

(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2013-537699

(P2013-537699A)

(43) 公表日 平成25年10月3日 (2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-525293 (P2013-525293)	(71) 出願人	510015257
(86) (22) 出願日	平成23年8月23日 (2011.8.23)		ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ エア
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月3日 (2013.4.3)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/064494		ドイツ連邦共和国67056ルートヴィヒ スハーフェン
(87) 国際公開番号	W02012/025542	(71) 出願人	500287732
(87) 国際公開日	平成24年3月1日 (2012.3.1)		シオン・パワー・コーポレーション
(31) 優先権主張番号	61/376,559		アメリカ合衆国85756、アリゾナ州、 ツーソン、イースト・エルピラ・ロード 2900
(32) 優先日	平成22年8月24日 (2010.8.24)	(74) 代理人	100100158
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鯨島 睦
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気化学セルでの使用のための電解質材料

(57) 【要約】

硫黄を含有する電極と、リチウムまたはリチウム合金を含有する電極と、ポリエーテルスルホンから選択される有機 (コ) ポリマーであって、前記ポリエーテルスルホンがゲル状態にある有機 (コ) ポリマーと、少なくとも1つの有機溶媒と、少なくとも1つのリチウムの塩とを含む電気化学セル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 硫黄を含有する電極、
- (B) リチウムまたはリチウム合金を含有する電極、
- (C) ポリエーテルスルホンから選択される有機 (コ) ポリマーであって、前記ポリエーテルスルホンがゲル状態にある有機 (コ) ポリマー、
- (D) 少なくとも 1 つの有機溶媒、および
- (E) 少なくとも 1 つのリチウムの塩を含む電気化学セル。

【請求項 2】

ポリエーテルスルホン (C) が、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリスルホン、およびポリフェニルスルホンから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 3】

ポリエーテルスルホン (C) が架橋される請求項 1 または 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記電気化学セルが無機もしくは有機充填剤 (G) をさらに含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

ポリエーテルスルホン (C) が、前記無機もしくは有機充填剤 (G) と混合されるおよび / またはそれと架橋される請求項 4 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 6】

電極 (B) が、ポリエーテルスルホン (C) と追加の (コ) ポリマー (F) とからのブレンドを含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの有機溶媒 (D) が、環状および非環状アセタール、有機カーボネート、有機アミド、環状エーテル、ならびに非環状エーテルから選択される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

塩 (E) が、 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、リチウムビス - オキサトホウ酸塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (式中、 n は、1 ~ 20 の範囲の整数である)、および n が 1 ~ 20 の範囲の整数であり、 X が酸素または硫黄から選択されるとき m が 1 であり、 X が窒素またはリンから選択されるとき m が 2 であり、そして X が炭素またはケイ素から選択されるとき m が 3 である状態で一般式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ の塩から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

30

【請求項 9】

前記電気化学セルがセパレータ (I) を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

ポリエーテルスルホン (C) が電極 (A) と電極 (B) との間、電極 (B) とセパレータ (I) との間、または電極 (B) の表面上に置かれる請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

40

【請求項 11】

電極 (B) が、リチウムまたはリチウム合金、ポリエーテルスルホン (C)、任意選択的に追加の (コ) ポリマー (F)、および任意選択的に有機もしくは無機充填剤 (G) のフィルムを含む多層電極である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

以下の工程を含む電気化学セルの製造方法：

- (1) 基材上に堆積させられていてもよい、リチウムまたはリチウム合金を提供する工

50

程、

(2) 有機溶媒(D1)中の少なくとも1つのポリエーテルスルホン(C)の溶液を前記リチウムまたはリチウム合金上に堆積させる工程、

(3) ポリエーテルスルホン(C)の残留溶媒含有率を0.01~25重量%の範囲に調整する工程、

(4) 前記堆積ポリエーテルスルホン(C)を、少なくとも1つの有機溶媒(D)中の少なくとも1つのリチウムの(E)塩の溶液で処理する工程。

【請求項13】

(5) 前記基材を前記リチウムまたはリチウム合金から除去する工程の追加の工程を含む、請求項12に記載の方法。

10

【請求項14】

工程(2)および(4)における有機溶媒(D1)および(D)が異なる、請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

工程(2)および(4)における有機溶媒(D1)および(D)が同じものである、請求項12または13に記載の方法。

【請求項16】

有機溶媒(D)が、環状および非環状アセタール、有機カーボネート、有機アミド、環状エーテル、ならびに非環状エーテルから選択される、請求項12~15のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項17】

電極(B)が、リチウムまたはリチウム合金と連結して堆積させられたセラミック材料(H)をさらに含む、請求項12~16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

工程(2)において有機ポリエーテルスルホン(C)の前記溶液が、有機もしくは無機充填剤(G)および/または(コ)ポリマー(F)をさらに含むことを特徴とする請求項12~17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

(6) 前記堆積ポリエーテルスルホン(C)を架橋する工程の追加の工程を含む、請求項12~18のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項20】

工程(6)がUV光への暴露によって行われる、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

請求項1~11のいずれか一項に記載の少なくとも1つの電気化学セルを含む電池。

【請求項22】

請求項21に記載の電池または請求項1~11のいずれか一項に記載の少なくとも1つの電気化学セルを含有する機械の運転方法。

【請求項23】

前記活性アノード種としてリチウムを含むアノードと、カソード活性種を含むカソードと、非流体材料を含む電解質とを含む電気化学セルであって、

40

前記電解質が配置構成されるとき、前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約130℃までの温度で運転することができる該電気化学セル。

【請求項24】

前記カソード活性種が硫黄を含む、請求項23に記載の電気化学セル。

【請求項25】

前記カソード活性種が元素状硫黄を含む、請求項24に記載の電気化学セル。

【請求項26】

前記アノードが前記活性アノード種としてリチウム金属を含む、請求項23~25のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項27】

50

前記アノードが前記活性アノード種としてリチウム合金を含む、請求項 23 ~ 25 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 28】

前記電解質がゲルを含む、請求項 23 ~ 27 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 29】

前記電解質がポリマーを含む、請求項 23 ~ 28 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 30】

前記ポリマーがポリエーテルスルホンを含む、請求項 29 に記載の電気化学セル。

【請求項 31】

前記ポリエーテルスルホンが、ポリアリールエーテルスルホン、ポリスルホン、およびポリフェニルスルホンからなる群から選択される、請求項 30 に記載の電気化学セル。

【請求項 32】

前記電解質のイオン伝導率が室温で少なくとも約 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ である、請求項 23 ~ 31 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 33】

前記電解質が少なくとも約 $5 \mu\text{m}$ の厚さを有する、請求項 23 ~ 32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 34】

前記電気化学セルが使用のために配置構成されるとき、前記電解質が補助材料を含む、請求項 23 ~ 33 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 35】

前記補助材料が溶媒を含む、請求項 34 に記載の電気化学セル。

【請求項 36】

前記アノードと前記カソードとの間に配置されたセパレータをさらに含む、請求項 23 ~ 35 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 37】

前記セパレータが、前記電解質と前記カソードとの間に配置される、請求項 36 に記載の電気化学セル。

【請求項 38】

前記電解質が、前記アノードと一体化した層として形成される、請求項 23 ~ 37 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 39】

前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約 150°C までの温度で運転することができる、請求項 23 ~ 38 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 40】

前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約 170°C までの温度で運転することができる、請求項 23 ~ 39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 41】

前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約 190°C までの温度で運転することができる、請求項 23 ~ 39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 42】

前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約 210°C までの温度で運転することができる、請求項 23 ~ 39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 43】

前記電気化学セルが熱暴走を経験することなく約 230°C までの温度で運転することができる、請求項 23 ~ 39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

関連出願の相互参照

本出願は、2010年8月24日出願の、「電気化学セルでの使用のための電解質材料 (Electrolyte Materials for Use in Electrochemical Cells)」という表題の、米国仮特許出願第61/376,559号に対する米国特許法第119条(e)項の下での優先権を主張するものであり、あらゆる目的のためにその全体が出典明示により本明細書に組み入れられる。

【0002】

電気化学セルでの使用のための電解質材料、それを含む電気化学セル、ならびにそのような材料およびセルの製造方法が概して記載される。いくつかの実施形態においては、本明細書に記載される材料、方法、および使用は、たとえば、リチウム硫黄電池などの硫黄およびリチウムを含む電気化学セルに関係する。

10

【背景技術】

【0003】

リチウム化合物含有電池およびそのような電池を含有するバッテリーは、エネルギーを貯蔵するための近代的手段である。それらは、容量および寿命に関して従来の二次電池に勝り、多くの場合に、鉛などの毒性材料の使用を回避することができる。しかし、従来の鉛ベースの二次電池とは対照的に、様々な技術的問題がまだ解決されていない。

【0004】

LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、および LiFePO_4 などのリチウム化金属酸化物をベースとするカソードをベースとする二次電池は十分に確立されており、たとえば、欧州特許出願公開第1 296 391 A1号明細書および米国特許第6,962,666号明細書ならびにその中に引用された特許文献を参照されたい。その中に述べられた電池は有利な特徴を示すが、それらは容量が制限されている。このような理由により、多数の試みが電極材料を改善するために行われてきた。いわゆるリチウム硫黄電池が特に有望である。そのような電池においては、リチウムは酸化され、 $\text{Li}_2\text{S}_{8-a}$ などの硫化リチウム(aは0~7の範囲の数である)に変換される。再充電中に、リチウムおよび硫黄は再生される。そのような二次電池は高容量という利点を有する。

20

【0005】

リチウム硫黄電池に特有の問題は、たとえば、150~230 °Cの間の高温で観察することができる熱暴走であり、これは電池の完全な破壊をもたらす。電極をポリマーでコートすることなどの様々な方法が、そのような熱暴走を防ぐために提案されてきた。しかし、それらの方法は通常、容量の劇的な低下をもたらす。容量の損失は、とりわけ、再充電中のリチウム樹状突起の形成、 Li_2S_3 、 Li_2S_4 または Li_2S_6 、多硫化物シャトルなどの可溶性硫化リチウムの形成による硫黄の損失、充電または放電中の容積の変化などによるものとされてきた。

30

【0006】

国際公開第2008/070059号パンフレットにおいて、様々な材料が、リチウム硫黄電池用の電極をコートするために開示されている。しかし、熱暴走問題は十分に解決されていない。

【発明の概要】

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

電気化学セルでの使用のための電解質材料、それを含む電気化学セル、ならびにそのような材料およびセルの製造方法が提供される。本発明の主題は、ある場合には、相互に関連する製品、特定の問題の代替解決策、および/または1つ以上のシステムおよび/または物品の複数の異なる使用を含む。

