

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2022-517656  
(P2022-517656A)

(43)公表日 令和4年3月9日(2022.3.9)

(51)Int.Cl.		F I				テーマコード(参考)
H O 1 M	10/0569	(2010.01)	H O 1 M	10/0569		5 H O 1 7
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	5 H O 2 1
H O 1 M	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	5 H O 2 9
H O 1 M	10/0568	(2010.01)	H O 1 M	10/0568		5 H O 5 0
H O 1 M	4/66	(2006.01)	H O 1 M	4/66	A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く						

(21)出願番号	特願2021-541536(P2021-541536)	(71)出願人	520483718
(86)(22)出願日	令和2年1月14日(2020.1.14)		スイエ ソシエテ アノニム
(85)翻訳文提出日	令和3年9月2日(2021.9.2)		スイス国, 6 3 3 1 ヒューネンベルク,
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/050821		ベツシュ 8 0 アー
(87)国際公開番号	W02020/148285	(74)代理人	100099759
(87)国際公開日	令和2年7月23日(2020.7.23)		弁理士 青木 篤
(31)優先権主張番号	62/793,474	(74)代理人	100123582
(32)優先日	平成31年1月17日(2019.1.17)		弁理士 三橋 真二
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74)代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74)代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】低溶媒和電解質を有するL i S電池

(57)【要約】

低溶媒和電解質を有するL i S電池。硫黄1 m g当たり2  $\mu$  l未満の量の低溶媒和電解質を有するリチウム硫黄電池。電解質は、ジオキソラン及びヘキシルメチルエーテル、並びにL i塩、例えばL i T S F iを含む。電解質は、硝酸リチウム(L i N O<sub>3</sub>)を含まない。

【選択図】図5

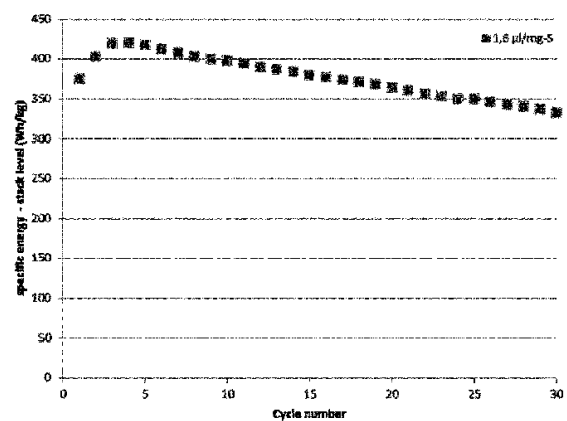


FIG. 5

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

負極リチウム電極、  
硫黄を含有する細孔を有する導電性多細孔質炭素マトリックスを含む、正極硫黄電極、  
前記硫黄電極に隣接する集電体、  
前記リチウム電極と前記硫黄電極との間に配置されているセパレータ、及び  
前記電極間で  $\text{Li}$  イオンを搬送するために前記電極間に配置されている電解質、  
を含み、  
前記電解質は、ヘキシルメチルエーテル (HME)、1, 3 ジオキソラン (DOL)、及び  
リチウム塩を含み、前記電極間の前記電解質が、硫黄  $1 \text{ mg}$  当たり  $2 \mu \text{ l}$  未満の量で提  
供されている、  
電気化学セル、  
を含む電池。

10

## 【請求項 2】

HME と DOL との比が  $2 : 1 \sim 1 : 2$  の範囲である、請求項 1 に記載の電池。

## 【請求項 3】

前記  $\text{Li}$  塩が、ビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドリチウム塩 ( $\text{Li TFSI}$ )  
である、請求項 1 又は 2 に記載の電池。

## 【請求項 4】

前記電解質中のリチウム塩が、 $1 \text{ M} \sim 4 \text{ M}$  の範囲のモル濃度を有する、請求項 3 に記載の  
電池。

20

## 【請求項 5】

前記電解質は、前記電池の充電及び放電中に利用可能な多硫化物の一部分のみを溶解する  
ように構成され、前記一部分は  $5 \%$  未満である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電  
池。

## 【請求項 6】

前記電気化学セルのエネルギー密度は、 $0.1 \text{ C}$  の充電レートで充放電されたときに、少  
なくとも 5 サイクルでは  $400 \text{ Wh/kg}$  より高く、かつ少なくとも 20 サイクルでは  $350 \text{ Wh/kg}$  より高い、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の電池。

30

## 【請求項 7】

前記正極電極の質量濃度が  $0.55 \text{ g/cm}^3$  よりも高い、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項  
に記載の電池。

## 【請求項 8】

多孔質炭素マトリックス中の細孔は、細孔容積の少なくとも  $50 \%$  が、 $0.1 \text{ ミクロン}$  未  
満の平均細孔直径を有する細孔によって定義される細孔容積を有する細孔を含んでいる、  
請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 9】

前記電池は、前記電池の充電中に、前記電極の活性表面に垂直な方向に前記電気化学セル  
に力を加えるように構成され、配置され、前記力は、 $10 \sim 50 \text{ N/cm}^2$  である、請求  
項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電池。

40

## 【請求項 10】

前記集電体は、穿孔を有する穿孔金属シートであり、前記穿孔は、合計で、前記金属シー  
トの一方の側の面積の  $50 \%$  を超える面積を有し、前記正極電極は、前記集電体に強固に  
結合されて、電極/集電体シートユニットを形成している、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項  
に記載の電池。

