

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6370584号
(P6370584)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日(2018.7.20)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/058	(2010.01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 10/052	(2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/13	(2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139	(2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 2/16	(2006.01)	HO 1 M 2/16

P

請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-77894 (P2014-77894)
 (22) 出願日 平成26年4月4日(2014.4.4)
 (65) 公開番号 特開2015-201270 (P2015-201270A)
 (43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)
 審査請求日 平成29年2月10日(2017.2.10)

特許法第30条第1項適用 第54回電池討論会講演要
 旨集(平成25年10月6日発行)の第5頁に発表

特許法第30条第1項適用 2014年電気化学会第8
 1回大会講演要旨集(平成26年3月29日発行)の第
 407頁に発表

(73) 特許権者 899000068
 学校法人早稲田大学
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
 (74) 代理人 100076233
 弁理士 伊藤 進
 (74) 代理人 100101661
 弁理士 長谷川 靖
 (74) 代理人 100135932
 弁理士 篠浦 治
 (72) 発明者 逢坂 哲彌
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
 校法人早稲田大学内
 (72) 発明者 門間 聰之
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
 校法人早稲田大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄系正極活物質を含む正極と、電解質と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極と、を具備し、

前記正極の前記電解質との界面を覆う、リチウムカチオンは通過するが多硫化物アニオンは通過しない、アニオンと環状構造のカチオンとからなるイオン液体を含む高分子膜をさらに具備し、

前記高分子膜が、ポリピロールを主成分とし、前記アニオンが、TFSIであり、前記カチオンが、BMP⁺(5員環ピロリジニウム)であることを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項2】

前記高分子膜が、ピロールモノマーと前記イオン液体とを含む重合液を用いて電解酸化重合法により前記正極に成膜されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項3】

前記重合液が、リチウムカチオンを含むことを特徴とする請求項2に記載のリチウム硫黄二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄系正極活物質を含む正極を具備するリチウム硫黄二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話端末の普及や、環境問題に対応した電気自動車やハイブリッド電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。このような二次電池としては、既にリチウムイオン二次電池が広く普及している。

【0003】

リチウムイオン二次電池よりさらに高容量の二次電池として、正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池が着目されている。硫黄は理論容量が 1670 mAh/g 程度であり、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である LiCoO_2 (約 140 mAh/g) より理論容量が 10 倍程度高いと共に、低コストで資源が豊富であるという利点がある。

10

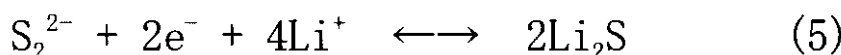
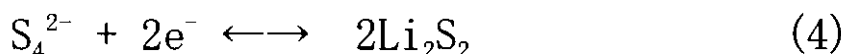
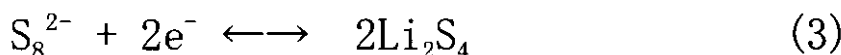
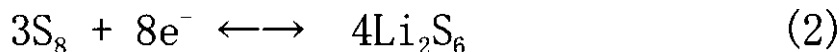
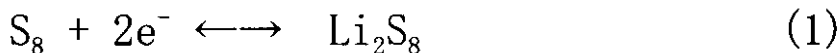
【0004】

以下の(反応式 1 ~ 5)に示すように、リチウム硫黄電池においては、放電時には正極において例えば、単体硫黄 (S_8) から S_8^{2-} (1), S_6^{2-} (2), S_4^{2-} (3), S_2^{2-} (3) へと順次、還元され多硫化物アニオンとなり、最終的に Li_2S が生成する(5)。一方、負極では、負極中のリチウムがリチウムイオンとして放出され、電解液を経由して正極へと到達し、 Li_2S 生成のための Li 源となる。

【0005】

(反応式 1 ~ 5)

20



【0006】

30

ここで、硫黄の還元生成物である、 S_8^{2-} , S_6^{2-} , S_4^{2-} , S_2^{2-} 等の多硫化物とリチウムとからなる多硫化リチウムは有機溶媒に溶解しやすく電池の電解液にも溶出する。多硫化リチウムの溶出により正極活物質が減少するため、電池の充放電容量が低下してしまう。