【0008】

一態様においては、本発明は、

(A) 硫黄を含有する電極、

(B) リチウムまたはリチウム合金を含有する電極、

50

(C) ポリエーテルスルホンから選択される少なくとも1つの有機(コ)ポリマーであって、前記ポリエーテルスルホンがゲル状態にある有機(コ)ポリマー、

(D) 少なくとも1つの有機溶媒、および

(E) 少なくとも1つのリチウムの塩を含む電気化学セルに関する。

【0009】

別の態様においては、電気化学セル(たとえばリチウム電池)が提供される。ある実施形態においては、電気化学(たとえばリチウム電池)セルは、アノード活性種としてリチウムを含むアノードと、カソード電流コレクタによって支持されていてもよいカソード活性種を含むカソードと、アノードとカソードとの間に配置された材料、および任意選択的に、アノードの表面と接触した表面を有する、吸収された補助材料を含む電解質とを含むことができる。ある実施形態においては、この材料は、吸収された補助材料と組み合わせて、リチウム金属のそれよりも大きい降伏強度を有する。

10

【0010】

いくつかの実施形態においては、電気化学セルは、アノード活性種としてリチウムを含むアノードと、カソード活性種を含むカソードと、非流体材料を含む電解質とを含み、ここで、電気化学セルが使用のために構成されるとき、電解質はリチウム金属の降伏強度よりも大きい降伏強度を有する。

【0011】

いくつかの実施形態においては、電気化学セルは、アノード活性種としてリチウムを含むアノードと、カソード活性種を含むカソードと、非流体材料を含む電解質とを含み、ここで、電解質が構成されるとき、電気化学セルが熱暴走を経験することなく約130 までの温度で循環することができるようになっている。

20

【0012】

いくつかの実施形態においては、電気化学セルの製造方法が記載される。電気化学セルの製造方法は、基材上に堆積させられていてもよい、リチウムまたはリチウム合金を提供する工程と、有機溶媒中の少なくとも1つのポリエーテルスルホンの溶液を前記リチウムまたはリチウム合金上に堆積させる工程と、ポリエーテルスルホンの残留溶媒含有率を0.01~25重量%の範囲に調整する工程と、前記堆積ポリエーテルスルホンを、少なくとも1つの有機溶媒中の少なくとも1つのリチウムの塩の溶液で処理する工程とを含む。

【0013】

さらに、別の態様においては、本発明は電極の製造方法に関する。さらに、また別の態様においては、本発明は本発明の電池の使用方法に関する。

30

【0014】

本発明の他の利点および新規な特徴は、本発明の様々な非限定的な実施形態の以下の詳細な説明から、添付図と併せて考えると、明らかになる。本明細書および参照により援用される文書が一致しないおよび/または矛盾する開示を含む場合には、本明細書が優先されるものとする。参照により援用される2つ以上の文書が互い一致しないおよび/または矛盾する開示を含む場合には、より最近の有効なデータを有する文書が優先されるものとする。

【0015】

本発明の非限定的な実施形態は、概略図でありかつ原寸に比例して描かれることを意図しない添付の図面との関連で、例として記載される。図において、例示される各同一のまたはほぼ同一の構成要素は、典型的には単一の数字で表される。明確にするため、全ての構成要素が全ての図において表示されているわけではなく、当業者が本発明を理解できるようにするために例示が必要ではない場合には、本発明の各実施形態の全ての構成要素が図示されるわけでもない。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】ある実施形態による、電気化学セルの例示的な概略図を含む。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 7 】

電気化学セルでの使用のための電解質材料、それを含む電気化学セル、ならびにそのような材料およびセルの製造方法が概して記載される。いくつかの実施形態においては、本明細書に記載される材料、方法、および使用は、たとえば、リチウム硫黄電池などの硫黄およびリチウムを含む電気化学セルに関係する。電解質は、ポリマー材料、場合により、吸収された補助材料を含むことができる。たとえば、電解質材料はゲルを形成することができ、補助材料は電解質溶媒を含み得る。ある場合には、電解質材料は、ポリエーテルスルホンから選択される少なくとも1つの有機(コ)ポリマーを含むことができる。電解質中の非流体材料は、使用のために構成されるとき、単独でまたは任意選択の吸収された補助材料と組み合わせて、いくつかの実施形態においては、リチウム金属の降伏強度よりも大きい降伏強度を有し得る。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の一目的は、セルの容量を維持しながら熱暴走が軽減される電気化学セルを提供することである。本発明者らは、本発明の脈絡内で、この目的が本明細書に記載される材料(たとえば、ゲルを形成することができるものなどのポリマー材料)を電気化学セルの電解質中へ組み込むことによって達成できることを発見した。

【 0 0 1 9 】

本明細書に記載される電解質での使用のための材料は、いくつかの実施形態においては、システム性能を犠牲にすることなく電気化学セルへの力の印加に耐えることができる。「電気化学セルにおける力の印加(Application of Force in Electrochemical Cells)」という表題の、2009年4月4日出願の、Scordilis-Kelleyらに付与される米国特許出願公開第2010/0035128号明細書は、性能を向上させることができる、改善された電極化学、形態学、および/または他の特性のための電気化学セルにおける力の印加を記載している。本発明は、一態様において、電解質における特定材料の使用が、セルの構造的完全性を犠牲にすることなく電気化学セルへの力の適用を可能にさせ得るとの認識を含む。さらに、本明細書に記載される電解質での使用のための材料は、セル内に短絡を生成することなく(たとえば、電極材料の溶解および再めっきのために)、それが設置される電気化学セルの繰り返される充電および放電に耐えることができる。

20

【 0 0 2 0 】

本明細書に記載される本発明の電気化学セル配置および材料は、一次電池に、または、何度も充電および放電することができる、二次電池に使用することができる。いくつかの実施形態においては、本明細書に記載される材料、システム、および方法は、リチウム電池(たとえば、リチウム-硫黄電池)と関連して使用することができる。本発明によれば用語「電気化学セル」は、一次および二次電気化学セルを含む。電気化学セルは、少なくとも2つの電極、カソードおよびアノードを含む。カソードは陽極であり、アノードは陰極である。本発明によれば、カソードは、還元が放電中に起こる電極を指す。アノードは、酸化が放電中に起こる電極を指す。

30

【 0 0 2 1 】

本発明の電池は、異なるまたは同一である電気化学セルを含有し得る。

40

【 0 0 2 2 】

本発明は多種多様な電気化学デバイスに用途を見いだすことができるが、そのようなデバイスの一例は、単に例示目的のためである図1に提供される。図1は、カソード12とアノード14とを含む電気化学セル10の略図を含む。さらに、電気化学セルは電解質16を含む。電解質は、カソードおよびアノードと電気化学的に連通している1つ以上の構成要素を含むことができる。図1におけるアノード、カソード、および電解質は、平面構造を有するとして示されているが、他の実施形態は、非平面構造(たとえば、円筒状、ヘビ状など)を含んでもよい。図1に例示されるある実施形態では、電気化学セル10はまた、ハウジング構造体17を含む。

【 0 0 2 3 】

50

いくつかの実施形態においては、カソード１２および／またはアノード１４は、少なくとも１つの活性表面を含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「活性表面」は、電解質と物理接触しており、そして電気化学反応が起こり得る電極の表面を記載するために用いられる。たとえば、カソード１２はカソード活性表面１８を含むことができるおよび／またはアノード１４はアノード活性表面２０を含むことができる。

【００２４】

もちろん、構成要素の配向は変えることができ、層の配向が変えられている他の実施形態が存在することは理解されるべきである。さらに、非平面配置、材料の割合が示されるものとは異なる配置、および他の代わりの配置が本発明に関連して有用である。典型的な電気化学セルはまた、もちろん、電流コレクタ、外部回路などを含む。当業者は、図に示されるようなおよび本明細書に記載されるような一般的な概略配置で利用できる多くの配置を熟知している。

【００２５】

カソードは、様々なカソード活性材料を含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「カソード活性材料」および「カソード活性種」は両方とも、カソードと関係がある任意の電気化学的活性種を意味する。たとえば、カソードは、硫黄がカソード活性材料である、硫黄含有材料を含んでもよい。本発明の一実施形態においては、カソード１２は、重量で、約２０％～約９０％の硫黄または約５０％～８０％の硫黄を含有する。いくつかの実施形態においては、カソード活性種は元素状硫黄を含む。

【００２６】

カソード活性材料（たとえば、硫黄）に加えて、カソード１２はバインダーをさらに含有し得る。いくつかの実施形態においては、バインダーは、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとからのコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとからのコポリマーまたはフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとからのコポリマーなどのポリマーバインダーとすることができる。本発明のいくつかの実施形態においては、カソード１２は、重量で、約１％～約２０％のバインダー、約１％～約１０％のバインダー、または約１％～約５％のバインダーを含有する。

【００２７】

本発明の目的上、フッ化ビニリデンはまた二フッ化ビニリデンということができ、ポリフッ化ビニリデンはまたポリ二フッ化ビニリデンとすることができる。

【００２８】

カソードは、導電性を高める材料をさらに含むことができる。いくつかの実施形態においては、カソードは、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、および／またはすす（たとえば、ランプすすまたは炉すす）などの導電性形態のカーボンを含む。本発明の一実施形態においては、カソード１２は、約１０重量％～約４５重量％、または約２０重量％～約４０重量％の、導電性を高める材料（たとえば、その電導相のカーボン）を含有する。

【００２９】

再び図１を参照すると、電気化学セルはまたアノード１４を含むことができる。アノードは様々なアノード活性材料を含んでもよい。本明細書で用いるところでは、用語「アノード活性材料」および「アノード活性種」は両方とも、アノードと関係がある任意の電気化学的活性種を意味する。たとえば、アノードは、リチウムがアノード活性材料である、リチウム含有材料を含んでもよい。いくつかの実施形態においては、アノード活性種はリチウム金属を含む。いくつかの実施形態においては、アノード活性種はリチウム合金を含む。

【００３０】

再充電可能な電池でのリチウムの使用は公知である。リチウムは、任意選択的にセラミック材料によって分離された、一つのフィルムとしてまたは幾つかのフィルムとして含有

10

20

30

40

50

し得る。好適なセラミック材料としては、シリカ、アルミナ、またはリン酸リチウム、アルミン酸リチウム、ケイ酸リチウム、リチウムリンオキシ窒化物、リチウムタンタル酸化物、リチウムアルミノスルフィド、リチウムチタン酸化物、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムボロスルフィド、およびリチウムホスホノスルフィドなどのリチウム含有ガラス状材料、ならびに上述のうち2つ以上の組み合わせが挙げられる。

【0031】

本明細書に記載される実施形態での使用のための好適なリチウム合金としては、リチウムとアルミニウム、マグネシウム、ケイ素および/またはスズとの合金を挙げることができる。

10

【0032】

再び図1を参照すると、電気化学セル10はまた、カソード12とアノード14との間に配置された、電解質16を含むことができる。電解質は、いくつかの実施形態においては、アノードとカソードとの間に配置された非流体材料を含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「流体」は、流れる傾向がある物質であって、容器に加えられる間、その容器の輪郭に従う傾向がある物質を一般に意味する。流体の例としては、液体および気体が挙げられる。

【0033】

ある場合には、電解質はまた、非流体材料によって吸収された補助材料を含むことができる。第1材料は、第1材料が第2材料を自由に通って流れず、むしろ、それが第2材料に加えられる時間スケールにわたって第2材料内に保持される、すなわち、それが、少なくとも第1材料を第2材料に完全に加える/統合することに費やされる時間に等しい期間（および多くの実施形態においては、はるかに長い期間にわたって）第2材料によって実質的に保持されるとき、第2材料中に「吸収されて」いるといわれる。「保持される」は、本文脈においては、水素結合、ファンデルワールス（Van der Waals）相互作用、イオン結合などの化学的引力によって第2材料内に保たれることを意味する。

