

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6450997号
(P6450997)

(45) 発行日 平成31年1月16日 (2019. 1. 16)

(24) 登録日 平成30年12月21日 (2018. 12. 21)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/052	(2010. 01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/38	(2006. 01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 10/44	(2006. 01)	HO 1 M 10/44	P
HO 1 M 10/46	(2006. 01)	HO 1 M 10/46	

請求項の数 15 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-504738 (P2016-504738)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月21日 (2014. 3. 21)
 (65) 公表番号 特表2016-514884 (P2016-514884A)
 (43) 公表日 平成28年5月23日 (2016. 5. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/050890
 (87) 国際公開番号 W02014/155069
 (87) 国際公開日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)
 審査請求日 平成29年2月1日 (2017. 2. 1)
 (31) 優先権主張番号 13160756.6
 (32) 優先日 平成25年3月25日 (2013. 3. 25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 1321703.9
 (32) 優先日 平成25年12月9日 (2013. 12. 9)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 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 100177426
 弁理士 粟野 晴夫
 (72) 発明者 ルーカス カバシク
 イギリス国 オーエックス14 3ディー
 ビー オックスフォードシャー 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
 審査官 小森 利永子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池の循環方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム - 硫黄電池の循環方法であって、
 i) リチウム - 硫黄電池を放電するステップ、
 i i) 電池の電圧が 1 . 5 ~ 2 . 1 V の範囲内の閾値放電電圧に達した時に放電を終止
 するステップ、
 i i i) リチウム - 硫黄電池を充電するステップ、および
 i v) 電池の電圧が 2 . 3 ~ 2 . 4 V の範囲内の閾値充電電圧に達した時に充電を終止
 するステップ
 を含み、

前記リチウム - 硫黄電池が前記閾値充電電圧では完全に充電されず、
 前記リチウム - 硫黄電池が前記閾値放電電圧で完全には放電されず、
 充電が終止される点が カソード 硫黄材料の少なくとも 80 % が電解質に溶解する時に起
 こる方法。

【請求項 2】

前記閾値放電電圧が 1 . 75 V である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記閾値充電電圧が 2 . 33 V である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ i) ~ i v) が少なくとも 2 回の放電 - 充電サイクルで繰り返される、請求項

1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ i) ~ i v) が少なくとも 20 回の放電 - 充電サイクルで繰り返される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

充電および放電が終止される点がカソード硫黄材料の少なくとも 80 % が電解質に溶解する時に起こる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

電池のその完全に放電された状態の電圧より高い閾値放電電圧でリチウム - 硫黄電池の放電を終止するための手段、

リチウム - 硫黄電池を充電するための手段、および

電池のその完全に充電された状態の電圧より低い閾値充電電圧で充電を終止するための手段

を備え、

前記充電を終止するための手段は、カソード硫黄材料の少なくとも 80 % が電解質に溶解する時に充電を終止するように構成されている、リチウム - 硫黄電池の放電および充電を制御するための電池管理システム。

【請求項 8】

放電および充電中の前記電池の電圧をモニターするための手段を備える、請求項 7 に記載のシステム。

【請求項 9】

前記電池の放電を終止するための手段が電池の電圧が 1.7 ~ 1.8 V となる時に放電を終止する、請求項 7 または 8 に記載のシステム。

【請求項 10】

前記電池の放電を終止するための手段が電池の電圧が 1.75 V となる時に放電を終止する、請求項 9 に記載のシステム。

【請求項 11】

前記電池の充電を終止するための手段が電池の電圧が 2.3 ~ 2.4 V となる時に充電を終止する、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 12】

前記電池の充電を終止するための手段が電池の電圧が 2.33 V となる時に充電を終止する、請求項 11 に記載のシステム。

【請求項 13】

前記システムをリチウム - 硫黄電池に接続するための手段をさらに備える、請求項 7 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 14】