## 【請求項 11】

前記電池は、前記集電体を共有する 2 つの隣接するセルを有する積層体として配置されて  
いる複数の電気化学セルを含み、前記集電体は、前記硫黄電極と、隣接するセルの更なる  
同一の前記硫黄電極との間に挟まれている、請求項 10 に記載の電池。

## 【請求項 12】

50

前記セパレータは、カソードとセパレータの組み合わせを提供するための多孔質硫黄含有多孔質炭素マトリックスのコーティングを含み、そのような組み合わせのそれぞれ2つが、カソード側が前記集電体に面しかつ前記集電体に固定されている状態で、1つの前記集電体を挟み、前記組み合わせが、前記集電体の前記穿孔を通して延在することによって互いに固定される、請求項11に記載の電池。

【請求項13】

前記積層体は、 $10 \sim 50 \text{ N/cm}^2$ の力によって加圧される、請求項1～12のいずれか一項に記載の電池。

【請求項14】

前記電解液は、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) を含まない、請求項1～13のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒和が少ない電解質を有するリチウム硫黄 ( $\text{LiS}$ ) 電池に関する。

【背景技術】

【0002】

液体を有するリチウム硫黄 ( $\text{LiS}$ ) 電池セルでは、電気化学的に活性な硫黄、特に多硫化物 ( $\text{polysulfides}$ ) の大部分が電解質に溶解されている電解質を使用することが一般的な手法である。

【0003】

例は、Sion Powerに譲渡されたUS7354680に開示されており、特に、1,3-ジオキソラン ( $\text{DOL}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ) のような非環状エーテル、ジメトキシエタン ( $\text{DME}$ ) のような環状エーテル、並びに、例えば  $\text{LiTFSI}$  と呼ばれる  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩) のようなリチウム塩を含む電解質を開示している。また、電解質は、添加剤として硝酸リチウム  $\text{LiNO}_3$  を含有する。後者の添加剤は、概して、多硫化物の移動によって電池の性能が急速に低下するのを防止すると考えられている。しかしながら、ガスの生成が、この技術の問題の1つである。

【0004】

代替的なアプローチは、電気化学的に活性な硫黄がほんのわずかしかな溶解しない低溶媒和電解質を含む。電池用の電解質の一般的な技術において、用語「低溶媒和」は、低量の利用可能な多硫化物しか溶解しない電解質についての用語「溶媒和が少ない」と一緒に使用される。

【0005】

多硫化物を溶解するために大きな量を必要としないので、より少ない量の電解質を使用することができ、これは、ひいては、セルの全体重量を減少させ、したがって、対応してエネルギー密度を増加させる可能性を有する。

【0006】

この課題は、Cheng, Curtis, Zavadil, Gewirth, Shao、及びGallagherによって2016年に発行され、インターネット<http://pubs.acs.org/journal/aelccp>で入手可能な論文「Sparsingly Solvating Electrolytes for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries」で論じられている。この論文では、エネルギー密度に基づいてリチウムイオン技術と競合するためには硫黄1グラム当たり1mlに近い電解質の値が必要であることが説明されているが、この低い量は難しいと考えられている。

【0007】

更なる議論は、ACS中央科学で2017年にLee, Pang, Ha, Cheng, Sang-Don Han, Zavadil, Gallagher, Nazar及びBal

10

20

30

40

50

asubramanianが発行し、インターネット<http://pubs.acs.org/journal/acscii>で入手できる記事「Directing the Lithium-Sulfur Reaction Pathway via Sparingly Solvating Electrolytes for High Energy Density Batteries」に見られる。

【0008】

溶媒和が少ない電解質の例は、中国特許出願CN107681197A、CN108054350A、CN108281633A、及びCN108091835Aに開示されている。更なる例は、韓国語で書かれたWO2018/004110に開示されており、特に、環状エーテル、例えばDOLと、電解質用のグリコールエーテルとの混合物であり、それは、リチウム塩も含有する。

10

【0009】

溶媒和が少ない電解質の他の例は、Fraunhoferに付与されたドイツ特許出願DE102017209790.6及び対応する国際特許出願WO2018/224374に開示されている。これらの刊行物では、好ましい電解質は、ヘキシルメチルエーテル（HME）及び1,2-ジメトキシエタンを80:20の量比で含有する。HME及び更なるエーテルを有する電解質の他の例は、WO2018/224374に特に開示されていない。

【0010】

上記から明らかなように、溶媒和が少ない電解質が概して提案されており、それが少量であることが有利であることが認識されている。しかしながら、実用的な技術的解決策はまだ提案されていない。特に、電解質量が2ml/g以下の電気化学電池については、満足のいく技術的解決策は未だ見出されていない。

20

【発明の概要】

【0011】

従って、本発明の目的は、当該技術分野における改良を提供することである。特に、高エネルギー密度のLiS電池を提供することが目的である。更なる目的は、少量の溶媒和が少ない電解質、特に2ml/g電解質未満の電解質量を有する電気化学セルを提供することである。

【0012】

これらの目的は、以下により詳細に説明されるようなLiS電池セルによって達成される。特に、2ml/g未満の硫黄の電解質量でLiS電池構造が可能であることが実証されている。実験的には、400Wh/kgを超える高エネルギー密度を有する電気化学セルが、1.6ml/gという低い電解質量で得られた。ここで、電解質の相対量は、硫黄1g当たりの電解質ml (ml/g) で与えられ、これは単位 $\mu\text{l}/\text{mg}$ に等しい。

30

【0013】

用語「溶媒和が少ない」は、電池の充電及び放電の間に、利用可能な多硫化物のごく一部を溶解するように構成されている電解質に使用される。例えば、分率は5%未満、任意に2%未満である。