20

【0034】

いくつかの実施形態においては、電解質中の非流体材料は、電気化学的に活性とすることができる（すなわち、アノードとカソードとの間のイオンの交換を促進することができる）。ある場合には、電解質中の非流体材料は、電気化学的に活性ではなく、電解質は、電気化学的に活性な補助材料（たとえば、電気化学的に活性な電解質流体）を含む。さらに他の実施形態においては、電解質は、電気化学的に活性な非流体材料および電気化学的に活性な補助材料を含むことができる。

30

【0035】

電解質は、ある場合には、ゲルを含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「ゲル」は、液体およびバインダー構成要素を含む三次元網状構造を意味し、そこでは液体は、バインダーによって取り込まれ、バインダー中を流れることができない。ゲルは、液体を固体網状構造に加えると液体が固形の三次元網状構造内に取り込まれるとき形成され得る。ある場合には、ゲル内の三次元網状構造は、ポリマー（たとえば、架橋したポリマー）中に取り込まれた液体を含むことができる。当業者は、たとえば、ジブチルフタレート（DBP）吸収試験によるゲルの吸収スティフネスを測定することによってゲルと、固体および流体（たとえば、多孔性セパレータおよび液体溶媒）の他の組み合わせとの間の差異を決定することができよう。この試験のために、バインダー材料の乾燥試料が秤量される。この秤量試料は30分間DBP中に浸漬される。過剰のDBPは、吸収紙（たとえば、Kimberly-Clarkから商業的に入手可能なキムワイプ）によって除去され、試料は再秤量される。一般に、ゲルのバインダー構成要素を液体に曝すと、ゲルの重量は増加し、一方多孔性セパレータの重量は実質的に増加しない。いくつかの実施形態においては、ゲルのバインダー構成要素は、約10ミクロンよりも大きい約1ミクロンよりも大きい細孔の実質的な不在下に液体を吸収することができる。ゲルのバインダー構成要素は、ある場合には細孔を実質的に含まないものとすることができる。

40

50

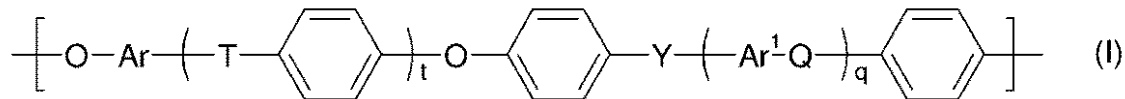
【0036】

本発明との関連で、ポリエーテルスルホンは、それらの構成繰り返し単位中に SO_2 基（スルホニル基）とエーテル基の部分形成する酸素原子とを示すポリマー材料と定義される。ポリエーテルスルホンは脂肪族、脂環式または芳香族ポリエーテルスルホンとすることができる。

【0037】

本発明の一実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、次式で表わすことができるポリエーテルスルホンから選択される。

【化1】



インテジャは次の意味を有し得る：

t 、 q 独立して 0、1、2 または 3、

Q 、 T 、 Y ：それぞれ独立して、化学結合または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $-\text{CR}^3\text{R}^4-$ から選択される基、ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルであり、 R^3 および R^4 は異なるかもしくは好ましくは同一であり、独立して、水素原子もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシもしくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基であり、ここで、 R^3 および R^4 アルキル、アルコキシ、もしくはアリールは独立して、フッ素および/または塩素で置換されることができるかまたは、ここで、 R^3 および R^4 は、それらを結び付ける炭素原子と結合して 1 つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基で任意選択的に置換された $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成し、 Q 、 T および Y の少なくとも 1 つは $-\text{O}-$ 以外であり、 Q 、 T および Y の少なくとも 1 つは $-\text{SO}_2-$ であり、および

Ar 、 Ar^1 ：独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、またはハロゲンで任意選択的に置換された $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリーレン。

【0038】

Q 、 T および Y はそれ故それぞれ独立して、化学結合または上述の原子もしくは基の 1 つであることができ、その場合に「化学結合」は、この場合には、左側隣接基および右側隣接基が化学結合によって互いに直接連結していることを意味すると理解されるべきである。本発明に従って、 Q 、 T および Y の少なくとも 1 つの要素は $-\text{O}-$ 以外であり、 Q 、 T および Y の少なくとも 1 つの要素は $-\text{SO}_2-$ である。ある実施形態においては、 Q 、 T および Y はそれぞれ独立して $-\text{O}-$ または $-\text{SO}_2-$ である。

【0039】

好適な $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基は、1～12 個の炭素原子を有する線状および分岐の、飽和アルキル基を含む。次のラジカルが特に含められてもよい、すなわち、メチル、エチル、 n -プロピル、イソ-プロピル、 n -ブチル、第二ブチル、2-または 3-メチルペンチルなどの、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、ならびに非分岐ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル、およびそれらの単または多分岐類似体などの長鎖ラジカル。

【0040】

Ar および/または Ar^1 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシで置換されているとき、1～12 個の炭素原子を有する上に定義されたアルキル基が、アルコキシ基中のアルキル成分としてとりわけ有用である。好適なシクロアルキル基は、具体的には $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、シクロペンチルプロピル、シクロペンチルブチル、シクロペンチルペンチル、シクロペンチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルジメチル、シクロヘキシルトリメ

10

20

30

40

50

チルを含む。

【 0 0 4 1 】

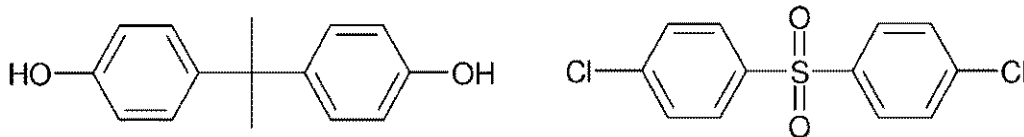
有用な $C_6 \sim C_{18}$ アリーレン基 Ar および Ar^1 としては、具体的にはフェニレン基、とりわけ 1, 2 -、1, 3 - および 1, 4 - フェニレン、ナフチレン基、とりわけ 1, 6 -、1, 7 -、2, 6 - および 2, 7 - ナフチレン、ならびにまたアントラセン、フェナントレンおよびナフタセンに由来する架橋基が挙げられる。ある場合には、 Ar^1 は、非置換 $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン、すなわち、フェニレン、とりわけ 1, 2 -、1, 3 - もしくは 1, 4 - フェニレン、またはナフチレンである。

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態においては、ポリエーテルスルホン、ビスフェノール A の二ナトリウム塩および 4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン

10

【 化 2 】



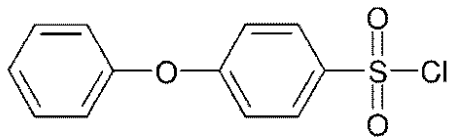
のメチル化重縮合生成物などの、たとえばアルキル化された、ポリスルホンとすることができる。

20

【 0 0 4 3 】

ポリエーテルスルホンのさらなる例は、HCl が重縮合中に離脱した状態で

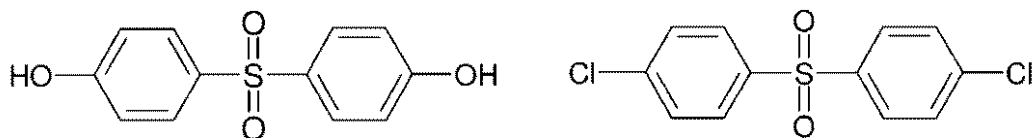
【 化 3 】



の重縮合生成物などの、ポリアリールエーテルスルホン、または 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンもしくはその二ナトリウム塩および 4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン

30

【 化 4 】



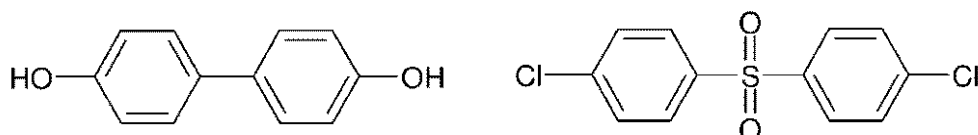
の重縮合生成物である。

40

【 0 0 4 4 】

ポリエーテルスルホンのさらなる例は、ポリフェニルスルホン、とりわけ 4, 4' - ビスフェノールおよび 4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン

【 化 5 】



から製造されるものである。

50

【 0 0 4 5 】

ポリエーテルスルホン中のヒドロキシル基は、遊離ヒドロキシル基、それぞれのアルカリ金属塩、またはそれぞれのメチルエーテルなどのアルキルエーテルとすることができる。

【 0 0 4 6 】

いくつかの実施形態においては、ポリエーテルスルホンは線状ポリエーテルスルホンとすることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の特別な実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、分岐ポリエーテルスルホンから選択することができる。

【 0 0 4 8 】

一実施形態においては、電解質材料は、上述のポリエーテルスルホンの少なくとも2つの混合物もしくはブレンド、またはポリエーテルスルホンと追加の(コ)ポリマーとのブレンドを含有する。別の実施形態においては、電極(B)は、ポリエーテルスルホン(C)および追加の(コ)ポリマー(F)からのブレンドを含む。

【 0 0 4 9 】

本発明の一実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、ポリエーテルスルホンおよび追加の(コ)ポリマーからのブレンドとして適用される。好適な(コ)ポリマーは、それぞれのポリエーテルスルホンと相溶性がある任意の(コ)ポリマーとすることができる。

【 0 0 5 0 】

本発明のいくつかの実施形態においては、追加の(コ)ポリマーは、1つ以上のスルホン化(コ)ポリマーから選択される。本発明との関連で、用語「スルホン化(コ)ポリマー」は、追加の(コ)ポリマーの分子当たり平均少なくとも1個の SO_3^- 基を有する(コ)ポリマーを意味する。ある場合には、スルホン化(コ)ポリマーは、追加の(コ)ポリマーの分子当たり平均少なくとも2個の SO_3^- 基を有し得る。前記 SO_3^- 基(スルホン酸基)は遊離酸または、アルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩もしくはアルカノールアミンなどの有機アミンの塩などの、塩であってもよい。

【 0 0 5 1 】

本発明の一実施形態においては、追加の(コ)ポリマーは、60%以下、または55%以下のスルホン化度を有する。一般に、用語「スルホン化度」は、構成繰返し単位の分子当たりのスルホン酸基の数を意味する。

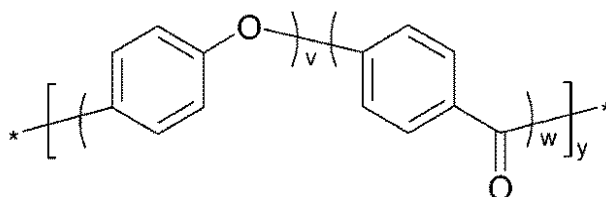
【 0 0 5 2 】

ある場合には、スルホン化(コ)ポリマーは、たとえば、スルホン化ポリエーテルケトンおよびスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(sPEEK)などの、スルホン化ポリケトンを含むことができる。