リチウム硫黄電池を備える、請求項 13 に記載のシステム。

【請求項 15】

前記システムは、カソード硫黄材料の少なくとも 80 % が電解質に溶解する時に充電および放電を終止する、請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム - 硫黄電池の循環方法に関する。本発明はまたリチウム - 硫黄電池を循環するための電池管理システムに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的なりチウム - 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）、および硫黄元素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）からなる。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

10

20

30

40

50

め、炭素のような導電性材料と混合してもよい。一般的には、炭素および硫黄は粉碎した後、溶剤およびバインダーと混合し、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。電解質を次に組立電池中に導入し、カソードおよびセパレータを湿潤させる。

【0003】

リチウム - 硫黄電池は二次電池である。リチウム - 硫黄電池が放電される場合、カソード中の硫黄は2段階で還元される。第1段階では、硫黄（例えば硫黄元素）は多硫化物種、 S_n^{2-} （ $n \geq 2$ ）まで還元される。これらの種は一般的には電解質に可溶性である。放電の第2段階では、多硫化物種は硫化リチウム、 Li_2S まで還元され、これは一般的にはアノードの表面上に堆積する。

10

【0004】

電池が充電される場合、2段階メカニズムは逆に起こり、硫化リチウムが多硫化リチウム、その後リチウムおよび硫黄まで酸化される。この2段階メカニズムはリチウム - 硫黄電池の放電および充電プロファイルの両方で見ることができる。したがって、リチウム - 硫黄電池が充電される場合、その電圧は一般的には電池が充電の第1および第2段階の間を遷移する際に変曲点を通過する。

【0005】

リチウム - 硫黄電池は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。一般的には、電池は、例えば、2.45 ~ 2.8 Vの、固定カットオフ電圧まで充電される。しかしながら、循環を長期間繰り返すと、電池の容量は低下し得る。実際、特定回数のサイクル後、電池の内部抵抗の増加のため、電池は固定カットオフ電圧まで充電することができなくなり得る。電池を選択されるカットオフ電圧まで繰り返し充電することにより、電池は最終的には繰り返し過充電され得る。望ましくない化学反応は、例えば、電池の電極および/または電解質の変質を引き起こし得るので、これは電池の寿命に悪影響を及ぼし得る。

20

【0006】

前述を考慮して、リチウム - 硫黄電池の過充電を回避することが望ましい。特許文献1は、リチウム硫黄電池がいつ完全に充電されるかを決定するプロセスについて記載する。具体的には、この特許文献1は硝酸リチウムのようなN-O添加剤を電池の電解質に添加するステップについて記載する。この特許文献1の16ページ、第29~31行の記述によると、添加剤は完全充電の点で電圧が急増する充電プロファイルをもたらすのに効果的である。したがって、充電中の電池の電圧をモニターすれば、この電圧の急増が見られた後に充電を終止することができる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2007/111988号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1の方法は、電池が完全容量に達する際の電池の電圧の非常に急速な増加に基づく。しかしながら、すべてのリチウム - 硫黄電池がこうした充電プロファイルを示すわけではない。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によると、リチウム - 硫黄電池の循環方法であって、

