

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6662522号
(P6662522)

(45) 発行日 令和2年3月11日 (2020.3.11)

(24) 登録日 令和2年2月17日 (2020.2.17)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0569 (2010.01)

HO 1 M 10/0569

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/0568 (2010.01)

HO 1 M 10/0568

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

請求項の数 9 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-570299 (P2016-570299)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月21日 (2015.5.21)
 (65) 公表番号 特表2017-518614 (P2017-518614A)
 (43) 公表日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2015/051501
 (87) 国際公開番号 W02015/181527
 (87) 国際公開日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
 審査請求日 平成30年2月28日 (2018.2.28)
 (31) 優先権主張番号 14170598.8
 (32) 優先日 平成26年5月30日 (2014.5.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(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
 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
 (73) 特許権者 505005522
 アルケマ フランス
 フランス国 コロンブ、92700 リュ
 、デスティエンヌ、ドルブ、420
 (74) 代理人 100177426
 弁理士 栗野 晴夫

最終頁に続く

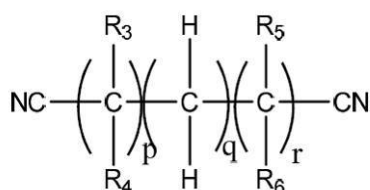
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属またはリチウム金属合金を含むアノードと；
 電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を含むカソードと；
 少なくとも1つのリチウム塩、多硫化リチウム、および、ジニトリルからなる溶媒を含
 む液体電解質とを備え、
 前記多硫化リチウムが前記ジニトリルに溶解しており、
 前記ジニトリルが下記式 (I I) で表され、

【化 1】



(I I)

(式中、p は 0 または 1 であり、q は 1 ~ 9 の整数であり、r は 0 または 1 であり、R₃、R₄、R₅、R₆ は、それぞれ独立して、H および炭素数 1 ~ 6 のアルキル基から選択され、R₃ および R₄ の少なくとも 1 つが H であり、R₅ および R₆ の少なくとも 1 つが H である。)

前記液体電解質中の前記リチウム塩の濃度が、 $0.2 \sim 3 \text{ M}$ である、リチウム硫黄電池

。

【請求項 2】

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の少なくとも1つが炭素数1～6のアルキル基である、請求項1に記載の電池。

【請求項 3】

p が0であり、 r が1である、請求項1又は2に記載の電池。

【請求項 4】

q が2である、請求項3に記載の電池。

【請求項 5】

R_5 および R_6 の少なくとも1つがHであり、他方が炭素数1～6のアルキル基である、請求項3または4に記載の電池。

【請求項 6】

前記炭素数1～6のアルキル基がメチル基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】

前記ジニトリルが、2-メチルグルタロニトリル、スクシノニトリル、および、アジボニトリルの少なくとも1つから選択される、請求項1に記載の電池。

【請求項 8】

前記電気活性硫黄材料が硫黄単体を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 9】

前記固体導電性材料が炭素を含む、請求項1～8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】

本発明はリチウム硫黄電池に関する。

【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（負極）と、硫黄単体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）とを備える。硫黄または他の電気活性硫黄を含有する材料は、導電性を高めるために炭素などの導電材料と混合され得る。一般的に、炭素や硫黄を粉末状にし、次いで溶媒およびバインダーと混合してスラリーを形成する。このスラリーを集電体に塗布した後、乾燥させて溶媒を除去する。得られた構造体をカレンダー成型して複合構造体を形成し、これを所望の形状に切断してカソードを形成する。セパレータをカソード上に配置し、リチウム製アノードをセパレータ上に配置する。電解質を電池内に導入し、カソードとセパレータを濡らす。電解質は、一般的に、溶媒に溶解した電解質塩を含む。

【0003】

リチウム硫黄電池は二次電池であり、外部電流を電池に印加することにより再充電され得る。このタイプの再充電可能電池の潜在的な用途は広い。リチウム硫黄二次電池を開発する際の重要な検討事項としては、質量エネルギー、サイクル寿命、および、電池の組立の容易さが挙げられる。

【0004】

リチウム硫黄電池が放電するとき、カソード内の硫黄は2段階で還元される。第1段階では、電気活性硫黄材料（例えば、硫黄単体）が多硫化物種 S_n^{2-} （ $n \geq 2$ ）に還元される。これらの種は通常、電解質に可溶である。放電の第2段階では、多硫化物種が硫化リチウム Li_2S に還元され、これは不溶性である。充電時では、この2段階メカニズムは逆方向に起こり、硫化リチウムは多硫化リチウムに酸化され、その後リチウムおよび硫黄に酸化される。