【 0 0 5 3 】

本発明との関連でポリケトンは、それらの構成繰返し単位中に $\text{C}=\text{O}$ 基(ケト基)を示す(コ)ポリマーを意味する。ポリケトンは脂肪族、脂環式または芳香族とすることができる。例は、式

【 化 6 】



の構造要素を含み、 y は2~100の範囲にあり、 v および w は、1および2から選択される。

【 0 0 5 4 】

v = w = 1 のポリケトン は ポリエーテルケトン といわれる。いくつかの実施形態においては、ポリエーテルケトンは、4 - フェノキシベンゾイルクロリドとジフェニルエーテルとの重縮合から得ることができる。

【 0 0 5 5 】

v = 2 および w = 1 のポリケトンは、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) といわれる。

【 0 0 5 6 】

v = 1 および w = 2 のポリケトンは、ポリエーテルケトンケトン (P E K K) といわれる。いくつかの実施形態においては、P E K K は、テレフタル酸のジクロリドとジフェニルエーテルとの重縮合から得ることができる。

10

【 0 0 5 7 】

ポリケトンのスルホン化は、それ自体公知であり、たとえば、あらゆる目的のためにその全体を参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 1 7 9 5 8 号明細書およびその中に引用された文献を参照されたい。

【 0 0 5 8 】

本明細書に記載される実施形態での使用のための他の (コ) ポリマーは、ポリエチレンオキシド (2 0 0 K - 8 M)、ポリエチレンオキシドのエステル (たとえば、酢酸エステル、安息香酸エステル、および / またはプロピオン酸エステル)、および / またはポリアルキルビニルエーテル、たとえば、ポリメチルビニルエーテルなどのポリ - C₁ ~ C₂₀ アルキルビニルエーテルから選択される。

20

【 0 0 5 9 】

本発明の一実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、約 2 5 , 0 0 0 ~ 約 4 0 , 0 0 0 g / モル、約 2 8 , 5 0 0 ~ 約 3 5 , 0 0 0 g / モル、または約 3 2 , 0 0 0 ~ 約 3 4 , 0 0 0 g / モルの分子量 M_w を有する。

【 0 0 6 0 】

本発明の一実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、無機もしくは有機充填剤と架橋される。架橋は、たとえば、UV / 可視照射などの照射によって、 γ - 照射、電子ビーム (e - ビーム) によってまたは加熱 (熱架橋) によって達成することができる。本発明との関連で、ポリエーテルスルホンの用語「架橋」は、従来の架橋に限定されず、ポリエーテルスルホンの鎖の分裂および鎖の再結合をまた含む。充填剤、ならびに架橋の手順および手段は、以下により詳細に記載される。本発明の一実施形態においては、ポリエーテルスルホンは、約 3 ~ 約 5、または約 4 ~ 約 5 の多分散指数 M_w / M_n を示す。

30

【 0 0 6 1 】

平均分子量 M_n および M_w は、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) などの従来法によって測定することができる。

【 0 0 6 2 】

ポリエーテルスルホンは、そのゲル状態で発明の電気化学セルに組み込むことができる。そのような状態で使用されるとき、溶媒などの補助材料がポリエーテルスルホンによって吸収され得る。いくつかの実施形態においては、この溶媒は少なくとも 1 つの有機溶媒を含むことができる。いくつかの実施形態においては、この溶媒は非プロトン性有機溶媒を含むことができる。ポリエーテルスルホンをそのゲル状態へ変換するための好適な有機溶媒は、N - C₁ ~ C₁₀ アルキルピロリドン、N - C₅ ~ C₈ シクロアルキルピロリドン、具体的には N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、および N - シクロヘキシルピロリドンなどの有機アミドから選択することができる。さらなる溶媒は以下に述べられる。

40

【 0 0 6 3 】

本発明の一態様によれば、本発明の電気化学セルの電解質は、そのゲル状態でのポリエーテルスルホン (C) と、少なくとも 1 つの有機溶媒 (D) と、少なくとも 1 つのリチウムの塩 (E) と、任意選択的に追加の (コ) ポリマー (F) と、任意選択的に有機もしくは

50

は無機充填剤（G）とを含む。好ましくはポリエーテルスルホン、少なくとも1つのリチウムの塩（E）を含有する少なくとも1つの有機溶媒（D）の組み込みによってゲル状態へ変換される。

【0064】

本発明の一実施形態においては、電解質材料（たとえば、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルスルホンと追加の（コ）ポリマーとのブレンド）は、溶媒の混合物、特にN - C₁ ~ C₁₀アルキルピロリドンおよび/またはN - C₅ ~ C₈シクロアルキルピロリドンを含む混合物を使用してそのゲル状態へ変換することができる。

【0065】

本発明の一実施形態においては、（ポリエーテルスルホンもしくはポリエーテルスルホンと追加の（コ）ポリマーとのブレンドを含むことができる）電解質は、約1重量% ~ 約20重量%、または約10重量% ~ 約15重量%の溶媒を含有する。

【0066】

本発明の一実施形態においては、電解質は、約1nm ~ 約50μm、約5μm ~ 約15μm、または約7μm ~ 約12μmの範囲の厚さで1つ以上の層中に配置される。

【0067】

電解質は、電気化学セルの運転の間デバイス性能を向上させることができる1つ以上の機械的特性を有し得る。いくつかの実施形態においては、電解質は、リチウム金属の降伏強度よりも大きい降伏強度を有し得る。

【0068】

ある場合には、電解質材料は、溶媒などの補助材料を含まず、その場合には、アノードとカソードとの間に配置された電解質中の非流体材料（たとえば、1つ以上のポリエーテルスルホン、および、任意選択的に、追加の（コ）ポリマーおよび/または充填剤などの他の非流体材料）の降伏強度は、リチウム金属の降伏強度よりも大きいものとすることができる。電解質が溶媒などの補助材料を含む場合には、アノードとカソードとの間に配置された非流体材料と補助材料との組み合わせの降伏強度は、リチウム金属の降伏強度よりも大きいものとすることができる。いずれの任意選択的セパレータの降伏強度も電解質の降伏強度の測定に含まれないことは理解されるべきである。いくつかの実施形態においては、電解質（たとえば、前段落に記載された構成で、単独でまたは吸収された補助材料と組み合わせての、非流体材料）は、少なくとも約80ニュートン/cm²、少なくとも約100ニュートン/cm²、または少なくとも約120ニュートン/cm²の降伏強度を有する。

【0069】

ある場合には、電解質（たとえば、前段落に記載された構成で、単独でまたは吸収された補助材料と組み合わせての、非流体材料）は、少なくとも約5μm、少なくとも約10μm、少なくとも約25μm、約1μm ~ 約500μm、約5μm ~ 約100μm、または約5ミクロン ~ 約20ミクロンの厚さを有する。

【0070】

いくつかの実施形態においては、電解質は、電気化学セルでの使用のために構成されるとき、上に概説したいずれかの範囲内の降伏強度および/または厚さを有し得る。一般に、電解質は、電気化学セルが電解質の境界内に存在するすべての材料（たとえば、非流体材料、溶媒などの補助材料）を含むとき、電気化学セルでの使用のために構成され、それが使用中であるように容器に入れられ、それが使用中に曝される条件（たとえば、温度、圧力など）下にある。一般に、使用のために構成される本明細書に記載される電気化学セルは、所望のレベルでセルを充電するおよび放電するために必要なイオン伝導率および電気伝導率を示すことができる。具体的な例として、ある場合には、電解質は、非流体材料を含む（たとえば、1つ以上のポリエーテルスルホンを含む）ゲルおよび補助材料を含むことができる。幾つかの場合には電解質は、電気化学セルが使用のために配置構成されるとき、補助材料を含み、好ましくは補助材料は溶媒を含む。電解質ゲルは、非流体材料がアノードの表面と接触した表面を有するようにアノードとカソードとの間に配置すること

10

20

30

40

50

ができる。ある場合には、電解質ゲルの第2表面は、カソードと接触している、または電解質ゲルとカソードとの間のセパレータと接触していることができる。いくつかの実施形態においては、電解質ゲルは、使用のために構成されるとき、リチウム金属の降伏強度よりも大きい降伏強度（たとえば、少なくとも約80ニュートン/cm²、少なくとも約100ニュートン/cm²、または少なくとも約120ニュートン/cm²）を有し得る。ある場合には、電解質ゲルは、少なくとも約5μm、少なくとも約10μm、少なくとも約25μm、約1μm～約500μm、約5μm～約100μm、または約5μm～約20μmの厚さを有し得る。

【0071】

別の具体的な例として、ある場合には、電解質の非流体材料はそれ自体、固体電解質としての機能を果たす。この実施形態における非流体材料は、使用の間補助材料（たとえば、溶媒）の実質的な不在下に使用されてもよく、その場合には、降伏強度は補助材料の不在下に測定される。他の場合には、固体電解質は、使用の間補助材料（たとえば、溶媒）と併せて使用されてもよく、その場合には、電解質の降伏強度は、固体電解質と補助材料との組み合わせの降伏強度として測定される。いずれにしても、電解質は、使用のために構成されるとき、上に記載された範囲のいずれか内の降伏強度および/または上に記載された範囲のいずれか内の厚さを有し得る。

【0072】

本発明の一実施形態においては、電解質（たとえば、電解質ゲル）は、室温でゲル状態において少なくとも約 5×10^{-6} S/cm、少なくとも約 5×10^{-5} S/cm、少なくとも約 5×10^{-4} S/cm、約 10^{-6} ～約 10^{-3} S/cm、または約 10^{-5} ～約 10^{-2} S/cmのイオン伝導率を示すことができる。当業者は、インピーダンススペクトル法を用いて電解質のイオン伝導率を測定することができよう。

【0073】

電解質材料は、様々な構成でカソードとアノードとの間に置くことができる。たとえば、いくつかの実施形態においては、電解質材料は、アノードと、以下により詳細に考察される、任意選択のセパレータとの間に置くことができる。ある場合には、電解質材料は、電解質材料がアノードの表面（たとえば、図1のアノード活性表面20）と接触した表面を有するようにアノードとカソードとの間に配置することができる。たとえば、ある場合には、電解質は、アノードの上の層として形成することができ、その場合には、電解質およびアノードは互いに（たとえば、共有結合して）一体化することができる。ある実施形態においては、電解質材料はセパレータとしての機能を果たすことができ、追加のセパレータはまったく必要とされない。

【0074】

上述のように、電解質は、ある場合には補助材料を含むことができる。補助材料は、いくつかの実施形態においては流体（たとえば、液体）とすることができる。たとえば、電解質は、非流体材料中に吸収された流体補助材料を含むことができる（たとえば、ポリエーテルスルホンゲルの場合におけるように）。いくつかの実施形態においては、電解質中の補助材料は、電解質溶媒とすることができる。