i) リチウム - 硫黄電池を放電するステップ、

ii) 電池の電圧が1.5 ~ 2.1 Vの範囲内の閾値放電電圧に達した時に放電を終止

50

するステップ、

i i i) リチウム - 硫黄電池を充電するステップ、および

i v) 電池の電圧が 2 . 3 ~ 2 . 4 V の範囲内の閾値充電電圧に達した時に充電を終止するステップ

を含み、

リチウム - 硫黄電池が閾値充電電圧で完全には充電されず、

リチウム - 硫黄電池が閾値放電電圧で完全には放電されない方法が提供される。

【発明の効果】

【0010】

いずれの理論にも縛られることを望まないが、リチウム - 硫黄電池を不完全に充電および、任意で不完全に放電することにより、容量低下の割合を有利に低減することができるが見出された。リチウム - 硫黄電池が完全に充電される時、硫黄元素のような電気活性硫黄材料は一般的にはその完全酸化形態（例えば S_8 ）で存在する。この形態では、電気活性硫黄材料は一般的には非導電性である。したがって、こうした材料（例えば硫黄元素）がカソード上に堆積する時、カソードの抵抗は増加し得る。これは温度増加をもたらし得、循環が長期間になると、これは電池の成分のより迅速な分解を引き起こし得る。これはひいては電池の容量を低減し、容量低下の割合を増加し得る。同様に、電池がその完全放電状態である時、硫化リチウムは陰極上に堆積する。これは電池の抵抗を増加する効果も有し得る。電池を不完全に充電および、任意で、不完全に放電することにより、非導電性種の生成量が低減され、これにより電池の抵抗および容量低下の傾向が低減され得る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図2】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図3】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図4】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図5】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図6】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図7】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図8】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【図9】充電 - 放電サイクル数と充電（放電）容量との関係を示す図である。

【発明の詳細な説明】

【0012】

1つの実施形態では、電池は顕著な割合のカソード硫黄材料（例えば硫黄元素）が依然として電解質に（例えば多硫化物として）溶解する点まで充電される。電池はまた顕著な割合のカソード硫黄材料（例えば硫黄元素）が依然として電解質に（例えば多硫化物として）溶解する点まで放電してもよい。好適には、充電および、任意で、放電が終止される点は、カソード硫黄材料の少なくとも80%が電解質に（例えば多硫化物として）溶解する場合に起こる。溶液中に溶解するカソード硫黄材料の割合は、既知の方法により、例えば、電池中の残留固体硫黄の量からカソード材料として導入された初期量の硫黄材料の割合として決定することができる。

【0013】

閾値放電電圧は1 . 5 ~ 2 . 1 V、例えば、1 . 5 ~ 1 . 8 Vまたは1 . 8 ~ 2 . 1 Vである。適切な閾値放電電圧は1 . 6 ~ 2 . 0 V、例えば、1 . 7 ~ 1 . 9 Vの範囲内である。好適には、閾値放電電圧は1 . 7 ~ 1 . 8 V、好適には約1 . 75 Vである。

【0014】

好適には、閾値充電電圧は約2 . 30 ~ 2 . 36 V、より好適には、2 . 30 ~ 2 . 35 V、またより好適には2 . 31 ~ 2 . 34 V、例えば、2 . 33 Vである。

【0015】

1つの実施形態では、ステップi)～iv)は、例えば、電池の耐用寿命を通して、少なくとも2回の放電・充電サイクル、好適には少なくとも20回の充電・放電サイクル、より好適には少なくとも100サイクルで繰り返される。

【0016】

1つの実施形態では、本方法は充電および/または放電中の電池の電圧をモニターするステップをさらに含む。

【0017】

本発明はまた上述した方法を行うための電池管理システムを提供する。

【0018】

本発明のまたさらなる態様によると、
電池のその完全に放電された状態の電圧より高い閾値放電電圧でリチウム・硫黄電池の放電を終止するための手段、
リチウム・硫黄電池を充電するための手段、および
電池のその完全に充電された状態の電圧より低い閾値充電電圧で充電を終止するための手段
を備えるリチウム・硫黄電池の放電および充電を制御するための電池管理システムが提供される。

【0019】

好適には、本システムは放電および充電中の電池の電圧をモニターするための手段を備える。

【0020】

1つの実施形態では、電池の放電を終止するための手段は、電池の電圧が1.5～1.8V、好適には1.7～1.8V、例えば、約1.75Vとなる場合に放電を終止する。

【0021】

あるいはまたはさらに、電池の充電を終止するための手段は、電池の電圧が2.3～2.4Vとなる場合に充電を終止する。好適には、充電は約2.30～2.36V、より好適には、2.30～2.35V、またより好適には2.31～2.34V、例えば、2.33Vの電圧で終止される。

