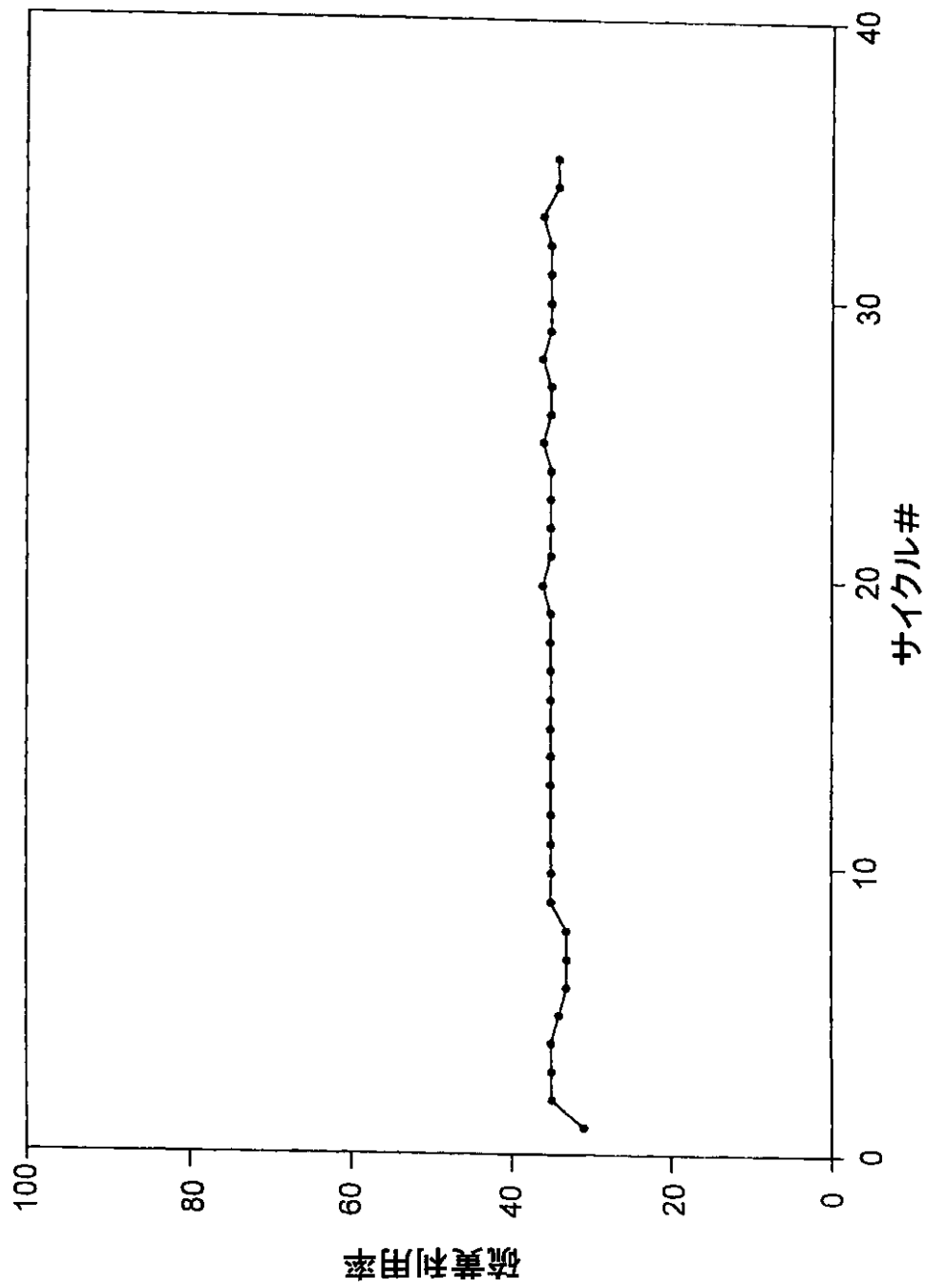
【図10】



硫黄利用率vs再充電サイクルの回数(25度)

FIG. 10

【図11】



硫黄利用率vs再充電サイクルの回数(25度)

