

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-515271

(P2017-515271A)

(43) 公表日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 1 1
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K	5 H O 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 2/02 Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-563057 (P2016-563057)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月15日 (2016.12.15)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/057312		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02015/158557		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成27年10月22日 (2015.10.22)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	61/980,074		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成26年4月16日 (2014.4.16)	(72) 発明者	クリシュ, イェルン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドイツ、69214 エッペルハイム、グレンツヘーファー シュトラーセ 23
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 静水圧にさらされる電気化学セル

(57) 【要約】

本発明は、第一構成要素(A)として、圧力容器(A)、及び前記圧力容器(A)の内部にある第二構成要素(B)として、少なくとも1種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも1個のカソードを含む少なくとも1個の電気化学セル(B)を含む電池であって、前記圧力容器(A)が、前記圧力容器の内部に0.2MPa(2bar)~20MPa(200bar)の範囲の圧力を発生させるために、圧媒体(C)で満たされ得る、又は満たされる電池に関連する。

本発明はまた、電気化学セル(B)を作動させる方法であって、前記電気化学セル(B)が、0.2MPa(2bar)~20MPa(200bar)の範囲の静水圧にさらされる方法に関連する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 圧力容器 (A)、並びに

(B) 前記圧力容器 (A) の内部に、

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a)、

(B 1 - b) 少なくとも 1 個のアノード (B 1 - b)、

(B 1 - c) 少なくとも 1 個のセパレーター (B 1 - c)、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも 1 種の溶媒 (B 1 - d 1)、及び

(B 1 - d 2) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)

を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d)

を含む部品 (B 1)、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)

を含む少なくとも 1 個の電気化学セル (B) を含む電池であって、

前記圧力容器 (A) が、前記圧力容器の内部に 0.2 MPa (2 bar) ~ 20 MPa (200 bar) の範囲の圧力を発生させるために、圧媒体 (C) で満たされ得る、又は満たされる電池。

【請求項 2】

圧力容器 (A) が、入口及び出口を含むか、又は含んでいて、それを通じて圧媒体 (C) が、前記圧力容器 (A) の中に充填され得るか、又は排出され得る請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記圧媒体 (C) が、気体、又は液体の非導電性化合物である請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

圧力容器 (A) 及び / 又はケース (B 2) が、部品 (B 1) を密に取り囲む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 5】

ケース (B 2) が、可とう性材料製である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 6】

ケース (B 2) が、密封されている請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

前記カソード (B 1 - a) の電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 8】

アノード (B 1 - b) が、リチウムを含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 9】

前記溶媒 (B 1 - d 1) が、40 で液体であり、ポリマー、環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタール、非環状又は環状スルホン、非環状又は環状スルホアミド、及び環状又は非環状有機カーボネートから選択される請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 10】

前記アルカリ金属塩 (B 1 - d 2) が、リチウム塩である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 11】

部品 (B 1) の前記カソード (B 1 - a) に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物 (B 1 - d) の総質量に対する質量比が、0.05 ~ 1 の範囲である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電池。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 個の電池を含むデバイス。

【請求項 1 3】

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a)、

(B 1 - b) 少なくとも 1 個のアノード (B 1 - b)、

(B 1 - c) 少なくとも 1 個のセパレーター (B 1 - c)、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも 1 種の溶媒 (B 1 - d 1)、及び

(B 1 - d 2) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)

を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d)

を含む部品 (B 1)、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)

を含む電気化学セル (B) を作動させる方法であって、

前記電気化学セル (B) が、 0.2 MPa (2 bar) ~ 20 MPa (200 bar) の範囲の静水圧にさらされる方法。

【請求項 1 4】

前記作動が、前記電気化学セル (B) の充電及び放電を含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

部品 (B 1) の前記カソード (B 1 - a) に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物 (B 1 - d) の総質量に対する質量比が、 $0.05 \sim 1$ の範囲である請求項 1 3 又は 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第一構成要素 (component) (A) として、圧力容器 (A)、及び前記圧力容器 (A) の内部にある第二構成要素 (B) として、少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質 (electroactive sulfur-containing material) を含む少なくとも 1 個のカソードを含む少なくとも 1 個の電気化学セル (electrochemical cell) (B) を含む電池であって、前記圧力容器 (A) が、前記圧力容器の内部に 0.2 MPa (2 bar) ~ 20 MPa (200 bar) の範囲の圧力を発生させるために、圧媒体 (pressure medium) (C) で満たされ得る、又は満たされる電池 (battery) に関連する。

【0002】

本発明はまた、電気化学セル (B) を作動させる方法であって、前記電気化学セル (B) が、 0.2 MPa (2 bar) ~ 20 MPa (200 bar) の範囲の静水圧にさらされる方法に関連する。

【背景技術】

【0003】

二次電池 (secondary battery)、蓄電池 (accumulator)、又は「充電式電池 (rechargeable battery)」は、それにより、電気エネルギーが、生成後に蓄えられ、必要時に使用され得る単なる形態である。近年、有意に良好な出力密度のため、水系二次電池から、電池 (electrical cell) 中の電荷輸送が、リチウムイオンによって達成される電池の開発に移行している。

【0004】

しかしながら、炭素アノード、及び金属酸化物に基づくカソードを有する慣例のリチウムイオン蓄電池の比エネルギー (specific energy) は、限られている。比エネルギーについて、新たな局面がリチウム - 硫黄電池によって開かれている。理想的には、リチウム - 硫黄セルにおいて、硫黄 (S_8) は、硫黄カソードにおいて、ポリスルフィドイオンを介して、 S^{2-} (すなわち Li_2S) へ還元され、前記セルの充電により、硫黄 - 硫黄結合

10

20

30

40

50

を形成するように再酸化される。

【0005】

残念ながら、充電式リチウム - 硫黄セルは、未だ技術的に成熟していない。市販のリチウムイオン電池と比較して、研究されるリチウム - 硫黄セルは、通常その後セルの障害が続く、強い容量減衰を示す。これらの観察について、いくつかの障害メカニズムが、相乗的であり得るとさえ考察される。

【0006】

以下の理論、基礎となる仮説、及び説明が、文献において考察される。

【0007】

リチウム - 硫黄セルにおいて、アノードの金属リチウムは、充電、及び放電毎に揮散 (strip)、及び固定 (plate) される。これらのセルの主な障害メカニズムは、前記セルの乾燥、その結果として、速い容量減衰、及び電気化学系の致命的な障害をもたらす金属リチウムアノードの電解質との反応である。サイクルの間に、リチウム樹枝状成長 (dendritic growth) が、リチウム表面で発生する。このことは、電解質を反応させ、さらに速く消費させるリチウムの反応性を増大させる、高い表面積のリチウムをもたらす。さらに、電解質とのリチウム反応からの消耗生成物 (depletion product) の一部は、気体 (エチレン、アセチレン、亜硝酸ガス、窒素、水素...) である。気体の生成は、前記セルの長期安定性に影響を与える電流分布における局所不均一性 (local inhomogeneity) をもたらす。

10

【0008】

リチウム - 硫黄セルにおける標準的なカソードは、炭素、元素硫黄、及びバインダーから成る。放電では、元素硫黄が、電解質中に溶解されるポリスルフィドに還元される。このプロセスは、硫黄が固体として存在していた空洞が、今や硫黄ではなく電解質で満たされ、カソードの部分的な崩壊を引き起こすので、カソードの機械的安定性に影響を与える。