【0014】

電気化学セルは、以下のものを含む：

負極リチウム電極；

硫黄を含有する細孔を有する導電性多細孔質炭素マトリックスを含む、正極硫黄電極；

硫黄電極に隣接する集電体；

リチウム電極と硫黄電極との間に配置されているセパレータ；及び

電極間でLiイオンを搬送するために電極間に配置されている電解質。

【0015】

非極性非環状非フッ素化エーテル、特にヘキシルメチルエーテル（ $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ （HME））、及び極性エーテル、特に1,3-ジオキソラン（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ （DOL））を含む電解質で良好な結果が得られた。

40

50

## 【0016】

任意選択で、この混合物は、2 : 1 ~ 1 : 2 の範囲のHME : DOL間の量比で提供され、任意選択で、範囲は、終点が範囲に含まれないような開区間である。例えば、この範囲は、1.5 : 1 ~ 1 : 1.5、任意選択で約1 : 1、例えば1 : 1.2 ~ 1.2 : 1である。

## 【0017】

DOLに対するそのようなHMEの量は、上述のWO2018/224374に開示されているような、HMEと1, 2-ジメトキシエタンとの間の80 : 20の範囲からは程遠いことが注目される。また、WO2018/224374における非極性エーテルの極性非プロトン系有機溶媒に対する好ましい濃度比は、2 : 1を超え、更により好ましくは3 : 1を超え、特に3 : 1 ~ 9 : 1の範囲であることが指摘されている。WO2018/224374から、HMEの量は、極性非プロトン性有機溶媒の量よりも実質的に多く、むしろ複数倍多いはずであることが明らかである。これとは対照的に、これは、実験において等量が使用され、DOLよりも少ないHMEも可能である本発明においては必要ではない。

10

## 【0018】

有利には、リチウム塩、例えばLiTFSIとも呼ばれるLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩)も、有利には1 M ~ 4 Mのモル濃度で含有される。実験では、1.5 M濃度を使用した。

## 【0019】

このような電解質は、低溶媒和性である。例えば、電解質は、電池の充電及び放電中に利用可能な多硫化物の一部のみを溶解するように構成され、その一部は5 %未満又は2 %未満でさえある。

20

## 【0020】

このような電解質を用いて、Wh/kgに関して高いエネルギー密度を達成するために、電気化学セルが硫黄1 g当たり2 ml未満の電解質しか必要としないことが実験的に確認されている。

## 【0021】

特に、0.1 Cの充電レートで充放電した場合、電気化学電池のエネルギー密度は少なくとも5 サイクルでは400 Wh/kgより高く、かつ少なくとも20 サイクルでは350 Wh/kgより高いことが実験的に検証されている。

30

## 【0022】

有利には、正極硫黄電極の質量密度は、0.55 g/cm<sup>3</sup>よりも高く、例えば、0.6 g/cm<sup>3</sup>よりも高い。高い質量密度は、細孔が比較的小さいことを意味する。いくつかの実施形態では、多孔質炭素マトリックスは、細孔容積の少なくとも50 %が0.1 ミクロン未満の平均細孔直径を有する細孔によって定義される細孔容積を有する細孔を含む。カソード内部の電解質の量が最小限に抑えられるので、細孔が小さいことが有利である。また、圧力下での崩壊に対するカソード材料の安定性が最小化される。後者は、例えばセルの積層体の一部として、電気化学セルに圧力が加えられる場合、重要な態様である。

40

## 【0023】

細孔容積が小さいと、カソードの高重量密度化が可能である。実験では、0.6 g/cm<sup>3</sup>より大きいカソード質量密度が達成された。

## 【0024】

有利には、カソードの細孔容積は、0.25 ml/g ~ 0.45 ml/gの範囲、例えば0.3 ~ 0.4 ml/gの範囲である。いくつかの実施形態では、カソードの細孔容積は、0.35 ml/gであった。

## 【0025】

任意選択的に、電池は、電池の充電中に電極の活性表面に垂直な方向に、任意選択的にセル積層体である、電気化学セルに力を加えるように構成され、配置され、その力は10 ~ 50 N/cm<sup>2</sup>である。37 N/cm<sup>2</sup>の力の適用に成功した。

50

## 【0026】

いくつかの実施形態では、集電体が穿孔を有する穿孔されている金属シートであり、穿孔は合計で、金属シートの片側の面積の50%を超える面積、むしろ70%を超える面積、又は更に80%を超える面積を有する。実験では、集電体は、シートの約80%の面積を有する穿孔とともに使用された。

## 【0027】

任意に、正極は、集電体に強固に結合され、電極／集電体シートユニットを形成する。

## 【0028】

任意選択的に、電気化学セルから、集電体が前記硫黄電極と隣接するセルの更なる同一の硫黄電極との間に挟まれるように、集電体を共有する2つの隣接するセルを有する積層体として配置されている複数のこれらの電気化学セルを含む電池が構築される。

10

## 【0029】

効率的な二次電池のために、上記の電気化学セルの複数の、例えば、アノード、セパレータ、集電体、及びカソードの上記のタイプのサンドイッチ組み合わせの10、20、30又は40層で積層される。

## 【0030】

積層体に垂直な圧力、例えば、 $10 \sim 50 \text{ N/cm}^2$ の範囲、任意で $20 \sim 50 \text{ N/cm}^2$ の範囲の圧力を与えることは、実験的に有利であることが分かっている。