【 0 0 0 5 】

リチウム硫黄電池用の溶媒は、電解質塩に好適な溶媒であるだけでなく、リチウム金属アノードと反応せず、かつ、放電時に形成される多硫化物種の良溶媒として作用する必要がある。そのため、リチウム硫黄電池の溶媒条件は、その充電及び放電中に形成される中間体種に少なくとも部分的に起因した多次元性によって、リチウムイオン電池の溶媒条件よりも極めて複雑である。リチウムイオン電池で一般的に採用されているカルボネートなどの多くの溶媒はリチウム硫黄電池での使用に適さない。硫黄添加量が多い場合は特に、放電時に形成される多硫化物と反応するからである。したがって、リチウム硫黄電池における電解質溶媒の性能を、リチウムイオン電池におけるその性能からは予測することができない。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 6 】

【図 1】本発明に係るリチウム硫黄電池の、温度に応じた充放電カーブを示すグラフである。

【図 2】比較用電池の、温度に応じた充放電カーブを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本発明の特定の実施形態を説明する前に、本開示が本願明細書で開示する特定の電池、方法または材料に限定されるものではないことを理解されたい。また、発明の保護範囲は特許請求の範囲およびそれに均等な範囲により画定されるものであるため、本願明細書中で使用する用語は特定の実施形態を説明することのみを目的として使用され、限定することを意図したものではないことを理解されたい。

20

【 0 0 0 8 】

本発明の電池および方法を説明し、かつ、主張するにあたって、下記の用語が使用される。単数形「a (1つの)」、「an (1つの)」および「the (その)」は、文脈上特段断わりのない限り複数形を含む。したがって、例えば、「(1つの)アノード」への言及は1つ以上の該要素についての言及を含む。

【 0 0 0 9 】

本発明の一態様によれば、

リチウム金属またはリチウム金属合金を含むアノードと；

電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を含むカソードと；

少なくとも1つのリチウム塩、および、ジニトリルを含有する溶媒を含む液体電解質と、を備えるリチウム硫黄電池が提供される。

30

【 0 0 1 0 】

本発明の実施形態では、ジニトリルを電解質溶媒として使用することにより、リチウム硫黄電池の質量エネルギーを増加させることができることを見出した。また、ジニトリルを溶媒として使用して形成した電解質が、良好な粘度特性も有し得ることを見出した。そのため、このような電解質は簡便かつ効率的な方法でカソードに塗布することができ、効率的かつ簡便な電池の組み立てが促進される。本発明の実施形態において、リチウム硫黄電池においてジニトリルを溶媒として使用することにより、リチウム硫黄電池のサイクル寿命も向上し得ることを見出した。

40

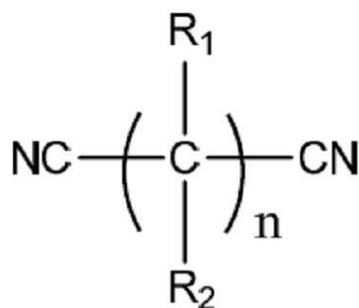
【 0 0 1 1 】

また、本発明の実施形態では、ジニトリルを溶媒として使用することに、よりリチウム硫黄電池の低温性能が向上し得ることも見出した。例えば、ある実施形態において、電解質は0 未満、例えば、- 10 未満（例えば最大 - 30 ）の温度において液体形態を維持し得る。

【 0 0 1 2 】

ジニトリルは下記式（I）で表され得る。

【化 1】



10

(I)

(式中、 n は 2 ~ 10 の整数であり、各 $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合において、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、 H 、 $-\text{OH}$ 、アミン、アミド、エーテル、および、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基から選択される。)

【 0 0 1 3 】

誤解の回避のために記すが、各 $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合は同一でも異なってもよい。一実施形態において、ジニトリル中の複数の $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合のうちの 1 つは、他の残りの $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合とは異なる。残りの $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合と異なる $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合は CN 基に隣接して存在し得る。