20

【0009】

したがって、リチウムの樹枝状成長、カソードの機械的安定性、及び電解質の金属リチウムとの反応からの気体生成物は、リチウム硫黄セルの障害の主な原因であり、対処されなければならない。

【0010】

リチウムの樹枝状成長は、現在、電極面と垂直の一軸圧力 (uniaxial pressure) の適用によって対処される。一軸圧力の適用は、樹枝状成長を減少させ、より均一なりチウム表面をもたらす、したがって、電解質の金属リチウムとの反応を下げ、セルの性能を改善する。しかしながら、一軸圧力の適用によって、前記構造の崩壊がより顕著になるので、カソードの機械的安定性は損なわれる。

30

【0011】

一問題は、溶媒 / 電解質中に可溶であり、アノードへ移動し得る、ポリスルフィド、例えば Li_2S_4 、及び Li_2S_6 等の溶解性である。その影響としては、(電気容量) 活性物質の損失が含まれ得る。ポリスルフィドイオンのカソードからアノードへの移動は、最終的に、影響されたセルの自己放電を引き起こし得る。このポリスルフィドイオンの望まれない移動は、「シャトルリング (shuttling)」 / 「ポリスルフィドシャトル (polysulfide shuttle)」とも称され、本発明との関連でも使用される用語である。

40

【0012】

US 6,007,935 は、アルカリ金属、又は可鍛性アルカリ合金 (malleable alkali alloy) のアノード、アルカリカチオンに対して導電性があり、セパレーターとして作用する少なくとも1種の高分子電解質、さらにアルカリ金属のカチオンに可逆性である少なくとも1種のカソード、及びその電流コレクタ (current collector) からなる充電式発電機であって、アノード、電解質、カソード、及びコレクタの組み合わせが、溶解 / めっき (dissolution/plating) の連続的なサイクルの間に、前記リチウム - 電解質の接触面の完全性を保つため、前記セパレーターが前記アノードシートを定位置に制限すること

50

を確実にするのに十分である、機械的ひずみの下で維持される充電式発電機を記載する。

【 0 0 1 3 】

US 2 0 1 0 0 3 5 1 2 8 は、電気化学セルの性能を向上するための力の適用を記載する。電気化学セルのアノードの活性面に垂直な成分で、異方性の力が適用される場合、充電中に、リチウム金属の平滑な表面をもたらす、アノード上のリチウム金属の均一な沈着が観察されている。

【 0 0 1 4 】

US 2 0 1 0 1 5 9 3 0 6 は、少なくとも 1 個の電気化学セルを有し、前記少なくとも 1 個のセルを受け入れるための体積 (volume) によって特徴付けられるデバイスであって、前記体積が、少なくとも 1 個のセルに外圧を掛けるために、圧媒体によって圧力を受ける能力があるデバイスを提案する。

10

【 0 0 1 5 】

US 8 , 1 7 8 , 2 2 8 は、出力を改善する能力がある完全固体電池 (all-solid-state battery) を記載する。前記完全固体電池は、巻き固体電解質 / 電極 (wound solid electrolyte/electrode) 部品、及び前記固体電解質 / 電極部品を収容するケースを、前記ケースの内周表面と、前記固体電解質 / 電極部品との間に満たされている加圧流体とともに含む。

【 0 0 1 6 】

文献に記載されるリチウム - 硫黄セル、及びリチウム - 硫黄セルを含む電池は、未だ上記の短所を有する。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 7 】

【 特許文献 1 】 US 6 , 0 0 7 , 9 3 5

【 特許文献 2 】 US 2 0 1 0 0 3 5 1 2 8

【 特許文献 3 】 US 2 0 1 0 1 5 9 3 0 6

【 特許文献 4 】 US 8 , 1 7 8 , 2 2 8

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 8 】

したがって、本発明の目的は、電気化学セル、特にリチウム - 硫黄セルを含む電池であって、最先端技術において公知の前記リチウム - 硫黄電池の 1 種以上の特性、特に電解質の量を削減することによる電気化学セルのエネルギー密度の向上、サイクル寿命の増加、並びに改善されたサイクル安定性、及び容量減衰の縮小に反映されるクーロン効率の増加に対する優位性を有する電池を提供することにある。一般に、上記の要求された性能はまた、前記リチウム - 硫黄電池の経済的な実行可能性に極めて重要な貢献をし、これは前記リチウム - 硫黄電池の要求される技術的性能プロファイル (technical performance profile) の側面だけでなく、使用者にとって極めて重大な意義を有する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 9 】

前記目的は、

(A) 圧力容器 (A)、並びに

(B) 前記圧力容器 (A) の内部に、

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a)、

(B 1 - b) 少なくとも 1 個のアノード (B 1 - b)、

(B 1 - c) 少なくとも 1 個のセパレーター (B 1 - c)、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも 1 種の溶媒 (B 1 - d 1)、及び

40

50

(B 1 - d 2) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)
を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d)
を含む部品 (B 1)、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)
を含む少なくとも 1 個の電気化学セル (B) を含む電池であって、

前記圧力容器 (A) が、前記圧力容器の内部に 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲、好ましくは 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 1 0 M P a (1 0 0 b a r) の範囲、さらに好ましくは 0 . 3 M P a (3 b a r) ~ 4 M P a (4 0 b a r) の範囲の圧力を発生させるために、圧媒体 (C) で満たされ得る、又は満たされ、好ましくは、前記圧力容器 (A) が、圧媒体 (C) で満たされ、前記圧力容器の内部の圧力が、 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲、好ましくは 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 1 0 M P a (1 0 0 b a r) の範囲、さらに好ましくは 0 . 3 M P a (3 b a r) ~ 4 M P a (4 0 b a r) の範囲である電池によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明との関連で、放電中に正味の負電荷が発生する電極が、アノードと称され、放電中に正味の正電荷が発生する電極が、カソードと称される。

【 0 0 2 1 】

本発明の電池は、第一構成要素として (A) として、以下、容器 (A) とも称される圧力容器 (A)、及び前記容器 (A) の内部にある第二構成要素 (B) として、少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a) を含む、以下、セル (B) とも称される少なくとも 1 個の電気化学セル (B)、特に充電式電気化学セル (B) を含み、容器 (A) が、前記圧力容器の内部に 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲の圧力を発生させるために、以下、媒体 (C) とも称される圧媒体 (C) で満たされ得る、又は満たされる。

【 0 0 2 2 】

圧力容器 (A) それ自体は、当業者に公知である。圧力容器は、通常、周囲圧力と実質的に異なる圧力で、気体又は液体を保持するために設計された密閉容器と定義される。好ましい形状、構成材料、及び適切な構造は、それぞれ当業者に公知である。本発明の場合、容器 (A) は、少なくとも 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲の内部圧力に耐えるように構成される。好ましくは、容器 (A) は、 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲、好ましくは 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 1 0 M P a (1 0 0 b a r) の範囲、さらに好ましくは 0 . 3 M P a (3 b a r) ~ 4 M P a (4 0 b a r) の範囲である適用される内部圧力よりも、最大で少なくとも 5 0 %、好ましくは 1 0 0 % 高い圧力に耐える。

【 0 0 2 3 】

本発明との関連で、前記圧力容器 (A) の内部の圧力 (pressure inside) は、内圧 (i n t e r n a l p r e s s u r e) とも称される。容器 (A) の外部の圧力は、通常、気候、及び海拔高度に応じて、 0 . 0 5 ~ 0 . 1 0 6 M P a (0 . 5 ~ 1 . 0 6 b a r) の範囲の大気圧であるので、前記圧力容器 (A) の内部の圧力は、大気圧より高く、好ましくは 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 2 0 M P a (2 0 0 b a r) の範囲、好ましくは 0 . 2 M P a (2 b a r) ~ 1 0 M P a (1 0 0 b a r) の範囲、さらに好ましくは 0 . 3 M P a (3 b a r) ~ 4 M P a (4 0 b a r) の範囲である。

