

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5947774号  
(P5947774)

(45) 発行日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(24) 登録日 平成28年6月10日(2016.6.10)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052  
 HO 1 M 10/058 (2010.01) HO 1 M 10/058  
 HO 1 M 4/13 (2010.01) HO 1 M 4/13  
 HO 1 M 4/62 (2006.01) HO 1 M 4/62 Z  
 HO 1 M 10/0569 (2010.01) HO 1 M 10/0569

請求項の数 6 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-223566 (P2013-223566)	(73) 特許権者	507030472
(22) 出願日	平成25年10月28日(2013.10.28)		オクシス・エナジー・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2008-532882 (P2008-532882) の分割		イギリス国オックスフォードシャー州オー 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・ディ ー5, カルハム・イノベーション・セン ター
原出願日	平成18年9月21日(2006.9.21)	(74) 代理人	100099623
(65) 公開番号	特開2014-67717 (P2014-67717A)		弁理士 奥山 尚一
(43) 公開日	平成26年4月17日(2014.4.17)	(74) 代理人	100096769
審査請求日	平成25年11月27日(2013.11.27)		弁理士 有原 幸一
(31) 優先権主張番号	0519491.5	(74) 代理人	100107319
(32) 優先日	平成17年9月26日(2005.9.26)		弁理士 松島 鉄男
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100114591
(31) 優先権主張番号	60/721,062		弁理士 河村 英文
(32) 優先日	平成17年9月28日(2005.9.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い比エネルギーを備えたリチウム-硫黄バッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄を減極剤として含む正極（カソード）と、金属リチウムまたはリチウム含有合金からなる陰極（アノード）と、少なくとも1つの非プロトン性溶媒による少なくとも1つの塩の溶液を含む電解質とを含む充電式リチウム硫黄電池であって、2段階放電プロセスの第1段階において電解質中に溶解性多硫化物を産生するように構成されており、カソードの第1段階放電後に電解質中の溶解性多硫化物の濃度が電解質中の多硫化物の飽和濃度の70～90%であるように、減極剤中の硫黄の量および電解質の体積が選択されることを特徴とする、充電式リチウム硫黄電池。

【請求項 2】

前記減極剤が硫黄、カーボンブラックおよびポリエチレンオキシドを含む、請求項 1 に記載の充電式リチウム硫黄電池。

【請求項 3】

前記電解質が、1つまたは複数のリチウム塩を含む、請求項 1 または 2 に記載の充電式リチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記溶媒が、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、炭酸ジアルキル、スルホランおよびブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも1つである、請求項 1 または 2 に記載の充電式リチウム硫黄電池。

【請求項 5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の充電式リチウム硫黄電池を 2 段階で放電する方法であって、

前記充電式電池を、2 段階放電プロセスの第 1 段階において電解質中に溶解性多硫化物を産生するように構成する工程と、

カソードの第 1 段階放電後に電解質中の溶解性多硫化物の濃度が電解質中の多硫化物の飽和濃度の 70 ~ 90 % であるように、減極剤中の硫黄の量および電解質の体積を選択する工程と

を含む方法。

【請求項 6】

前記放電の第 1 段階が、2.5 ~ 2.4 V から 2.1 ~ 1.9 V の電圧範囲で起こり、前記放電の第 2 段階が、2.1 ~ 1.9 V から 1.8 ~ 1.5 V の電圧範囲で起こる、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学電力工学に関し、特に本発明は、アルカリ金属からなる陰極ならびに硫黄および/または硫黄ベース非有機または有機（ポリマーを含む）化合物を電極減極物質として含む正極を含む電気エネルギーの化学物質源（電池またはバッテリー）に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム - 硫黄電気化学系は、2600 Wh / kg の高い理論比エネルギーを有し（D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of batteries, third ed., McGraw-Hill, New-York, 2001）、したがって現在非常に興味深い。比エネルギーは、電池またはバッテリーのエネルギー出力の、その重量に対する比として定義され、Wh / kg で表される。比エネルギーという用語は、重量エネルギー密度という用語と等しい。