【0022】

本システムは、本システムをリチウム・硫黄電池に接続するための手段を備えてもよい。好適には、本システムはリチウム・硫黄電池を備える。

【0023】

好適な実施形態では、リチウム・硫黄電池は一定電流で電気エネルギーを供給することにより充電される。電流は30分～12時間、好適には8～10時間の範囲の時間で電池を充電するように供給してもよい。電流は0.1～3mA/cm²、好適には0.1～0.3mA/cm²の範囲の電流密度で供給してもよい。一定電流での充電の代替として、適切な容量に達するまで、リチウム・硫黄電池を一定電圧まで充電することも可能であり得る。

【0024】

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。電池は一般的にはアノード、カソード、電解質および、好適には、有利にはアノードとカソードとの間に配置してもよい、多孔質セパレータを備える。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してもよい。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。リチウム箔はリチウム金属またはリチウム金属合金で形成してもよい。

【0025】

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してもよい。

【0026】

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

10

20

30

40

50

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、これを所望の形態に切断してカソードを形成してもよい。セパレータは、カソード上に配置してもよく、リチウムアノードはセパレータ上に配置してもよい。電解質を次に組立電池中に導入し、カソードおよびセパレータを湿潤させてもよい。

【0027】

電気活性硫黄材料は、硫黄元素、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からなってもよい。好適には、硫黄元素が用いられる。

【0028】

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。

10

【0029】

電気活性硫黄材料(例えば硫黄元素)の導電性材料(例えば炭素)に対する重量比は、1~30:1、好適には2~8:1、より好適には5~7:1であってもよい。

【0030】

電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物は、粒子状混合物であってもよい。混合物は、50nm~20ミクロン、好適には100nm~5ミクロンの平均粒径を有してもよい。

20

【0031】

電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物(すなわち電気活性層)は、任意でバインダーを含んでもよい。適切なバインダーは、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、メタクリレート(例えばUV硬化性メタクリレート)、およびジビニルエステル(例えば熱硬化性ジビニルエステル)の少なくとも1つから形成してもよい。

【0032】

上述したように、電気化学電池のカソードは、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物と接触した集電体をさらに備えてもよい。例えば、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物は、集電体上に堆積される。セパレータも、電気化学電池のアノードとカソードとの間に堆積される。例えば、セパレータは、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物と接触してもよく、ひいては集電体と接触する。

30

【0033】

適切な集電体は、金属または金属合金で形成される箔、シートまたはメッシュのような、金属基板を含む。好適な実施形態では、集電体はアルミニウム箔である。

【0034】

セパレータは、電池の電極間で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であってもよい。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。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。

40

【0035】

好適には、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つの有機溶剤を有する。適切なりチウム塩は、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およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)の少なくとも1つを含む。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。

【0036】

50

適切な有機溶剤は、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、ならびにスルホンおよび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

【0037】

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。

【0038】

電解質中のリチウム塩の濃度は、好適には $0.1 \sim 5 \text{ M}$ 、より好適には $0.5 \sim 3 \text{ M}$ 、例えば、 1 M 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、 $95 \sim 99\%$ の濃度で存在する。

【0039】

1つの実施形態では、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。

20

【0040】

電気活性硫黄材料および導電性材料の総量に対する電解質の重量比は、 $1 \sim 15 : 1$ 、好適には $2 \sim 9 : 1$ 、より好適には $6 \sim 8 : 1$ である。

【実施例】

【0041】

図1は、 2.45 V の固定電圧まで充電し、 1.5 V の固定電圧まで放電することにより循環されるリチウム-硫黄電池の充電-放電曲線を示す。

【0042】

図2は、本発明のある実施形態に従って 2.33 V まで不完全に充電し、 1.75 V まで不完全に放電することにより循環されるリチウム-硫黄電池の充電-放電曲線を示す。両電池は同じ方法で同じ仕様に製造された。図面からわかるように、容量低下の割合は本発明に従って電池を循環することにより低減される。