【 0 0 2 4 】

容器 (A) は、セル (B) を容器 (A) の中に導入し、且ついずれはメンテナンス又はリサイクルのために、セル (B) を除去し得るために、開口部 (opening) を含むか、又は少なくとも含んでいた。前記開口部は、圧力容器封鎖具 (pressure vessel closure) によって可逆的に封鎖されるか、又は前記開口部は、セル (複数可) (B) の挿入後、例えば、容器に適合した蓋を溶接することによって、不可逆的に封鎖される。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

挿入するセル（Ｂ）用の前記開口部の他に、容器（Ａ）は入口及び出口を含むか、又は含んでいて（comprises or comprised）、好ましくは含み、それを通じて圧媒体（Ｃ）が、前記圧力容器（Ａ）の中に充填され得るか、又は排出され得る。容器（Ａ）の前記入口及び出口は、２個の異なる開口部によって実現され得るか、又は１個の開口部によって実現され得、好ましくはいずれの場合にも、適切なバルブ又はコックが装備される。或いは、前記入口及び出口は、圧媒体（Ｃ）を導入した後、不可逆的に密封され得る。

【００２６】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、圧力容器（Ａ）が、入口及び出口を含むか、又は含んでいて、好ましくは含み、それを通じて圧媒体（Ｃ）が、前記圧力容器（Ａ）の中に充填され得るか、又は排出され得ることを特徴とする。

10

【００２７】

さらに、容器（Ａ）は、セル（複数可）（Ｂ）を、前記容器（Ａ）の外部の電気負荷（electrical load）又は測定器と接続し得るための電氣的接続を有する。

【００２８】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、圧力容器（Ａ）が、電氣的接続を有することを特徴とする。

【００２９】

圧媒体（Ｃ）は、内圧を発生させるために容器（Ａ）の中に充填される。原則として、媒体（Ａ）は、媒体（Ｃ）が流動性である限りは、広範囲の化合物から選択され得る。媒体（Ｃ）は、好ましくは、媒体（Ｃ）が取り扱われる、又は本発明の電池が作動する温度で、気体又は液体の化合物から選択される。媒体（Ｃ）が、セル（Ｂ）及びケーブル接続を包囲しており、短絡を避けなければならないので、さらに好ましくは、媒体（Ｃ）は、気体又は液体の非導電性化合物であり、好ましくは有機又は無機溶媒、電解質組成物、好ましくは電解質組成物（Ｂ１－ｄ）、気体、及び気体の混合物から選択される。

20

【００３０】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、前記圧媒体（Ｃ）が、気体又は液体の非導電性化合物であり、好ましくは有機又は無機溶媒、電解質組成物、好ましくは電解質組成物（Ｂ１－ｄ）、気体、及び気体の混合物から選択されることを特徴とする。

【００３１】

電解質組成物（Ｂ１－ｄ）の他に、適切な非導電性液体の例としては、鉱油、シリコン系油、フッ化炭化水素、植物系油、ポリ塩化ビフェニル、エステル、グリセリン又はグリコールである。

30

【００３２】

適切な非導電性気体の例としては、He、Ne、Ar、Kr若しくはXe等の不活性ガス、N₂O、NO₂、O₂、H₂、SO₂、N₂、SF₆若しくはCO₂等の反応性ガス、又はテトラフルオロメタン、ジフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、１，１，１，２－テトラフルオロエタン、フルオロエタン又はオクタフルオロプロパン等の２０以下の沸点を有するフッ化炭化水素である。

【００３３】

セル（Ｂ）がケース（Ｂ２）を全く含まないか、又はセル（Ｂ）が、部品（Ｂ１）、媒体（Ｃ）を密封して収容していないケース（Ｂ２）を含む場合、媒体（Ｃ）は、直接電解質組成物（Ｂ１－ｄ）に接している。その場合、媒体（Ｃ）は、好ましくは電解質組成物（Ｂ１－ｄ）、電解質組成物（Ｂ１－ｄ）とほとんど非混和性の液体、気体及び気体の混合物、特に気体及び気体混合物から選択される。

40

【００３４】

電解質組成物（Ｂ１－ｄ）が、媒体（Ｃ）としても使用される場合、セル（Ｂ）の調製に由来する、及び容器（Ａ）の中への媒体（Ｃ）の導入に由来する全ての電解質組成物（Ｂ１－ｄ）の総質量は、好ましくは、容器（Ａ）に配置されている全ての部品（Ｂ１）の全ての空間（void）又は空所（empty space）を満たすために必要な全ての電解質組成物（Ｂ１－ｄ）の質量と同等である。

50

【 0 0 3 5 】

高いエネルギー密度を有する電気化学セル（Ｂ）を提供するため、部品（Ｂ１）は、それが好ましくはセル（Ｂ）の体積を８０～１００％の範囲、さらに好ましくは９０～１００％の範囲、特に９５～１００％の範囲で充填するように配置される。部品（Ｂ１）がケース（Ｂ２）に収容されている場合、電気化学セル（Ｂ）の高いエネルギー密度は、好ましくはケース（Ｂ２）で部品（Ｂ１）を密に取り囲むこと（tightly surrounding）によって達成される。ケース（Ｂ２）がない場合、部品（Ｂ１）は、好ましくは容器（Ａ）によって密に取り囲まれている。

【 0 0 3 6 】

高いエネルギー密度を有する電気化学セルの典型的な配置は、例えば、部品（Ｂ１）が、密封された可とう性のホイル型（foil-type）（ポリマー積層品）ケースによって密に取り囲まれている、ポーチセル（pouch cell）である。いわゆるポーチセルは、通常、角柱形状で設計される。別の高いエネルギー密度を有する電気化学セルの典型的な配置は、部品（Ｂ１）のロールが、容器（Ａ）の中に、例えば鋼製オートクレーブ、又は適合したガスボンベ（gas cylinder）等の硬質金属ケースの中に取り付けられている、円筒形セルである。

【 0 0 3 7 】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、圧力容器（Ａ）及び／又はケース（Ｂ２）が、部品（Ｂ１）を密に取り囲むことを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

部品（Ｂ１）を密に取り囲むことのさらなる効果は、セル（Ｂ）の充電中に、より平滑なりチウム金属の沈着をもたらす、部品（Ｂ１）の固体構成要素に垂直な成分での異方的圧縮（anisotropic compression）の発生である。

【 0 0 3 9 】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、セル（Ｂ）が、前記部品（Ｂ１）を収容するケース（Ｂ２）を含むことを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

ケース（Ｂ２）は、種々の材料から作製され得る。好ましくは、ケース（Ｂ２）は、例えば金属化ポリマーホイル等の積層ホイル（laminated foil）のような可とう性材料製である。ケース（Ｂ２）は、部品（Ｂ１）を媒体（Ｃ）から密封し得るか、又はケース（Ｂ２）は、部品（Ｂ１）に媒体（Ｃ）を入れることを考慮して少なくとも１個の開口部を含む。好ましくは、ケース（Ｂ２）は、媒体（Ｃ）と部品（Ｂ１）の構成要素との一切の接触を防止するために密封される。