【0003】

リチウム - 硫黄バッテリーでは正極用の減極物質として各種の物質：元素硫黄（US 5,789,108; US 5,814,420）、硫黄有機化合物（US 6,090,504）、硫黄含有ポリマー（US 6,201,100; US 6,174,621; US 6,117,590）、および非プロトン電解質系による硫黄または多硫化リチウムの溶液（Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B.: 「A lithium / dissolved sulphur battery with an organic electrolyte」, J. Electrochem. Soc. 1979, vol. 126, no. 4, pp 523 - 527; Yamin H., Peled E.: 「Electrochemistry of a nonaqueous lithium / sulphur cell」, J. of Power Sources, 1983, vol. 9, pp 281 - 287）を使用することが提唱されてきた。

【0004】

非プロトン性双極性溶媒（通例、直鎖または環式エーテル）またはその混合物によるリチウム塩の溶液が、リチウム - 硫黄バッテリーの電解質として使用されてきた（Yamin H., Penciner J., Gorenshtain A., Elam M., Peled E.: 「The electrochemical behavior of polysulphides in tetrahydrofuran」, J. of Power Sources, 1985, vol. 14, pp 129 - 134; Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E.: 「Lithium sulphur battery. oxidation / reduction mechanisms of polysulphides in THF solution」, J. Electrochem. So

10

20

30

40

50

c, 1988, vol. 135, no. 5, pp1045 - 1048; Duck - Rye Chang, Suck - Hyun Lee, Sun - Wook Kim, Hee - Tak Kim: 「Binary electrolyte based on tetra (ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3 - dioxolane for lithium - sulphur battery」, J. of Power Sources, 2002, vol. 112, pp452 - 460)。

#### 【0005】

電気エネルギーの代表的な化学物質源の実際の比エネルギーは通常、利用される電気化学系の比エネルギーの理論最大値の20～30%に達する。このことは、電極減極剤に加えてバッテリーの各種の補助要素（セパレータ、電極の集電装置、電解質および他の構成要素）がその全重量に寄与するためである。バッテリー設計の補助要素はそれ自体、電気化学反応そのものには関与しないが、反応プロセスを促進するために、そしてバッテリーの正常な機能を促進するために供給される。

10

#### 【0006】

実験用リチウム - 硫黄電池の実際の比エネルギーの値は一般に、その理論値の10～15%にしか達せず、通例、約250～350Wh/kgである(J. Broadhead, T. Skotheim: 「A safe, fast - charge, two - volt lithium/polymer cathode 'AA' - size cell with a greater than 250Wh/kg - 1 energy density」, Journal of Power Sources, 65(1997), 1 - 2, 213 - 218; Peled E., Gorenshtein A., Segal M., Sternberg Y.: 「Rechargeable lithium - sulphur battery (extended abstract)」, J. of Power Sources, 1989, vol. 26, pp269 - 271)。

20

#### 【発明の開示】

#### 【0007】

補助バッテリー要素の重量を無視すると、実験用リチウム - 硫黄電池の比エネルギーの理論値と実際の値との差は、正極減極剤（硫黄または硫黄ベース化合物）の不十分な利用および一般に供給される電解質の過剰量によるものである。

30

#### 【0008】

本発明の実施形態は、実質的にリチウム - 硫黄電池の電解質量を少なくとも最適化して、それによりその実際の比エネルギーを改善しようとしている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】本発明の実施形態のリチウム - 硫黄バッテリーの2段階放電プロセスを示すプロットである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

電気エネルギーの化学物質源の比エネルギーは、選択した電気化学系の理論比エネルギーによってはもちろんのこと、電気エネルギーの化学物質源を適正に動作させる補助構成要素（たとえばセパレータ、電極の集電装置、バインダ、導電性添加剤、電解質および他の構成要素）の重量によって、そして減極剤の利用の程度（効率）によっても決定される。補助構成要素の重量は一般に、電池の全重量の70～80%を占める。改善された比エネルギー特性を達成するために、補助構成要素の重量を低減する必要がある。

40

#### 【0011】

電解質の重量は、電気エネルギーの化学物質源の全重量のかなりの部分である。電解質は、固体減極剤を含む電気エネルギーの化学物質源において補助機能、たとえば電気化学反応プロセスの援助および電極間のイオン輸送の供給を実施する。したがってこのような系において、電解質の量を最小限に抑えることが望ましい。