$37 \text{ N/cm}^2$ の力の適用に成功した。

## 【0031】

典型的には、積層体は包装セルで提供される。

20

## 【0032】

有用なセパレータ材料は、ポリエチレン(PE)又はポリプロピレン(PP)フィルムであり、穿孔を通る電解質の流れのためにフィルムを横切る穿孔を有する。このようなフィルムは、Celgard(登録商標)社から入手可能である(www.Celgard.com参照)。

## 【0033】

積層体のいくつかの実用的な実施形態では、セパレータは、カソードとセパレータの組合せを提供するための多孔質硫黄含有多孔質炭素マトリックスのコーティングを含み、そのような組合せのそれぞれ2つは1つの集電体を挟み、2つの組合せのカソード側が集電体に面し、集電体に固定される。任意選択で、組合せは、集電体の穿孔を通して延在することによって互いに固定される。

30

## 【0034】

代替の実施形態では、カソード炭素及び硫黄材料は、例えば、カソード材料中に一体化されている導電性ナノ粒子を有することによって、導電性である。1つの可能性は、カーボンナノチューブ(CNT)及び硫黄粒子を、任意にカーボンプラックも含有する複合体にホットプレスすることによって提供されるカソードである。この場合、カソードは、硫黄カソードの端部で電流を電気コネクタに伝導し、金属集電体を回避することができる。例えば、CNTの平均直径は、 $5 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲である。

40

## 【0035】

特に、その高い性能にもかかわらず、電気化学セルのための添加剤として硝酸リチウム $\text{LiNO}_3$ を使用する必要がないことが認識される。

## 【0036】

電解質は、典型的には流体である。あるいは、電解質は、ゲル又は固体として提供される。

## 【0037】

態様

以下では、本発明のいくつかの態様を相互関係で説明する：

## 【0038】

態様1

50

負極リチウム電極、  
硫黄を含有する細孔を有する導電性多細孔質炭素マトリックスを含む、正極硫黄電極、  
前記硫黄電極に隣接する集電体、  
前記リチウム電極と前記硫黄電極との間に配置されているセパレータ、及び  
前記電極間で $\text{Li}$ イオンを搬送するために前記電極間に配置されている電解質、  
を含む、  
電気化学セルを有する、  
電池。

例えば、前記電解質は、低溶媒和性である。それは、任意選択で、前記電池の充電及び放電中に利用可能な多硫化物の一部のみを溶解するように構成され、その一部は、5%未満である。

【0039】

態様2

前記電極間の前記電解質は、硫黄1mg当たり $2\mu\text{l}$ 未満の量で提供される、態様1に記載の電池。

【0040】

態様3

前記電解質は、非極性、非環状、非フッ素化エーテル、及び極性エーテル、並びに $\text{Li}$ 塩を含む、態様1又は2に記載の電池。

【0041】

態様4

前記電解質は、非極性、非環状、非フッ素化エーテル及び極性エーテルを、2:1~1:2の範囲の比率で、並びに $\text{Li}$ 塩を1M~4Mの範囲のモル濃度で含む、態様3に記載の電池。

【0042】

態様5

前記極性エーテルは、1,3ジオキソラン、DOLであり、前記非極性エーテルは、ヘキシルメチルエーテル、HMEである、態様3又は4に記載の電池。

【0043】

態様6

前記 $\text{Li}$ 塩は、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩、 $\text{LiTFSI}$ である、上記態様5のいずれかに記載の電池。

【0044】

態様7

前記電気化学セルのエネルギー密度が、0.1Cの充電レートで充電及び放電されたときに、少なくとも5サイクルでは $400\text{Wh/kg}$ より高く、かつ少なくとも20サイクルでは $350\text{Wh/kg}$ より高い、態様1~6のいずれか1つに記載の電池。

【0045】

態様8

前記正極電極の質量濃度は、 $0.5\text{g/cm}^3$ よりも高い、態様1~7のいずれか1つに記載の電池。

【0046】

態様9

前記多孔質炭素マトリックス中の細孔は、細孔容積の少なくとも50%が、0.1ミクロン未満の平均細孔直径を有する細孔によって定義される細孔容積を有する細孔を含んでいる、態様1~8のいずれか一つに記載の電池。

【0047】

態様10

前記電池は、前記電池の充電中に、前記電極の活性表面に垂直な方向に前記電気化学セルに力を加えるように構成され、配置され、前記力は、 $10\sim50\text{N/cm}^2$ である、態様

10

20

30

40

50

1～9のいずれか1つに記載の電池。

【0048】

態様11

前記集電体は、穿孔を有する穿孔金属シートであって、前記穿孔は、前記金属シートの片側の面積の50%を超える面積を有し、前記正極電極は、前記集電体に強固に結合されて、電極／集電体シートユニットを形成している、態様1～10のいずれか1つに記載の電池。

【0049】

態様12

前記電池は、前記集電体を共有する2つの隣接するセルを有する積層体として配置されている複数の電気化学セルを含み、前記集電体は、前記硫黄電極と、隣接するセルの更なる同一の硫黄電極との間に挟まれる、態様1～11のいずれか1つに記載の電池。

10

【0050】

態様13

前記セパレータは、カソードとセパレータとの組合せを提供するための前記多孔質硫黄含有多孔質炭素マトリックスのコーティングを含み、その組合せの各2つは、前記カソード側が前記集電体に面し、前記集電体に固定されている状態で1つの集電体を挟み、前記組合せは、前記集電体の前記穿孔を通して延びることによって互いに固定される、態様12に記載の電池。