【 0 0 4 1 】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、ケース（Ｂ２）が、可とう性材料製であることを特徴とする。

【 0 0 4 2 】

本発明の別の実施形態において、本発明の電池は、ケース（Ｂ２）が、特に圧媒体（Ｃ）及び部品（Ｂ１）の任意の構成要素との間の一切の材料交換を防止するため、密封されていることを特徴とする。

【 0 0 4 3 】

本発明の好ましい一実施形態において、本発明の電池は、セル（Ｂ）が、部品（Ｂ１）を収容し、且つ部品（Ｂ１）を密に取り囲むケース（Ｂ２）を含み、ケース（Ｂ２）は、可とう性材料製であり、密封されていることを特徴とする。

【 0 0 4 4 】

電気化学セル（Ｂ）、特に充電式電気化学セル（Ｂ）は、第一構成要素（Ｂ１－ａ）として、少なくとも１種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも１個のカソード（Ｂ１－ａ）、第二構成要素（Ｂ１－ｂ）として、少なくとも１個のアノード（Ｂ１－ｂ）、第三構成要素（Ｂ１－ｃ）として、少なくとも１個のセパレーター（Ｂ１－ｃ）、並びに第四構成要素（Ｂ１－ｄ）として、少なくとも１種の溶媒（Ｂ１－ｄ１）、及び少なくとも１

10

20

30

40

50

種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2) を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d) を含む、部品 (B 1) を含む。

【 0 0 4 5 】

部品 (B 1) は、少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a) を含む。本発明との関連で、この少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含むカソード (B 1 - a) は、略してカソード (B 1 - a) とも称される。

【 0 0 4 6 】

電気活性硫黄含有物質は、例えば元素硫黄、元素硫黄及び少なくとも 1 種のポリマーから生成される複合材料、元素硫黄及び少なくとも 1 種の炭素材料から生成される複合材料、若しくはポリスルフィド架橋を含むポリマー等の共有結合化合物、又はスルフィド、若しくはポリスルフィドの塩等のイオン化合物である。

10

【 0 0 4 7 】

元素硫黄は、それ自体は公知である。

【 0 0 4 8 】

電極材料として用途を見出す、元素硫黄及び少なくとも 1 種のポリマーから生成される複合材料も同様に、当業者に公知である。Adv. Funct. Mater., 2003, 13, 487 頁以下は、例えば、同時に生じる硫化水素の形成を伴うポリアクリロニトリルからの水素の脱離に由来する、硫黄及びポリアクリロニトリルの反応生成物を記載する。

【 0 0 4 9 】

20

元素硫黄及び少なくとも 1 種の炭素材料から生成される複合材料は、例えば US 2011/318654 又は US 2012/298926 に記載される。

【 0 0 5 0 】

二価のジ - 又はポリスルフィド架橋を含むポリマー、例えばポリエチレンテトラスルフィドも同様に、原則として当業者に公知である。J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 1896 - 1901 頁、及び US 5,162,175 は、純粋な硫黄の、ジスルフィド架橋を含むポリマーとの置換を記載する。その中で、ポリオルガノジスルフィド (Polyorganodisulfide) は、高分子電解質とともに、充電式セル中で固体のレドックス重合電極の材料として使用される。

【 0 0 5 1 】

30

スルフィド、若しくはポリスルフィドの塩は、 Li_2S 、リチウムポリスルフィド (Li_2S_{1-8})、又はリチウム化チオール (リチウムチオレート) 等の少なくとも 1 個の $Li-S$ - 基を含むイオン性化合物が例である。

【 0 0 5 2 】

好ましい電気活性硫黄含有物質は、元素硫黄である。

【 0 0 5 3 】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、前記カソード (B 1 - a) の電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄であることを特徴とする。

【 0 0 5 4 】

本発明の充電式電気化学セルの充電プロセス中に、ますます $S-S$ 結合が形成されるので、通常、カソード (B 1 - a) は異なる電気活性硫黄含有物質の混合物を含む。

40

【 0 0 5 5 】

カソード (B 1 - a) は 1 種又はさらなる成分を含んでもよい。例えば、カソード (B 1 - a) は、例えばグラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、又は上記物質の少なくとも 2 種の混合物から選択される導電性多形体の炭素を含む。適切な導電性多形体の炭素は、WO 2012/168851、第 4 頁第 30 行 ~ 第 6 頁第 22 行に記載される。

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施形態において、本発明の充電式電気化学セルは、カソード (a) が、導電性炭素系材料を含有することを特徴とする。

50

【0057】

さらに、カソード（B1-a）は、1種以上のバインダー、例えば1種以上の有機ポリマーを含んでもよい。適切なバインダーは、WO2012/168851、第6頁第40行～第7頁第30行に記載される。

【0058】

カソード（B1-a）用の特に適切なバインダーは、特にポリビニルアルコール、ポリ（エチレンオキシド）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、及びハロゲン化（コ）ポリマー、例えばポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニリデン、特に、ポリフッ化ビニル及び特にポリフッ化ビニリデン等のフッ素化（コ）ポリマー、リチウム化ナフィオン（Nafion）、並びにポリテトラフルオロエチレン、ポリ（チオフェン）等の導電性ポリマーである。

10

【0059】

本発明の一実施形態において、本発明のセルのカソード（B1-a）は、全ての電気活性硫黄含有物質、全ての導電性多形体の炭素、及び全てのバインダーの合計の総質量に基づいて、元素分析による測定で、10～90質量%、好ましくは50～70質量%の範囲で、硫黄を含む。

【0060】

本発明の一実施形態において、本発明のセルのカソード（B1-a）は、全ての電気活性硫黄含有物質、全ての導電性多形体の炭素、及び全てのバインダーの合計の総質量に基づいて、0.1～60質量%、好ましくは1～45質量%の範囲で、導電性多形体の炭素を含む。この炭素は、同様に元素分析によって測定され得、例えば、その場合、前記元素分析の評価は、炭素が、バインダーを代表する有機ポリマー、及び場合によってさらなる起源に由来することを考慮に入れなければならない。

20

【0061】

本発明の一実施形態において、本発明のセルのカソード（B1-a）は、全ての電気活性硫黄含有物質、全ての導電性多形体の炭素、及び全てのバインダーの合計の総質量に基づいて、0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは3～10質量%の範囲で、バインダーを含む。

【0062】

さらに、カソード（B1-a）は、それ自体慣例の構成要素、例えば金属線、金属グリッド、エキスパンドメタル、金属シート、金属ホイル、又はカーボン紙/布の形態で構成されていてもよい電流コレクタ等を、さらに有していてもよい。適切な金属ホイルは、特にアルミニウムホイルである。

30

【0063】

本発明の一実施形態において、カソード（B1-a）は、電流コレクタを除いた厚さに基づいて、25～200 μm 、好ましくは30～100 μm の範囲の厚さを有する。

【0064】

部品（B1）は、カソード（B1-a）だけでなく、少なくとも1個のアノード（B1-b）をさらに含む。好ましいアノード（B1-b）は、リチウム若しくはナトリウムのような少なくとも1種のアルカリ金属、又はマグネシウムのような少なくとも1種のアルカリ土類金属を含み、さらに好ましくは少なくとも1種のアルカリ金属、特にリチウムを含む。

40

【0065】

アノード（B1-b）の前記アルカリ金属は、純粋なアルカリ金属相の形態で、他の金属若しくは半金属との合金の形態で、層間化合物（intercalation compound）の形態で、又は少なくとも1種のアルカリ金属、及び少なくとも1種の遷移金属を含むイオン化合物の形態で存在し得る。