50

## 【 0 0 1 2 】

しかしながら液体カソードを含む電気エネルギーの化学物質源において、電解質は、液体減極剤における塩の溶液（たとえば塩化チオニルにおけるテトラクロロアルミン酸リチウムの溶液）、または液体減極剤および非プロトン性溶媒の混合物における塩の溶液（たとえば亜硫酸無水物およびアセトニトリルの混合物における臭化リチウムの溶液）、または、非プロトン性溶媒中の液体減極剤の溶液における塩の溶液（たとえばテトラヒドロフラン中の多硫化リチウムの溶液における過塩素酸リチウムの溶液）からなり得る（D. Linden, T. B. Reddy: 「Handbook of batteries」, third ed., McGraw-Hill, New York, 2001）。

## 【 0 0 1 3 】

10

液体カソードを含む電気エネルギーの化学物質源中の電解質は、固体カソードを有する系で使用される電解質よりも広範囲の機能を果たす。電解質は電極間の電気化学反応およびイオン輸送を援助するだけでなく、正極の減極剤の溶媒としても作用する。したがって非プロトン性溶媒が液体カソードの成分として使用されるとき、電気エネルギーの化学物質源の比電力特性は、非プロトン性溶媒の含量に、よって液体カソードの含量に依存する。

## 【 0 0 1 4 】

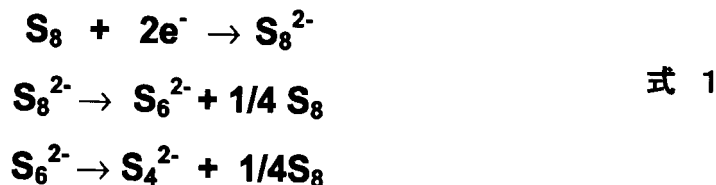
硫黄および硫化リチウムが非プロトン性溶媒にあまり溶解しないという事実にもかかわらず、リチウム - 硫黄バッテリーは、液体カソードを備えるバッテリーとして分類される。これはこのようなバッテリーの充電および放電中に発生する十分な溶解性の生成物、多硫化リチウムの生成のためである。

20

## 【 0 0 1 5 】

液体カソードは、リチウム - 硫黄バッテリーにおいて硫黄電極の放電中に生成される。硫黄の電気化学的な酸化は、2つの段階によって実現される。第1段階において、長鎖多硫化リチウム（非プロトン性電解質に十分に溶解性である）が大半の電解質系で非溶解性であるか、あまり溶解性でない元素硫黄の電気化学的な酸化中に産生される（式1）。

## 【 化 1 】



30

## 【 0 0 1 6 】

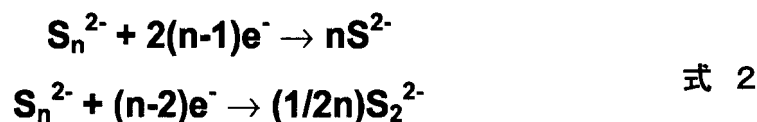
最初の放電段階で生成される電解質による多硫化リチウムの溶液は、液体カソードであることが既知である。

## 【 0 0 1 7 】

第2段階において、溶解性多硫化リチウムの電気化学還元が起こる（式2）。この段階の間に硫化または二硫化アニオンが生成され、これがリチウムカチオンと反応することによって、非溶解性生成物：硫化リチウムおよび二硫化リチウムを生成する。

40

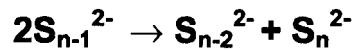
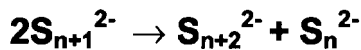
## 【 化 2 】



## 【 0 0 1 8 】

多硫化リチウムの還元は、不均化反応を伴う（式3）。

【化 3】



式 3

【0019】

硫黄還元の2段階方法は、図1に示すようにリチウム - 硫黄バッテリーの放電曲線で明らかに見られる。それは2つの放電領域によって表される。2.5 ~ 2.4 V から 2.1 ~ 1.9 V の電圧範囲の第1領域は、第1放電相に相当する(式1)；そして2.1 ~ 1.9 V から 1.8 ~ 1.5 V の電圧範囲の第2領域は、第2放電相に相当する(式2)。

10

【0020】

リチウム - 硫黄バッテリーの硫黄利用効率は、硫黄の電解質に対する定量比によって決定される。

【0021】

電解質の量が比較的少ないときには、多硫化物の高粘性飽和溶液の生成のために、硫黄および長鎖多硫化リチウムのすべてが続く電気化学還元を受けるわけではない。このことは、リチウム - 硫黄バッテリーの実際の比エネルギーの低下を引き起こす。