【0075】

本明細書に記載される電気化学セルでの使用のための例示的な好適な溶媒としては、有機溶媒（D）が挙げられる。いくつかの実施形態においては、有機溶媒は、活性水素をまったく持たないが、塩を溶解させるのに十分に極性である。例示的な有機溶媒は、ジオキソラン、ジオキサン類、有機カーボネート、環状エーテルおよび非環状エーテルから選択することができる。

【0076】

有機溶媒は、ジエーテル、ポリエーテルなどの非環状エーテルおよび環状エーテル、アセタール、ならびに特に有機カーボネートから選択することができる。ポリエーテルの中で、室温で液体であるポリエーテルが、ある場合には、好ましいものとなり得る。

【0077】

好適な非環状エーテル、ジエーテル、およびポリエーテルの例は、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、ダイグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）である。

【0078】

好適な環状エーテルの例は、テトラヒドロフランおよび1, 4 - ジオキサンである。

【0079】

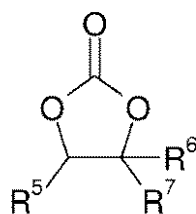
アセタールは環状もしくは非環状とすることができる。好適な非環状アセタールの例は、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1, 1 - ジメトキシエタンおよび1, 1 - ジエトキシエタンである。好適な環状アセタールの例は、1, 3 - ジオキサンおよび特に1, 3 - ジオキソランである。

10

【0080】

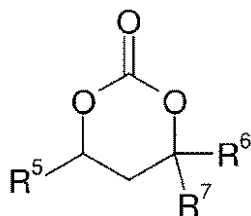
好適な有機カーボネートの例は、一般式（II）または（III）

【化7】



(II)

20



(III)

に従った化合物であり、

30

R⁵、R⁶およびR⁷は異なるかまたは等しく、水素ならびにC₁ ~ C₄アルキル、たとえばメチル、エチル、n - プロピル、イソ - プロピル、n - ブチル、イソ - ブチル、第二ブチルおよび第三ブチルから選択される。ある場合には、R⁶およびR⁷は両方とも第三ブチルであることはない。

【0081】

本発明のある実施形態においては、R⁵はメチルから選択され、R⁶およびR⁷は両方とも水素であるか、またはR⁵、R⁶およびR⁷はそれぞれ水素である。

【0082】

発明の電気化学セルは、少なくとも1つの塩をさらに含む。塩は、リチウムまたはナトリウムの塩から選択することができる。特に、カソードがリチウムを含有する場合には、塩はリチウム塩（E）から選択することができる。

40

【0083】

好適なリチウム塩は、硝酸リチウム、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃、LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂（式中、nは、1 ~ 20の範囲の整数である）、またはLiN(SO₂F)₂などのリチウムイミド、リチウムビス - オキサトボレート（LiBOB）、さらにLi₂SiF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、およびXが酸素もしくは硫黄から選択されるときmが1であり、Xが窒素もしくはリンから選択されるときmが2であり、Xが炭素もしくはケイ素から選択されるときmが3であり、nが1 ~ 20の範囲の整数である一般式（C_nF_{2n+1}SO₂）_mXLiの塩から選択される。好適な塩は、LiC(CF

50

$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、および LiCF_3SO_3 から選択される。

【0084】

溶媒中の塩の濃度は、約 0.5 ~ 約 2.0 M、約 0.7 ~ 約 1.5 M、または約 0.8 ~ 約 1.2 M（ここで、M はモル濃度、またはリットル当たりのモルを意味する）の範囲とすることができる。

【0085】

本発明の一実施形態においては、溶媒中の塩の溶液は、硝酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホン）イミド、硝酸グアニジニウム、および / または硝酸ピリジニウムなどの少なくとも 1 つのさらなる原料を含むことができる。

10

【0086】

本発明の一実施形態においては、発明の電気化学セルは、少なくとも 1 つの充填剤を含む。充填剤は、有機および無機充填剤またはそれらの組み合わせから選択することができる。本発明との関連での充填剤は、電解質に不溶性である固体材料から選択される。

【0087】

好適な無機充填剤は、金属酸化物、金属窒化物、金属、および有機ポリマーから選択されてもよい。充填剤の例は、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 TiO_2 、 SiO_2 、（たとえばヒュームドシリカおよびシリカ繊維などの、疎水性または親水性）シリカ、粘土、アルミニウムペーマイト、シリケート（たとえば、アルミノシリケート）、ならびに AlN 、 BN 、および Li_3N などの窒化物である。

20

【0088】

好適な有機充填剤は、セルローズ（たとえば、セルローズ繊維もしくはセルローズ粉末）またはデンプンなどの有機ポリマーから選択されてもよい。

【0089】

充填剤は、結晶構造または非晶構造を有し得る。本明細書において使用されるポリマーのいずれもが結晶性、部分結晶性または非晶性とすることができる。

【0090】

いくつかの実施形態においては、1 つ以上の充填剤が電解質中の非流体材料の一部とすることができる。たとえば、ある場合には、1 つ以上の充填剤は、1 つ以上のポリエーテルスルホンおよび / またはポリエーテルスルホンと 1 つ以上の追加の（コ）ポリマーとのブレンドと混合することができる。本発明の一実施形態においては、電解質は、約 1 重量 % ~ 約 95 重量 % の充填剤、または約 5 重量 % ~ 約 90 重量 % の充填剤を含有し得る。

30

【0091】

本発明の一実施形態においては、充填剤は、粒子または粉末の形態にあり、それらの最小アスペクト寸法は、ポリエーテルスルホンの層のまたはポリエーテルスルホンと追加の（コ）ポリマーとのブレンドの層の厚さの約 50 % 以下である。これに関連して、アスペクト寸法は、直径、長さ、幅および高さから選択される。

【0092】

本発明の特定の実施形態においては、電解質中の充填剤および非流体材料の 1 つ以上の成分（たとえば、ポリエーテルスルホン）は、互いに共有結合し、こうして化合物を形成する。電解質中の充填剤と非流体材料との間の共有結合は、たとえば、架橋剤を非流体材料および充填剤に加え、たとえば、熱または光化学硬化により、架橋反応を行うことによって達成することができる。

40

【0093】

好適な架橋剤は、2 個以上の炭素 - 炭素二重結合を持った、とりわけ 2 個以上のビニル基を持った分子から選択される。特に有用な架橋剤は、グリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのジオールのジ（メタ）アクリレートから選択される。さらに特に好適な架橋剤は、シクロペンタジエン二量体、1, 3 - ジビニルベンゼン、および 1, 4 - ジビニルベンゼンから選択

50

される。ある好適な架橋剤は、たとえば、ビス - フェノール F、ビス - フェノール A、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテルなどの、分子中に 2 個以上のエポキシ基を含むことができる。

【0094】

本発明の一実施形態においては、非流体材料として使用される有機ポリマー、たとえば任意選択的に追加の (コ) ポリマーと共にポリエーテルスルホンが架橋される。架橋は、たとえば、架橋剤をポリスルホンに加え、たとえば熱または光化学硬化により、たとえば UV / 可視照射などでの照射により、 γ - 照射、電子ビーム (e - ビーム) によりまたは加熱 (熱架橋) により、架橋反応を行うことによって達成することができる。本発明との関連で、ポリエーテルスルホンの用語「架橋」は、従来の架橋に限定されず、ポリエーテルスルホンの鎖の分裂および鎖の再結合をまた含むであろう。好適な架橋剤は、電解質中の充填剤および非流体材料、たとえば、上に記載されたポリエーテルスルホンを架橋するための架橋剤である。

10

【0095】

再び図 1 を参照すると、本発明の一実施形態においては、発明の電気化学セルは、任意選択のセパレータ 22 をさらに含有する。任意選択のセパレータは、イオンおよび溶媒がアノードとカソードとの間で交換されることを可能にしながら、アノードとカソードとの間の短絡を防ぐためにカソードとアノードとを機械的に分離するのに役立つことができる。セパレータは、合成もしくは非合成の有機ポリマー材料を含むことができ、セラミック材料でコートされたポリマー不織材料などのポリマー / セラミック材料ハイブリッド系から選択することができる。セパレータ用の好適な材料は、ポリオレフィン (たとえば、ポリエチレンまたはポリプロピレン) およびフッ素化 (コ) ポリマーである。セパレータは、ある場合には、微孔性フィルムを含むことができる。

20

【0096】

上述の通り、電解質 16 とは無関係のセパレータ 22 はオプション機能であり、ある実施形態においては、電解質材料がセパレータとしての機能を果たすことができる。

【0097】

本発明との関連でフッ素化 (コ) ポリマーは、少なくとも 1 つの (コ) モノマーが分子当たり少なくとも 1 個のフッ素原子を有する (コ) ポリマーを意味する。好適なフッ素化ポリマーとしては、各 (コ) モノマーが分子当たり少なくとも 1 個のフッ素原子を有する (コ) ポリマーが挙げられる。ある場合には、フッ素化ポリマーとしては、各 (コ) モノマーが分子当たり少なくとも 2 個のフッ素原子を有する (コ) ポリマーを挙げることができる。好適なフッ素化 (コ) ポリマーの例としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマーおよびビニリデン・テトラフルオロエチレンコポリマーが挙げられる。

30

【0098】

いくつかの実施形態においては、セパレータは、多孔性または微孔性材料とすることができる。多孔性材料は、たとえば、孔径および気孔率によってまたは Gurley 法によって特徴づけることができる。

40

【0099】

本発明のある実施形態においては、セパレータの平均孔径は、約 0.1 μm ~ 約 50 μm 、または約 10 ~ 約 30 μm とすることができる。

【0100】

本発明のある実施形態においては、セパレータの気孔率は、約 30 ~ 約 80 %、または約 40 ~ 約 70 % とすることができる。

【0101】

本発明の一実施形態においては、セパレータは、約 50 ~ 約 1,000 Gurley 秒の範囲のガス透過率を有する。

【0102】

50

カソード、アノード、電解質、および／または - 存在する場合 - セパレータは、任意の好適な形状および／またはサイズを有し得る。いくつかの実施形態においては、カソード、アノード、電解質、および／または任意選択のセパレータは、それぞれ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さの層またはフィルムである。

【0103】

本発明のある実施形態においては、カソードは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。

【0104】

本発明のある実施形態においては、アノードは、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0105】

本発明のある実施形態においては、セパレータは、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $7\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0106】

本発明のある実施形態においては、ポリエーテルスルホン (C) は、電極 (A) と電極 (B) との間、電極 (B) とセパレータ (I) との間、または電極 (B) の表面上に置かれる。

【0107】

本発明の別の一実施形態によると、電極 (B) は、リチウムまたはリチウム合金、ポリエーテルスルホン (C)、任意選択的に追加の (コ) ポリマー (F)、および任意選択的に有機もしくは無機充填剤 (G) のフィルムを含む多層電極である。

【0108】

発明の電気化学セルは、電池、とりわけ二次電池を製造するために有利に使用することができる。前記電池は、容積当たりまたは kg 当たり高い容量などの良好な特性を有することができる、それらは、多くのサイクルにおいて容量損失がほとんどなく再充電することができる、および／またはそれらは、 $150 \sim 230$ などの高温で熱暴走を示さない。