【0066】

アノード（B1-b）は、種々の活性金属に基づくアノードから選択され得る。適切な活性物質は、金属リチウム、グラファイト、グラフェン、木炭、膨張黒鉛（expanded gra

50

phite)等の炭素含有物質、特にグラファイト、さらにチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、例えば酸化スズ又はナノ結晶シリコン等のIn、Tl、Sb、Sn又はSi、特にSn又はSiを含むアノード、及び金属リチウムを含むアノードである。

【0067】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、アノード(B1-b)が、グラファイトアノード、チタン酸リチウムアノード、In、Tl、Sb、Sn又はSiを含むアノード、及び金属リチウムを含むアノードから選択されることを特徴とする。

【0068】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、アノード(B1-b)が、リチウム、特に金属リチウムを含むことを特徴とする。

10

【0069】

アノード(B1-b)は、電流コレクタをさらに含み得る。適切な電流コレクタは、例えば、金属線、金属グリッド、金網、及び好ましくは銅ホイル等の金属ホイルである。

【0070】

アノード(B1-b)は、バインダーをさらに含み得る。適切なバインダーは、有機(コ)ポリマーから選択され得る。適切な有機(コ)ポリマーは、ハロゲン化されていても、ハロゲンフリーであってもよい。例としては、ポリエチレンオキシド(PEO)、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル-メチルメタクリレート、スチレン-ブタジエン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVdF-HFP)、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロフルオロエチレン共重合体、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和されたエチレン-アクリル酸共重合体、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和されたエチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリスルホン、ポリイミド、及びポリイソブテンである。

20

【0071】

適切なバインダーは、特にポリビニルアルコール、及びハロゲン化(コ)ポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、特に、ポリフッ化ビニル及び特にポリフッ化ビニリデン等のフッ素化(コ)ポリマー、並びにポリテトラフルオロエチレンである。

30

【0072】

バインダーの平均分子量 M_w は、広い範囲内で選択され、適切な例は、20,000g/mol~1,000,000g/molである。

【0073】

本発明の一実施形態において、アノード(B1-b)は、前記電流コレクタを除いて測定された、15~200 μm 、好ましくは30~100 μm の範囲の厚さを有し得る。

【0074】

部品(B1)は、カソード(B1-a)、及びアノード(B1-b)だけでなく、少なくとも1個のセパレーター(B1-c)をさらに含む。

40

【0075】

本発明の一実施形態において、本発明の電気化学セルは、1個以上のセパレーター(B1-c)を含み、それによって前記電極が機械的に互いに分離される。適切なセパレーター(B1-c)は、金属リチウムに対して、並びに硫化リチウム及びポリ硫化リチウムに対して非反応性であるポリマーフィルム、特に多孔性ポリマーフィルムである。セパレーター(B1-c)用の特に適切な材料は、ポリオレフィン、特に多孔性ポリエチレンフィルム及び多孔性ポリプロピレンフィルムである。

【0076】

特にポリエチレン又はポリプロピレンのポリオレフィンセパレーター(B1-c)は、

50

35 ~ 45 % の範囲の多孔率を有していてもよい。適切な孔径は、例えば、30 ~ 500 nm の範囲である。

【0077】

本発明の別の実施形態において、前記選択されるセパレーターは、無機粒子で満たされているPET不織布からなるセパレーターであってもよい。そのようなセパレーターは、40 ~ 55 % の範囲の多孔率を有していてもよい。適切な孔径は、例えば、80 ~ 750 nm の範囲である。

【0078】

部品(B1)は、カソード(B1-a)、アノード(B1-b)及びセパレーター(B1-c)だけでなく、

(B1-d1)少なくとも1種の溶媒(B1-d1)、及び

(B1-d2)少なくとも1種のアルカリ金属塩(B1-d2)

を含む少なくとも1種の電解質組成物(B1-d)をさらに含む。

【0079】

前記少なくとも1種の電解質組成物(B1-d)は、通常、2種以上の異なる電解質組成物、例えば(B1-d')及び(B1-d'')をとともに混合して得られ得る、単一の均一混合物、好ましくは溶液である。

【0080】

電解質組成物(B1-d)、特にリチウム系充電式電池用の非水液体電解質の適切な溶媒及びさらなる添加剤に関しては、関連する先行技術、例えば、Chem. Rev. 2004年, 104, 4303-4417頁, 特に4307頁の表1、4308頁の表2、4379頁の表12が参照される。

【0081】

溶媒(B1-d1)は、広範な溶媒から、特にアルカリ金属塩(B1-d2)を容易に溶解する溶媒から選択される。アルカリ金属塩(B1-d2)を溶解する溶媒又は溶媒系は、例えば、イオン液体、極性溶媒、又は18-クラウン-6のようなクラウンエーテル若しくはクリプタンドのような極性添加剤と非極性溶媒との組み合わせである。極性溶媒の例は、極性プロトン性溶媒又は両性非プロトン性溶媒である。

【0082】

極性プロトン性溶媒の例は、水、メタノール、エタノール、若しくはイソプロパノールのようなアルコール、酢酸のようなカルボン酸、アンモニア、第一級アミン、又は第二級アミンである。極性プロトン性溶媒は、アルカリ金属を含むアノードを含む電気化学セルにおいては、アノードと前記極性プロトン性溶媒の間の一切の接触が、適切なセパレーターによって厳密に防止されている場合にのみ使用され得る。

【0083】

両性非プロトン性溶媒の例は、有機カーボネート(organic carbonate)、エステル、エーテル、DMSOのようなスルホン、スルファミド、DMF又はDMAcのようなアミド、アセトニトリルのようなニトリル、NMPのようなラクタム、ラクトン、TMU又はDMPUのような直鎖又は環状パーアルキル化ウレア誘導体、フッ素化エーテル、フッ素化カーバメート、フッ素化、炭酸化又はフッ素化エステルである。

【0084】

可能性のある溶媒(B1-d2)は、40 で液体であっても、固体であってもよく、好ましくは40 で液体である。

【0085】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、前記溶媒(B1-d2)が、両性非プロトン性溶媒であることを特徴とする。

【0086】

溶媒(B1-d2)は、好ましくは40 で液体であり、ポリマー、環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタール、非環状又は環状スルホン、非環状又は環状スルホアミド、及び環状又は非環状有機カーボネートから選択され、好ましくは環状又は非環状工

10

20

30

40

50

ーテル、非環状又は環状アセタールから選択される。

【0087】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、溶媒（B1-d1）が、40で液体であり、ポリマー、環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタール、非環状又は環状スルホン、非環状又は環状スルホアミド、及び環状又は非環状有機カーボネート、好ましくは環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタールから選択されることを特徴とする。

【0088】

適切なポリマーの例は、特にポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール、特にポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは、共重合形態で、1種以上のC₁-C₄-アルキレングリコールを20mol%以下で含んでいてもよい。ポリアルキレングリコールは、好ましくは二重にメチル-又はエチル-キャップされた（doubly methyl- or ethyl-capped）ポリアルキレングリコールである。

10

【0089】

適切なポリアルキレングリコール、特に適切なポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400g/molであってもよい。

【0090】

適切なポリアルキレングリコール、特に適切なポリエチレングリコールの分子量M_wは、5000000g/mol以下、好ましくは2000000g/mol以下であってもよい。