20

【0022】

過剰な電解質がある場合、リチウム - 硫黄バッテリーの比エネルギーは、電池の重量全体に寄与する電解質の量的過剰のために、最大よりもなお低い。最大の考えられる実際の比エネルギーに到達する、あるいは少なくとも近づくために、各種類の電解質について硫黄の電解質に対する特定の比が維持されるべきである。

【0023】

この比は、電解質系の特性に依存する。特に比は、最初の化合物、中間の化合物および最終化合物の溶解性に依存する。

【0024】

リチウム - 硫黄バッテリーの最良の実際の比エネルギー特徴を達成するために、バッテリー中の電解質含量は、多硫化リチウム(第1段階で生成される)が完全に溶解したときに、中程度の粘度の液体カソードの生成を与えるような方法で選択されるべきである。本出願人は、硫黄電極の放電中に、電解質中の溶解性多硫化物の濃度が飽和濃度の少なくとも70%、好ましくは70 ~ 90%であるときにこのような条件が与えられることを見出した。

30

【0025】

本発明により、硫黄または硫黄ベース有機化合物、硫黄ベースポリマー化合物あるいは硫黄ベース無機化合物を減極剤として含む正極(カソード)と、金属リチウムまたはリチウム含有合金からなる陰極(アノード)と、少なくとも1つの非プロトン性溶媒中に少なくとも1つの塩の溶液を含む電解質とを含む電気エネルギーの化学物質源が提供され、電気エネルギーの化学物質源は、2段階放電プロセスの第1段階において電解質中に溶解性多硫化物を産生するように構成されており、カソードの第1段階放電後に電解質中の溶解性多硫化物の濃度が電解質中の多硫化物の飽和濃度の少なくとも70%であるように、減極剤中の硫黄の量および電解質の体積が選択されることを特徴とする。

40

【0026】

好ましくは、正極中の硫黄の量および電解質の体積は、カソードの第1段階放電後に、電解質中の溶解性多硫化物の濃度が、電解質中の多硫化物の飽和濃度の70 ~ 90%であるように選択される。

【0027】

詳細な一実施形態において、減極剤としては硫黄、カーボンブラックおよびポリエチレ

50

ンオキシドが挙げられる。

【0028】

電解質は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム、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、テトラクロロアルミン酸リチウム、テトラアルキルアンモニウム塩、塩化リチウム、臭化リチウムおよびヨウ化リチウムからなる群より選択される1つまたは複数のリチウム塩の；

ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、炭酸ジアルキル、スルホランおよびブチロラクトンからなる群より選択される1つまたは複数の溶媒による溶液を含み得る。

10

【0029】

本明細書の説明および請求項を通じて、「含む (comprise)」および「含有する (contain)」という語ならびに該語の変形、たとえば「含む (comprising)」および「含む (comprises)」は、「これに限定されるわけではないが含む」を意味し、他の部分、添加剤、構成要素、整数またはステップを除外することを意図しておらず、かつ除外しない。

【0030】

本明細書の説明および請求項を通じて、単数は、文脈が別途要求しない限り、複数を包含する。特に不定冠詞が使用される場合、文脈が別途要求しない限り、本明細書は複数を単数と同様に考慮するものとして理解される。

20

【0031】

本発明の詳細な態様、実施形態または実施例と併せて記載された機能、整数、特徴、化合物、化学部分または基は、本明細書に記載した他のいずれの態様、実施形態または実施例に、それと不適合でない限り適用されることが理解され得る。

【0032】

本発明のより良好な理解のために、そしてそれを実施する方法を示すために、ここで一例として添付図面への参照がなされるものとする。

【実施例1】

【0033】

70%元素硫黄華 (Fisher Scientific, Loughborough, UKより入手可能)、10%導電性カーボンブラック (Ketjenblack (登録商標) EC-600JD、Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlandsより入手可能) および20%ポリエチレンオキシド (PEO、4,000,000分子量、Sigma-Aldrich Company Ltd., Gillingham, UKより入手可能) を含む正極は、次の手順によって製造した。