30

【0043】

次の実施例では、約 2.45 V の OCV (開回路電圧) を有する実質的に同じリチウム-硫黄パウチ型電池が用いられた。

【0044】

各電池には、 $C/5$ で電池を放電するステップを含むプレ循環レジームの後、それぞれ、 $1.5 \sim 2.45 \text{ V}$ の電圧範囲を用いて理論的な容量の 70% に基づき、 $C/5$ 放電および $C/10$ 充電での充電/放電サイクルを3回行った。

40

【0045】

すべての充電/放電半サイクルは、それぞれ、 $C/10$ および $C/5$ レートで行われる。

【0046】

次の放電-充電電圧を試験した：

$1.75 \text{ V} \sim 2.45 \text{ V}$ (図3)

$1.95 \text{ V} \sim 2.45 \text{ V}$ (図4)

$1.5 \text{ V} \sim 2.4 \text{ V}$ (図5)

$1.95 \text{ V} \sim 2.4 \text{ V}$ (図6)

$1.5 \text{ V} \sim 2.33 \text{ V}$ (図7)

50

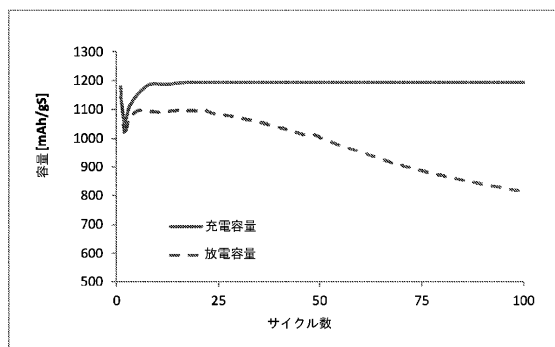
1.75 V ~ 2.33 V (図 8)

1.75 V ~ 2.25 V (図 9)

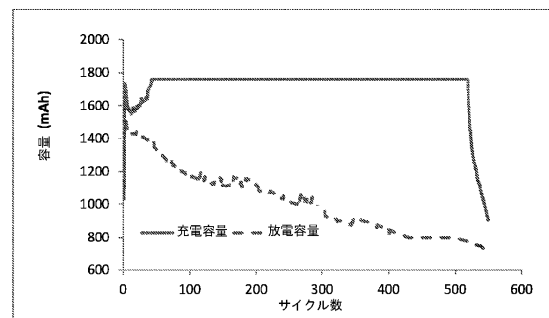
【0047】

図 5、6、7 および 8 と図 3、4 および 9 との比較からわかるように、容量低下の割合は本発明に従って電池を循環することにより低減される。とくに、電池を 2.33 V まで充電することにより、サイクル寿命の顕著な向上が見られる。これらの向上は、電池が 2.45 V まで完全に充電される場合 (図 3 および 4 参照) または 2.25 V と充電不足となる場合 (図 9 参照) には達成されない。

