

(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2017-504155

(P2017-504155A)

(43) 公表日 平成29年2月2日 (2017. 2. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	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 4/40 (2006. 01)	HO 1 M 4/40	
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-540690 (P2016-540690)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014. 12. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/053719
 (87) 国際公開番号 W02015/092384
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)
 (31) 優先権主張番号 13197674.8
 (32) 優先日 平成25年12月17日 (2013. 12. 17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100165696
 弁理士 川原 敬祐
 (74) 代理人 100179903
 弁理士 福井 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57) 【要約】

リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、テトラフルオロホウ酸塩および有機溶剤を有する電解質とを備え、前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に0.05～0.5 Mの濃度で存在し、前記テトラフルオロホウ酸塩が、テトラフルオロホウ酸アニオン、BF₄の電気活性材料中の硫黄、Sに対するモル比が0.009～0.09:1である量で存在することを特徴とするリチウム-硫黄電池。

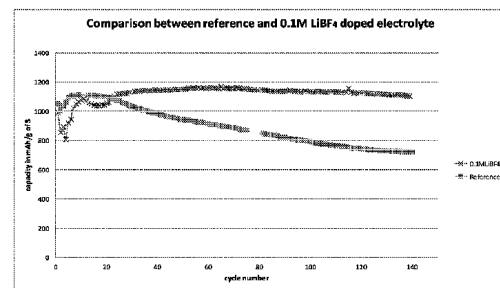


Figure 1

【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有するアノードと、
電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、
テトラフルオロホウ酸塩および有機溶剤を有する電解質とを備え、
前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に 0.05 ~ 0.5 M の濃度で存在し、
前記テトラフルオロホウ酸塩が、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の電気活性材料中の硫黄、S に対するモル比が 0.009 ~ 0.09 : 1 である量で存在することを特徴とするリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2】

前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に 0.1 ~ 0.4 M の濃度で存在する、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記テトラフルオロホウ酸塩が、前記テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の硫黄、S に対するモル比が 0.04 ~ 0.07 : 1 である量で存在する、請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記テトラフルオロホウ酸塩は、アルカリ金属またはアンモニウム塩である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 5】

前記テトラフルオロホウ酸塩は、テトラフルオロホウ酸リチウムおよび / またはテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムである、請求項 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記電解質がさらなる電解質塩を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

前記さらなる電解質塩がリチウム塩である、請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】

前記リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムから選択される少なくとも 1 つの塩から選択される、請求項 7 に記載の電池。

【請求項 9】

前記さらなる電解質塩が、電解質中に 0.3 ~ 2 M の濃度で存在する、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 10】

前記さらなる電解質塩が、電解質中に電解質中のリチウム塩の飽和濃度の 50 % ~ 100 % である濃度で存在する、請求項 8 または 9 に記載の電池。

【請求項 11】

前記テトラフルオロホウ酸塩のモル濃度が、さらなる電解質塩のモル濃度の 10 ~ 20 % である、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 12】

前記電気活性硫黄材料が元素硫黄である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 13】

リチウム硫黄電池のサイクル寿命を向上させるための添加剤としてのテトラフルオロホウ酸塩の使用。

【請求項 14】

リチウム硫黄電池の電解質であって、
テトラフルオロホウ酸塩と、
有機溶剤と、

10

20

30

40

50

ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの少なくとも１つから選択されるリチウム塩とを備え、

前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に 0.05 ~ 0.5 M の濃度で存在し、

前記さらなる電解質塩が電解質中に電解質中のリチウム塩の飽和濃度の 50 % ~ 100 % である濃度で存在することを特徴とする電解質。

【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。本発明はまた、リチウム - 硫黄電池のサイクル寿命を向上させるための添加剤としてのテトラフルオロホウ酸塩の使用に関する。加えて、本発明はリチウム硫黄電池の電解質に関する。