20

【0091】

適切な非環状エーテルの例は、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンであり、1,2-ジメトキシエタンが好ましい。

【0092】

適切な環状エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンである。

【0093】

適切な非環状アセタールの例は、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン及び1,1-ジエトキシエタンである。

30

【0094】

適切な環状アセタールの例は、1,3-ジオキサン、及び特に1,3-ジオキソランである。

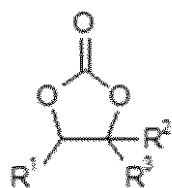
【0095】

適切な非環状有機カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。

【0096】

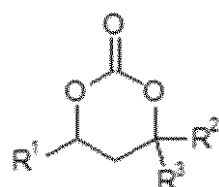
適切な環状有機カーボネートの例は、一般式（X）及び（XI）；

【化1】



(X)

40



(XI)

〔式中、R¹、R²及びR³は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、及

50

び C_1 - C_4 - アルキル、例えばメチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、イソブチル、 sec - ブチル、及び $tert$ - ブチルから選択され、 R^2 及び R^3 は、好ましくは両方とも $tert$ - ブチルではない] の化合物である。

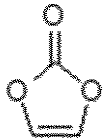
【0097】

特に好ましい実施形態において、 R^1 がメチルであり、 R^2 及び R^3 がそれぞれ水素であるか、又は R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ水素である。

【0098】

別の好ましい環状有機カーボネートは、ビニレンカーボネート、式 (XII) ;

【化2】



(XII)

である。

【0099】

いわゆる無水の状態で、すなわち、例えばカールフィッシャー滴定で測定され得る、 $1\text{ ppm} \sim 0.1$ 質量%の範囲の水含有量で溶媒 (複数可) を使用することが好ましい。

【0100】

導電性塩として使用される、可能性のあるアルカリ金属塩 (B1 - d2) は、溶媒 (B1 - d1) に可溶性でなければならない。好ましいアルカリ金属塩 (B1 - d2) は、リチウム塩又はナトリウム塩、特にリチウム塩である。

【0101】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、アルカリ金属塩 (B1 - d2) が、リチウム塩又はナトリウム塩、特にリチウム塩であることを特徴とする。

【0102】

適切なアルカリ金属塩は、特にリチウム塩である。適切なリチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$ 、 $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ [式中、 n は $1 \sim 20$ の範囲の整数] 等のリチウムイミド、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、及び一般式 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_mXLi$ [式中、 m は以下の通り定義される] :

X が、酸素及び硫黄から選択される場合、 $m = 1$ 、

X が、窒素及びリンから選ばれる場合、 $m = 2$ 、及び

X が、炭素及びケイ素から選択される場合、 $m = 3$] の塩である。

【0103】

好ましいアルカリ金属塩は、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 LiI 、 $LiNO_3$ 、 $LiClO_4$ であり、 $LiPF_6$ 及び $LiN(CF_3SO_2)_2$ が特に好ましい。

【0104】

本発明の一実施形態において、電解質組成物 (B1 - d) における導電性塩の濃度は、 $0.01\text{ M} \sim 7\text{ M}$ 、好ましくは $0.3\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ の範囲である。

【0105】

本発明の一実施形態において、部品 (B1) は、湿潤剤、腐食防止剤等の添加剤、又は電極のいずれかを保護するための物質、若しくは前記塩 (複数可) を保護するための物質等の保護剤を含み得る。

【0106】

本発明の電池は、広い温度範囲で、好ましくは $-70 \sim 250$ の温度範囲で、さらに好ましくは $-30 \sim 150$ の温度範囲で作動され得る。

10

20

30

40

50

【0107】

部品(B1)の電解質組成物(B1-d)又は電解質組成物(B1-d)の混合物は、好ましくは-70 ~ 250 の温度範囲で、さらに好ましくは-30 ~ 150 の温度範囲で液体である。すなわち、電解質組成物(B1-d)又は電解質組成物(B1-d)の混合物の融点は、好ましくは-70 以下、さらに好ましくは-30 以下であり、電解質組成物(B1-d)又は電解質組成物(B1-d)の混合物の沸点は、好ましくは250 より高く、さらに好ましくは150 より高い。

【0108】

部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比は、広範囲で変化され得る。前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量は、元素分析によって測定され得る。好ましくは部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比は、0.05 ~ 1の範囲、さらに好ましくは0.1 ~ 0.7の範囲、特に0.33 ~ 0.5の範囲である。

10

【0109】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比が、0.05 ~ 1の範囲、好ましくは0.1 ~ 0.7の範囲、特に0.33 ~ 0.5の範囲であることを特徴とする。

20

【0110】

本発明の一実施形態において、本発明の電池は、ケース(B2)が、密封され、部品(B1)を密に取り囲む可とう性材料製であり、前記カソード(B1-a)の電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄であり、アノード(B1-b)が、リチウムを含み、部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比が、0.05 ~ 1、好ましくは0.1 ~ 0.7、特に0.33 ~ 0.5の範囲であり、且つ前記圧力容器(A)が、圧媒体(C)で満たされ、前記圧力容器の内部の圧力が、0.2 MPa (2 bar) ~ 2 MPa (20 bar)の範囲であることを特徴とする。

30

【0111】

本発明の別の実施形態において、本発明の電池は、部品(B1)のロールが、部品(B1)を密に取り囲む、円筒形容器(A)の中に取り付けられ、前記カソード(B1-a)の電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄であり、アノード(B1-b)が、リチウムを含み、部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比が、0.05 ~ 1、好ましくは0.1 ~ 0.7、特に0.33 ~ 0.5の範囲であり、且つ前記容器(A)の内部の圧力が、0.2 MPa (2 bar) ~ 2 MPa (20 bar)の範囲であることを特徴とする。

40

【0112】

本発明の電池、特に充電式リチウム硫黄電池は、優位な特性を有する。それらは、良好な容量、サイクル当たりの低い容量減衰速度、高いクーロン効率、及び延長サイクルにおける良好なサイクル安定性を示す。

【0113】

本発明の電池は、自動車、コンピューター、パーソナルデジタルアシスタント、携帯電話、時計、ビデオカメラ、デジタルカメラ、温度計、計算機、ラップトップB I O S、通信機器、又は遠隔自動車ロック(remote car lock)を作製する又は作動させるため、及び発電所用のエネルギー蓄積装置等の固定用途に使用され得る。本発明のさらなる態様は、少なくとも1個の本発明の電池を用いることによって、自動車、コンピューター、パーソナルデジタルアシスタント、携帯電話、時計、ビデオカメラ、デジタルカメラ、温度計、計算機、ラップトップB I O S、通信機器、遠隔自動車ロック、及び発電所用のエネルギー蓄積装置等の固定用途を作製する又は作動させる方法である。

50

【0114】

本発明はさらに、上記のような少なくとも１個の本発明の電池を含む装置を提供する。移動式装置が好ましく、例えば自動車、自転車、航空機等の車両、又はボート若しくは船舶等の水上乗り物である。移動式装置のその他の例は、携帯用のものであり、例えばコンピューター、特にラップトップ、電話、又は例えば、建築分野の電動工具、特にドリル、電池駆動ドライバー若しくは電池駆動タッカーである。

【０１１５】

本発明はさらに、

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも１種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも１個のカソード (B 1 - a) 、

(B 1 - b) 少なくとも１個のアノード (B 1 - b) 、好ましくは少なくとも１種のアルカリ金属、又はアルカリ土類金属を含む、さらに好ましくは少なくとも１種のアルカリ金属、特にリチウムを含む、少なくとも１個のアノード (B 1 - b) 、