【0109】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載される電気化学セルは、熱暴走を経験することなく比較的高い温度で循環させることができる。用語「熱暴走」は当業者によって理解され、電気化学セルが充電および放電中に発生する熱を、セル内で制御されない温度上昇を防ぐのに十分に速く消散させることができない状況を意味する。多くの場合、正のフィードバック・ループが熱暴走中に創出され (たとえば、電気化学反応は熱を発生し、熱は電気化学反応の速度を増加させ、それは熱のさらなる産生をもたらす)、それは電気化学セルが発火する原因となり得る。いくつかの実施形態においては、電解質 (たとえば、電解質中のポリマー材料) は、熱暴走が電気化学セルの比較的高い温度の運転で観察されないように構成することができる。いずれの特定の理論にも制約されることなく、電解質中のポリマー (たとえば、ポリエーテルスルホン) は、電気化学セルにおいてリチウム (たとえば、金属リチウム) とカソード活性材料 (たとえば、元素状硫黄などの硫黄) との間の反応を減速し、熱暴走が起こるのを阻止する (たとえば、防止する)。また、電解質中のポリマーは、リチウムとカソード活性材料との間の物理的障壁としての機能を果たし、熱暴走が起こるのを阻止する (たとえば、防止する) ことができる。

【0110】

いくつかの実施形態においては、電解質 (たとえば、電解質中のポリマー) は、電気化学セルが熱暴走を経験することなく (たとえば、電気化学セルの外周で測定されるような) 約 130 以下、約 150 以下、約 170 以下、約 190 以下、 210 以下、または 230 以下の温度で電気化学セルを運転する (たとえば、連続的に充電するおよび放電する) ことができるように構成することができる。いくつかの実施形態においては、電気化学セルは、発火することなく上に概要を示された温度のいずれでも運転すること

ができる。いくつかの実施形態においては、本明細書に記載される電気化学セルは、熱暴走を経験することなく、かつ、補助冷却メカニズム（たとえば、電気化学セルの外側の熱交換器、電気化学セルの外側の能動流体冷却など）を用いることなく比較的高い温度（たとえば、上に概要を示された温度のいずれか）で運転することができる。

【0111】

本発明のさらなる目的は、
活性アノード種としてリチウムを含むアノードと、
カソード活性種を含むカソードと、
非流体材料を含む電解質とを含む電気化学セルであって、
電解質が配置構成されるとき、電気化学セルが熱暴走を経験することなく約130 までの温度で運転することができる電気化学セルである。 10

【0112】

好ましくは、前記電気化学セルのカソード活性種は、硫黄、とりわけ元素状硫黄を含む。さらにそれは、前記電気化学セルが活性アノード種としてリチウム金属および/またはリチウム合金を含むアノードを含む場合に好ましい。電解質は好ましくはゲルを含む。電解質がポリマーを含む、特にポリマーがポリエーテルスルホンを含むことがまた好ましい。ポリエーテルスルホンは好ましくは、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリスルホン、およびポリフェニルスルホンからなる群から選択される。前記電気化学セルの電解質は好ましくは、室温で少なくとも約 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有する。電解質は好ましくは少なくとも約 $5 \mu\text{m}$ の厚さを有する。前記電気化学セルが使用のために配置構成されるとき、電解質は好ましくは補助材料を含み、ここで補助材料は好ましくは溶媒を含む。前記電気化学セルは、アノードとカソードとの間にまたは電解質とカソードとの間に配置されたセパレータを含むことがさらに好ましい。電解質は、アノードと一体化された層として形成されることが好ましい。好ましくは前記電気化学セルは、熱暴走を経験することなく約150 までの温度で運転することができ、より好ましくは前記電気化学セルは、熱暴走を経験することなく約170 までの温度で、さらにより好ましくは約190 までの温度で、最も好ましくは約210 までの温度で、特に約230 までの温度で運転することができる。 20

【0113】

発明の電気化学セルは、10時間以下の放電率で、60%以上などの、高百分率の硫黄利用を提供することができる。 30

【0114】

本発明のさらなる態様は、電気化学セルの製造方法である。前記方法は、本明細書では以下、発明方法ともいわれる。本発明のある方法は、次の工程を含む：

- (1) 基材上に堆積させられていてもよいリチウムまたはリチウム合金を提供する工程、
- (2) 有機溶媒中の少なくとも1つのヘテロ原子含有(コ)モノマーでの少なくとも1つの有機ポリエーテルスルホンの溶液を前記リチウムまたはリチウム合金上に堆積させる工程、
- (3) ポリエーテルスルホンの溶媒含有率を0.01~25重量%の範囲に調整する工程、 40
- (4) 前記堆積ポリエーテルスルホンを、少なくとも1つの有機溶媒中の少なくとも1つのリチウムまたはナトリウムの塩で処理する工程。

【0115】

前記の工程は、以下により詳細に記載される。

【0116】

工程(1)において、リチウムまたはリチウム合金が提供される。リチウム合金は上に記載されている。

【0117】

リチウムまたはリチウム合金は、任意の形態、たとえば、粉末で提供することができる 50

。ある場合には、リチウムまたはリチウム合金は、たとえば、ポリマーなどの基材上に堆積させられた形態で提供される。

【0118】

一実施形態においては、前記基材は、電流コレクタからおよびポリマー担体から選択される。

【0119】

前記基材は、ある場合には、ポリマーフィルムとすることができる。ポリマーフィルムは、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリシリコン（シリコン）、およびシリコン処理ポリエステルなどの様々なポリマー製とすることができる。

【0120】

リチウムまたはリチウム合金が基材上に堆積させられる場合に、前記リチウムまたはリチウム合金は、層または箔として堆積させることができる。いくつかの実施形態においては、各層または箔は、約 $2\ \mu\text{m}$ ~ 約 $200\ \mu\text{m}$ 、約 $5\ \mu\text{m}$ ~ 約 $50\ \mu\text{m}$ 、約 $2\ \mu\text{m}$ ~ 約 $35\ \mu\text{m}$ 、約 $5\ \mu\text{m}$ ~ 約 $35\ \mu\text{m}$ 、または約 $35\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有し得る。

【0121】

リチウムまたはリチウム合金の堆積は、たとえば、スパッタリング、熱蒸発および凝縮、ジェット蒸着、ならびに LASER アブレーションによって行うことができる。

【0122】

本発明の一実施形態においては、工程（１）において、その上にリチウムまたはリチウム合金付きの基材が提供される。前記基材はポリマー層であってもよい。任意選択的に、セラミック材料をリチウムと連結して堆積させることができる。セラミック材料は、上に記載されている。セラミック材料およびリチウムまたはリチウム合金は、ある場合には交互の層で、共に堆積させることができる。たとえば、いくつかの実施形態においては、セラミック材料はリチウムまたはリチウム合金上に堆積させることができるおよび／またはセラミック材料はリチウムまたはリチウム合金の部分間に（たとえば、リチウムまたはリチウム合金の層間に）堆積させることができる。本発明の一実施形態においては、リチウムまたはリチウム合金の１０層までおよびセラミック材料の１０層までを前記基材上に交互に堆積させることができ、各層は $0.1 \sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。

【0123】

工程（２）において、溶媒中の少なくとも１つのポリエーテルスルホンの溶液は、基材上に堆積させられているリチウムまたはリチウム合金上に堆積させることができる。この堆積は、たとえば、吹き付け、ローラーコーティング、浸漬、キャストリング、スピンコーティング、活版印刷による印刷、ドクターブレード、インクジェット印刷、スクリーン印刷、またはウェブコーティングによって行うことができる。

【0124】

ポリエーテルスルホンは詳細に上に記載されており、ポリエーテルスルホンは、純粋な形態でまたは少なくとも１つの追加の（コ）ポリマーとのブレンドとして堆積させることができる。ポリエーテルスルホンの、またはポリエーテルスルホンおよび追加の（コ）ポリマーの溶液は、それぞれ、約１重量％～約５０重量％、または約５重量％～約２０重量％の固形分を有し得る。有機ポリエーテルスルホン（Ｃ）の溶液は、有機もしくは無機充填剤（Ｇ）および／または（コ）ポリマー（Ｆ）をさらに含んでもよい。

【0125】

ポリエーテルスルホン（または電解質中の別の非流体材料）を堆積させるために使用される溶媒（Ｄ１）は、非プロトン性のハロゲンを含まない有機溶媒から選択することができる。いくつかの実施形態においては、この溶媒は、環状もしくは非環状エーテル、環状もしくは非環状カーボネート、環状もしくは非環状アセタール、環状もしくは非環状ケタール、または環状もしくは非環状アミド、および前記の２つ以上の混合物から選択することができる。電解質中のポリエーテルスルホンまたは他の任意の非流体材料を堆積させるために使用することができる好適な溶媒の他の例としては、最終電気化学セル内での使用のために上に記載された溶媒（たとえば、それぞれ、上に記載された補助材料溶媒および

10

20

30

40

50

有機溶媒（Ｄ））が挙げられる。いくつかの実施形態においては、電解質中のポリエーテルスルホンまたは別の非流体材料を堆積させるために使用される溶媒（溶媒（Ｄ１））は、組み立てられた電気化学セル内に存在する同じ溶媒（有機溶媒（Ｄ））とすることができる。他の場合には、電解質中のポリエーテルスルホンまたは別の非流体材料を堆積させるために使用される溶媒（Ｄ１）は、組み立てられた電気化学セル内に存在する溶媒（Ｄ）とは異なり得る。

【０１２６】

本発明の一実施形態においては、電解質中のポリエーテルスルホンまたは別の非流体材料を堆積させるために使用される溶媒は、環状もしくは非環状有機アミドから選択され、組み立てられた電気化学セル内に存在する溶媒は、環状もしくは非環状エーテル、環状もしくは非環状カーボネート、および環状もしくは非環状アセタールから選択される。

10

【０１２７】

本発明方法の工程（３）において、ポリエーテルスルホンの残留溶媒含有率は、残留溶媒およびポリエーテルスルホンの質量の合計の百分率として測定され、約０．０１重量％～約２５重量％であるように調整することができる。前記調整は、ある場合には減圧下に、蒸発によって、たとえば熱処理によって達成することができる。本発明との関連で減圧は、約１～約５００ミリバールの範囲にあることができる。

【０１２８】

残留溶媒含有率は、熱重量分析によって測定することができる。

【０１２９】

20

本発明方法の工程（４）において、純粋な形態でまたは少なくとも１つの追加の（コ）ポリマーとのブレンドとしての、堆積ポリエーテルスルホンは、少なくとも１つの有機溶媒（Ｄ）中のリチウムの少なくとも１つの塩（Ｅ）の溶液で処理される。溶媒（Ｄ）は、好ましくは有機溶媒（Ｄ）として好適であるとして上に記載された溶媒から選択する。

【０１３０】

塩は、上記で特徴づけられている。溶媒中の塩の濃度は、約０．１Ｍ～約２．０Ｍ、または約１．０Ｍ～約１．２Ｍとすることができる。前記処理は、たとえば、浸漬、または吹き付けによって行うことができる。