30

【0034】

これらの成分の無水混合物を高速Microtron (登録商標) MB550ミルで10~15分間粉碎した。次にアセトニトリルを溶媒として無水混合物に添加して、懸濁物をDLHラボラトリスターラで15~20時間混合した。懸濁物の固体含量は10~15%であった。このようにして生成された懸濁物は、自動フィルムアプリータElcometer (登録商標) SPRLによって、導電性炭素コーティングを有する12μm厚アルミニウム箔 (Rexam Graphics, South Hadley, Mass. より入手可能なProduct No. 60303) の片面に集電装置として塗布した。

40

【0035】

コーティングを周囲条件にて20時間、次に真空中50℃にて5時間乾燥させた。得られた乾燥カソード活性層は厚さ19μmであり、2.01mg/cm<sup>2</sup>のカソード混合物を含有していた。電極の比表面容量は2.35mA<sup>\*</sup>h/cm<sup>2</sup>であった。

【実施例2】

【0036】

50

実施例 1 からの正極を、ステンレス鋼製の小型組み立て電池で使用した。カソード表面積は  $5.1 \text{ cm}^2$  であった。電極を電池内で使用する前に、 $400 \text{ kg/cm}^2$  の圧力を印加した。加圧後のカソード厚は  $16 \mu\text{m}$  であった。トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (3M Corporation, St. Paul, Minn より入手可能) のスルホンによる  $1.0 \text{ M}$  溶液を電解質として使用した。Celgard (登録商標) 2500 (Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan の商標、および Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y. から入手可能) をセパレータとして使用した。これらの構成要素を組み立てて、正極/セパレータ/アノードを、セパレータおよび正極の空き容積を充填する液体電解質と共に含む積層化構造体を組み立てた。電池を次のように組み立てた。正極を電池中に挿入した。次に定速注射器 CR-700 (Hamilton Co) を使用することによって、電解質 4 マイクロリットルを電極上に配置した。湿潤電極の上にセパレータを置き、セパレータ上に電解質 3 マイクロリットルを配置した。次に  $38 \mu\text{m}$  厚リチウム箔からなるリチウム電極をセパレータの上に置いた。電極スタックを組み立てた後、テフロン (登録商標) シーリングを含有する蓋によって電池を密閉封着した。硫黄の電解質に対する比は、硫黄  $1 \text{ g}$  に対して電解質  $1 \text{ ml}$  であった。電池放電中の多硫化リチウムの形での硫黄の完全な溶解の後、電解質中の最大硫黄濃度は、 $31.25 \text{ mol/l}$  として決定された。

【0037】

電池の充電 - 放電サイクリングは、 $0.3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度と等しい  $1.5 \text{ mA}$  の電流にて、放電カットオフ電圧  $1.5 \text{ V}$  および充電終了  $2.8 \text{ V}$  で実施した。電池の全重量および電池の要素間の重量分布を表 1 に示し、電池の特性を表 2 に示す。

【0038】

電池の比エネルギーは、第 2 サイクルの容量から、電解質を含む電極スタックの重量で容量を割ることによって算出した。

【表 1】

実施例 2 によるリチウム-硫黄電池の構成要素間の重量分布

電池の構成要素	重量(g)	部(%)
リチウム	0.00551	13.1
硫黄	0.00715	17
バインダ	0.00204	4.8
炭素	0.00102	2.4
基板(+)	0.01021	24.3
セパレータ	0.00613	14.6
電解質	0.01001	23.8
電池の全重量	0.04207	100.0

【表 2】

実施例 2 によるリチウム-硫黄電池のパラメータ

電解質の全量(ml)	0.007
硫黄 1g 当たりの電解質量(ml)	1
陽極容量 1mAh 当たりの電解質量(ml/mAh)	0.00058
第 1 段階後の電解質中の算出された多硫化リチウムの濃度(モル/リットル)	31.25
比エネルギー(Wh/kg)	119
エネルギー密度(Wh/l)	130

10

【実施例 3】

【0039】

リチウム-硫黄電池を、電解質 11 マイクロリットルを正極上に配置して、電解質 3 マイクロリットルをセパレータ上に配置することを除いて、実施例 2 に記載と同じ方法で組み立てた。電池中の全電解質含量は、硫黄 1 g 当たり電解質 2 ml に対する量 14 マイクロリットルであった。電池のサイクリングは、実施例 2 と同じ方法で実施した。電池のパラメータを表 3 および 4 に示す。