10

【背景技術】

【0002】

典型的なリチウム - 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）、および元素硫黄または他の電気活性硫黄材料から形成されるカソード（正極）を備える。硫黄または他の電気活性硫黄含有材料は、その導電性を向上させるため、炭素のような導電性材料と混合してもよい。典型的には、炭素および硫黄は粉碎した後、溶剤および結合剤と混合し、スラリーを形成する。スラリーは集電体に塗布した後、乾燥させ、溶剤を除去する。得られる構造物はカレンダー加工して複合構造物を形成し、これを所望の形状に切断してカソードを形成する。セパレータはカソード上に配置され、リチウムアノードはセパレータ上に配置される。電解質は電池中に導入し、カソードおよびセパレータを湿潤させる。

20

【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することができる。このタイプの再充電可能な電池は広範囲の潜在用途を有する。リチウム - 硫黄二次電池を開発する際の１つの重要な考慮点は、電池の有用なサイクル寿命を最大化することである。

【0004】

リチウム - 硫黄電池が放電される場合、カソード中の硫黄は２段階で還元される。第１段階では、硫黄（例えば元素硫黄）は多硫化物種、 S_n^{2-} （ $n \geq 2$ ）に還元される。放電の第２段階では、多硫化物種は硫化リチウム、 Li_2S に還元され、これは典型的にはアノードの表面上に堆積する。電池が充電される場合、２段階メカニズムは典型的には逆に起こり、硫化リチウムが多硫化リチウム、その後リチウムおよび硫黄に酸化される。放電中の電気活性材料の利用率を増加させるため、多硫化物種は電解質に可溶性であることが望ましい。多硫化物の溶解なしでは、電気活性硫黄の還元は炭素 - 硫黄界面に制限され、比較的低い電池容量をもたらす得る。

30

【0005】

リチウム硫黄電池の電解質は典型的には、電解質塩および有機溶剤を備える。適切な電解質塩はリチウム塩を含む。例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（ $LiAsF_6$ ）、過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド（ $LiN(CF_3SO_2)_2$ ）およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ CF_3SO_3Li ）が挙げられる。こうしたリチウム塩は電解質中に電荷を有する種をもたらす、電極で酸化還元反応を発生させる。

40

【0006】

テトラフルオロホウ酸リチウム（ $LiBF_4$ ）は、リチウム - イオン電池において電解質として用いられてきたリチウム塩である。しかしながら、*Journal of Power Sources* 231 (2013) 153 - 162 によると、テトラフルオロホウ酸リチウムは、



50

のように多硫化リチウムと反応するので、電解質塩として不適切である。これによりテトラフルオロホウ酸リチウムは多硫化物種と相容れないものとなる (Section 3.2.2 参照)。

【発明の概要】

【0007】

本発明の特定の実施例を記載する前に、本開示が本明細書に開示される特定の電池、方法または材料に限定されないことが理解されるべきである。保護の範囲が特許請求の範囲およびその同等物により定義されるように、本明細書に用いられる用語が特定の実施例について説明するためのみに用いられ、限定することを意図しないことも理解されるべきである。

10

【0008】

本発明の電池および方法の説明および特許請求の範囲では、次の語が用いられる：単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈に他に明確な指示がない限り、複数形を含む。よって、例えば、「アノード」とはこうした要素の1つ以上を指す。

【0009】

本発明の1つの態様によると、
リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、
電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、
テトラフルオロホウ酸塩および有機溶剤を有する電解質を備え、
前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に0.05 ~ 0.5 Mの濃度で存在し、
前記テトラフルオロホウ酸塩が、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の電気活性材料中の硫黄、Sに対するモル比が0.009 ~ 0.09 : 1である量で存在することを特徴とするリチウム-硫黄電池が提供される。