【0007】

さらに、充電中に、電解液に溶出した多硫化アニオンは、負極表面に到達すると還元され、正極表面に到達すると酸化され、電解液中で、物質移動による短絡が起こる。すると、充電電流を加え続けても充電されないという、いわゆるシャトル効果によって充放電電力効率が著しく低下してしまう。

【0008】

特開 2012 - 109223 号公報には、グライムと Li 塩との錯体からなるイオン液体を電解液として用いたリチウム硫黄二次電池が開示されている。グライムと Li 塩との錯体からなるイオン液体は、多硫化リチウムの溶解度が低いため、充放電容量の低下等が防止されている。

40

【0009】

しかし、より効果的に多硫化リチウムの電解液への溶出を防止できるリチウム硫黄二次電池が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特開 2012 - 109223 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の実施形態は、充放電容量の低下が防止されたリチウム硫黄二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池は、硫黄系正極活物質を含む正極と、電解質と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極と、を具備し、前記正極の前記電解質との界面を覆う、リチウムカチオンは通過するが多硫化物アニオンは通過しない、アニオンと環状構造のカチオンとからなるイオン液体を含む高分子膜をさらに具備し、前記高分子膜が、ポリピロールを主成分とし、前記アニオンが、TFSIであり、前記カチオンが、 BMP^+ （5員環ピロリジニウム）である。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施形態によれば、充放電容量の低下が防止されたリチウム硫黄二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成図である。

20

【図2】実施形態のリチウム硫黄二次電池の高分子膜の効果を説明するための模式図である。

【図3】実施形態のリチウム硫黄二次電池の高分子膜の作製装置の斜視図である。

【図4】実施形態のリチウム硫黄二次電池の高分子膜の電解重合時の電圧／電流曲線である。

【図5】従来のリチウム硫黄二次電池の充放電特性を示す図である。

【図6】実施形態のリチウム硫黄二次電池の充放電特性を示す図である。

【図7】実施形態のリチウム硫黄二次電池および従来のリチウム硫黄二次電池のサイクル特性を示す図である。

【図8】実施形態のリチウム硫黄二次電池の高分子膜等のIRスペクトルを示す図である。

30

【図9】実施形態のリチウム硫黄二次電池および従来のリチウム硫黄二次電池の電解液の硫黄溶解量を評価するためのUV分光分析の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池10（以下「電池」ともいう）について説明する。

【0016】

<構成>

図1に示すように、電池10は、硫黄系正極活物質を含む正極20と、電解質である電解液30と、リチウムイオンを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極40とを主要構成要素として具備する。

40

【0017】

電池10は、正極20と負極40とをセパレータ35を介して離間して配置し、セパレータ35に電解液30を含ませて単位セルが構成されている。すなわち、コインセルケース51／ガスカート52／負極40／セパレータ35（電解液30）／正極20／スペーサ53、スプリングワッシャー54／上蓋55が順に配置されている。

【0018】

そして、電池10は、正極20の電解液30との界面を覆う高分子膜25さらに具備する。図2に示すように、高分子膜25は、リチウムカチオンは通過するが多硫化物アニオ

50

ンおよび他硫化物アニオンリチウム塩は通過しない。このため、電池 10 は、正極 20 から電解液 30 への硫黄の溶出を防止できる。

【0019】

次に、電池 10 の構成要素について順に説明する。

【0020】

< 正極 >

単体硫黄 (S_8) を硫黄系電極活物質とし、単体硫黄 (S) 50 重量と、導電剤としてケッチェンブラック (KB) を 50 重量% の割合で混合し、さらに 155 、アルゴン雰囲気下で 12 時間の加熱処理を行うことで、 S/KB (硫黄/ケッチェンブラック) 複合体が作製された。

10

【0021】

S/KB 複合体に結着剤としてポリフッ化ビニリデン ($PVdF$) を 10 重量% 添加し、適量の N -メチル-2-ピロリドン (NMP) を加え、スラリー状に混練した。得られたスラリーを 20 μm 厚のニッケル箔 (集電体) に塗布した後、乾燥して NMP を蒸発させた後、プレスすることにより、 S/KB を含む正極 20 が作製された。正極 20 の厚さは 15 μm から 20 μm で、重量比は、 $S/KB/PVdF = 4.5/4.5/1.0$ である。