【0051】

20

態様14

20～50N/cm<sup>2</sup>の力によって積層体が加圧される、態様1～13のいずれか1つに記載の電池。

【図面の簡単な説明】

【0052】

本発明は、図面を参照してより詳細に説明される。

【0053】

【図1】図1は、電気化学セルの原理図である。

【図2】図2は、実験に使用した、積層体されている電気化学セルの概略図である。

【図3】図3は、グリッドを形成するために穿孔されている集電体を示す図である。

30

【図4】図4は、硫黄1g当たり2～2.5mlの電解質についての実験結果におけるエネルギー密度を示す。

【図5】図5は、1.6ml/gについての実験結果におけるエネルギー密度を示す。

【発明を実施するための形態】

【0054】

電気化学セルは、以下のものを含む：

負極リチウム電極；

正極硫黄電極；硫黄電極は、硫黄を含有する細孔を有する導電性多細孔質炭素マトリックスを含む；

40

硫黄電極に隣接する集電体；

リチウム電極と硫黄電極との間に配置されているセパレータ；

セパレータと電極間のLiイオン輸送のために各電極との間に配置されている電解質。

【0055】

実験で使用されている成分は、以下でより詳細に説明され、ここで、電極間の電解質が硫黄1mg当たり2μl未満の量で提供される。

【0056】

電池用の電気化学セルは、硝酸リチウム、LiNO<sub>3</sub>を含まない。

【0057】

実験では、厚さ50μmのリチウム(Li)金属箔からなるアノードを使用した。特定のセルでは、サイズは71mm×46mmであった。

50



## 【0058】

厚さ10マイクロメートル、サイズ7×20mmの銅箔を、リチウムアノードへの電氣的接続のためのタブとして用いた。固定のために、銅をLi箔に押し付けた。しかしながら、代替的に、電氣的接触は、例えば、Li箔に溶接された又は他の方法で結合されたニッケルタブによって、Li金属表面に直接形成することができる。

## 【0059】

硫黄カソード、セパレータ、及び集電体は、図1の原理図に示される層状構造として提供された。集電体は、電気化学セルの積層体内にサンドイッチ構造の中心層を形成する。カソード硫黄材料は、セパレータ箔によって支持される。カソード／セパレータ二重層は、集電体の反対側に設けられ、リチウムアノード層の間に挟まれている。

10

## 【0060】

実験では、より良好な分離のために、図2に示すように二重セパレータ構造を使用した。

## 【0061】

集電体は、厚さ12マイクロメートルの穿孔アルミニウム箔として設けた。箔の質量は、集電体をグリッドとして設けることによって低減され、図3を参照、アルミニウム箔全体に開口部が分布していた。集電体の面積の約80%は開口部であり、アルミニウム材料は面積の20%しか残さなかった。

## 【0062】

集電体は、炭素のプライマーコーティングを含み、コーティングは、マイクロメートルのオーダーの厚さを有する。

20

## 【0063】

厚さ5マイクロメートルの多孔質ポリエチレンセパレータ箔を提供した。マイクロは、20～200nmの範囲のサイズを有していた。

## 【0064】

硫黄電極は、硫黄を含有する細孔を有する導電性多孔質炭素マトリックスを含む。多孔質カーボンブラック粒子(Printex(商標))に硫黄を1:2の重量分布で浸透させた。浸透は、カーボンブラック粒子とマイクロメートルサイズの硫黄粒子との混合物を用意し、冷却前に乾燥条件下で複合体を155℃に30分間加熱することによって行った。これにより、硫黄が細孔内に均質に分配された。次に、この複合体を、数マイクロメートルの範囲のサイズを有する炭素／硫黄複合体粒子に粉碎した。

30

## 【0065】

得られた粒子を水に懸濁させ、バインダを加えた。バインダは、等重量のカルボキシメチルセルロース(CMC)とスチレン-ブタジエンゴム(SBR)から成っていた。水とは別に、水性懸濁液は、60%の硫黄、60%の硫黄が注入された30%のカーボンブラック、及び10%のCMC/SBRバインダを含有していた。相対量は重量である。

## 【0066】

有利には、細孔は小さい。例えば、細孔容積の少なくとも50%は、0.1ミクロン未満の平均細孔直径を有する細孔によって定義される。このような小さな細孔容積により、約0.65g/cm<sup>3</sup>のカソード質量密度が達成された。実験に関して、カソードの細孔容積は、0.35ml/gであった。これは、少量の電解質のみがカソードの空隙内に含まれることを意味する。残りの電解質は、電極間に配置される。

40

## 【0067】

代替として、カソードの電気伝導率を増加させるために、カソードは、カーボンナノチューブ(CNT)、例えば多層カーボンナノチューブMWCNTを含有する。重量パーセンテージは、有利には5～20%の範囲、例えば10%である。パーセンテージは、対応するパーセンテージの炭素黒色又は炭素黒色とバインダの一部との両方を代用する。例えば、硫黄:カーボンブラック:CNT:バインダの重量比は、60:25:10:5である。

。

## 【0068】

バインダを有する水性懸濁液を、ドクターブレードによってセパレータ上にかき取り、こ

50

こでセパレータは、カソード材料のための支持体として作用する。2～10マイクロメートルの範囲で良好な層厚を実験的に見出した。本明細書に具体的に報告されている実験では、厚さは5マイクロメートルであった。

【0069】

図2に示すように、被覆されたセパレータを集電体の両側に取り付けた。コーティングされたセパレータを集電体の周りに折り畳み、それを結合のために集電体上に押し付けることにおいて、実験的に良好な実用的方法が見出された。集電体のカーボンプライマーコーティングは、集電体に対するカソードの接着性を改善することが実験的に見出された。