20

【0010】

別の態様によると、本発明はまた、リチウム硫黄電池のサイクル寿命を向上させるための添加剤としてのテトラフルオロホウ酸塩の使用を提供する。

【0011】

有利なことに、テトラフルオロホウ酸塩を添加剤として用い、リチウム硫黄電池のサイクル寿命を向上させることができることが見出された。いずれの理論にも縛られることを望むことなく、テトラフルオロホウ酸アニオンは、放電時に形成される多硫化物を溶媒和し、電解質中でのそれらの可溶性を向上させると考えられる。これは放電中の電気活性材料の利用率を増加させる。多硫化物の溶解なしでは、電気活性硫黄の還元は炭素-硫黄界面でのみ起こり、比較的低い電池容量をもたらす得る。

30

【0012】

硫黄は非導電性であるため、硫黄の還元は典型的には、導電性材料または集電体と接触する硫黄粒子の表面に制限される。より小さな硫黄粒子はしたがって、粒子の中心にある硫黄が還元にすぐに利用可能でない場合があり得るので、望ましい。驚くべきことに、テトラフルオロホウ酸アニオンは硫黄の凝集を妨げると考えられる。テトラフルオロホウ酸塩を電池に添加することにより、硫黄の凝集は低減され、よって電池の抵抗および容量減衰の傾向は低減され得る。結果として、電池のサイクル寿命は増加され得る。

40

【0013】

任意の適切なテトラフルオロホウ酸塩を用いることができる。適切な塩としては金属塩および/またはアンモニウム塩が挙げられる。適切な金属塩としては、カリウム、ナトリウムおよびリチウムの塩を含むアルカリ金属塩が挙げられる。好適には、テトラフルオロホウ酸リチウムが用いられる。適切なアンモニウム塩としてはテトラアルキルアンモニウム塩が挙げられる。例としては、テトラエチルアンモニウム塩およびテトラメチルアンモニウム塩が挙げられる。

【0014】

テトラフルオロホウ酸塩は、電解質中に0.05 ~ 0.5 Mの濃度で存在することができる。テトラフルオロホウ酸塩濃度は好適には、サイクル寿命の明らかな向上をもたらす

50

のに十分でなければならない。しかしながら、これは好適には、望ましくない副反応を引き起こすほどには高すぎてはならない。いずれの理論にも縛られることを望むことなく、0.5 Mより顕著に高い濃度では、テトラフルオロホウ酸塩は望ましくない副反応において多硫化物種と反応し得ると考えられる。こうした望ましくない副反応の1つの例は次のとおりである：



【0015】

好適には、テトラフルオロホウ酸塩は電解質中に0.1～0.4 M、より好適には、0.2～0.3 M、例えば、約0.3 Mの濃度で存在する。

【0016】

リチウム硫黄電池に用いられる場合、テトラフルオロホウ酸塩は、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の硫黄、Sに対するモル比が0.009～0.09：1、好適には、0.01～0.09：1、より好適には、0.02～0.09：1である量で存在する。好適には、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の硫黄、Sに対するモル比は0.03～0.08：1、より好適には、0.04～0.07：1、例えば、0.05～0.07：1である。1つの実施形態において、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の硫黄、Sに対するモル比は0.06：1である。疑義の回避のため、モル比は電解質中の BF_4^- アニオンのモル数および電気活性材料中の硫黄(S)のモル数に基づいて計算される。したがって、電気活性材料が硫黄単独では構成されない場合、電気活性材料中の硫黄(S)のモル数は電気活性材料のモル数未満であるだろう。

【0017】

電解質は、さらなる電解質塩（すなわちテトラフルオロホウ酸塩に加えて用意されるもの）を含んでもよい。さらなる電解質塩は、好適にはリチウム塩（すなわちテトラフルオロホウ酸リチウムでないリチウム塩）である。適切なリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが挙げられる。好適には、リチウム塩はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。塩の組み合わせを用いてもよい。さらなる電解質塩は、電解質中に0.1～5 M、好適には、0.5～3 M、例えば、1 Mの濃度で存在してもよい。1つの実施形態において、さらなる電解質塩は電解質中に電解質または電解質溶剤中のリチウム塩の飽和濃度の50%～100%である濃度で存在するリチウム塩である。リチウム塩は、飽和濃度の70%～100%、より好適には飽和濃度の80%～100%、例えば、飽和濃度の90%～100%である濃度で存在してもよい。さらなる電解質の、それらの飽和限度に等しい、またはこれに近い、こうした高濃度溶液を用いることにより、電池のサイクル効率は増加し、容量減衰率は低減し得る。