20

【 0 0 1 4 】

R_1 および / または R_2 がアミンの場合、該アミンは、式 $\text{N R}_a \text{ R}_b$ (式中、 R_a および R_b は、それぞれ独立して、 H またはヒドロカルビル基である。) で表され得る。好適なヒドロカルビル基には、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、または、ブチル基) などのアルキル基が含まれる。例えば、 $-\text{N R}_a \text{ R}_b$ は $-\text{NH}_2$ または $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ であり得る。アミンは、第 1 級アミン基、第 2 級アミン基または第 3 級アミン基であり得る。

【 0 0 1 5 】

R_1 および / または R_2 がアミドの場合、該アミドは、 $\text{N R}_a \text{ C}(\text{O}) \text{ R}_b$ (式中、 R_a および R_b は、それぞれ独立して、 H またはヒドロカルビル基である。) であり得る。好適なヒドロカルビル基には、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、または、ブチル基) などのアルキル基が含まれる。例えば、 $\text{N R}_a \text{ C}(\text{O}) \text{ R}_b$ は $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ であり得る。

30

【 0 0 1 6 】

R_1 および / または R_2 がエーテル基の場合、該エーテル基は、式 $-\text{O R}_c$ (式中、 R_c はヒドロカルビル基である。) で表され得る。好適なヒドロカルビル基には、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、または、ブチル基) などのアルキル基が含まれる。例えば、 $-\text{O R}_c$ 基は $-\text{OCH}_3$ であり得る。

【 0 0 1 7 】

R_1 および / または R_2 がアルキル基の場合、該アルキル基は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、または、ヘキシル基であり得る。

40

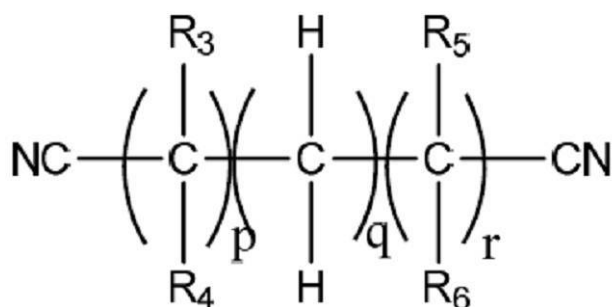
【 0 0 1 8 】

一実施形態において、式 (I) で表されるジニトリルは、少なくとも 2 つ、例えば 2 ~ 4 つの、式 $-\text{CH}_2-$ で表されるような $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合を有する。任意で、式 (I) で表されるジニトリルは、1 つまたは 2 つの式 $-\text{CH R}_2$ で表される $-\text{C R}_1 \text{ R}_2-$ 結合も有し得る。 $-\text{CH R}_2-$ 結合は $-\text{CN}$ 基に隣接し得る。

【 0 0 1 9 】

一実施形態において、ジニトリルは下記式 (I I) で表される。

【化 2】



10

(I I)

式中、 p は 0 または 1 であり、 q は 1 ~ 9 の整数であり、 r は 0 または 1 である。

【 0 0 2 0 】

また、式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立して、H、および、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、または、ヘキシル基；好ましくはメチル基）から選択される。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは H であり、 R_5 および R_6 の少なくとも 1 つは H である。好ましくは、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。一実施形態において、 R_3 は H であり； R_5 は H であり； R_4 および R_6 の少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。例えば、一実施形態において、 R_3 は H であり； R_5 は H であり； R_4 は H であり； R_6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

20

【 0 0 2 2 】

一実施形態において、 p は 0 であり、 r は 1 である。一実施形態において、 q は 2 である。例えば、 p は 0、 r は 1、 q は 2 であり得る。

【 0 0 2 3 】

好適なジニトリルの例には、2-メチルグルタロニトリル、スクシノニトリル、および、アジポニトリルが含まれる。

30

【 0 0 2 4 】

上述したとおり、電解質はまた、リチウム塩を含む。好適なリチウム塩には、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)、トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、および、リチウムビス(オキサラート)ポラート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) のうちの少なくとも 1 つが含まれる。好ましくは、リチウム塩はトリフルオロメタンスルホンイミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) である。

40

【 0 0 2 5 】

電解質中のリチウム塩の濃度は、好ましくは 0.1 ~ 5 M であり、より好ましくは 0.2 ~ 3 M、例えば 0.4 ~ 2 M（例えば、0.5 ~ 1 M）である。