【０１３１】

本発明方法の工程（２）、（３）および（４）は、様々な温度で行うことができる。工程（２）および（４）は、いくつかの実施形態においては、周囲温度で行うことができる。

30

【０１３２】

本発明の一実施形態においては、本発明方法の工程（３）は、周囲温度でまたは約３０～約１５０、または約４０～約７０の温度で行うことができる。

【０１３３】

本発明の一実施形態においては、追加の工程（５）が工程（１）～（４）の後に加えられる。追加の工程（５）は、リチウムまたはそれぞれのリチウム合金からの基材の除去を含む。前記工程（５）は、ある場合には、機械的に実施することができる。

40

【０１３４】

リチウムまたはそれぞれのリチウム合金がその上に堆積させられている基材がシリコン処理されたポリエステル箔である場合には、工程（５）は特に容易に行われる。

【０１３５】

本発明の一実施形態においては、本発明方法は、
（６）堆積ポリエーテルスルホンを架橋する工程
の工程をさらに含む。

【０１３６】

本発明の一実施形態においては、追加の工程（６）が工程（１）～（４）および、任意選択的に、工程（５）の後に加えられる。追加の工程（６）は、有機ポリエーテルスルホンを単独でまたは充填剤と共に架橋する工程を含む。前記架橋は、熱架橋もしくはＵＶ／

50

可視照射によって、 - 照射によって、または電子ビームによって行うことができる。前記架橋は、1つ以上の架橋剤の存在下に行うことができる。架橋がUV/可視照射によって行われるある場合には、架橋反応を向上させるために光開始剤（たとえば、ポリマーの約0.5～5%）を添加することができる。

【0137】

上に記載された本発明方法に従って製造されたアノード/電解質組み合わせは、カソードと、および任意選択的にセパレータと組み合わせて電気化学セル（たとえば、リチウム硫黄電池などの、電池）を形成することができる。任意選択的に、電極端子接続部およびボックスまたはバッグまたはポーチなどのハウジングなどのさらなる構成要素を追加して電気化学セルを形成することができる。

10

【0138】

2つ以上の発明の電気化学セルを組み合わせて電池を形成することができる。本発明の電池は、必要なケーブル接続部とおよびハウジングと共に、少なくとも2つの発明の電気化学セルを含有する。

【0139】

本発明のさらなる態様は、1つ以上の本発明の電気化学セルまたは本発明の電池を含有する機械の運転方法である。

【0140】

好適な機械としては、航空機、自動車、機関車、および船などの、輸送デバイスが挙げられる。発明の電気化学セルの有利な再充電性（循環性）のために、高い効率を達成することができる。さらに、前記機械の運転はまた、減少した熱暴走問題のために特に安全とすることができる。

20

【0141】

2010年8月24日出願の、「電気化学セルでの使用のための電解質材料（Electrolyte Materials for Use in Electrochemical Cells）」という表題の、米国仮特許出願第61/376,559号は、あらゆる目的のためにその全体が出典明示により本明細書に組み入れられる。

【実施例】

【0142】

以下の実施例は、本発明のある種の実施形態を例示することを意図するが、本発明の全範囲を例示するものではない。

30

【0143】

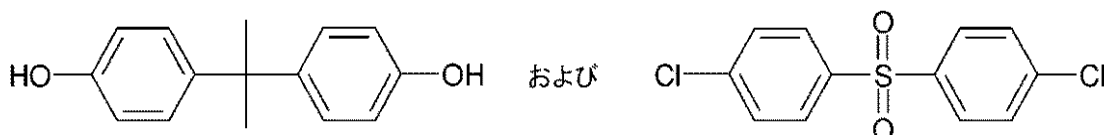
すべての百分率は、特に断らない限り重量パーセントを意味している。

【0144】

以下の原材料を使用した、すなわち、

ポリエーテルスルホン（C.1） M_w 33,000 g / モル、 $M_w / M_n = 4.5$ 、

【化8】



40

のメチル化重縮合生成物

ポリエーテルスルホン（C.2） M_w 38,500 g / モル、 $M_w / M_n = 3.5$ 、

【化 9】



のメチル化重縮合生成物

充填剤：

(G. 1) Cabot から TS - 720 として商業的に入手可能なヒュームドシリカ

(G. 2) Evonik - Degussa から Aerosil (登録商標) R 812 と
して商業的に入手可能なヒュームドシリカ

(G. 3) Cloisite 30B として商業的に入手可能な粘土

セパレータ (I. 1) : Tonen。微孔性ポリエチレン、厚さ：9 μm 、270 Gurley 秒

セパレータ (I. 2) : Celgard。3 層 (ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリ
プロピレン) 微孔性セパレータ、厚さ 25 μm 、620 Gurley 秒

カソード (A. 1) : 1.85 mg / cm^2 の硫黄活性材料ローディングの、55%の
硫黄、20%の XE - 2 カーボン、20%の Vulcan カーボン、および 5%のポリビ
ニルアルコールバインダー。セルにおける総カソード活性面積は約 90 cm^2 であった。

すべての循環実験は、10 kg / cm^2 の圧力下に行った。

電解質 1：

43.8 g の 1, 2 - ジメトキシエタンおよび 43.8 g の 1, 3 - ジオキソラン中の
4 g の硝酸リチウム、8 g のリチウムビス (トリフルオロメチルスルホン) イミド、1 g
の硝酸グアニジニウム、および 0.4 g の硝酸ピリジニウムの溶液

【0145】

実施例 1

本実施例は、ある実施形態に基づき、本発明の電気化学セル EC. 1 の製造の概要を示
す。

【0146】

スラリーを、ジエチレングリコールジメチルエーテル中のポリエーテルスルホン (C.
1) (10 重量%) および充填剤 (G. 1) (10 重量%) の溶液から調製し、真空蒸着
リチウム (VDL) 上へウェブ・コーターでコートした。ポリスルホン / シリカの重量比
は 7 : 3 であった。ゲル層を 65 ~ 80 で、ゲル・コーターオープン中で乾燥させた。
乾燥ゲル層を持ったアノード (B. 1) が得られた。乾燥ゲル層の結果として生じた厚さ
は 7 μm であった。上のアノード (B. 1)、セパレータ (I. 1) およびカソード (A.
1) のトリプル・バイセル (triple bi-cell) を組み立て、電解質 1 で
満たした。発明の電気化学セル EC. 1 が得られた。発明の電気化学セル EC. 1 は、5
回目の放電で 1015 mAh / g の硫黄比容量を示した。発明の電気化学セル EC. 1 を
10 サイクル循環させ、安全性試験を行った。十分に充電された状態での本発明の電気化
学セル EC. 1 は、230 まで熱暴走することなく 5 / 分で昇温された。

【0147】

比較例 1

VDL アノード、セパレータ (I. 1) およびカソード (A. 1) のトリプル・バイセル
を組み立て、電解質 1 で満たした。比較電気化学セル C - EC. 2 が得られた。比較電
気化学セル C - EC. 2 は、5 回目の放電で 982 mAh / g の比容量を示した。比較電
気化学セル C - EC. 2 を 10 サイクル循環させ、安全性試験を行った。比較電気化学セ
ル C - EC. 2 は、5 / 分で昇温され、140 で熱暴走した。

【0148】

実施例 2

本実施例は、いくつかの実施形態に基づき、本発明の電気化学セル EC. 3 の製造を記

載する。

【0149】

スラリーを、ジエチレングリコールジメチルエーテル中のポリエーテルスルホン（C．1）（10重量％）および充填剤（G．2）（10重量％）の溶液から調製し、VDL上ヘウェブ・コーターでコートした。ポリスルホン／シリカの重量比は7：3であった。乾燥ゲル層を65～80℃で、ゲル・コーターオープン中で乾燥させた。乾燥ゲル層を持ったアノード（B．3）が得られた。乾燥ゲル層の結果として生じた厚さは7μmであった。上のアノード（B．3）、セパレータ（I．1）およびカソード（A．1）のトリプル・バイセルを組み立て、電解質1で満たした。発明の電気化学セルEC．3が得られた。発明の電気化学セルEC．3は、5回目の放電で1025mAh/gの比容量を示した。発明の電気化学セルEC．3を10サイクル循環させ、安全性試験を行った。発明の電気化学セルEC．3は、熱暴走することなく230℃まで昇温された。

10

【0150】

実施例3

本実施例は、ある実施形態に基づき、本発明の電気化学セルEC．4の製造を記載する。

【0151】

スラリーを、ジエチレングリコールジメチルエーテル中のポリエーテルスルホン（C．1）（10重量％）および充填剤（G．3）（10重量％）の溶液から調製し、VDL上ヘウェブ・コーターでコートした。ポリスルホン／シリカの重量比は1：1であった。乾燥ゲル層を持ったアノード（B．4）が得られた。乾燥ゲル層を65～80℃でゲル・コーターオープン中で乾燥させた。乾燥ゲル層を持ったアノード（B．4）が得られた。乾燥ゲル層の結果として生じた厚さは7μmであった。上のアノード（B．3）、セパレータ（I．2）およびカソード（A．1）のトリプル・バイセル（EC．4）を組み立て、電解質1で満たした。発明の電気化学セルEC．4が得られた。発明の電気化学セルEC．4は、5回目の放電で1019mAh/gの比容量を示した。

20

【0152】

実施例4

本実施例は、ある実施形態に基づき、本発明の電気化学セルEC．5の製造を記載する。

30

【0153】

ジエチレングリコールジメチルエーテル中の光開始剤入りのポリエーテルスルホン（C．1）、充填剤（G．1）およびジプロピレングリコールジアクリレートの溶液から調製されたスラリーを、真空蒸着リチウム（VDL）上ヘウェブ・コーターでコートし、アルゴン雰囲気中でUV光を照射した。以下の特性が観察された：重量比（C．1）／（F．1）／ジアクリレート＝49．3／21．1／29．6、総固形分：10重量％。乾燥ゲル層を持ったアノード（B．5）が得られた。乾燥ゲル層の結果として生じた厚さは5μmであった。上のアノード（B．5）、セパレータ（I．2）およびカソード（A．1）のトリプル・バイセルを組み立て、電解質1で満たした。発明の電気化学セルEC．5が得られた。発明の電気化学セルEC．5は、5回目の放電で1068mAh/gの比容量を示した。

40

【0154】

実施例5

本実施例は、いくつかの実施形態に基づき、本発明の電気化学セルEC．6の製造を記載する。

【0155】

1，4-ジオキサン中のポリエーテルスルホン（C．1）および充填剤（G．1）の溶液から調製されたスラリーを、真空蒸着リチウム（VDL）上ヘウェブ・コーターでコートし、アルゴン雰囲気中でUV光を照射した。ポリスルホン／シリカの重量比は7：3であった。総固形分は約10重量％であった。乾燥は、40～65℃の温度でUV光露光に

50

よって達成された。乾燥ゲル層を持ったアノード（Ｂ．６）が得られた。乾燥ゲル層の結果として生じた厚さは $6\mu\text{m}$ であった。上のアノード（Ｂ．６）、セパレータ（Ｉ．２）およびカソード（Ａ．１）のトリプル・バイセルを組み立て、電解質１で満たした。発明の電気化学セルＥＣ．６が得られた。発明の電気化学セルＥＣ．６は、５回目の放電で 1025mAh/g の比容量を示した。