20

【表 3】

実施例 3 によるリチウム-硫黄電池の構成要素間の重量分布

電池の構成要素	重量(g)	部(%)
リチウム	0.00551	10.6
硫黄	0.00715	13.7
バインダ	0.00204	3.9
炭素	0.00102	2
基板(+)	0.01021	19.6
セパレータ	0.00613	11.8
電解質	0.02002	38.4
電池の全重量	0.05208	100

30



【表 4】

実施例 3 によるリチウム－硫黄電池のパラメータ

電解質の全量(ml)	0.014
硫黄 1g 当たりの電解質量(ml)	1.96
陽極容量 1mAh 当たりの電解質量(ml/mAh)	0.00117
第 1 段階後の電解質中の算出された多硫化リチウムの濃度(モル/リットル)	15.62
比エネルギー(Wh/kg)	265
エネルギー密度(Wh/l)	301

10

【実施例 4】

【 0 0 4 0 】

リチウム - 硫黄電池を、電解質 2.2 マイクロリットルを正極上に配置して、電解質 3.5 マイクロリットルをセパレータ上に配置することを除いて、実施例 2 に記載と同じ方法で組み立てた。電池中の全電解質含量は、硫黄 1 g 当たり電解質 3.5 ml に相当する 2.5 マイクロリットルであった。電池のサイクリングは、実施例 2 と同じ方法で実施した。電池

20

のパラメータを表 5 および 6 に示す。

【表 5】

実施例 4 によるリチウム－硫黄電池の構成要素間の重量分布

電池の構成要素	重量(g)	部(%)
リチウム	0.00551	8.2
硫黄	0.00715	10.8
バインダ	0.00204	3
炭素	0.00102	1.5
基板(+)	0.01021	15.2
セパレータ	0.00613	9.1
電解質	0.03504	52.2
電池の全重量	0.0671	100.0

30

【表 6】

実施例 4 によるリチウム-硫黄電池のパラメータ

電解質の全量(ml)	0.025
硫黄 1g 当たりの電解質量(ml)	3.5
陽極容量 1mAh 当たりの電解質量(ml/mAh)	0.0021
第 1 段階後の電解質中の算出された多硫化リチウムの濃度(モル/リットル)	8.928
比エネルギー(Wh/kg)	300
エネルギー密度(Wh/l)	355

10

【実施例 5】

【0041】

リチウム-硫黄電池を、電解質 49 マイクロリットルを正極上に配置して、電解質 3 マイクロリットルをセパレータ上に配置することを除いて、実施例 2 に記載と同じ方法で組み立てた。電池中の全電解質含量は、硫黄 1 g 当たり電解質 5.2 ml である 52 マイクロリットルであった。電池のサイクリングは、実施例 2 と同じ方法で実施した。電池のパラメータを表 7 および 8 に示す。

20

【表 7】

実施例 5 によるリチウム-硫黄電池の構成要素間の重量分布

電池の構成要素	重量(g)	部(%)
リチウム	0.00551	5.3
硫黄	0.00715	6.9
バインダ	0.00204	2
炭素	0.00102	1
基板(+)	0.01021	9.8
セパレータ	0.00613	5.8
電解質	0.07207	69.2
電池の全重量	0.10413	100.0

30

【表 8】

実施例 5 によるリチウム－硫黄電池のパラメータ

電解質の全量(ml)	0.052
硫黄 1g 当たりの電解質量(ml)	7.2
陽極容量 1mAh 当たりの電解質量(ml/mAh)	0.0043
第 1 段階後の電解質中の算出された多硫化リチウムの濃度(モル/リットル)	4.344
比エネルギー(Wh/kg)	193
エネルギー密度(Wh/l)	242

10

【実施例 6】

【0042】

リチウム - 硫黄電池を、電解質 6.9 マイクロリットルを正極上に配置して、電解質 3 マイクロリットルをセパレータ上に配置することを除いて、実施例 2 に記載と同じ方法で組み立てた。電池中の全電解質含量は、硫黄 1 g 当たり電解質 7.2 ml に対する量 7.2 マイクロリットルであった。電池のサイクリングは、実施例 2 と同じ方法で実施した。電池

20

【表 9】

実施例 6 によるリチウム－硫黄電池の構成要素間の重量分布

電池の構成要素	重量(g)	部(%)
リチウム	0.00551	4.2
硫黄	0.00715	5.5
バインダ	0.00204	1.5
炭素	0.00102	0.8
基板(+)	0.01021	7.7
セパレータ	0.00613	4.6
電解質	0.1001	75.7
電池の全重量	0.13216	100.0