【0070】

電解質は、カソードマトリックスの細孔を部分的に充填し、電極間のLiイオンの輸送のために電極間の体積を充填する。硫黄に関して、電解質は、溶媒和が少ないか又は非溶媒和性であるタイプのものである。実験のために、電解質は、ヘキシルメチルエーテル（HME）と1,3ジオキソラン（DOL）との量比9：1のブレンドのLiTFSIの1.5モル溶液であった。

【0071】

実験は、図4に示すように、電解質の相対量 $2\mu\text{l}/\text{mg}$ （ $=2\text{ml}/\text{g}$ ）並びに2.2及び $2.5\mu\text{l}/\text{mg}$ を用いて、異なる温度で最初に行った。

【0072】

2～ $2.5\text{ml}/\text{g}$ の範囲の驚くほど安定した性能によって促進されて、 $1.6\text{ml}/\text{g}$ で更なる実験が行われた。

【0073】

図5は、セル積層体内の30℃での単一の電気化学セルで測定されたエネルギー密度を示し、セルは、単一セルの重量に包装材料の重量が含まれていない上記の仕様を有する。初期起動サイクル後7サイクルにわたり、密度は $400\text{Wh}/\text{kg}$ 以上であるように見える。完全な放電が10時間かかるような、1時間当たりの容量放電の1/10である0.1Cの充電レートで充電及び放電した場合に、20サイクルにわたり、エネルギー密度は $350\text{Wh}/\text{kg}$ 以上と測定され、30サイクル以上で $300\text{Wh}/\text{kg}$ 以上残存した。放電は、1.5Vのカットオフ電圧基準に達するまで行った。

【0074】

以下の表は、硫黄含有量に対する電解質 $1.6\text{ml}/\text{g}$ を含有するこのようなセルの重量分布に関する仕様を列挙する。

【0075】

【表1】

表1

組成物	質量（g）	相対質量%
硫黄	0.54	18.9
炭素+バインダ	0.36	12.6
電解質	0.93	32.5
アルミニウム	0.13	4.5
銅	0.08	2.8
リチウム	0.52	18.2
セパレータ	0.30	10.5
合計	2.86	100%

10

20

30

40

50

【0076】

効率的な二次電池のために、上記の電気化学セルの複数は例えば、アノード、セパレータ、集電体、及びカソードの上記のタイプのサンドイッチ組み合わせの10、20、30又は40層が積層される。

【0077】

実験的に、例えば20～50 N/cm<sup>2</sup>の圧力を積層体に加えることが有利であることが判明した。実験では、37 N/cm<sup>2</sup>の圧力を適用した。