【0022】

なお、正極 20 は、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む硫黄系活物質を有していればよい。金属硫化物としては、リチウム多硫化物; Li_2S_n ($1 \leq n \leq 8$) が挙げられ、金属多硫化物としては、 TS_n ($T=Ni, Co, Cu, Fe, Mo, Ti, 1 \leq n \leq 4$) が挙げられる。又、有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。

20

【0023】

正極 20 は、上記硫黄系活物質に加えて、結着剤及び導電剤を含んでもよい。そして、これら電極材料のスラリー (ペースト) を、導電性の担体 (集電体) に塗布して乾燥することにより、電極材料を担体に担持させて正極が製造される。集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの導電性の金属を、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド (エキスパンドメタル)、パンチドメタルなどに形成したものが挙げられる。また、導電性を有する樹脂又は導電性フィラーを含有させた樹脂を集電体として使用してもよい。集電体の厚さは、例えば 5 ~ 30 μm であるが、この範囲に限定されない。

30

【0024】

正極電極活物質の複合体中の含有量は、好ましくは 50 ~ 98 質量% であり、より好ましくは 80 ~ 98 質量% である。活物質の含有量が前記範囲であれば、エネルギー密度を高くすることができるため好適である。電極材料の厚さ (塗布層の片面の厚さ) は、好ましくは、10 ~ 500 μm であり、より好ましくは 20 ~ 300 μm であり、さらに好ましくは 10 ~ 50 μm である。

【0025】

結着剤としては、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリイミド (PI)、ポリアミド (PA)、ポリテトラフルオロエチレン ($PTFE$)、スチレンブタジエンゴム ($SB R$)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルアクリレート (PMA)、ポリメチルメタクリレート ($PMMA$)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニリデン ($PVDF$)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリアクリル酸リチウム ($PAA Li$)、エチレンオキシド若しくは一置換エポキシサイドの開環重合物などのポリアルキレンオキシサイド、又はこれらの混合物が挙げられる。

40

【0026】

< 負極 >

負極 40 は、厚さ 200 μm のリチウム金属板を、厚さ 500 μm のステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

50

【 0 0 2 7 】

なお、負極としては、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵脱離可能な炭素もしくは金属、リチウム / 不活性硫黄の複合物、ナトリウム合金からなる群から選択される 1 又は 2 以上の負極活物質を含んでいればよい。負極に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離するよう作用する。負極活物質としては、チタン酸リチウム、リチウム金、ナトリウム金属、リチウムアルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金、ナトリウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を用いることができる。このうち、容量、入出力特性に優れた電池を構成できることから、炭素材料、リチウム、または、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのが望ましい。

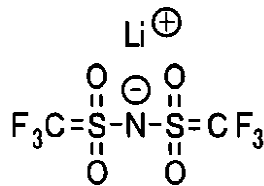
10

【 0 0 2 8 】

< 電解液 >

電解液 3 0 には、L i 塩とグライムとが錯体を構成しているイオン液体を用いた。L i 塩としては、(式 6) に示す、L i - T F S I (リチウム(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド : (trifluoromethylsulfonyl imide)) を用いた。

(式 6)



20

【 0 0 2 9 】

グライムは、分子内にエーテル結合を有する。例えば、ジメチルグリコール (D M E) は、1,2-ジメトキシエタン (1,2-Dimethoxyethane) の通称であり、モノグリム (G 1) とも呼ばれる。環状エーテルである 1.3 ジオキソラン (D O L) も、モノグリムと同じように、グライムとしては低分子量で粘度が低く、かつ安価である。