30

## 【表 10】

実施例 6 によるリチウム-硫黄電池のパラメータ

電解質の全量(ml)	0.072
硫黄 1g 当たりの電解質量(ml)	10
陽極容量 1mAh 当たりの電解質量(ml/mAh)	0.006
第 1 段階後の電解質中の算出された多硫化リチウムの濃度(モル/リットル)	3.128
比エネルギー(Wh/kg)	162
エネルギー密度(Wh/l)	207

10

## 【実施例 7】

## 【0043】

トリフルオロメタンスルホン酸リチウムのスルホランによる 1.0 M 溶液への、八硫化リチウムの形の硫黄の極限または飽和溶解度を評価した。溶解度の評価は次の方法で実施した。硫化リチウムおよび硫黄の混合物 1.0 g (混合物中の硫黄含量は 0.86 g であった) をモル比 1 : 7 と解釈して、空気サーモスタット中の、機械式ブレンダーおよび計量機器を装着した密閉ガラスリアクタ内に入れた。サーモスタット温度を 30 に設定した。スルホランによるトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの 1.0 M 溶液を絶えず攪拌しながらリアクタに、少ない分量に分けて添加した。新たな各分量の添加後に、熱力学的平衡を確立するために、反応混合物を 5 ~ 6 時間にわたって完全に混合した。固相の溶解度を目視で評価した。反応混合物が多少の固相残渣を含有する場合、電解質のさらなる分量を添加した。実験は、固相が完全に溶解するまで実施した。結果は、モル比 1 : 7 で解釈された硫化リチウムおよび硫黄の混合物 1.0 g が電解質溶液 3.3 ml に完全に溶解することが示され；言い換えれば、八硫化リチウムの形の硫黄の溶解度が約 0.96 M / リットル電解質であることが確証された。

20

## 【実施例 8】

## 【0044】

実施例 2 ~ 7 の結果を、裸のリチウム - 硫黄電池の比エネルギーの、電解質 : 硫黄の比に対する依存性を示す図 1 にまとめる。この依存性は 3 に近い電解質 : 硫黄の比にて到達される最大値を有することがわかる。言い換えれば、リチウム - 硫黄電池の最大容量は、電解質への八硫化リチウムの極限または飽和溶解度に近い電解質 : 硫黄の体積 - 重量比にて到達される。

30

## 【0045】

最大値の存在は、電解質 : 硫黄比の低い値において、硫黄の利用効率が低く、これに対してより高い比では、過剰な電解質が電池のさらなる質量にだけ寄与して、よって比エネルギーの低下を引き起こすという事実によって説明される。

40

【図 1】

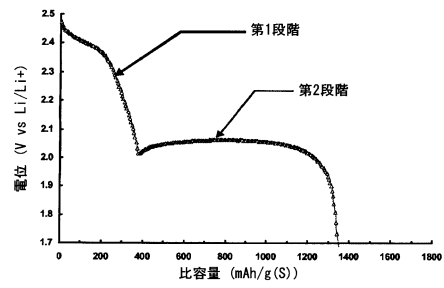


図1 Li-S電池の放電曲線

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/734,320

(32)優先日 平成17年11月8日(2005.11.8)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100125380

弁理士 中村 綾子

(74)代理人 100142996

弁理士 森本 聡二

(72)発明者 コロスニーツィン, ウラディーミル

ロシア国, ウファ 450052, アクサコワ・ストリート 62-37

(72)発明者 カラセーワ, エレーナ

ロシア国, ウファ 450054, オクチャブリヤ・プロスペクト 49/1-40

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2002-075446(JP, A)

特表2001-520447(JP, A)

米国特許第05523179(US, A)

欧州特許出願公開第01178555(EP, A2)

特開2002-367678(JP, A)

米国特許出願公開第2002/0192557(US, A1)

特開2005-158313(JP, A)

特開2005-108724(JP, A)

特開2002-203542(JP, A)

米国特許出願公開第2002/0106561(US, A1)

特開2005-166536(JP, A)

米国特許出願公開第2005/0136327(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052

H01M 10/058

H01M 4/13

H01M 4/62

H01M 10/0569