(B 1 - c) 少なくとも１個のセパレーター (B 1 - c) 、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも１種の溶媒 (B 1 - d 1) 、及び

(B 1 - d 2) 少なくとも１種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)

を含む少なくとも１種の電解質組成物 (B 1 - d)

を含む部品 (B 1) 、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)

を含む電気化学セル (B) を作動させる方法であって、

前記電気化学セル (B) が、 $0.2\text{ MPa (2 bar) } \sim 20\text{ MPa (200 bar)}$ の範囲、好ましくは $0.2\text{ MPa (2 bar) } \sim 10\text{ MPa (100 bar)}$ の範囲、特に $0.3\text{ MPa (3 bar) } \sim 4\text{ MPa (40 bar)}$ の範囲の静水圧にさらされる方法を提供する。

【０１１６】

カソード (B 1 - a) 及びそれに存在する電気活性硫黄含有物質の他の成分、すなわち導電性多形体及び任意のバインダーにおける炭素に関して、アノード (B 1 - b) 及びそれに存在する成分、すなわちリチウム吸収材料及び任意のバインダーに関して、セパレーター (B 1 - c) 、並びに電解質組成物 (B 1 - d) の成分、すなわち溶媒 (B 1 - d 1) 及びアルカリ金属塩 (B 1 - d 2) 、及び電解質組成物 (B 1 - d) 自体に関して、好ましい実施形態は、本発明の電池に関連して上記で説明されたものと同ーである。

【０１１７】

上記の電気化学セル (B) の作動中に、 $0.2\text{ MPa (2 bar) } \sim 20\text{ MPa (200 bar)}$ の範囲、好ましくは $0.2\text{ MPa (2 bar) } \sim 10\text{ MPa (100 bar)}$ の範囲、特に $0.3\text{ MPa (3 bar) } \sim 4\text{ MPa (40 bar)}$ の範囲の静水圧が、上記セル (B) に影響を与える。前記作動は、前記電気化学セル (B) の充電及び放電の作動工程を含む。原則として、前記適用された静水圧は、種々の作動工程中に変化され得る。好ましくは、前記静水圧は、２工程の連続した作動工程、すなわち充電工程及び放電工程 (逆の場合も同様) の間中、本質的に一定に保たれる。本発明との関連で、用語「本質的に一定の静水圧」は、所定の温度で測定された圧力値が、標準温度 (273.15 K) に対応する圧力値に再計算される、各２作業工程中の平均静水圧に基づいて、前記静水圧が１０％を超えて、好ましくは５％を超えて変化しないことを意味する。

【０１１８】

本発明の一実施形態において、本発明の電気化学セル (B) を作動させる方法は、前記作動が、前記電気化学セル (B) の充電及び放電を含むことを特徴とする。

【０１１９】

本発明の一実施形態において、本発明の電気化学セル (B) を作動させる方法は、セル (B) に影響を与える静水圧は、前記充電及び放電の２工程の連続した作動工程の間中、本質的に一定に保たれることを特徴とする。

【0120】

セル(B)を所望の静水圧にさらす方法及び手段は、上記で説明されている。

【0121】

本発明の電気化学セル(B)を作動させる方法は、部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量、及び前記電解質組成物(B1-d)の総質量の間の所定の質量比を示す電気化学セル(B)に関して、特に優位である。大量の電解質の使用は、エネルギー密度を低下させるものの、電解質の総量の削減は、通常、アノード及びカソード間の必要なイオン移動性の保持のために制限される。本発明の電気化学セル(B)を作動させる方法は、高いエネルギー密度を有するセルのサイクル寿命及びクーロン効率を保持しながら、大気圧にさらされている対応するセルと比較して、硫黄の総量に対する電解質の総量の削減を可能とする。

10

【0122】

本発明の一実施形態において、本発明の電気化学セル(B)を作動させる方法は、部品(B1)の前記カソード(B1-a)に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物(B1-d)の総質量に対する質量比が、0.05~1、好ましくは0.1~0.7、特に0.33~0.5の範囲であることを特徴とする。

【実施例】

【0123】

本発明を、以下の実施例によって説明するが、これらは本発明を限定しない。

【0124】

特に明記しない限り、パーセントでの数字は、それぞれ質量%に基づいている。

20

【0125】

I. カソード調製

カソードスラリーの調製のため、2.98gの硫黄(Alfa Aesar、99.5%)、0.98gのカーボンブラック(Printex(登録商標)XE2、BET; 1056m²/g、Orion Engineered Carbons)、4.09gのポリ(ビニルアルコール)溶液(6質量%(水中)、Selvol(登録商標)425、Sekisui)を、それに続く水及びイソプロパノールの添加とともに混合し、スラリーを形成した。結果として得られた混合物を準備されたアルミニウムホイル(US2010/029144A1の実施例1に従う)の上に、ドクターブレード技術を使用してコーティングし、40℃で16時間、真空中で乾燥した。最終の電極の硫黄負荷量は、2.0g硫黄/cm²であった。最終の乾燥カソードの標準組成は、約55%の硫黄、40%の炭素及び5%のバインダーになった。

30

【0126】

II. 電解質及びセルの組み立て

使用された電解質は、44質量%の1,3-ジオキソラン、44質量%の1,2-ジメトキシエタン、8質量%のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、4質量%の硝酸リチウムの混合物であり、さらに1質量%の硝酸グアニジンを添加した。ポーチ型セルのセル-組み立ては、乾燥室において、カソード、ポリオレフィンセパレーター(Celgard 2325)及びリチウムホイル(50µm、Rockwood Lithium)を積み重ねることによって行なった。部品をポーチバッグに移した後、セルを電解質で満たし、直ちに真空シールした。電解質の量は、活性質量(硫黄)の電解質に対する所望の比から計算した。

40

【0127】

III. 電気化学試験

放電/充電の測定を、MACCOR(Tulsa, Oklahoma)、Astrol(Oberrohrdorf, Switzerland)又はBasytec(Asseflingen, Germany)電池サイクラー(battery cycler)を用いて、C/50の初期放電速度、それに続く、充電にC/8及び放電にC/5の速度で、1.7V~2.5V vs Li/Li⁺の電位範囲で行なった。前記C-速度は、硫黄質量負荷量に基づ

50

いて計算した。

【 0 1 2 8 】

一軸圧力下のサイクル実験のため、試験セルを、電極面に垂直な 0.981 MPa (10 kg/cm^2) の一軸圧力を適用するように調整した圧力装置 (pressure rig) にセットした。一軸圧力あり、圧力なしの両方の実験を、気候室 (climate chamber) にて 25 で実施した。

【 0 1 2 9 】

静水圧下のサイクル試験のため、試験セルを、アノード、及びカソード、並びに電池サイクラーに電氣的接続を供給する接続部を備えたオートクレーブ内にセットした。前記セルをオートクレーブ内にセットし、電気化学試験装置に接続した後、前記オートクレーブを、不活性ガス (Ar 、 N_2) を使用して、所望の圧力下に置いた。