【0018】

テトラフルオロホウ酸塩のモル濃度は、さらなる電解質塩のモル濃度の90%未満、好適には80%未満、より好適には70%未満、さらにより好適には60%未満、例えば、50%未満であってもよい。1つの実施形態において、テトラフルオロホウ酸塩のモル濃度は、さらなる電解質塩のモル濃度の40%未満、例えば、30%未満であってもよい。テトラフルオロホウ酸塩のモル濃度は、さらなる電解質塩のモル濃度の1%超、好適には5%超、例えば、10%超であってもよい。1つの実施形態において、テトラフルオロホウ酸塩のモル濃度は、さらなる電解質塩のモル濃度の1～40%、好適には、5～30%、例えば、10～20%であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】参照電解質と0.1 M LiBF_4 ドープ電解質とを比較した図である。

【図2】参照電解質と0.05 M LiBF_4 ドープ電解質とを比較した図である。

【図3】参照電解質と0.2 M LiBF_4 ドープ電解質とを比較した図である。

10

20

30

40

50

【図4】参照電解質と0.3M LiBF₄ドープ電解質とを比較した図である。

【図5】参照電解質と0.4M LiBF₄ドープ電解質とを比較した図である。

【図6】参照電解質と0.05M TEABF₄ドープ電解質とを比較した図である。

【図7】参照電解質と0.2M LiBF₄ドープ電解質との比較した図である。

【0020】

また別の態様において、本発明は、リチウム硫黄電池の電解質であって、

テトラフルオロホウ酸塩と、

有機溶剤と、

ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの少なくとも1つから選択されるリチウム塩とを有し、

10

前記テトラフルオロホウ酸塩が電解質中に0.05~0.5Mの濃度で存在し、

前記リチウム塩が電解質中に電解質中のリチウム塩の飽和濃度の50%~100%である濃度で存在することを特徴とする電解質を提供する。

【0021】

上述したとおり、本発明の1つの態様によると、リチウム金属またはリチウム金属合金を有するアノードと、電気活性硫黄材料および固体導電性材料の混合物を有するカソードと、多孔質セパレータと、少なくとも1つのリチウム塩、少なくとも1つの有機溶剤および界面活性剤を有する電解質とを備えるリチウム-硫黄電気化学電池が提供される。

20

【0022】

本発明の電気化学電池はいずれかの適切なリチウム-硫黄電池であってもよい。電池は典型的にはアノードと、カソードと、電解質と、好適にはアノードとカソードとの間に有利に配置され得る多孔質セパレータとを備える。アノードは、リチウム金属またはリチウム金属合金で形成してもよい。好適には、アノードはリチウム箔電極のような金属箔電極である。リチウム箔はリチウム金属またはリチウム金属合金で形成してもよい。

【0023】

電気化学電池のカソードは電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物を含む。この混合物は電気活性層を形成し、これは集電体と接触して配置され得る。

【0024】

電気活性硫黄材料は元素硫黄、硫黄ベースの有機化合物、硫黄ベースの無機化合物および硫黄含有ポリマーを有してもよい。好適には、元素硫黄が用いられる。

30

【0025】

固体導電性材料は、任意の適切な導電性材料とすることができる。好適には、この固体導電性材料は炭素で形成してもよい。例としては、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラフェンおよびカーボンナノチューブが挙げられる。他の適切な材料は、金属（例えば薄片、充填材および粉末）および導電性ポリマーを含む。好適には、カーボンブラックが用いられる。