【 0 0 3 0 】

D M E および D O L は、それぞれの 2 分子が、1 分子の L i - T F S I と錯体を形成する。

30

【 0 0 3 1 】

電解液 3 0 は、1 mol / L の T F S I を、D M E / D O L = 1 / 1 (体積比) に溶解したイオン液体である。

【 0 0 3 2 】

< セパレータ >

正極 2 0 と負極 4 0 の間に配置されているセパレータ 3 5 は、必須の構成要素ではないが、極間距離を短くでき、かつ、電解液の担持機能を有する。

【 0 0 3 3 】

実施形態の電池 1 0 では、ポリプロピレン多孔性シートをセパレータ 3 5 とした。

40

【 0 0 3 4 】

セパレータ 3 5 としては、例えば、電解液を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シート及び不織布を挙げることができる。多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) などのポリオレフィン ; P P / P E / P P の 3 層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータ及びガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液との反応性を低く抑えることができることから好ましい。多孔性シートからなるセパレータの厚みは限定されないが、車両のモータ駆動

50

用二次電池の用途においては、単層又は多層で全体の厚み $4 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、多孔性シートからなるセパレータの微細孔径は、最大で $10 \mu\text{m}$ 以下（通常、 $10 \sim 100 \text{nm}$ 程度）、空孔率は $20 \sim 80\%$ であることが好ましい。

【0035】

< 高分子膜 >

すでに説明したように、電池 10 は、正極 20 を覆う高分子膜 25 を具備する。

【0036】

高分子膜 25 は、ピロールモノマーとイオン液体とを含む重合液 61 を用いて電解酸化重合法により正極 20 に成膜される。

【0037】

図 3 に、電解重合装置 60 の基本構成を示す。電解重合装置 60 は、S/KB 複合体を形成したニッケル箔からなる正極 20 を作用極、白金線を対極、金属リチウムと参照極とする三電極式セルである。

【0038】

重合液 61 には、 0.1mol/L のピロールモノマーと 1mol/L の Li-TFSI とを含むイオン液体 (BMP-TFSI) を用いた。すなわち、重合液 61 は、電解液 30 と同じアニオン TFSI を含んでいる。

【0039】

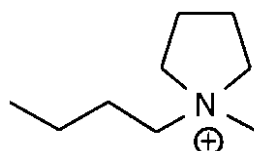
重合温度は室温 (25°C) とした。しかし、重合温度は、室温超、例えば 80°C とすることで、より効率的に成膜が可能である。

【0040】

BMP (1-butyl-1-methylpyrrolidinium: ブチルメチルピロリジニウム) は、以下の (式 7) に示すように、5 員環を有するピロリジニウムである。

【0041】

(式 7)



【0042】

図 4 に重合液 61 ($\text{BMPTFSI} + \text{pyrrole}$) およびピロールモノマーを含まない溶液 (BMPTFSI) の電位 / 電流曲線を示す。重合液 61 では、電位 3.5V 以上 4.5V 以下でピロールモノマーの重合反応が進行すると考えられる。ただし、低電位では、イオン液体 (BMPTFSI) の分解反応に起因する電流 (I-IL) の割合が、重合反応に起因する電流 (I-PPy) に対して大きい。このため、成膜電位は、 3.8V 以上 4.0V 以下が好ましい。

【0043】

高分子膜 25 は、成膜電位、 4.2V で、 2C/cm^2 の電流を通電し成膜した。成膜された高分子膜 25 の厚さは約 $5 \mu\text{m}$ であった。

【0044】

後述するように、電子顕微鏡で観察した高分子膜 25 の表面にはクラック等は観察されず、平滑であった。

【0045】

高分子膜 25 はポリピロールを主成分とし、重合液 61 中のイオン液体がポリピロールに組み込まれ固定されていると考えられる。なお、ポリピロールを主成分とする高分子膜 25 には、理論上、 TFSI が $25 \text{重量}\%$ から $40 \text{重量}\%$ 含まれている。

【0046】

高分子膜の厚さは、例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。前記範囲未満では多硫化物イオンの遮蔽効果が十分ではなく、先記範囲超であると電気抵抗が高くなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