FIG. 11

【図12】

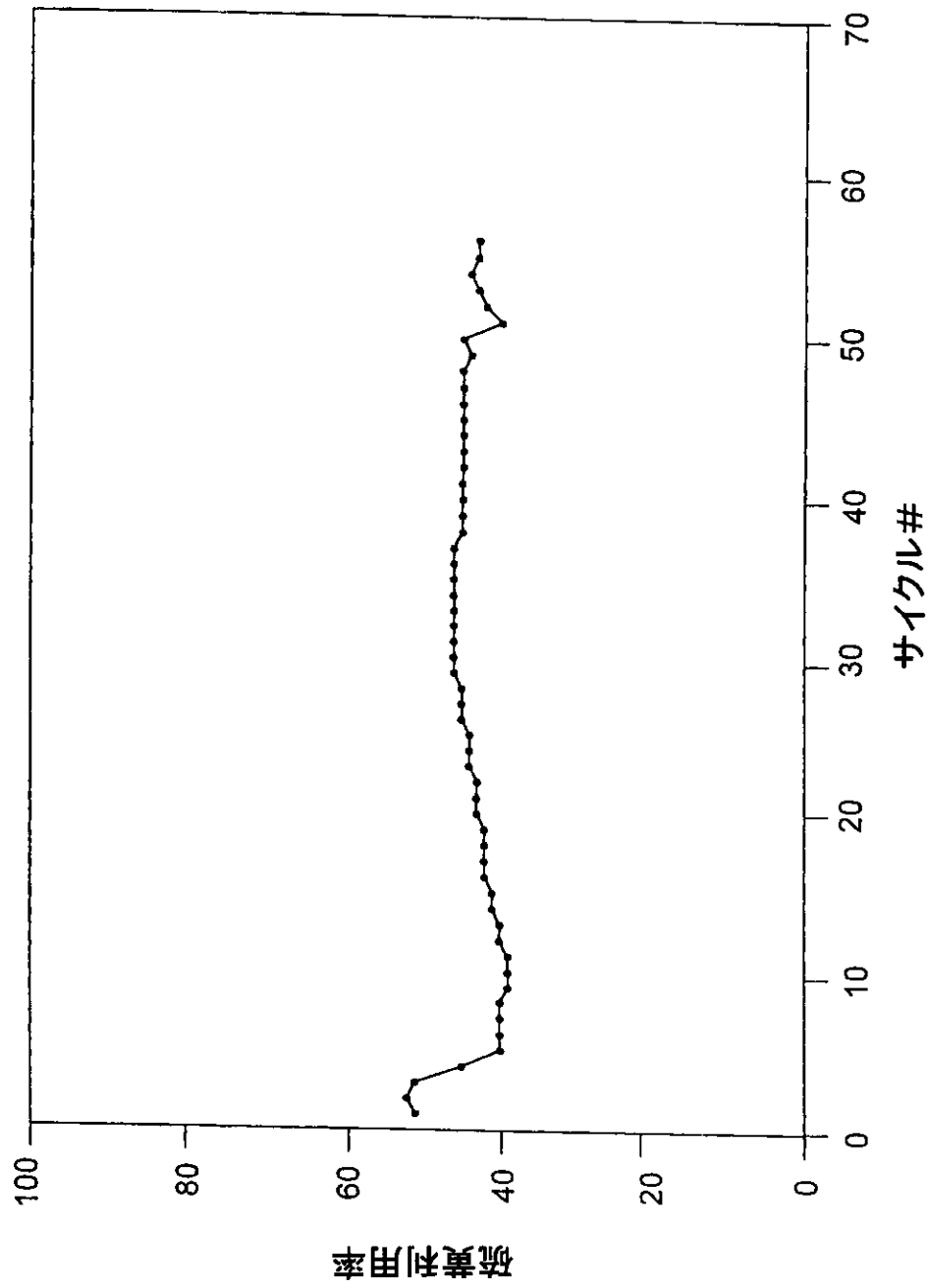


FIG. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/02909
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01M 4/58, 6/16 US CL : 429/105 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) U.S. : 429/105, 325, 328, 329, 338, 339 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) WEST (Derwent) search terms: sulfide, sulphide, solvent, dissolve\$, cathod\$, catholyte		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,806,369 A (DEY et al) 23 April 1974, col. 3, lines 13-23, col. 4, lines 55-56.	18-25
---		---
Y		26
Y	US 4,237,200 A (WEDDIGEN) 02 December 1980, col. 1, lines 10-14, col. 2, lines 25-29.	26
A	US 4,469,671 A (BENNETT et al) 04 September 1984, col. 5, lines 1-10.	1-27
A	US 4,917,974 A (DE JONGHE et al) 17 April 1990, col. 3, lines 43-68.	1-27
A	US 5,506,072 A (GRIFFIN et al) 09 April 1996, col. 2, lines 47-67.	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 12 APRIL 2001		Date of mailing of the international search report 06 JUN 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer STEPHEN J. KALAFUT DEBORAH THOMAS PARALEGAL SPECIALIST Telephone No. (703) 308-0661

 フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 チュー・メイ・イン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州94611
オークランド, フェアレーン・ドライブ, 6069

(72)発明者 ディヤング・ルートガード・シー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州94549
ラファイエット, アカレーンズ・ロード, 910

(72)発明者 ヴィスコ・スティーブン・ジェイ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州94703
バークレイ, カリフォルニア・ストリート, 2336

F ターム(参考) 5H024 AA07 AA12 BB03 BB07 CC20

DD17 EE03 EE09 FF11 HH01

HH04 HH08 HH11 HH13

5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK05 AL11

AL12 AL13 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 BJ13 CJ08 CJ22

DJ08 EJ04 HJ01 HJ04 HJ10

HJ14 HJ19

5H050 AA07 AA08 AA17 BA06 BA15

CA11 CB12 DA10 EA08 FA02

FA17 GA10 GA22 HA04 HA10

HA14 HA19