【 0 0 2 6 】

上述したとおり、本発明のリチウム硫黄電池は、アノード、カソード、電解質を備え、任意に多孔性セパレータを備える。後者はアノードとカソードとの間に配置され得る。アノード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。好ましくは、アノードはリチウム箔電極などの金属箔電極である。リチウム箔はリチウム金属またはリチウム金属合金から形成される。

【 0 0 2 7 】

50

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、集電体と接触配置され得る。

【0028】

電気活性硫黄材料は、硫黄単体、硫黄系有機化合物、硫黄系無機化合物、および、硫黄含有ポリマーを含み得る。好ましくは、硫黄単体が使用される。

【0029】

固体導電性材料はいずれかの適した導電性材料であってもよい。好ましくは、固体導電性材料は炭素から形成され得る。炭素の例には、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラフェン、および、カーボンナノチューブが含まれる。他の適した材料には、金属（例えば、薄片、やすり屑、および、粉体）、および、導電性ポリマーが含まれる。好ましくは、カーボンブラックが使用される。

10

【0030】

電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物は、溶媒（例えば、水または有機溶媒）中のスラリーの形態で集電体に塗布され得る。次いで、溶媒を除去し、得られた構造体をカレンダー成型して複合構造体を形成し、これを所望の形状に切断してカソードが形成され得る。セパレータがカソード上に、そしてリチウム製アノードがセパレータ上に配置され得る。次いで、組み立てられた電池内に電解質が導入され、カソードとセパレータを濡らす。

【0031】

あるいは、カソード形成後に、電解質をカソード上に塗布してもよい。次いで、被覆されたカソード上にセパレータが配置され、セパレータ上にアノードが配置され得る。

20

【0032】

上述したとおり、ジニトリルを溶媒として使用して形成した電解質は、良好な粘度特性も有し得る。したがって、このような電解質は簡便かつ効率的な方法でカソードに塗布することができるため、効率的かつ簡便な電池の組み立てが促進される。本発明の好適な一実施形態において、電解質をカソード上に塗布し、被覆されたカソード上にセパレータを配置し、そして、セパレータ上にアノードを配置することにより、電解質が電池アセンブリ内に組み込まれる。塗布は、任意の好適な方法、例えば、電解質を活性硫黄材料上へ噴霧し、押出し、真空充填し、注ぎ、かつ／または、塗り拡げることにより実施され得る。電解質を電池アセンブリ内に組み込んだ後、電池は筐体中などに封止され得る。筐体は防水かつ／または気密であり得る。好適な筐体にはパウチが含まれる。

30

【0033】

セパレータを採用する場合、セパレータは、イオンを電池の電極間を行き来させる任意の、適した多孔性基板を備え得る。セパレータは電極同士の直接接触を防止するために電極間に配置されなければならない。該基板の多孔率は少なくとも30%とすべきであり、好ましくは少なくとも50%、例えば60%超である。好ましくは、セパレータの多孔率は40~60%であり、より好ましくは45~55%、例えば50%である。適したセパレータには、ポリマー材料で形成されたメッシュが含まれる。好適なポリマーにはポリプロピレン、ナイロン、および、ポリエチレンが含まれる。不織ポリプロピレンが特に好ましい。また、多層セパレータを採用することもできる。

40

【0034】

好ましくは、セパレータは、不織ポリプロピレンおよびポリエチレンから選択される。

【0035】

好ましくは、セパレータの透気度は、300ガーレー未満であり、より好ましくは250ガーレー未満、例えば200ガーレーである。

【0036】

本発明の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とき、カソード内の硫黄は2段階で還元される。第1段階では、電気活性硫黄材料（例えば、硫黄単体）が多硫化物種 S_n^{2-} ($n \geq 2$) に還元される。これらの種は通常、電解質に可溶である。放電の第2段階では、多硫化物種が硫化リチウム Li_2S に還元され、これは、

50

通常、アノード表面に堆積する。

【 0 0 3 7 】

この電池が充電される場合、この２段階メカニズムが逆方向に起こり、硫化リチウムは多硫化リチウムに酸化され、その後リチウムおよび硫黄に酸化される。したがって、電池の電解質はジニトリルに溶解した多硫化種を含み得る。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

[実施例 1]

全ての電解質は、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム塩(LiTFSI)を、下記表に記載の溶媒に濃度0.5Mで溶解させて調製した。次いで、30で1時間または完全に溶解するまで電解質を攪拌した。