< 作製方法 >

次に、電池 1 0 の作製方法について簡単に説明する。

【 0 0 4 8 】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、高分子膜 2 5 が成膜された正極 2 0 に電解液 3 0 を適量加え、6 0 で 6 0 分間、電解液 3 0 を正極 2 0 に侵透させた。正極 2 0 と負極 4 0 とを、セパレータ 3 5 を介して積層し、さらに電解液 3 0 を注入した後、2 0 3 2 型のコインセルケース 5 1 (S U S 3 0 4 製の厚さ 3 . 2 m m) に封入し、負極 4 0 の上にスペーサ 5 3 を載置した。スペーサ 5 3 の上にスプリングワッシャー 5 4 を配置した。スプリングワッシャー 5 4 の上から上蓋 5 5 でコインセルケース 5 1 を封止し、図 1 に示す構造のリチウム - 硫黄電池 1 0 を作製した。なお、コインセルケース 5 1 の側壁にはガスケット 5 2 が介装されている。

10

【 0 0 4 9 】

< 評価 >

【 0 0 5 0 】

上記方法で作製した実施形態の電池 1 0 の特性評価結果、解析結果を以下に示す。なお、比較のため、電池 1 0 と同じ構成で、正極 2 0 にポリピロール膜 (P P y) が配設されていない比較例の電池も作製し、同様に評価、解析を行った。

【 0 0 5 1 】

充放電評価は、カットオフ電位を、1 . 5 V - 3 . 0 V (v s . Li / Li ⁺)、充放電速度を 3 . 0 C、電流密度 2 5 μ A / c m ² とした。サイクリックボルタンメトリー測定 (C V) は、カットオフ電位を、1 . 5 V - 3 . 0 V (v s . Li / Li ⁺)、走査速度を 0 . 1 m V / s とした。

20

【 0 0 5 2 】

解析には、電界放出型走査電子顕微鏡 (F E - S E M)、赤外分光法 (I R)、紫外・可視分光法 (U V - V i s) を用いた。

【 0 0 5 3 】

図 5、図 6、図 7 に充放電特性を示す。

【 0 0 5 4 】

図 5 に示す比較例の電池 (without PPy) に対して、図 6 に示す電池 1 0 (with PPy) は、初期容量が大きい。これは、ポリピロール膜の被覆により正極中の活物質の利用率が向上したためと考えられる。

30

【 0 0 5 5 】

さらに、図 7 に示すように、電池 1 0 (with PPy) は、5 0 サイクル後においても、比較例の電池 (without PPy) の初期特性に近い高容量を維持している。

【 0 0 5 6 】

以上の結果から、実施形態の電池 1 0 (with PPy) は、比較例の電池 (without PPy) よりも、大幅に充放電容量の低下が防止されていることが明らかである。

【 0 0 5 7 】

次に、図 8 に高分子膜 2 5 の構造解析の結果を示す。図 8 の I R 測定スペクトルにおいて、1 5 2 5 c m ⁻¹、1 4 5 4 c m ⁻¹ は芳香環 C = C の伸縮振動に起因する吸収ピークであり、ピロール環を有することを示している。また、1 3 4 9 c m ⁻¹、1 0 3 7 c m ⁻¹ は、= C - H の面内変角振動に起因する吸収ピークであり、1 1 6 4 c m ⁻¹ は C - N 伸縮振動に起因する吸収ピークである。

40

【 0 0 5 8 】

このことから、高分子膜 2 5 が、図 8 に示すポリピロールであることが確認された。

【 0 0 5 9 】

F E - S E M による表面観察から、高分子膜 2 5 の表面は比較的、平滑でクラック等は観察されなかった。

【 0 0 6 0 】

50

また、図 9 に、UV 測定による電解液中の硫黄溶解量評価結果を示す。10 サイクルの充放電試験を行った電池 10 を解体し、セパレータ 35 を遠心分離器にかけて電解液 35 を採取した。硫黄は、230 nm ~ 350 nm に吸収ピークが存在することが知られている。

【0061】

Li 塩がグライムと錯体を形成しているイオン液体である電解液 30 は、硫黄の溶出量が少ない。そして、高分子膜 25 を具備する電池 10 では、さらに硫黄の溶出量が少ないことが確認された。