【図1】

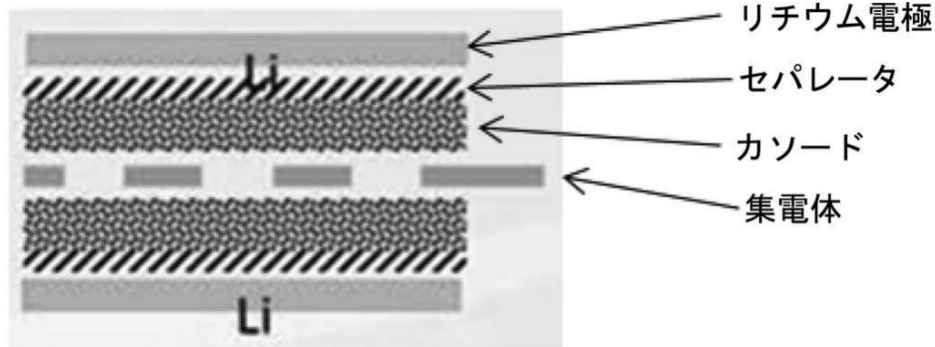


FIG. 1

【図2】

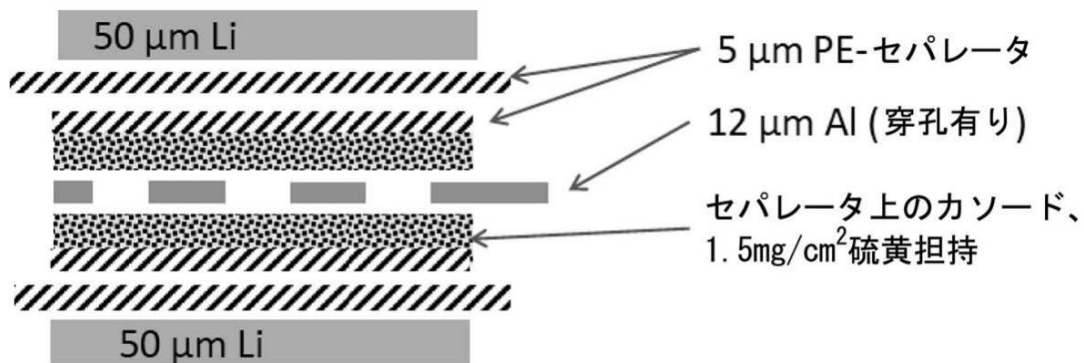


FIG. 2

【図 3】

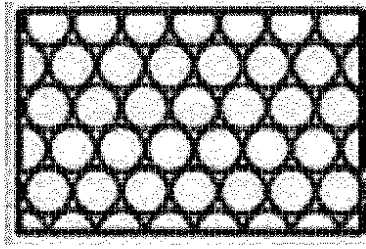


FIG. 3

10

20

30

40

50

【図 4】

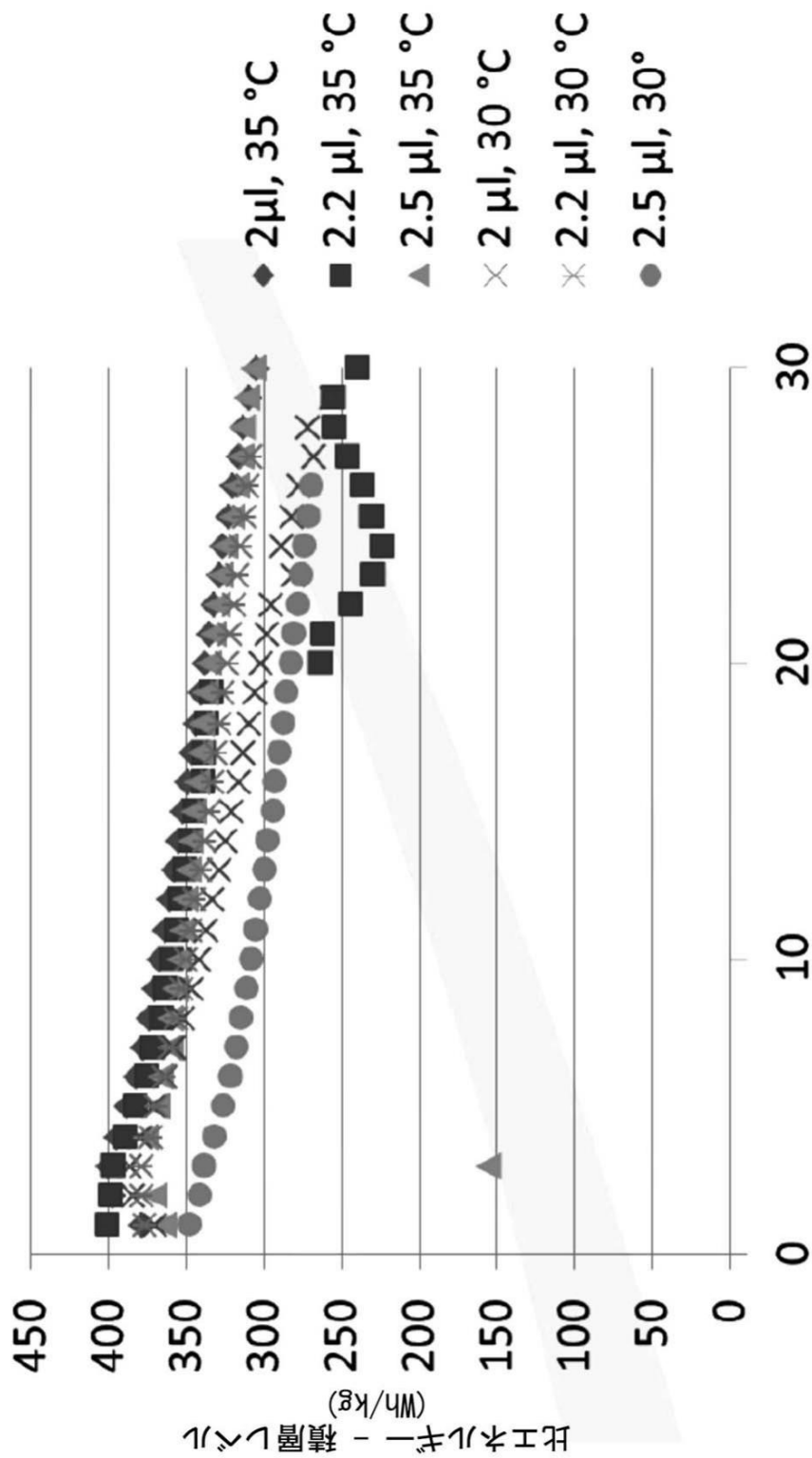


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

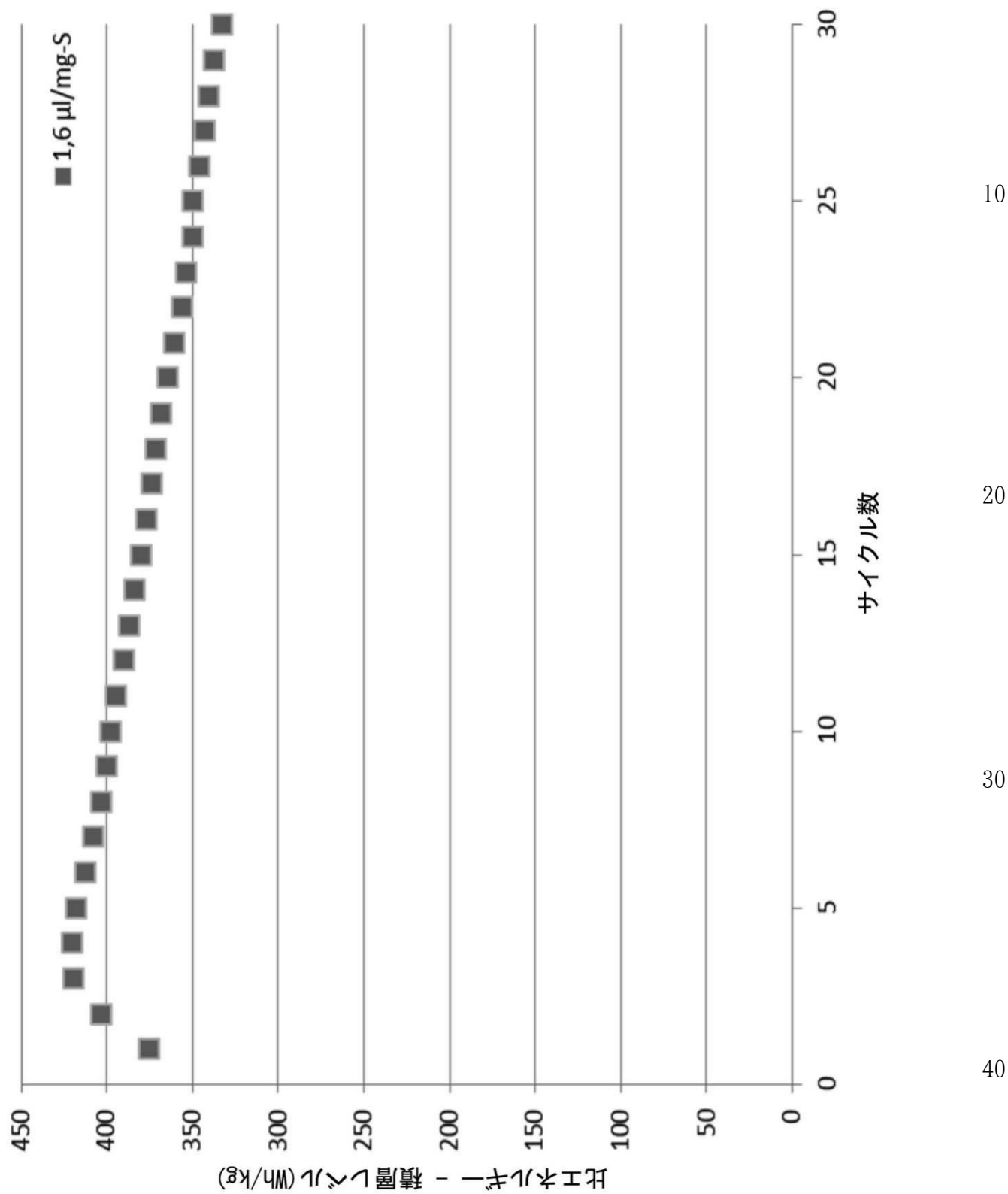


FIG. 5

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2020/050821

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M10/052 H01M10/0568 H01M10/0569 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHENG CURTIS ZAVADIL GEWIRTH SHAOGALLAGHER: "Sparingly Solvating Electrolytes for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries", ACS Energy Letters, 2016, XP002797695, Retrieved from the Internet: URL: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acseenergylett.6b00194">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acseenergylett.6b00194</a> cited in the application the whole document	1-14
A	WO 2018/224374 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13 December 2018 (2018-12-13) cited in the application the whole document	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  17 February 2020		Date of mailing of the international search report  24/03/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Götz, Heide

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2020/050821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HYUNG SUN KIM ET AL: "The cycling performances of lithium-sulfur batteries in TEGDME/DOL containing LiNO<sub>3</sub> additive", IONICS, vol. 19, no. 12, 30 December 2013 (2013-12-30), pages 1795-1802, XP055448062, DE ISSN: 0947-7047, DOI: 10.1007/s11581-013-0943-9 the whole document</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>WEIKUN