【0026】

電気活性硫黄材料および導電性材料の混合物は、集電体に溶剤（例えば水または有機溶剤）中のスラリーの形態で塗布してもよい。溶剤はその後除去してもよく、得られる構造物はカレンダー加工して複合構造物を形成してもよく、これは所望の形状に切断してカソードを形成してもよい。セパレータはカソード上に配置してもよく、リチウムアノードはセパレータ上に配置してもよい。電解質は次に組立電池中に導入し、カソードおよびセパレータを湿潤させてもよい。あるいは、電解質は、例えば、リチウムアノードがセパレータ上に配置される前にコーティングまたはスプレーにより、セパレータ上に塗布してもよい。

40

【0027】

上述したとおり、電池は電解質を備える。電解質は、電極間に存在し、または堆積され、アノードとカソードとの間の電荷の移動を可能にする。好適には、電解質はカソードの細孔およびセパレータの細孔を湿潤させる。

50

【0028】

電解質に用いるのに適した有機溶剤は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグリム(2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N,N,N,N-テトラエチルスルファミド、ならびにスルホンおよびそれらの混合物である。好適には、有機溶剤はスルホンまたはスルホンの混合物である。スルホンの例はジメチルスルホンおよびスルホランである。スルホランは単独の溶剤としてまたは、例えば、他のスルホンと組み合わせて用いてもよい。1つの実施形態において、電解質はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよびスルホランを含む。

10

【0029】

電解質に用いられる有機溶剤は、例えば、電池の放電中に電気活性硫黄材料が還元される場合に形成される、 $n = 2 \sim 12$ として、式 S_n^{2-} の、多硫化物種を溶解することができる。上述したとおり、テトラフルオロホウ酸アニオンは、多硫化物を有利に溶媒和し、電解質中でのそれらの可溶性を向上させる。

【0030】

本発明の電池中にセパレータが存在する場合、セパレータは電池の電極間のイオンの移動を可能にするいずれかの適切な多孔質基板を備えてもよい。セパレータは電極間の直接接触を防止するように電極間に配置されるべきである。基板の多孔性は少なくとも30%、好適には少なくとも50%、例えば、60%超でなければならない。適切なセパレータはポリマー材料で形成されるメッシュを含む。適切なポリマーはポリプロピレン、ナイロンおよびポリエチレンを含む。不織布ポリプロピレンがとくに好ましい。多層セパレータを用いることが可能である。

20

【実施例】

【0031】

(実施例1)

この実施例では、スルホラン中1Mのリチウムトリフレートを含む電解質をリチウム-硫黄電池において参照電解質として用いた。この参照電池の放電容量を約140サイクルにわたり測定した。テトラフルオロホウ酸リチウムを参照電解質に添加し、電解質中0.1Mの $LiBF_4$ 溶液を形成した以外は同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を約140サイクルにわたり測定した。図1からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加により容量減衰率は低減する。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中のSに対する比は、0.01875:1であった。

30

【0032】

(実施例2)

この実施例では、テトラフルオロホウ酸リチウムを参照電解質に添加し、電解質中0.05Mの $LiBF_4$ 溶液を形成した以外は実施例1の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を約60サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池の放電容量と比較した。図2からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加により、約35サイクル後、容量減衰の向上を観察することができる。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中のSに対する比は、0.0093:1であった。

40

【0033】

(実施例3)

この実施例では、テトラフルオロホウ酸リチウムを参照電解質に添加し、電解質中0.2Mの $LiBF_4$ 溶液を形成した以外は実施例1の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を60+サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池の放電容量と比較した。図3からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加に

50

より、約 25 サイクル後、容量減衰の向上を観察することができる。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の S に対する比は、0.0375 : 1 であった。

【0034】

(実施例 4)

この実施例では、テトラフルオロホウ酸リチウムを参照電解質に添加し、電解質中 0.3 M の LiBF_4 溶液を形成した以外は実施例 1 の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を 50 + サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池の放電容量と比較した。図 4 からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加により、容量減衰の向上が観察される。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の S に対する比は、0.05625 : 1 であった。