【0062】

以上の結果から、実施形態の電池 10 (with PPy) は、ポリピロール膜を主成分とする高分子膜 25 により、正極 20 で生成した多硫化リチウムの電解液 25 への溶出が少ないために、充放電容量の低下が抑制されていることが確認された。

【0063】

<変形例>

実施形態の電池 10 は、主々の変形が可能である。

【0064】

高分子膜 25 を、電解酸化重合法により成膜するための重合液は、ピロールモノマーとイオン液体とを含んでいればよい。

【0065】

重合液のイオン液体のアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 等も使用可能である。

【0066】

重合液のイオン液体のカチオンとしては、鎖状構造のカチオンである TMPA^+ (Trimethylpropylammonium)、 MTOA^+ (Methyltrioctylammonium)、環状構造のカチオンである、 MPP^+ (1-methyl-1-propylpyrrolidinium)、 MPPp^+ (1-methyl-1-propylpiperidinium)、 BMPP^+ (1-methyl-1-butylpiperidinium) を用いてもよい。

【0067】

ただし、電池の特性改善、例えば、容量、サイクル特性の改善の観点からは、環状構造のカチオン、特に、5 員環を有するカチオンが好ましい。この原因は定かではないが、ピロールと同じ 5 員環ピロリジニウム (pyrrolidinium) を有するため、ポリピロール膜中に取り込まれやすく、かつ、ポリピロールの分子内で安定に保持されているためと考えている。

【0068】

但し、実施形態の重合液 61 を用いて成膜した高分子膜 25 が、重要反応が常温 (25) で進行し、かつ、電池の容量、サイクル特性が最も良かった。

【0069】

なお、電解液としては、Li 塩とグライムとが錯体を構成している各種のイオン液体を用いることができる。グライムとしては、トリグライム (G3) やテトラグライム (G4) 等を用いてもよい。しかし、実施形態の電池では多硫化アニオンが電解液に溶出しにくいため、低粘度のエーテル結合が 2 個以下のグライムも好適に使用できる。また、電解液 30 のように、複数の種類のグライムを混合して用いてもよい。もちろん、従来のリチウムイオン電池で用いられている各種の有機溶媒を用いてもよい。

【0070】

なお、以上の説明では、実験のため、簡単な構造の電池 10 について説明した。しかし、電池 10 のような単位セルを複数個、積層した構造の電池、または、同じ積層構造のセルを巻回してケースに収容した構造の電池等であってもよい。また電解液 30 は、ゲル電解質または固体電解質であってもよい。

【0071】

すなわち、本発明は、上述した実施形態等に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲内において種々の変更、組み合わせ、および応用が可能であることは勿論である。