WANG ET AL: "The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with LiClO<sub>4</sub> DOL/DME electrolyte", JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 40, no. 2, 1 September 2009 (2009-09-01), pages 321-325, XP019769854, ISSN: 1572-8838 the whole document</p> <p>-----</p>	1-14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2020/050821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 2018224374 A1	13-12-2018	DE 102017209790 A1 W0 2018224374 A1	13-12-2018 13-12-2018
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
<i>H O 1 M 10/052 (2010.01)</i>	H O 1 M	10/052		
<i>H O 1 M 4/134 (2010.01)</i>	H O 1 M	4/134		
<i>H O 1 M 50/46 (2021.01)</i>	H O 1 M	50/46		

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100208225

弁理士 青木 修二郎

(72)発明者 ミッケル ベスタガード フランセン

アメリカ合衆国, カリフォルニア, ティブロン, パラダイス ドライブ 2495

(72)発明者 デイビッド キム

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87058, サンタフェ, カミノ アコート 121ビー

(72)発明者 ホルガー アルトゥス

ドイツ連邦共和国, 01309 ドレスデン, ベルクマンシュトラッセ 29

(72)発明者 パウル ヘルテル

ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデン, バウツナー シュトラッセ 15

(72)発明者 トーマス アーベントロート

ドイツ連邦共和国, 01217 ドレスデン, フランツェンシューシュトラッセ 8 ベー

(72)発明者 ズザネ ドルフラー

ドイツ連邦共和国, 01309 ドレスデン, ベルクマンシュトラッセ 45

(72)発明者 ベンヤミン シューム

ドイツ連邦共和国, 01307 ドレスデン, ノイバートシュトラッセ 21

(72)発明者 シュテファン カスケル

ドイツ連邦共和国, 01159 ドレスデン, ハイニツヒェナー シュトラッセ 26

(72)発明者 クリスティーネ ベラー

ドイツ連邦共和国, 01097 ドレスデン, ルドルフシュトラッセ 6

Fターム(参考) 5H017 AA03 BB06 DD08 EE01 HH01 HH07 HH10

5H021 BB12 CC04 EE21 HH00 HH01 HH03

5H029 AJ03 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 BJ12 CJ03 DJ07 DJ08

DJ14 EJ01 EJ04 HJ00 HJ02 HJ04 HJ07 HJ10 HJ19

5H050 AA08 BA15 CA11 CB12 DA04 DA10 DA13 EA08 EA22 FA02

FA15 GA03 HA00 HA02 HA04 HA07 HA10 HA19