【０１５６】

本発明の幾つかの実施形態が本明細書に記載され、例示されてきたが、当業者は、機能を果たすためのおよび／または結果および／または本明細書に記載される利点の１つ以上を得るための様々な他の方法および／または構造を容易に想像するだろうし、そのような変形および／または修正のそれぞれは、本発明の範囲内にあると見なされる。より一般的には、当業者は、本明細書に記載されるすべてのパラメータ、寸法、材料、および構成が例示的であることを意図していることならびに実際のパラメータ、寸法、材料、および／または構成が、本発明の教示が用いられる具体的な用途によることを容易に十分理解する。当業者は、本明細書に記載される本発明の具体的な実施形態の多くの均等物を、認める、または所定の実験のみを用いて確かめることができる。それ故、前述の実施形態は例として提示されているにすぎないことならびに、添付のクレームおよびその均等物の範囲内で、本発明は、具体的に記載されるおよび特許請求されるもの以外の別のやり方で実施されてもよいことが理解されるべきである。本発明は、本明細書に記載される各個々の特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法を対象とする。さらに、２つ以上のそのような特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法の任意の組み合わせが、そのような特徴、システム、物品、材料、キット、および／または方法が互いに矛盾しない場合には、本発明の範囲内に含まれる。

【０１５７】

不定冠詞「*a*」および「*an*」は、本明細書においておよびクレームにおいて本明細書で用いるところでは、それとは反対を明らかに示されない限り、「少なくとも１つ」を意味すると理解されるべきである。

【０１５８】

語句「および／または」は、本明細書においておよびクレームにおいて本明細書で用いるところでは、そのように接続した要素、すなわち、ある場合には接合して存在する、そして他の場合には離接して存在する要素の「どちらかまたは両方」を意味すると理解されるべきである。それとは反対を明らかに示されない限り具体的に特定されるそれらの要素に関係があろうと関係がなかろうと、「および／または」節によって具体的に特定される要素以外の他の要素が任意選択的に存在してもよい。したがって、非限定的な例として、「*A*および／または*B*」への及は、「含むこと（*comprising*）」などの制約のない語と連結して使用されるとき、一実施形態においては、*B*なしの*A*（*B*以外の要素を任意選択的に含んで）を、別の実施形態においては、*A*なしの*B*（*A*以外の要素を任意選択的に含んで）を、さらに別の実施形態においては、*A*および*B*の両方（他の要素を任意選択的に含んで）などを意味することができる。

【０１５９】

本明細書においておよびクレームにおいて本明細書で用いるところでは、「または（*or*）」は、上に定義されたような「および／または」と同じ意味を有すると理解されるべきである。たとえば、リストにおいて項目を分離するとき、「または」または「および／または」は、要素の数またはリスト、および、任意選択的に、追加の非リスト項目を含んでいる、すなわち、それらの少なくとも１つの包含であるが、同様にそれらの１つ超を含んでいると解釈されるものとする。「の１つのみ」もしくは「の正確に１つ」、または、クレームに使用されるとき、「からなる（*consisting of*）」などの、それとは反対を明らかに示される用語のみが、要素の数またはリストの正確に１つの要素の包含を意味する。一般に、用語「または」は本明細書で用いるところでは、「どちらか」、「の１つ」、「の１つのみ」、または「の正確に１つ」などの、排他性の用語によって先行されるとき、排他的な代替案（すなわち「どちらかしかし両方ではない」）を示すと解

釈されるにすぎないものとする。「から実質的になる (c o n s i s t i n g e s s e n t i a l l y o f) 」は、クレームにおいて使用されるとき、特許法の分野において使用されるようなその普通の意味を有するものとする。

【 0 1 6 0 】

本明細書においておよびクレームにおいて本明細書で用いるところでは、語句「少なくとも1つ」は、1つ以上の要素のリストに関連して、要素のリスト中の要素の任意の1つ以上から選択されるが、要素のリスト内に具体的にリストされた各および任意の要素の少なくとも1つを必ずしも含まないならびに要素のリスト中の要素の任意の組み合わせを排除しない少なくとも1つの要素を意味すると理解されるべきである。この定義はまた、具体的に特定されるそれらの要素に関係があろうと関係がなかろうと、語句「少なくとも1つ」が及ぶ要素のリスト内に具体的に特定される要素以外の要素が任意選択的に存在する可能性があることを認める。したがって、非限定的な例として、「AおよびBの少なくとも1つ」（または、同等に、「AまたはBの少なくとも1つ」、または、同等に「Aおよび/またはBの少なくとも1つ」）は、一実施形態においては、Bがまったく存在せずに（およびB以外の要素を任意選択的に含んで）、1つ超を任意選択的に含んで、少なくとも1つのAを、別の実施形態においては、Aがまったく存在せずに（およびA以外の要素を任意選択的に含んで）、1つ超を任意選択的に含んで、少なくとも1つのBを、さらに別の実施形態においては、1つ超を任意選択的に含んで、少なくとも1つのAを、ならびに1つ超を任意選択的に含んで、少なくとも1つのB（およびA以外の要素を任意選択的に含んで）などを意味することができる。

10

20

【 0 1 6 1 】

上の本明細書においてだけでなく、クレームにおいて、「含むこと (c o m p r i s i n g) 」、「など (i n c l u d i n g) 」、「持っていること (c a r r y i n g) 」、「有すること (h a v i n g) 」、「含有すること (c o n t a i n i n g) 」、「含むこと (i n v o l v i n g) 」、「保持すること (h o l d i n g) 」などのすべての従来の語句は、制約がない、すなわち、含むが限定されないことを意味すると理解されるべきである。従来の語句「からなること」および「から実質的になること」のみは、United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03に明記されているように、それぞれ、閉鎖または半閉鎖な従来の語句であるものとする。

30

【図 1】

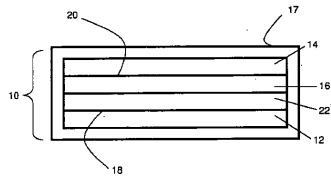


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/064494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/02 H01M4/60 H01M4/62
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 practical, 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,P	WO 2011/023110 A1 (POSITEC GROUP LTD [CN]; CHEN PU [CA]; KO YAN [CN]) 3 March 2011 (2011-03-03) the whole document * see p.6, 1.7 - 30; p.9, 1.9 - 30; claims *	1-43
X	EP 1 296 391 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP] MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP] 26 March 2003 (2003-03-26) the whole document * see [0147] - 160]; claims * ----- -/--	1-43

☒ 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 document 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.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2011

Date of mailing of the international search report

11/10/2011

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

Stellmach, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/064494

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2008/070059 A2 (SION POWER CORP [US]; MIKHAYLIK YURIY V [US]; BURGESS CATHIE [US]; KOV) 12 June 2008 (2008-06-12) the whole document * see par. bridging p.16/17, polyether; Li salts; p.19, 1.5 - p.20, 1.17; claims *</p>	1-43
X	<p>US 2010/035128 A1 (SCORDILIS-KELLEY CHARICLEA [US] ET AL) 11 February 2010 (2010-02-11) the whole document * see [0076] - [0088]; claims *</p>	1-43
Y	<p>WO 02/25751 A2 (MOLTECH CORP [US]; CHENG SONG [US]; WEST JASON D [US]) 28 March 2002 (2002-03-28) the whole document * see p.12, 1.19 - p.13, 1.27; claims *</p>	1-43
Y	<p>US 2005/095504 A1 (KIM HEE-TAK [KR] ET AL) 5 May 2005 (2005-05-05) the whole document * see [0059] - [0069]; claims *</p>	1-43
Y	<p>WO 02/067344 A2 (POLYPLUS BATTERY CO INC [US]; CHU MAY-YING [US]; NIMON YEVGENIY S [US]) 29 August 2002 (2002-08-29) the whole document * see p.24, 1.4 - p.27, 1.19; claims *</p>	1-43
Y	<p>US 6 436 583 B1 (MIKHAYLIK YURIY V [US]) 20 August 2002 (2002-08-20) the whole document * see col.6, 113 col.7, 1.43; claims *</p>	1-43
Y	<p>WO 2006/059085 A1 (OXIS ENERGY LTD [GB]; KOLOSNITSYN VLADIMIR [RU]; KARASEVA ELENA [RU]) 8 June 2006 (2006-06-08) the whole document * see p.8, 1.11 -24; claims *</p>	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/064494

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011023110 A1	03-03-2011	CN 101997145 A	30-03-2011
EP 1296391 A1	26-03-2003	CN 1430795 A	16-07-2003
		WO 02078105 A1	03-10-2002
		JP 4080337 B2	23-04-2008
		US 2008193844 A1	14-08-2008
		US 2003170540 A1	11-09-2003
		US 2008096111 A1	24-04-2008
WO 2008070059 A2	12-06-2008	CN 101601150 A	09-12-2009
		EP 2102924 A2	23-09-2009
		JP 2010511995 A	15-04-2010
		KR 20090086575 A	13-08-2009
		US 2010129699 A1	27-05-2010
US 2010035128 A1	11-02-2010	CN 102144324 A	03-08-2011
		EP 2324526 A1	25-05-2011
		EP 2365566 A1	14-09-2011
		KR 20110052594 A	18-05-2011
		WO 2010016881 A1	11-02-2010
WO 0225751 A2	28-03-2002	AU 9278601 A	02-04-2002
		US 6566006 B1	20-05-2003
US 2005095504 A1	05-05-2005	CN 1612377 A	04-05-2005
		JP 2005142156 A	02-06-2005
		KR 20050041661 A	04-05-2005
WO 02067344 A2	29-08-2002	AU 2002306483 A1	04-09-2002
		US 2004081894 A1	29-04-2004
		US 6632573 B1	14-10-2003
US 6436583 B1	20-08-2002	NONE	
WO 2006059085 A1	08-06-2006	EP 1815546 A1	08-08-2007
		KR 20070085575 A	27-08-2007

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 4/40 (2006.01)	H 0 1 M 4/40	
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM

(74)代理人 100103115

弁理士 北原 康廣

(72)発明者 ヘルムート・メーヴァルト

ドイツ 7 6 8 5 5 アンヴァイラー、マルクヴァルトシュトラッセ 1 6 番

(72)発明者 リュディガー・シュミット

ドイツ 6 7 0 6 3 ルートヴィヒスハーフェン、ラインフェルトシュトラッセ 6 1 番

(72)発明者 ユーリ・ブイ・ミハイリク

アメリカ合衆国 8 5 7 4 8 アリゾナ州ツーソン、イースト・コピントン・ストリート 1 0 2 5 5 番

(72)発明者 イゴール・コヴァレフ

アメリカ合衆国 8 5 6 4 1 アリゾナ州バール、サウス・メサ・シャドウズ 1 7 0 1 1 番

F ターム (参考) 5H029 AJ12 AK05 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 HJ01

HJ02 HJ04 HJ14 HJ20

5H050 AA15 BA16 CA11 CB12 HA01 HA02 HA04 HA14 HA17