10

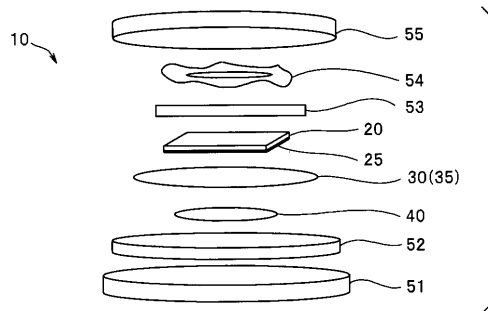
20

30

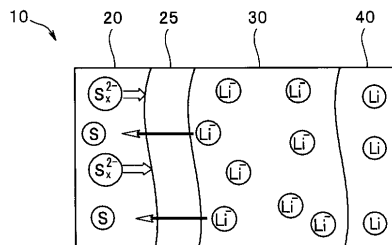
40

50

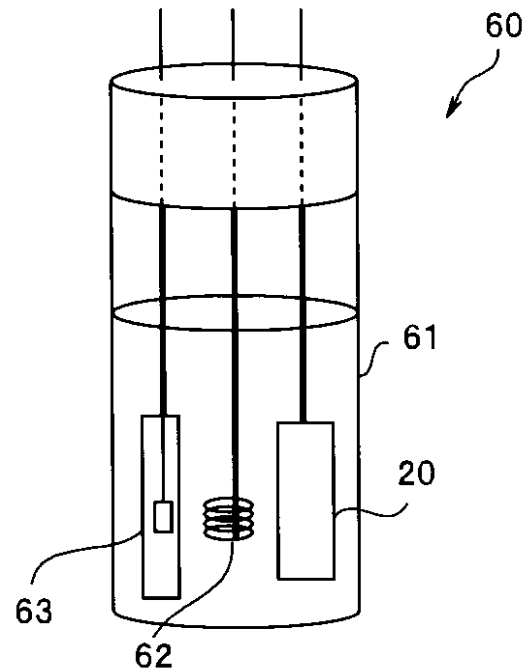
【図 1】



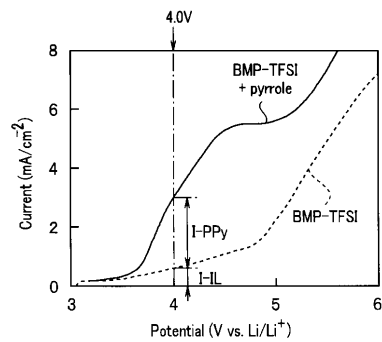
【図 2】



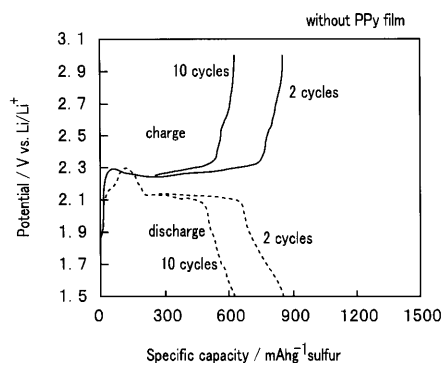
【図 3】



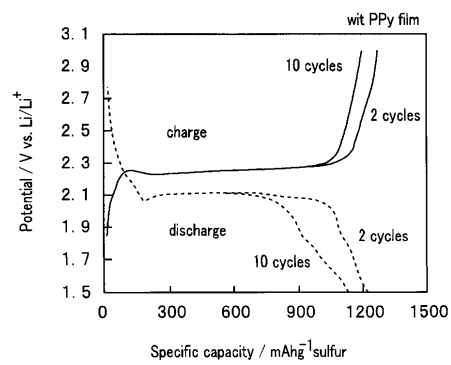
【図 4】



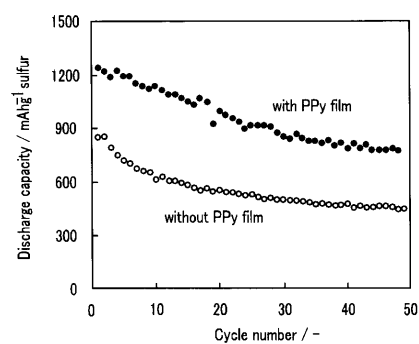
【図 5】



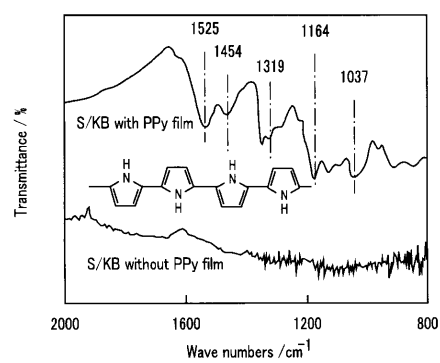
【図 6】



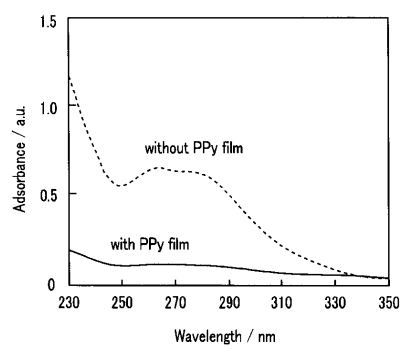
【図 7】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0566 (2010.01) H 0 1 M 10/0566

(72)発明者 横島 時彦
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
(72)発明者 奈良 洋希
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2005-079096(JP,A)
特開2013-196878(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05 - 10/0587
H 0 1 M 2/16
H 0 1 M 4/00 - 4/62