10

【 0 1 3 0 】

【表 1】

表 1：電解質対一硫黄比及び圧力の、放電容量及びサイクル寿命における影響

電解質／ 硫黄比	放電容量 ($\text{mAh/g}_{\text{Sulfur}}$)							
	第1 サイク ル	第20 サイク ル	第50 サイク ル	第100 サイク ル	第150 サイク ル	第200 サイク ル	第300 サイク ル	
7:1	1330.2	1128.5	1081.5	846.7	障害	障害	障害	圧力なし
3:1	1242.2	1107.4	1061.3	908.2	障害	障害	障害	一軸圧力(0.981 MPa (10 kg/cm^2))
7:1	1241.2	1073.9	994.2	936.9	障害	障害	障害	一軸圧力(0.981 MPa (10 kg/cm^2))
20:1	1025.2	866.4	878.3	813.2	768.4	697.7	627.4	一軸圧力(0.981 MPa (10 kg/cm^2))
7:1	1300.0	1092.3	1053.6	980.1	926.5	902.3	734.3	静水圧(1 MPa (10 bar))

20

【 0 1 3 1 】

圧力なし、又は一軸圧力 (電極面に垂直な) を適用する場合、7:1~3:1 の電解質対硫黄比を有するセルは、最初の 50 サイクルの間、 1000 mAh/g 以下の安定な放電容量を示すが、しかしながら、エネルギー密度は、過剰な電解質が原因で、より低い。後のサイクルで、放電容量の増加した減衰が観察され、第 150 サイクル前にセルの障害をもたらす。一軸圧力を適用する場合でさえ、電解質対硫黄比を 20:1 に増加することによって、減衰速度は低下され、よりはるかに低い全体の放電容量、及びよりはるかに低いエネルギー密度で、延長されたサイクル寿命をもたらす。静水型の圧力を適用する場合、7:1 程低い電解質対硫黄比でさえ、はるかに高い放電容量、及びより長いサイクル寿命が観察され得る。したがって、より低い電解質量 (7:1) と組み合わせた静水圧の導入は、一軸圧力と対比して、20:1 の電解質対硫黄比に相当するより長いサイクル寿命を、しかもはるかに高い容量で、もたらす。

30

【手続補正書】

【提出日】平成27年12月22日 (2015.12.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 圧力容器 (A)、並びに

(B) 前記圧力容器 (A) の内部に、

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a)、

(B 1 - b) 少なくとも 1 個のアノード (B 1 - b)、

(B 1 - c) 少なくとも 1 個のセパレーター (B 1 - c)、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも 1 種の溶媒 (B 1 - d 1)、及び

(B 1 - d 2) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)

を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d)

を含む部品 (B 1)、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)

を含む少なくとも 1 個の電気化学セル (B) を含む電池であって、

前記圧力容器 (A) が、前記圧力容器の内部に 0.2 MPa (2 bar) ~ 20 MPa (200 bar) の範囲の圧力を発生させるために、圧媒体 (C) で満たされ得る、又は満たされ、且つ前記カソード (B 1 - a) の前記電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄、元素硫黄及び少なくとも 1 種のポリマーから生成される複合材料、元素硫黄及び少なくとも 1 種の炭素材料から生成される複合材料、ポリスルフィド架橋を含むポリマー、 Li_2S 、リチウムポリスルフィド ($\text{Li}_2\text{S}_{1 \sim 8}$)、又はリチウム化チオールである電池。

【請求項 2】

圧力容器 (A) が、入口及び出口を含むか、又は含んでいて、それを通じて圧媒体 (C) が、前記圧力容器 (A) の中に充填され得るか、又は排出され得る請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記圧媒体 (C) が、気体、又は液体の非導電性化合物である請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

ケース (B 2) が、可とう性材料製である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 5】

ケース (B 2) が、密封されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 6】

前記カソード (B 1 - a) の電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

アノード (B 1 - b) が、リチウムを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 8】

前記溶媒 (B 1 - d 1) が、 40°C で液体であり、ポリマー、環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタール、非環状又は環状スルホン、非環状又は環状スルホアミド、及び環状又は非環状有機カーボネートから選択される請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 9】

前記アルカリ金属塩 (B 1 - d 2) が、リチウム塩である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 10】

部品 (B 1) の前記カソード (B 1 - a) に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物 (B 1 - d) の総質量に対する質量比が、 $0.05 \sim 1$ の範囲である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 個の電池を含むデバイス。

【請求項 12】

(B 1)

(B 1 - a) 少なくとも 1 種の電気活性硫黄含有物質を含む少なくとも 1 個のカソード (B 1 - a)、

(B 1 - b) 少なくとも 1 個のアノード (B 1 - b)、

(B 1 - c) 少なくとも 1 個のセパレーター (B 1 - c)、並びに

(B 1 - d)

(B 1 - d 1) 少なくとも 1 種の溶媒 (B 1 - d 1)、及び

(B 1 - d 2) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 (B 1 - d 2)

を含む少なくとも 1 種の電解質組成物 (B 1 - d)

を含む部品 (B 1)、並びに

(B 2) 任意に部品 (B 1) を収容するケース (B 2)

を含む電気化学セル (B) を作動させる方法であって、

前記電気化学セル (B) が、 0.2 MPa (2 bar) \sim 20 MPa (200 bar) の範囲の静水圧にさらされ、且つ前記カソード (B 1 - a) の前記電気活性硫黄含有物質が、元素硫黄、元素硫黄及び少なくとも 1 種のポリマーから生成される複合材料、元素硫黄及び少なくとも 1 種の炭素材料から生成される複合材料、ポリスルフィド架橋を含むポリマー、 Li_2S 、リチウムポリスルフィド ($\text{Li}_2\text{S}_{1-8}$)、又はリチウム化チオールである方法。

【請求項 13】

前記作動が、前記電気化学セル (B) の充電及び放電を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

部品 (B 1) の前記カソード (B 1 - a) に含まれる硫黄の総質量の、前記電解質組成物 (B 1 - d) の総質量に対する質量比が、 $0.05 \sim 1$ の範囲である請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/057312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/052
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012 119153 A (TOYOTA MOTOR CORP) 21 June 2012 (2012-06-21) paragraphs [0010], [0029] - [0030], [0032], [0041] - [0042], [0054]; figure 2	1-15
A	----- US 2013/224601 A1 (BURNSIDE SAVANNAH V [US] ET AL) 29 August 2013 (2013-08-29) paragraphs [0100] - [0102], [0144] -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

11 June 2015

Date of mailing of the international search report

22/06/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Letilly, Marika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/057312

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2012119153	A	21-06-2012	NONE	

US 2013224601	A1	29-08-2013	US 2013224601 A1	29-08-2013
			WO 2013123131 A1	22-08-2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/36		A
H 0 1 M 4/60 (2006.01)		H 0 1 M 4/58		
		H 0 1 M 4/60		

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

(72) 発明者 サフォン センペレ, マリナ
ドイツ、6 7 0 6 1 ルートヴィッヒスハーフェン、フォンターネシュトラッセ 6

(72) 発明者 ライトナー, クラウス
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、ヒュッテンミュラーシュトラッセ 5

(72) 発明者 シュナイダー, ホルガー
アメリカ合衆国、8 5 7 0 4 ツーソン、ダブリュー・リバー ロード 1 9 2 5、アパートメント ナンバー 1 3 2 0 1

(72) 発明者 ヴァイス, トマス
ドイツ、6 8 5 4 9 イルフェスハイム、プファールシュトラッセ 2 8

F ターム (参考) 5H011 AA03 BB03 CC02 CC10
5H029 AJ02 AJ05 AK05 AK16 AL12 AM02 AM04 AM07 BJ04 BJ23
CJ03 DJ02 HJ01 HJ02 HJ14 HJ15
5H050 AA02 AA07 BA16 CA11 CA26 CB12 DA17 EA10 EA23 GA18
GA27 HA15