10

【0035】

(実施例 5)

この実施例では、テトラフルオロホウ酸リチウムを参照電解質に添加し、電解質中 0.4 M の LiBF_4 溶液を形成した以外は実施例 1 の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を 40 + サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池の放電容量と比較した。図 5 からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加により、容量減衰の向上が観察される。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の S に対する比は、0.075 : 1 であった。

20

【0036】

(実施例 6)

この実施例では、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムを参照電解質に添加し、電解質中 0.05 M の TEABF_4 溶液を形成した以外は実施例 1 の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を 50 + サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池の放電容量と比較した。図 6 からわかるように、テトラフルオロホウ酸塩の添加により、容量減衰の向上が観察される。この実施例では、テトラフルオロホウ酸アニオン、 BF_4^- の、電気活性材料中の S に対する比は、0.0093 : 1 であった。

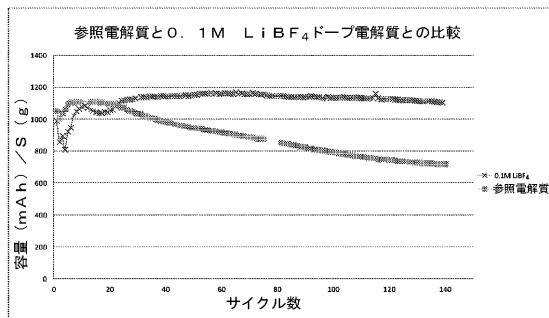
【0037】

(実施例 7)

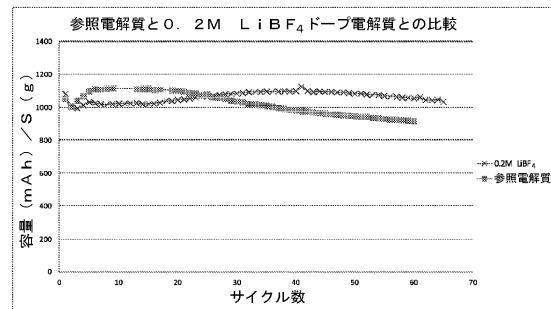
この実施例では、スルホラン中 1.25 M のリチウムトリフレートを含む電解質を用いた以外は実施例 1 の参照電池と同じ方法で、さらなる電池を製造した。電池の放電容量を 50 + サイクルにわたり測定した。これらの放電容量を参照電池および実施例 3 の電池 (1 M のリチウムトリフレート + 0.2 M の LiBF_4) の放電容量と比較した。図 7 からわかるように、1.25 M のリチウムトリフレートを含む電解質を用いて形成した電池の性能は、電解質中の全体的なリチウム塩濃度が同等であるにもかかわらず、1 M のリチウムトリフレート + 0.2 M の LiBF_4 を含む電解質を用いて形成した電池より顕著に悪かった。電解質への 0.2 M の LiBF_4 の添加は、容量減衰に対する電池の抵抗を顕著に向上させた。