【 0 0 3 9 】

次いで、乾燥室条件(露点: < -50)で組み立てた電池内に電解質を導入した。カソード材料は、比率をそれぞれ70:10:20(w/w)とした硫黄、カーボンブラック、および、ポリエチレンオキシド(PEO)結着剤で構成した。表面容量が一般的に1.9~2.0mAh/cm²である炭素被覆アルミニウム箔上に、カソード材料をキャストした。カソードを電解質(3.5μL/mAh/cm²)で濡らし、次いで、これにポリプロピレン製セパレータ(セルガード3501)および厚さ100μmのリチウム箔アノードを積層して、電池を組み立てた。

【 0 0 4 0 】

電池の放電・充電性能を、Maccor社製マルチチャネルサイクラーを使用して、30で1.5~2.45Vの電圧範囲において定電流モードで評価した。電池の放電および充電は、それぞれ0.2Cおよび0.1Cの電流密度で行った。

【 0 0 4 1 】

各電池で得られた質量エネルギー密度を、下記表に示す。これを、0.5Mのビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム塩(LiTFSI)を含むスルホラン溶液を使用して形成した参照電池と比較した。表からわかるように、ジニトリルを電解質溶媒として使用して形成した電池は、参照電池およびモノニトリルを電解質溶媒として使用して形成した電池と比較して質量エネルギー密度が著しく向上した。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

電池構成	0.5MのLiTFSIを含むスルホラン溶液	0.5MのLiTFSIを含む2-MGN溶液	0.5MのLiTFSIを含む3-MPN溶液	0.5MのLiTFSIを含むアジポニトリル溶液	0.5MのLiTFSIを含む3-(ジメチル)アミノプロピオンニトリル溶液	0.5MのLiTFSIを含むベンゾニトリル溶液	0.5MのLiTFSIを含むグルタロニトリル溶液
質量エネルギー密度(Wh/kg)	173.40	192.16	177.72	199.73	151.10	95.96	190.61
基準(質量エネルギー密度)に対する割合(%)	100.00%	110.82%	102.49%	115.18%	87.14%	55.34%	109.93%

MPN: 3-メトキシプロピオニトリル

MGN: 2-メチルグルタロニトリル

【 0 0 4 3 】

【実施例 2】

電解質としての 2 - メチルグルタロニトリル溶液中に、リチウム LiTDI (4, 5 - ジシアノ - 2 - (トリフルオロメチル) イミダゾリウム) 使用して形成したリチウム硫黄電池について、 $-10 \sim 30$ の範囲において充放電サイクルを行った。様々な温度における充放電カーブを図 1 に示す。電解質溶媒としてスルホランを使用し、比較用電池を作製した。比較用の充放電カーブを図 2 に示す。これらの図からわかるように、2 - MGN を電解質溶媒として使用して形成した電池は、低温で優れた性能を有する。

【図 1】

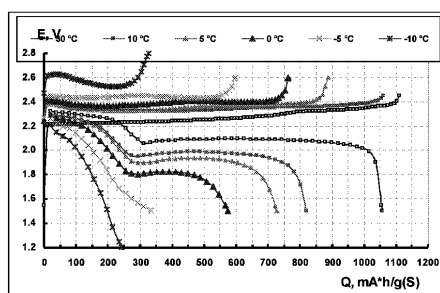


Figure 1

【図 2】

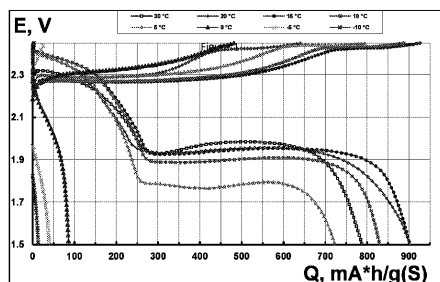


Figure 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

(72)発明者 セバスチャン デシラニ
イギリス国 オックスフォードシャー 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 オキシス エナジー リミテッド内

(72)発明者 アシュリー クック
イギリス国 オックスフォードシャー 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 オキシス エナジー リミテッド内

(72)発明者 グレゴリー シュミット
フランス国 69440 モルナン リュ ワールドウィシ 17

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 国際公開第2013/045561(WO, A1)
独国特許出願公開第102011052156(DE, A1)
米国特許出願公開第2014/0272610(US, A1)
中国特許出願公開第103531839(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05 - 10/0587
H 0 1 M 4/00 - 4/62
CAplus/REGISTRY(STN)