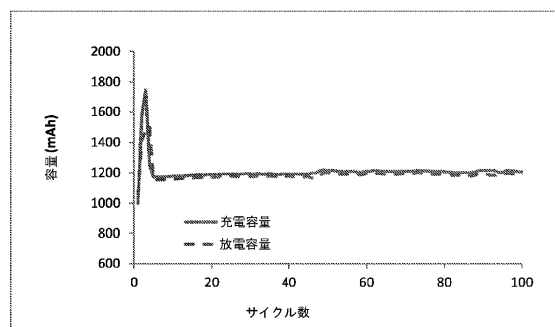
【図 1】



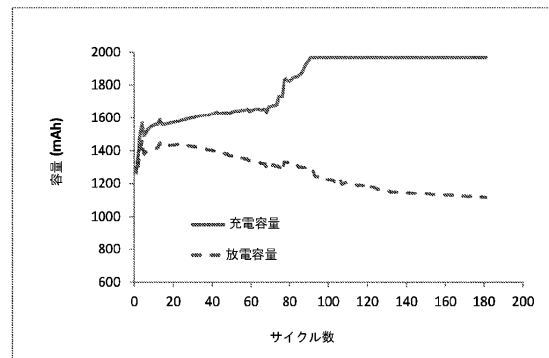
【図 3】



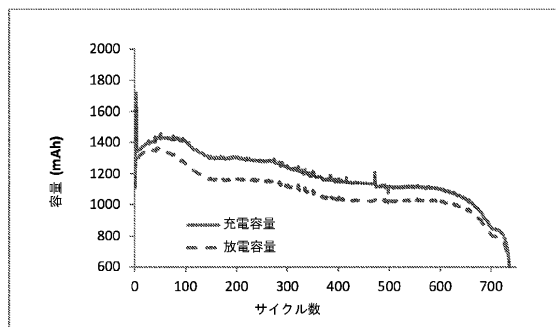
【図 2】



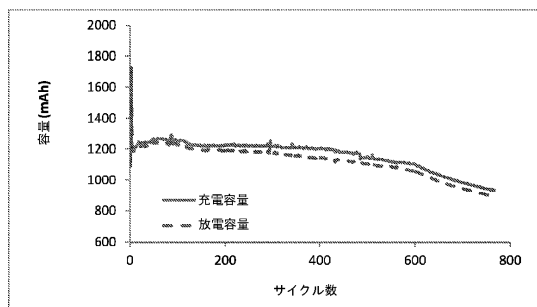
【図 4】



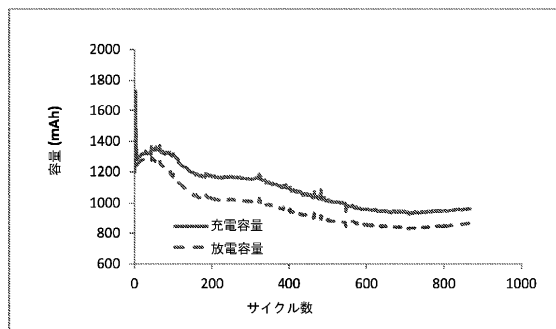
【図 5】



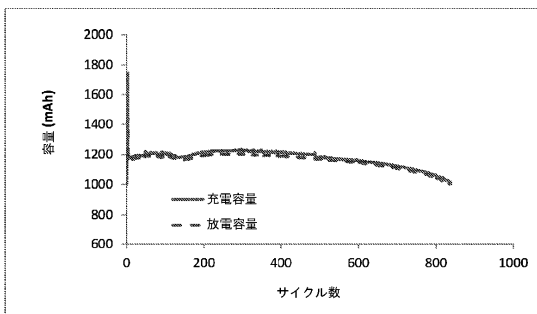
【図 7】



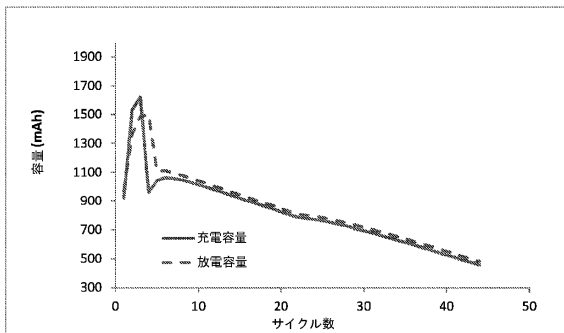
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(56)参考文献 特表2007-518231(JP,A)
特開2013-042598(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0222768(US,A1)
特表2009-530796(JP,A)
特表2003-518713(JP,A)
特開2005-108438(JP,A)
特開2001-045668(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 10/42-10/48