30

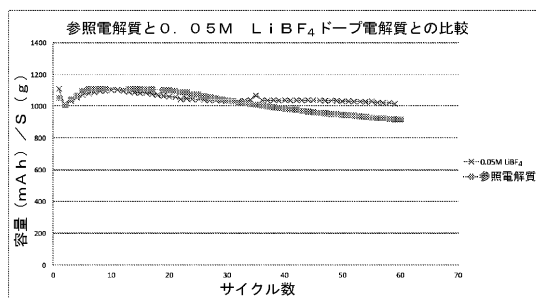
【図 1】



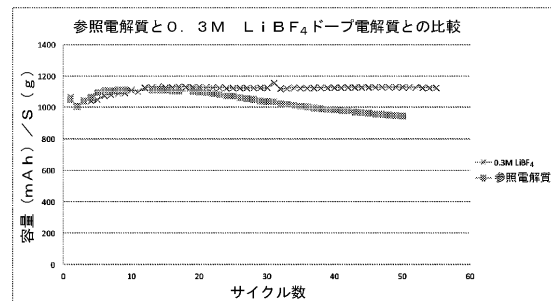
【図 3】



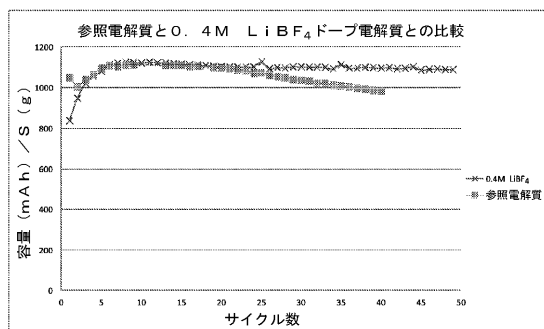
【図 2】



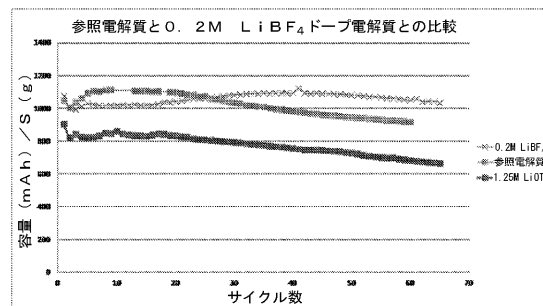
【図 4】



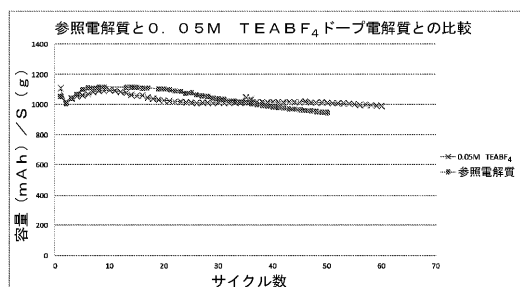
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2014/053719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/38 H01M4/58 H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568
H01M10/42 H01M4/40

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, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/053129 A1 (JUNG YONGIU [KR] ET AL JUNG YONGJU [KR] ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18)	13,14
Y	paragraphs [0003], [0010], [0023] - [0033], [0046] - [0047]	1-12
X	EP 1 962 364 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 27 August 2008 (2008-08-27)	13,14
Y	paragraphs [0008], [0018], [0029], [0038], [0044] - [0047], [0066] - [0070] table 1	1-12
X	US 2012/315553 A1 (MIZUNO FUMINORI [JP] ET AL) 13 December 2012 (2012-12-13) paragraphs [0001], [0093] claims 1,5	13

☐ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2015

Date of mailing of the international search report

24/02/2015

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

Gomes Pinto F., R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2014/053719

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2004053129	A1	18-03-2004	CN	1495957 A	12-05-2004
			JP	2004103558 A	02-04-2004
			KR	20040023880 A	20-03-2004
			US	2004053129 A1	18-03-2004

EP 1962364	A1	27-08-2008	CN	101257131 A	03-09-2008
			EP	1962364 A1	27-08-2008
			JP	4859746 B2	25-01-2012
			JP	2008210767 A	11-09-2008
			KR	20080079072 A	29-08-2008
			US	2008206650 A1	28-08-2008

US 2012315553	A1	13-12-2012	AU	2010346157 A1	30-08-2012
			CN	102771000 A	07-11-2012
			EP	2541665 A1	02-01-2013
			JP	5397533 B2	22-01-2014
			KR	20120118848 A	29-10-2012
			US	2012315553 A1	13-12-2012
			WO	2011101992 A1	25-08-2011

フロントページの続き

(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 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

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK05 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ00 HJ10

5H050 AA07 BA16 CA11 CB12 HA02 HA10